



25

Berichte aus dem TFZ

Additivierung von Rapsölkraftstoff

Auswahl der Additive
und Überprüfung
der Wirksamkeit



Additivierung von Rapsölkraftstoff

Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit



Additivierung von Rapsölkraftstoff

Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit

Johannes Kastl
Dr. Edgar Remmele

Berichte aus dem TFZ 25

Straubing, Mai 2011

Titel: Additivierung von Rapsölkraftstoff
Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit
Abschlussbericht

Projektleiter: Dr. Edgar Remmele
Bearbeiter und Autor: Johannes Kastl
Mitarbeiter: Roland Fleischmann

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Förderkennzeichen 22004607) gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

© 2011
Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), Straubing

Alle Rechte vorbehalten.
Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

ISSN: 1614-1008

Hrsg.: Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ)
Schulgasse 18, 94315 Straubing
E-Mail: poststelle@tfz.bayern.de
Internet: www.tfz.bayern.de

Redaktion: Johannes Kastl
Verlag: Eigenverlag, Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
Erscheinungsort: Straubing
Erscheinungsjahr: 2011
Gestaltung: Johannes Kastl, Uli Eidenschink

Fotonachweis: Johannes Kastl, Roland Fleischmann

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	5
Abbildungsverzeichnis	9
Tabellenverzeichnis.....	13
1 Einleitung.....	15
2 Problemstellung und Zielsetzung.....	17
3 Stand des Wissens.....	19
3.1 Additivierung von Kraftstoffen	19
3.1.1 Additive zur Beeinflussung der Ablagerungsbildung	21
3.1.2 Additive zur Verbesserung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen	22
3.1.3 Additive zur Verbesserung der Zündwilligkeit.....	22
3.2 Ablagerungsbildung durch Kraftstoffe	23
3.2.1 Definition und Begriffsklärung	23
3.2.2 Ablagerungsbildung bei Pflanzenölkraftstoffen	24
3.2.3 Methoden zur Untersuchung der Ablagerungsbildung	26
3.2.3.1 Cummins L10-Test.....	27
3.2.3.2 CEC XUD9-Test.....	27
3.2.3.3 CEC DW10-Test	29
3.2.3.4 Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63].....	30
3.2.3.5 Testverfahren nach WÖRGETTER et al. (2006) [138]	31
3.2.4 Zugabe von Zink in den Kraftstoff bei motorischen Testverfahren	32
3.2.5 Einflüsse auf die Ablagerungsbildung im motorischen Betrieb	36
3.2.6 Zusammenfassung	46
3.3 Fließverhalten von Kraftstoffen bei niedrigen Temperaturen	51
3.3.1 Testmethoden zur Untersuchung des Fließverhaltens von Dieselkraftstoff und Fettsäurealkylestern.....	51
3.3.1.1 Cloudpoint.....	51
3.3.1.2 Pourpoint	51
3.3.1.3 Filtrierbarkeitsgrenze	52
3.3.1.4 Kälte-Fahrbarkeitsgrenze.....	52
3.3.2 Beeinflussung des Fließverhaltens von Dieselkraftstoff und Fettsäurealkylestern bei niedrigen Temperaturen	52
3.3.2.1 Winterisierung	53
3.3.2.2 Mischungen mit anderen Kraftstoffen.....	53
3.3.2.3 Additive	54
3.3.3 Untersuchung des Fließverhaltens von Pflanzenölen bei niedrigen Temperaturen	56
3.3.4 Messung der dynamischen Viskosität eines Fluids	60
3.3.5 Bewertung der Testmethoden in der Literatur	62
3.3.6 Zusammenfassung	64

3.4	Zündwilligkeit von Kraftstoffen	67
3.4.1	Zündverzug bei Dieselmotoren.....	67
3.4.2	Bestimmung der Cetanzahl in CFR- und BASF-Prüfmotoren	68
3.4.3	Bestimmung der Cetanzahl im Constant Volume Combustion Apparatus (CVCA).....	70
3.4.4	Bestimmung der Cetanzahl im Ignition Quality Tester (IQT).....	71
3.4.5	Bestimmung der Cetanzahl im Fuel Ignition Analyzer (FIA) und im Fuel Ignition Tester (FIT).....	72
3.4.6	Weitere Messverfahren	74
3.4.7	Zusammenfassung.....	76
4	Material und Methoden	77
4.1	Additive und Additivpakete	77
4.2	Versuchskraftstoffe	79
4.3	Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen	81
4.3.1	Definierte Änderung der Temperatur.....	81
4.3.2	Beschreibung des Versuchsaufbaus	83
4.3.3	Versuchsplanung	85
4.3.4	Untersuchte Additiv-Konzentrationen	86
4.4	Untersuchung der Zündwilligkeit	88
4.4.1	Beschreibung der Messmethode	88
4.4.2	Statistische Auswertung	88
4.4.3	Versuchsplanung	89
4.4.4	Untersuchte Additivkonzentrationen	90
4.5	Untersuchung der Ablagerungsbildung	92
4.5.1	Vorversuch zur Untersuchung der Ablagerungsbildung an einem nicht rapsöltauglichen Dieselmotor	92
4.5.1.1	Beschreibung des Prüfmotors	92
4.5.1.2	Prüfstands Aufbau	94
4.5.1.3	Festlegung der zu messenden Motorparameter und der Bewertungskriterien zur Beurteilung der Ablagerungsbildung	95
4.5.1.4	Beschreibung des Versuchsverlaufs	97
4.5.1.5	Ablagerungen im Inneren der Einspritzdüsen.....	100
4.5.1.6	Bewertung des Vorversuchs anhand der aufgezeichneten Messparameter ..	100
4.5.1.7	Diskussion der Ergebnisse	102
4.5.2	Aufbau eines Motorenprüfstands für die Hauptversuche	103
4.5.2.1	Ableitung der Vorgehensweise für die Hauptversuche	103
4.5.2.2	Beschreibung des Versuchsaufbaus	103
4.5.2.3	Ablauf der motorischen Testläufe	108
4.5.2.4	Versuchsplanung	108
4.5.2.5	Untersuchte Additivkonzentrationen	109
4.6	Einfluss der Additivzugabe auf kraftstoffrelevante Parameter	110
4.7	Bewertung des Wassergefährdungspotenzials der entstehenden Mischungen	111
4.8	Abschätzung des Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme	111

5	Ergebnisse	113
5.1	Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen.....	113
5.1.1	Verlauf der dynamischen Viskosität von Rapsölkraftstoff ohne Additive	113
5.1.2	Änderung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff durch Alterung	115
5.1.3	Bewertung der Wirksamkeit der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff- Mischungen	116
5.1.4	Einzelbeurteilung der Wirksamkeit der untersuchten Additive.....	119
5.1.5	Vergleich der Wirksamkeit aller untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff- Mischungen	130
5.1.6	Viskositätsverläufe der drei Additive mit den deutlichsten Unterschieden zur Nullprobe	131
5.1.7	Auswirkungen der Additivzugabe auf Prüfparameter der Norm DIN 51605....	132
5.1.8	Wassergefährdungspotenzial der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens.....	136
5.1.9	Abschätzung des Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme	138
5.1.10	Zusammenfassung und Diskussion	140
5.2	Untersuchung der Zündwilligkeit	143
5.2.1	Bewertung der Wirksamkeit der Additive	143
5.2.2	Auswirkungen der Additivzugabe auf Prüfparameter der Norm DIN 51605....	152
5.2.3	Wassergefährdungspotenzial der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff- Mischungen	155
5.2.4	Abschätzung des Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme	156
5.2.5	Zusammenfassung	158
5.3	Untersuchung der Ablagerungsbildung.....	161
5.3.1	Vergleich der beiden Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive	161
5.3.1.1	Vergleich der Prüfbedingungen während der Testläufe	161
5.3.1.2	Optische Befundung der Einspritzdüsen der beiden Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive.....	164
5.3.1.3	Zusammenfassung der Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive	167
5.3.1.4	Optische Befundung der Einspritzdüsen aus den Testläufen mit additiviertem Rapsölkraftstoff.....	168
5.3.1.5	Zusammenfassung der Testläufe mit additiviertem Rapsölkraftstoff	178
5.3.2	Auswirkungen der Additivzugabe auf Prüfparameter der Norm DIN 51605....	181
5.3.3	Wassergefährdungspotenzial der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff- Mischungen	183
5.3.4	Abschätzung des Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme	184
5.3.5	Zusammenfassung	186
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	187
	Quellenverzeichnis	191
	Anhang	205

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Auswirkungen von Ablagerungen in Rußfiltern und auf Einspritzdüsen auf den motorischen Betrieb (Quelle: KLAISSLE et al. (2007) [80])	24
Abbildung 2: Rotationsviskosimeter Anton Paar MCR 101	61
Abbildung 3: Temperaturprofil zur Untersuchung des Einflusses von Zeit und Temperatur auf die dynamische Viskosität.....	83
Abbildung 4: Rotationsviskosimeter mit Acrylglasummantelung zur Verringerung von Kondensation und Reifbildung, Vorrichtung zum Spülen mit getrockneter Luft im Bildhintergrund rechts	85
Abbildung 5: Versuchsplan zur Untersuchung der Wirksamkeit der Additive im Hinblick auf das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen.....	86
Abbildung 6: Versuchsplan zur Untersuchung der Wirksamkeit der Additive auf die Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff	90
Abbildung 7: Prüfstands Aufbau mit Prüfmotor und Motorbremse	94
Abbildung 8: Spitze der Einspritzdüse Nr. 2 aus dem Vorversuch nach einer Laufzeit von 144 h.....	98
Abbildung 9: Spitze der Einspritzdüse Nr. 1 aus dem Vorversuch nach einer Laufzeit von 25 h.....	99
Abbildung 10: Spitze der Einspritzdüse Nr. 1 aus dem Vorversuch nach einer Laufzeit von 49 h.....	99
Abbildung 11: Spezifischer Kraftstoffverbrauch während des Vorversuchs zur Ablagerungsbildung	101
Abbildung 12: Seitenansicht des Prüfstandscontainers mit Bedienkonsole und Datenerfassungsrechner	104
Abbildung 13: Innenansicht des Motorenprüfstands mit Prüfmotor (Mitte) inkl. angebautem Stromgenerator (links), Abgasleitung (hinten links), Aluminiumschlauch für die Abluft der Motorkühlung (rechts hinten) und den Luftleitschläuchen zur Frischluftzufuhr (vorne unten)	105
Abbildung 14: Hochfahren der elektrischen Leistung beim Start eines Testlaufs.....	107
Abbildung 15: Versuchsplan zur Untersuchung der Ablagerungsbildung am Motorenprüfstand	108
Abbildung 16: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Nullprobe (Messreihe 1) — drei Einzelmessungen	114
Abbildung 17: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Nullprobe (Messreihe 1) — gemittelter Verlauf.....	114
Abbildung 18: Einfluss der Alterung auf den Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullproben der drei Messreihen	115

Abbildung 19: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration (Messreihe 1) im Vergleich zur Nullprobe	116
Abbildung 20: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in 2-facher Ausgangskonzentration (Messreihe 2) im Vergleich zur Nullprobe	118
Abbildung 21: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in halber Ausgangskonzentration (Messreihe 3) im Vergleich zur Nullprobe	119
Abbildung 22: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K01 im Vergleich zur Nullprobe	120
Abbildung 23: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K02 im Vergleich zur Nullprobe	121
Abbildung 24: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K03 im Vergleich zur Nullprobe	122
Abbildung 25: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K04 im Vergleich zur Nullprobe	123
Abbildung 26: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K05 im Vergleich zur Nullprobe	124
Abbildung 27: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K06 im Vergleich zur Nullprobe	125
Abbildung 28: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K07 im Vergleich zur Nullprobe	126
Abbildung 29: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K08 im Vergleich zur Nullprobe	127
Abbildung 30: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K09 im Vergleich zur Nullprobe	128
Abbildung 31: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K10 im Vergleich zur Nullprobe	129
Abbildung 32: Vergleich der Viskositätsverläufe aller untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen	130
Abbildung 33: Vergleich der Viskositätsverläufe aller Mischungen der Additive K03, K07 sowie K08 mit dem Viskositätsverlauf der Nullprobe	131

Abbildung 34: Vergleich der Viskositätsverläufe der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs K07 in einer Konzentration von 0,19 Masse-% mit den Mischungen in 0,5-, 1- und 2-facher Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe	137
Abbildung 35: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe — Mittelwert mit Standardabweichung	143
Abbildung 36: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in 2-facher Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe — Mittelwert mit Standardabweichung	144
Abbildung 37: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in 3-facher Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe — Mittelwert mit Standardabweichung	145
Abbildung 38: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in 0,5-facher Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe — Mittelwert mit Standardabweichung	146
Abbildung 39: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Messreihe 5 mit verringerter Konzentration gemäß Mischungsregel der VwVwS — Mittelwert mit Standardabweichung.....	147
Abbildung 40: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Messreihe 5 in der höchstmöglichen Konzentration gemäß Mischungsregel der VwVwS — Mittelwert mit Standardabweichung	148
Abbildung 41: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Additive Z03, Z04, Z08 sowie Z13 (Messreihe 5) — Mittelwert mit Standardabweichung	149
Abbildung 42: Temperaturverläufe während des Testlaufs mit Nullprobe 1	162
Abbildung 43: Elektrische Leistung und Kraftstoffverbrauch während des Testlaufs mit Nullprobe 1	162
Abbildung 44: Verläufe der Temperaturen während des Testlaufs Nullprobe 2	163
Abbildung 45: Elektrische Leistung und Kraftstoffverbrauch während des Testlaufs Nullprobe 2.....	164
Abbildung 46: Einspritzdüse aus dem Testlauf Nullprobe 1 (von der Vorderseite).....	165
Abbildung 47: Einspritzdüse nach dem Testlauf mit Nullprobe 1 (von der Rückseite)	165
Abbildung 48: Einspritzdüse nach dem Testlauf Nullprobe 2	166
Abbildung 49: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A01	169
Abbildung 50: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A02	170
Abbildung 51: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A03	171

Abbildung 52: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-
Mischung A04..... 172

Abbildung 53: Temperaturverläufe während des Testlaufs mit Additiv-
Rapsölkraftstoff-Mischung A04..... 173

Abbildung 54: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-
Mischung A05..... 174

Abbildung 55: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-
Mischung A06..... 175

Abbildung 56: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-
Mischung A07..... 176

Abbildung 57: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-
Mischung A08..... 177

Abbildung 58: Temperaturen während des Versuchslaufs mit Additiv-
Rapsölkraftstoff-Mischung A08..... 178

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht über in der Literatur beschriebene, definierte motorische Testaufbauten zur Untersuchung der Ablagerungsbildung.....	49
Tabelle 2:	Übersicht über in der Literatur beschriebene Testaufbauten zur Untersuchung der Ablagerungsbildung	50
Tabelle 3:	Parameter für die Messung der Zündwilligkeit im Fuel Ignition Tester (Quelle: ATTENBERGER und REMMELE (2003) [10]).....	74
Tabelle 4:	Ausgewählte Additive	78
Tabelle 5:	Ausgewählte Additivpakete	79
Tabelle 6:	Kraftstoffkennwerte der verwendeten Rapsölkraftstoffchargen	80
Tabelle 7:	Beschreibung der Parameter zur Messung der dynamischen Viskosität im Rotationsviskosimeter	82
Tabelle 8:	Konzentrationen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen	87
Tabelle 9:	Konzentrationen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit	91
Tabelle 10:	Technische Daten des Motors Hatz 1D41	93
Tabelle 11:	Leistungsdaten des Motors Hatz 1D41 laut Datenblatt des Herstellers	93
Tabelle 12:	Motorparameter am Motorenprüfstand — Vorversuch	96
Tabelle 13:	Volumenstrom der Einspritzdüsen bei unterschiedlichen Nadelhüben im Neuzustand	97
Tabelle 14:	Vergleich des Volumenstroms der beiden verwendeten Einspritzdüsen nach Ende des Vorversuchs mit dem Volumenstrom im Neuzustand, jeweils bei verschiedenen Nadelhüben.....	100
Tabelle 15:	Konzentrationen der in den motorischen Testläufen untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen	109
Tabelle 16:	Prüfparameter und –methoden zur Überprüfung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen auf die Einhaltung der Anforderungen der Norm DIN 51605	110
Tabelle 17:	Zeitpunkt, bei dem die dynamische Viskosität der Mischungen in der Ausgangskonzentration einen Wert von 10 Pas überschreitet	117
Tabelle 18:	Konformität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens mit den Prüfparametern der Norm DIN 51605	132
Tabelle 19:	Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens in 0,5-facher Ausgangskonzentration.....	133

Tabelle 20:	Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens in Ausgangskonzentration	134
Tabelle 21:	Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens in 2-facher Ausgangskonzentration	135
Tabelle 22:	Einstufung der Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens anhand des Wassergefährdungspotenzials (nach VwVwS).....	136
Tabelle 23:	Elementgehalte der reinen Additive zur Beeinflussung des Fließverhaltens (Prüfmethode ICP-OES).....	139
Tabelle 24:	Beurteilung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen.....	141
Tabelle 25:	Konformität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit mit den Prüfparametern der Norm DIN 51605	153
Tabelle 26:	Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit in der Ausgangskonzentration.....	154
Tabelle 27:	Einstufung der Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit anhand der Wassergefährdung	155
Tabelle 28:	Elementgehalte der reinen Additive zur Verbesserung der Zündwilligkeit (Prüfmethode ICP-OES).....	157
Tabelle 29:	Beurteilung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit (Additive Z01 bis Z07)	159
Tabelle 30:	Beurteilung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit (Additive Z08 bis Z13)	160
Tabelle 31:	Optische Befundung der Ablagerungsbildung auf den Einspritzdüsen	180
Tabelle 32:	Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Ablagerungsbildung.....	182
Tabelle 33:	Einstufung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Ablagerungsbildung anhand des Wassergefährdungspotenzials (nach VwVwS)	183
Tabelle 34:	Elementgehalte der reinen Additive zur Beeinflussung der Ablagerungsbildung (Prüfmethode ICP-OES).....	185

1 Einleitung

Rapsölkraftstoff ist auf Grund seiner hohen biologischen Abbaubarkeit und der geringen Ökotoxizität als „nicht wassergefährdend“ gemäß der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS (1999) [29]) eingestuft. Damit ist Rapsöl prädestiniert für den Einsatz als Kraftstoff in umweltsensiblen Bereichen, wie z. B. in der Land- und Forstwirtschaft, der Binnenschifffahrt oder der stationären Strom- und Wärmeerzeugung im Alpenraum.

Durch die Energiesteuerbegünstigung von Rapsölkraftstoff hatte der Gesetzgeber steuerliche Anreize zur Nutzung von Rapsölkraftstoff gegeben. Auf Grund der dadurch ausgelösten Nachfrage v. a. aus dem Landwirtschaftssektor sind mittlerweile zwei Traktorfabrikate mit serienmäßig pflanzenöлтаuglichem Motor und der herstellerseitigen Freigabe für den Betrieb mit Rapsölkraftstoff auf dem Markt, weitere Hersteller arbeiten an rapsöлтаuglichen Motoren. Auch wenn durch den geringeren Preisunterschied zu Dieselmotoren die Nutzung von Rapsölkraftstoff aktuell nachgelassen hat, stellt Rapsölkraftstoff weiterhin eine sinnvolle Alternative zu fossilem Dieselmotoren dar. Neben der Möglichkeit zur nachhaltigen Energie- und Rohstoffbereitstellung bietet Rapsölkraftstoff neben den oben genannten Vorteilen eine Möglichkeit, die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Land- und Forstwirtschaft zu stärken. Zudem kann die Nutzung von Rapsölkraftstoff einen Beitrag zur Entlastung der Umwelt leisten, sowohl durch Ressourcenschutz als auch durch die Verminderung der CO₂-Emissionen.

Die Nutzer von Rapsölkraftstoff erwarten wie bei der Verwendung von Dieselmotoren eine hohe Betriebssicherheit der pflanzenöлтаuglichen Motoren und die Einhaltung gesetzlicher Emissionsgrenzwerte. Um diese Anforderungen auch bei zukünftigen Verschärfungen der Abgasgesetzgebung erfüllen zu können, ist eine aufeinander abgestimmte Weiterentwicklung der Motorentechnik und der Kraftstoffqualität erforderlich.

Die für den Einsatz in pflanzenöлтаuglichen Motoren nötige Qualität von Rapsölkraftstoff wird in der Norm DIN 51605 (2010) [46] „Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren - Rapsölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren“ beschrieben. Ein Kraftstoff, der die in der Norm spezifizierten Grenzwerte einhält, gilt als normgerechter Kraftstoff und kann in rapsöлтаuglichen Motoren eingesetzt werden. Die Qualitätsanforderungen der Norm DIN 51605 können sowohl bei der zentralen als auch bei der dezentralen Herstellung von Rapsölkraftstoff eingehalten werden. Um künftigen Anforderungen moderner Motoren gerecht zu werden, wird die Norm vom DIN-Unterausschuss „Prüfung von Rapsöl als Kraftstoff für pflanzenöлтаugliche Motoren“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) in einem fortwährenden Prozess den jeweiligen Erfordernissen angepasst.

In der Kraftstoffnorm DIN 51605 wird eine Additivierung von Rapsölkraftstoff ausdrücklich erlaubt, sofern bestimmte Rahmenbedingungen erfüllt sind. Hierzu zählen neben der Einhaltung der Grenzwerte der Norm vor allem die Beibehaltung der Einstufung als „nicht wassergefährdend“, zudem darf der Einsatz von Additiven keine negativen Auswirkungen auf das Betriebsverhalten oder die Wirksamkeit der Abgasnachbehandlung zeigen.

Während bei Dieselkraftstoffen die Nutzung von Additiven zur Verbesserung der Kraftstoffeigenschaften üblich und notwendig ist, um die hohen Anforderungen moderner Motoren zu erfüllen, ist der Einsatz von Additiven bei Rapsölkraftstoff bisher nicht üblich. Deshalb ist es sinnvoll zu prüfen, ob durch Zugabe von Additiven das Einsatzspektrum von Rapsölkraftstoff z. B. auf tiefere Außentemperaturen erweitert werden kann, und die Betriebssicherheit der Motoren, v. a. in ungünstigen Betriebszuständen, erhöht werden kann. Von besonderem Interesse sind hierbei die Eigenschaften und Kennwerte, in denen sich Rapsölkraftstoff stark von Dieselkraftstoff unterscheidet. Hierzu zählen z. B. die höhere Viskosität von Rapsölkraftstoff, die geringere Zündwilligkeit und die Neigung zur Bildung von Ablagerungen in kritischen Betriebspunkten.

2 Problemstellung und Zielsetzung

Zum Einsatz von Rapsölkraftstoff in serienmäßig pflanzenöлтаuglichen oder zum Betrieb mit Rapsölkraftstoff umgerüsteten Motoren liegen umfangreiche Erfahrungen vor. Diese zeigen, dass beim Betrieb dieser Motoren mit normgerechtem Kraftstoff eine hohe Betriebssicherheit erreicht werden kann.

Nichtsdestotrotz bestehen auf Grund der unterschiedlichen Eigenschaften von Rapsöl- und Dieseldkraftstoff Einschränkungen. Durch die höhere Viskosität von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Außentemperaturen kann es zu Beeinträchtigungen kommen, die bislang nur durch technische Maßnahmen wie eine Kraftstoffvorwärmung oder eine Beimischung von Dieseldkraftstoff vermieden werden können. Zudem besteht bei Betriebszuständen mit geringer Last bzw. im Leerlauf die Gefahr vermehrter Ablagerungsbildung im Brennraum. Die Möglichkeit, die Ablagerungsbildung durch den Einsatz von Additiven zu verringern, wurde bisher noch nicht hinreichend untersucht.

Eine weitere Eigenschaft, in der sich Rapsölkraftstoff von Dieseldkraftstoffen unterscheidet, ist die Zündwilligkeit. Die Zugabe von Additiven zur Verbesserung der Zündwilligkeit und infolge dessen zur Optimierung der Verbrennung ist bei Dieseldkraftstoffen seit vielen Jahren üblich und entsprechend gut erforscht. Inwiefern der Einsatz derartiger Additive bei Rapsölkraftstoff die Zündwilligkeit verbessern kann, ist bisher nicht bekannt.

Ziel der Arbeiten ist es daher, die Möglichkeit der Verbesserung bestimmter Eigenschaften von Rapsölkraftstoff durch Zugabe von Additiven zu untersuchen. Als Zielgrößen werden

- das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen,
- die Zündwilligkeit und
- die Bildung von Ablagerungen im Brennraum

ausgewählt.

Die Untersuchung des Einsatzes von Additiven bei Rapsölkraftstoff findet in zwei Schritten statt. Im ersten Schritt werden grundsätzlich geeignete Additive ausgewählt und die Überprüfung der Wirksamkeit in Labortests durchgeführt. Zudem sollen Einflüsse der Additive auf weitere kraftstoffrelevante Eigenschaften untersucht oder abgeschätzt werden. Am Ende werden Erfolg versprechende Additive für weitere Untersuchungen vorgeschlagen.

Diese Additive müssen in einem späteren Schritt intensiven Prüfstands- und Langzeituntersuchungen unterzogen werden, um die Anwendung der Additive unter Praxisbedingungen zu validieren.

Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit

Zu Beginn der Arbeiten soll eine umfassende Recherche zum Stand der Technik bei Additiven und Additivpaketen durchgeführt werden, sowohl für den Einsatz in Dieselmotorkraftstoff und Fettsäuremethylester (FAME, „Biodiesel“) als auch bei Rapsölmotorkraftstoff und anderen Pflanzenölen. Durch Literaturrecherche und in Zusammenarbeit mit Additivherstellern sollen möglicherweise geeignete Additive für die Laboruntersuchungen ausgewählt werden.

Durch systematische Laborversuche soll die Wirksamkeit der Additive bei verschiedenen Konzentrationen überprüft werden. Hierzu wird eine umfassende Recherche der verfügbaren Testmethoden durchgeführt. Falls nötig sollen die vorhandenen Testmethoden für den Einsatz bei Rapsölmotorkraftstoff modifiziert oder geeignete Testmethoden entwickelt werden.

Neben der Untersuchung der Wirksamkeit der Additive in verschiedenen Konzentrationen ist es erforderlich, eventuelle Einflüsse der Additivzugabe auf andere kraftstoffrelevante Eigenschaften von Rapsölmotorkraftstoff zu identifizieren. Neben den Anforderungen der Prüfparameter der Norm DIN 51605 ist hier die Einstufung der Wassergefährdung der Additiv-Rapsölmotorkraftstoff-Mischungen von Bedeutung. Durch Analyse der Zusammensetzung der Additive soll außerdem der Einfluss auf die Abgasnachbehandlung abgeschätzt werden. Hierzu zählt die Aschebildung durch Eintrag von Aschebildnern in den Kraftstoff sowie die Untersuchung auf bekannte Katalysatorgifte.

Nach Abschluss der Versuche werden die als wirksam identifizierten Additive und -pakete anhand der genannten Aspekte beurteilt, und Erfolg versprechende Additive zur Überprüfung in weiteren Untersuchungen vorgeschlagen.

3 Stand des Wissens

3.1 Additivierung von Kraftstoffen

Als Additive werden Zusätze zu Kraftstoffen bezeichnet, die eine oder mehrere Eigenschaften eines Kraftstoffes positiv beeinflussen [19] [99]. Nach MOLLENHAUER (1997) [94] sind Additive dann einzusetzen, wenn bestimmte Eigenschaften der Kraftstoffe durch Verarbeitungsverfahren nicht direkt erreicht werden können. NIERHAUVE (1998) [95] definiert Additive als Kraftstoff-Zusätze in einer Größenordnung bis zu 1 Vol.-%, auch BARON (2005) [17] folgt dieser Definition. BASSHUYSEN und SCHÄFER (2004) [19] hingegen sehen Additive als Zusätze für Dieselmotoren, die üblicherweise im ppm-Bereich die Kraftstoff-eigenschaften und das Verhalten der Kraftstoffe deutlich verbessern. MOLLENHAUER (1997) [94] weist darauf hin, dass jedes Additiv – außer auf seine Wirksamkeit – auch auf unerwünschte Nebenwirkungen hin untersucht werden muss.

Generell lassen sich Additive in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe enthält die zum zuverlässigen Betrieb des Motors oder der mechanischen Teile nötigen Additive. Hierzu zählen z. B.:

- schmierende Additive bei schwefelarmem bzw. -freiem Dieselmotoren aufgrund der Entfernung schmierender Stoffe durch den Entschwefelungsprozess [108] [17] [99]
- Abbrechhilfen und Zündverbesserer, die eine bessere Verbrennung des Kraftstoffes ermöglichen sowie den Zündverzögerung verringern [17] [111] [99]
- Detergenzien [76] [99], die für die Sauberkeit im Verbrennungsraum sorgen, d. h. sowohl bestehende Ablagerungen auflösen („clean-up“) [17] als auch die Bildung neuer Ablagerungen verhindern („keep-clean“) [111] [123]
- Zusätze zur Vermeidung überhöhter Verkokungen bei Dieselmotoren [17]
- Zusätze zur Sicherung der korrekten Funktion der Ventile und Düsen durch Sauberhalten und Vermeidung von Ventilverklebung [17]
- Korrosionsinhibitoren, die Schäden am Motor, z. B. durch Wasser im Treibstoff, verhindern [111] [123] [17] [76] [99]
- verschleißreduzierende Stoffe [111]
- Mittel zur Vermeidung der Motorverschlammung [17]
- Additive zum Schutz der Katalysatoreinrichtung und somit der Wirksamkeit der Abgasnachbehandlung [17]
- Antioxidantien zur Verbesserung der Haltbarkeit und Vermeidung von Ausfällungen [17] [76]

Zur zweiten Gruppe gehören Additive, welche die Handhabung des Kraftstoffs erleichtern:

- Anti-Schaum-Zusätze zur leichteren Befüllung des Kraftstofftanks bei Dieselfahrzeugen [111] [76] [99]
- Anti-Settling-Additive, die ausfallende Paraffinkristalle in der Schwebelage halten, und so eine Anreicherung im unteren Teil des Tanks verhindern [111] [76] [74]
- Zusätze zur Beeinflussung des Fließverhaltens, so dass die Kraftstoffzufuhr auch bei niedrigeren Temperaturen noch möglich ist („cold flow improver“, „pour point depressant“, Stockpunkterniedriger) [111] [74] [99]

Eine andere Einordnung der Additive ist über den Zeitpunkt möglich, zu dem die Additive ihre Wirkung entfalten [99]. Während Zündverbesserer, Anti-Schaum-Mittel oder „cold flow improver“ eine sofortige Wirkung zeigen, so ist die Wirkung von Detergenzien, Anti-Korrosions-Inhibitoren oder schmierenden Additiven langfristig ausgelegt.

Eine Schwierigkeit bei der Herstellung von Kraftstoffen ist es, die Anforderungen einer Vielzahl verschiedener Motorentypen und -konzepte zu erfüllen. So soll gängiger Kraftstoff in neuen Fahrzeugen genauso die Abgasgrenzwerte erfüllen wie in älteren Fahrzeugen, die mit veralteten Motorkonzepten betrieben werden. Auch die verschiedenen Betriebsarten wie z. B. Volllast, Leerlauf, Kurzstreckenfahrten müssen bei verschiedensten Einsatzbedingungen (Winterbetrieb, Sommerbetrieb etc.) ohne Fehlfunktionen bewältigt werden. Zusätzlich sollen Additive die Leistung eines Motors erhöhen und den Verbrauch an Kraftstoff senken, was durch Verbesserung des Verbrennungsverhaltens erreicht werden kann [111]. Daneben enthalten Kraftstoffe noch viele weitere Zusätze, etwa zur Färbung des Kraftstoffs [76], zur Identifizierung des Kraftstoffherstellers [123] [76], oder zur Einflussnahme auf Kraftstoffeigenschaften wie Leitfähigkeit [123] [17], Dampfdruck oder Emulsionsverhalten [123] [76].

Die wichtigsten in handelsüblichen Dieselmotorkraftstoffen eingesetzten Additive sind im Folgenden unter den gängigen Bezeichnungen aufgelistet.

- Antioxidantien / Oxidationsinhibitoren / Radikalfänger
- Zündverbesserer / Cetanzahlverbesserer / Zündbeschleuniger
- Ablagerungsminderer / Detergenzien / „deposit control additive“
- „cold flow improver“ / „pour point depressant“ / Stockpunkterniedriger
- Anti-Settling-Mittel
- Anti-Schaum-Mittel
- Korrosionsinhibitoren
- Metalldesaktivatoren
- Verschleißminderer
- Leitfähigkeitsminderer

- Abbrennhilfen
- Anti-Trübungsmittel (Dehazer)
- Fließverbesserer für den Transport in Pipelines
- Demulgatoren
- Aroma- und Farbstoffe
- Biozid

Kraftstoffe enthalten selten nur ein Additiv. Vielmehr bestehen die Zusätze zu Kraftstoffen oder Motorölen aus einer Vielzahl einzelner Additiv-Komponenten. Jede einzelne Komponente erfüllt eine bestimmte Aufgabe und wirkt auf eine oder mehrere Eigenschaften des Kraftstoffs oder auf das Betriebsverhalten. Wichtig ist daher auch die Überprüfung der Wechselwirkungen mehrerer Additive untereinander.

Bei Fettsäuremethylestern ist die Benutzung von Additiven ebenfalls üblich, hier vor allem um eine ausreichende Oxidationsstabilität des Kraftstoffs zu garantieren. Details hierzu sind z. B. in INGENDOH (2007) [71] oder BONDIOLI et al. (2003) [25] zu finden. Bei Rapsölkraftstoffen ist die Oxidationsstabilität ebenfalls eine wichtige Größe, die jedoch im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht näher betrachtet wird. Hierzu wird auf die Arbeiten an der Universität Rostock verwiesen, die sich mit der Verbesserung der Oxidationsstabilität von Rapsölkraftstoff beschäftigen. Diese Untersuchungen werden im Rahmen der von der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe geförderten Vorhaben „Additivierung von Rapsölkraftstoff zur Verbesserung der Oxidationsstabilität - Einflussfaktoren, ökologische Unbedenklichkeit und Applikation“ (Förderkennzeichen: 22002307) [13] und „Langzeitstudie über den Einsatz von Antioxidantien an Rapsölkraftstoff in der Praxis“ (Förderkennzeichen: 22023206) [122] durchgeführt.

3.1.1 Additive zur Beeinflussung der Ablagerungsbildung

Für Additive, welche die Ablagerungsbildung beeinflussen, sind mehrere Bezeichnungen üblich. Neben den deutschen Begriffen „Ablagerungsminderer“ [76] sowie „Detergens“ (Plural „Detergentien“ [76] oder „Detergenzien“) sind vor allem die englischen Ausdrücke „deposit control additive“ [107], „combustion chamber additive“ [76] sowie „detergent“ [94] gängig. Übliche Additive sind z. B. Amine, Amide, Imidazoline, Succinimide, Polyalkyl-Succinimide oder -amine sowie Polyetheramine [19] sowie Aminocarboxylate und Fettsäureamide [76].

3.1.2 Additive zur Verbesserung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen

Die zur Beeinflussung des Kälteverhaltens eingesetzten Additive werden meist mit dem englischen Begriff „cold flow improver“ bezeichnet. Der deutsche Begriff Fließverbesserer [99] wird sowohl für „cold flow improver“ verwendet als auch für Additive, die zur Beeinflussung des Fließverhaltens in Rohrleitungen und Pipelines eingesetzt werden [76]. Im Weiteren wird daher der englische Begriff verwendet. Neben der allgemeinen Bezeichnung existieren auch die Begriffe „pour point depressant“ (dt. Stockpunkterniedriger), der für Additive verwendet wird, die gezielt auf den Pourpoint wirken, sowie „anti-gel additive“ [35] und „wax anti settling additive“ (WASA) [76].

3.1.3 Additive zur Verbesserung der Zündwilligkeit

Additive, welche die Zündwilligkeit beeinflussen, werden als „Zündverbesserer“ [17] [111], „Cetanzahl-Verbesserer“ [76] oder „Zündbeschleuniger“ [99] [94] bezeichnet. Der englische Begriff lautet „cetane improver“ [36].

3.2 Ablagerungsbildung durch Kraftstoffe

3.2.1 Definition und Begriffsklärung

In der Literatur werden mehrere Synonyme für den Begriff Ablagerungen verwendet. So werden die Begriffe Ablagerung, Verkokung, Verkrustung sowie Belag verwendet, im Englischen ist der Begriff „deposit“ üblich, wobei lackartige Ablagerungen auch als „laquer“ [59] bezeichnet werden. Als Abgrenzung von lackartigen Ablagerungen werden rußige oder kohleartige Ablagerungen mit dem Begriff „carbonaceous“ charakterisiert [105]. Die Bildung von Ablagerungen wird im technischen Bereich allgemein auch als „fouling“ bezeichnet, die Bildung von Ablagerungen auf Einspritzdüsen demnach als „injector fouling“ [107].

Neben der Art der Ablagerungen bestehen auch Unterschiede hinsichtlich des Orts, an dem Ablagerungen gebildet werden. So muss unterschieden werden zwischen Ablagerungen im Kraftstoffsystem, in der Brennkammer oder auf der Oberfläche der Einspritzdüsen, die z. B. durch unvollständige Verbrennung verursacht werden können, und Ablagerungen im Inneren der Einspritzdüsen oder der Düsenöffnungen. Durch die unterschiedlichen lokalen Bedingungen unterscheiden sich auch die Mechanismen, nach denen die Ablagerungen entstehen und dadurch auch die Möglichkeiten, in diese Prozesse einzugreifen.

Die Auswirkungen von Ablagerungen im Inneren der Düse auf den sogenannten „pre-lift“-Bereich beschrieb REYNOLDS (1986) [114]. Wenn sich die Nadel in der Düse eine geringe Strecke bewegt hat, werden schon kleine Mengen Kraftstoff eingespritzt, bevor bei größerem Nadelhub die eigentliche Haupteinspritzung stattfindet. Dieser Bereich vor dem eigentlichen Einspritzvorgang ist für die motorische Verbrennung von großer Wichtigkeit. Bei fehlender Voreinspritzung erfolgt die Zündung des Kraftstoffs aus der Haupteinspritzung zu spät und sehr schnell. Durch den starken Druckanstieg steigt die Lautstärke und die Qualität der Verbrennung sinkt.

KLAISSLE et al. (2007) [80] beschreiben die Auswirkungen von Ablagerungen auf den Einspritzdüsen beim Betrieb von Blockheizkraftwerken mit Rapsölkraftstoff. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 1 dargestellt. Durch Ablagerungen im Inneren der Düse und auf der Oberfläche der Düse kann es zu einer Verschlechterung des Einspritzbildes kommen. Dadurch wird die Qualität der Verbrennung verschlechtert und es kommt vermehrt zu unvollständiger Verbrennung, was einen erhöhten Kraftstoffverbrauch zur Folge hat. Andererseits verringert sich auch der hydraulische Querschnitt in den Düsenöffnungen durch die Bildung von Ablagerungen, dadurch sinkt die eingespritzte Menge pro Zeitabschnitt. Um dennoch die geforderte Leistung bereitstellen zu können, muss der Motor über einen längeren Zeitraum einspritzen, was Auswirkungen auf die zeitlichen Abläufe im Motor hat. Ein Teil des Kraftstoffs steht erst später zur Verfügung, wodurch sowohl der thermische Wirkungsgrad sinkt als auch die am Ende des Verbrennungsabschnitts in der Brennkammer herrschende Temperatur ansteigt. Beides führt zu einer Erhöhung der Abgastemperatur.

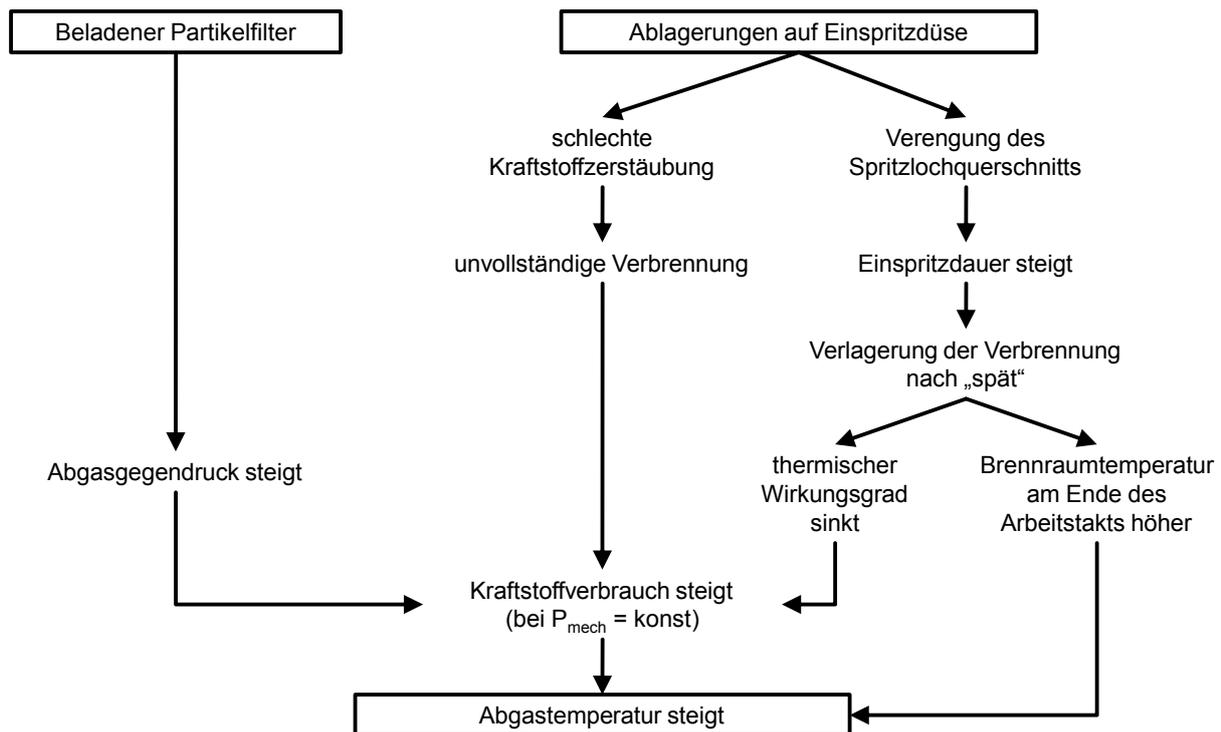


Abbildung 1: Auswirkungen von Ablagerungen in Rußfiltern und auf Einspritzdüsen auf den motorischen Betrieb (Quelle: KLAISSLE et al. (2007) [80])

3.2.2 Ablagerungsbildung bei Pflanzenölkraftstoffen

Obwohl die Bildung von Ablagerungen im motorischen Betrieb seit vielen Jahren intensiv untersucht wird, sind die genauen Prozesse, die zur Bildung von Ablagerungen führen, noch immer unbekannt [19]. Ablagerungen treten bei Dieselmotoren vor allem an den Einspritzdüsen und den Ventilen auf [19]. Beim Betrieb von Dieselmotoren mit Rapsölkraftstoff wurden in verschiedenen Untersuchungen Probleme mit Ablagerungen beobachtet. BALDWIN et al. (1982) [14] beschrieben Ablagerungen beim Betrieb von Traktoren mit Pflanzenöl-Dieselmotoren. WALT et al. (1982) [133] versuchten durch technische Modifikationen an Einspritzdüsen die Ablagerungsbildung beim Betrieb mit Sonnenblumenöl zu verringern. PETERSON et al. (1983) [101] sahen Probleme beim längeren Betrieb von Dieselmotoren mit Pflanzenölen („engine life [...] drastically reduced“), während kurzzeitig („short-term“) ein mit Dieselmotoren vergleichbarer Betrieb möglich war. RYAN et al. (1984) [120] verwiesen auf die hohe Viskosität der Pflanzenöle, die der Grund für Probleme mit der Dauerhaltbarkeit sei. Dadurch komme es zu Ablagerungen, „nozzle coking“ und Verklebungen der Kolbenringe. Andererseits wurden Mischungen aus amerikanischem No. 2-Dieselmotoren mit Erdnuss- oder Baumwollsaamenöl eine exzellente Performance im Motor bescheinigt. Die Autoren nennen drei Theorien, wie die Probleme beim Betrieb mit Pflanzenölen erklärt werden können. Denkbar sei, dass es durch die höhere Viskosität der Pflanzenöle zu schlechterer Zerstäubung komme, was zu den genannten Problemen führe. Eine weitere Möglichkeit sei der Einfluss der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Öle auf die Verbren-

nungsprozesse, als dritte Theorie wurde die Reaktion der durch unvollständige Verbrennung erzeugten Zwischenprodukte an Metalloberflächen und im Motoröl genannt.

HEMMERLEIN et al. (1991) [69] berichteten von starken Ablagerungen beim Betrieb nicht pflanzenölauglicher Motoren mit Rapsöl, die zum Abbruch der Dauerläufe führten. Andererseits beobachteten BRAUN und STEPHENSON (1982) [27] einen störungsfreien Betrieb von Motoren mit Diesel-Pflanzenöl-Ethanol-Gemischen.

Die Universität Hohenheim führte Prüfläufe mit Rapsöl-Dieselmischungen durch, deren Ergebnisse MAUERER (2003) [91] veröffentlichte. Durchgeführt wurden Dauerläufe von jeweils 300 Stunden Dauer. Bei den Versuchen zeigte sich eine zunehmende Ablagerungsbildung an Einlassventilen, Einspritzdüsen und Brennraum mit zunehmendem Anteil an Rapsölkraftstoff in der Mischung.

Im Rahmen des 100-Traktoren-Programms [67] wurde der Einsatz von Rapsöl als Kraftstoff für landwirtschaftliche Maschinen untersucht. Von den 107 im Vorhaben betrachteten Traktoren konnten 63 Traktoren mit keinen oder nur geringen Störungen betrieben werden, bei den restlichen Fahrzeugen war meist eine erhöhte Ablagerungsbildung zu beobachten. Ähnliche Erfahrungen wurden im Rahmen des „35-Traktoren-Programm“ gesammelt [109] [28]. Während einige Traktoren eine zu Dieselmischungsvergleichbare Brennraumsauberkeit aufwiesen, kam es bei anderen zu starken Ablagerungen an den Einspritzdüsen.

Das Betriebs- und Emissionsverhalten von rapsölkraftstoffbetriebenen Traktoren wurde von THUNEKE et al. (2009) [130] am Technologie- und Förderzentrum (TFZ) in Zusammenarbeit mit dem Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell (LVFZ Kringell) untersucht. Die Untersuchungen wurden über einen Zeitraum von fast zwei Jahren durchgeführt. Zwei mit Rapsölkraftstoff betriebene Traktoren, die am LVFZ Kringell im Praxiseinsatz betrieben wurden, wurden wiederkehrend am Prüfstand des TFZ überprüft. Die Sauberkeit von Zylindern, Kolben, Ventilen und Abgas-turboladern der beiden Traktoren wies auf eine gute Verbrennung hin. Innerhalb des Beobachtungszeitraums von ca. 1300 Betriebsstunden je Traktor trat trotz erkennbarer Ablagerungen an den Düsen keine signifikante Verschlechterung weder des Einspritzbildes noch des Emissionsverhaltens im Vergleich zu neuen Düsen auf.

LI et al. (2009) [89] untersuchten die Ablagerungsbildung beim Betrieb eines direkteinspritzenden 6-Zylinder-Heavy-Duty-Dieselmotors mit Rapsölkraftstoff. Genauere Aussagen zur verwendeten Rapsölkraftstoffqualität sind nicht angegeben, auch ist nicht angegeben, inwiefern der Motor für den Betrieb mit Rapsölkraftstoff geeignet war oder umgerüstet wurde. Bei den Untersuchungen wurde auch ein Additivpaket verwendet, um die Ablagerungsbildung zu beeinflussen. Der Motor wurde bei niedriger und mittlerer Last bei jeweils 1.500 min^{-1} betrieben, wo nach Aussage der Autoren die deutlichsten Effekte erwartet wurden. Nach ca. 20 h Laufzeit mit nicht additiviertem Rapsölkraftstoff zeigten sich deutliche Ablagerungen um die Düsenöffnungen, die durch den Einsatz eines stark additivierten Rapsölkraftstoffs (1200 ppm Additiv) jedoch nicht verringert werden konn-

ten. Einzig der weitere Aufbau von Ablagerungen konnte durch den Einsatz des Additivs vermieden werden.

Ein weiterer Versuch mit gesäuberten Einspritzdüsen mit verringerter Additivkonzentration (800 ppm) zeigte die Fähigkeit des Additivs, den Aufbau von Ablagerungen weitestgehend zu vermeiden.

3.2.3 Methoden zur Untersuchung der Ablagerungsbildung

Die Messung und Beurteilung der Bildung von Ablagerungen im motorischen Betrieb ist seit vielen Jahren ein wichtiges Gebiet der Motoren- und Kraftstoffentwicklung. Besonders durch die auf Grund der Emissionsanforderungen fortschreitende Verkleinerung des Durchmessers der Düsenöffnungen spielen Ablagerungen in den Düsen eine immer wichtigere Rolle, zudem ist mit zunehmender Verbreitung von Abgasnachbehandlungssystemen auch der Einfluss von Ablagerungen auf die Wirksamkeit dieser Systeme von Bedeutung.

Die Ablagerungsbildung wird auf Grund der Komplexität und des Zusammenspiels vieler Prozesse üblicherweise im motorischen Betrieb anhand von Prüfmotoren untersucht. Im Folgenden sollen zunächst die in der Literatur beschriebenen standardisierten Testverfahren beschrieben werden, anschließend werden weitere in der Literatur zu findende Testverfahren näher betrachtet.

Die im Folgenden beschriebenen motorischen Testverfahren zur Untersuchung der Ablagerungsbildung basieren auf demselben Grundprinzip. In einem Motorenprüfstand wird ein Motor eines festgelegten Typs mit einem definierten Kraftstoff betrieben, wobei der Prüfablauf, also z. B. die zeitliche Abfolge verschiedener Drehzahl-Last-Profile oder der Betrieb bei konstanter Drehzahl, genau vorgegeben ist. Ziel der motorischen Untersuchungen ist es, in vertretbarer Zeit eine signifikante Menge an Ablagerungen zu bilden. Durch Variation einzelner Parameter, z. B. des eingesetzten Kraftstoffs, können die Auswirkungen dieser Parameter auf die Ablagerungsbildung ermittelt werden. Die motorischen Untersuchungen erfolgen daher vorzugsweise an einem oder mehreren Punkten im motorischen Kennfeld, die in Bezug auf die Ablagerungsbildung als ungünstig oder kritisch gelten. Die Ermittlung dieser Punkte bildet eine besondere Schwierigkeit bei der Entwicklung derartiger Testverfahren. Häufig wird versucht die Rahmenbedingungen, wie sie bei in der Praxis aufgetretenen Problemen vorlagen, nachzustellen.

Bei den Untersuchungen zur Wirksamkeit von Additiven sind zwei verschiedene Zielsetzungen zu unterscheiden. Bei den sogenannten „keep-clean“-Versuchen wird die Fähigkeit der Additive geprüft, die Neubildung von Ablagerungen zu verhindern oder zu begrenzen. Mit sogenannten „clean-up“-Versuchen wird hingegen die Reinigungswirkung eines Additivs untersucht, d. h. die Fähigkeit bereits vorhandene Ablagerungen zu entfernen oder zu verringern. Im Folgenden sollen standardisierte Testverfahren näher vorgestellt werden, die für die Untersuchung der Ablagerungsbildung bei Dieselmotoren eingesetzt werden.

3.2.3.1 Cummins L10-Test

Ein motorisches Testverfahren zur Beurteilung der Ablagerungsbildung ist der sogenannte Cummins L10-Test, benannt nach den dabei verwendeten Motoren der Cummins Engine Company, der von GALLANT et al. (1991) [59] beschrieben wurde. Fahrzeuge, die mit derartigen Motoren ausgerüstet waren, hatten im realen Betrieb, speziell auf hügeligen Strecken, eine erhöhte Ablagerungsbildung gezeigt. Im Zuge der Entwicklung des Testverfahrens wurde versucht, die im realen Betrieb aufgetretenen Bedingungen im Labor nachzustellen. Dies wurde erreicht durch die Kopplung zweier Motoren über eine Welle, wobei abwechselnd ein Motor für 30 Sekunden vom anderen Motor geschleppt wird. Dies entspricht dem in hügeligem Gelände häufig auftretenden Fahrprofil, bei dem das Fahrzeug nach der Fahrt über eine Kuppe den Hügel hinab rollt. Das Testverfahren wurde ursprünglich mit einem Wechselzyklus von 30 s durchgeführt, die Gesamtdauer des Testverfahrens betrug 200 Stunden. Durch eine Verkürzung der Zyklusdauer auf 15 s konnte die Gesamtdauer auf 125 Stunden reduziert werden.

Das Testverfahren beruht auf der visuellen Begutachtung und Beurteilung der Ablagerungen auf den Düsennadeln, zusätzlich wird der Durchfluss durch die Einspritzdüsen vor und nach dem Testlauf gemessen. Bei der visuellen Begutachtung werden die Ablagerungen in verschiedenen Bereichen der Oberfläche mit Bildern von verschmutzten Düsennadeln verglichen und die Intensität der Ablagerungen mit Werten zwischen 1 (gering) und 10 (stark) bewertet. Aus der Intensität und der Größe der Teilfläche wird ein Gesamtwert für diese Düsennadel berechnet. Auf Grund der Tatsache, dass hierbei nur die Intensität und nicht die Art der Ablagerungen beurteilt wird, wurde die Bewertung später angepasst, wobei die verschiedenen Arten (lackartig, kohleartig) unterschiedlich gewichtet wurden.

In den Untersuchungen zur Durchflussmessung wurden vier Einflüsse auf den Verlust an Durchfluss durch die Düse untersucht. Diese Einflüsse sind Ablagerungen auf der Düsennadel, Ablagerungen im Düsennadelsitz, Verstopfungen der Kraftstoffzufuhr sowie ein Anstieg der Leckage zwischen Düsenskörper und Düsennadel. Je nach Art der Ablagerungen konnte ein mehr oder weniger starker Einfluss auf den Verlust an Durchfluss beobachtet werden. Ablagerungen an Düsennadel und –sitz verminderten den Durchfluss um ca. 5 % bis 6 %. Das Verstopfen der Kraftstoffzufuhr verursachte Verluste von mehr als 10 %, die Leckage zwischen Düsenskörper und Düsennadel hatte Werte um 7 %, max. 10 % zur Folge.

3.2.3.2 CEC XUD9-Test

Das CEC („Co-ordinating European Council“) entwickelte ein Testverfahren zur Untersuchung der Ablagerungsbildung bei indirekt einspritzenden Motoren, den sogenannten XUD9-Test. Der Name lehnt sich an den verwendeten Prüfmotor an, einen Peugeot PSA XUD9 1,9 l Dieselmotor mit vier Zylindern, indirekt einspritzend. CAPROTTI et al. (2006) [31] beschreiben einige Einzelheiten des Testverfahrens, die aktuelle Spezifikation ist in CEC (2008) [129] beschrieben.

Durch Betrieb des Motors mit einem definierten Prüfkraftstoff (CEC RF-06-03) werden vergleichbare Ausgangsbedingungen geschaffen.

Vor Testbeginn werden neue oder gesäuberte Düsen mit einem Durchfluss von 247 bis 286 ml/min bei 0,1 mm Nadelhub ausgewählt und der Durchfluss bei 0,1 mm, 0,2 mm, 0,3 mm, 0,4 mm und 0,5 mm Nadelhub im Prüfstand gemessen. Der Motor wird 15 min mit dem Testkraftstoff betrieben, um das Kraftstoffsystem zu spülen. Danach werden die vor Testbeginn vermessenen Einspritzdüsen eingebaut und der Motor für eine Dauer von 6 h bei einer konstanten Drehzahl von 3.000 min^{-1} und einer konstanten Last von 58 Nm betrieben. Anschließend werden die Düsen ausgebaut und nochmals bei den oben genannten Nadelhüben vermessen.

Die Messgröße im XUD9-Test ist der Verlust an Durchfluss durch die Düse, der nach dem Testlauf bei 0,1 mm Nadelhub gemessen wird, angegeben in Prozent des Durchflusses mit sauberen Einspritzdüsen vor dem Testlauf. Ein Wert von 87 % bedeutet, dass der Durchfluss im Vergleich zu dem vor Testbeginn gemessenen Durchfluss nur noch 13 % beträgt.

Das Testverfahren wurde nach einigen Jahren angepasst, um die Präzision des Testverfahrens zu erhöhen. Dabei wurde der sechsstündige Betrieb des Prüfmotors bei einer konstanten Drehzahl von 3.000 min^{-1} und einer konstanten Last von 58 Nm durch einen Testzyklus mit einer Dauer von 270 Sekunden ersetzt, bei dem vier verschiedene Drehzahl-Last-Kombinationen gefahren werden. Dieser Zyklus wird für eine Dauer von 10 h wiederholt. Einzelheiten zur Weiterentwicklung des Testverfahrens auf eine Dauer von 10 h sind PANESAR et al. (2000) [100] zu entnehmen.

Im Rahmen der Entwicklung der zweiten Version wurden zwei Ringversuche durchgeführt. Beim ersten Ringversuch zeigte sich der Einfluss unterschiedlicher Einspritzzeitpunkte auf die Ergebnisse. Dieser äußerte sich in einer geringen Unterscheidung zwischen additiviertem und nicht additiviertem Kraftstoff bei zwei teilnehmenden Laboren. Der zweite Ringversuch wurde daher mit festgelegtem Einspritzzeitpunkt durchgeführt, die Ergebnisse zeigten daraufhin eine gute Abgrenzung zwischen den verwendeten Kraftstoffen.

Problematisch ist nach Ansicht von CAPROTTI et al. (2007) [33] die Tatsache, dass der XUD9-Test durch das hohe Grundniveau an Ablagerungen mit dem Referenzkraftstoff Verbesserungen zwar gut sichtbar macht, sich aber der negative Einfluss einer veränderten Kraftstoffzusammensetzung schwer zeigen lässt. Die Autoren verwendeten daher bei ihren Untersuchungen ein nicht näher beschriebenes Detergens in einer Dosis, durch die der Verlust an Durchfluss nach Testende auf etwa 50 % reduziert werden konnte. Ausgehend von diesen Werten ist es nach Ansicht der Autoren möglich, sowohl Verbesserungen als auch Verschlechterungen z. B. durch die Zugabe biogener Komponenten zu zeigen. Die Präzision des XUD9-Tests wird von den Autoren auch in der aktuellen Version als gering eingestuft.

3.2.3.3 CEC DW10-Test

Als Ersatz für den XUD9-Test, bei dem ein indirekt einspritzender Motor verwendet wird, wurde 2008 der F-98-08-Test veröffentlicht, auch bekannt als DW10-Test. Die aktuelle Spezifikation ist in CEC (2008) [128] sowie QUIGLEY et al. (2009) [107] beschrieben. Nach Aussage von MACDUFF et al. (2007) [90] wurde die Entwicklung eines Tests basierend auf dem Ford Puma-Motor zugunsten des DW10-Tests eingestellt, da dieser neuere Technologien wie die Common-Rail-Einspritztechnik besser repräsentiere.

Beim DW10-Test kommt ein direkt einspritzender Peugeot-Motor des Typs DW10 mit 2,0 l Hubraum zum Einsatz. Der DW10-Motor ist mit einem Common-Rail-Einspritzsystem ausgerüstet, die Düsen sind für Abgasstufe EURO V ausgelegt. Es handelt sich um 6-Loch-Düsen mit einem Lochdurchmesser von 110 µm, der Einspritzdruck beträgt 1.600 bar. Als Messgröße wird die Leistung des Motors erfasst und davon auf die Ablagerungen geschlossen.

Die Gesamtdauer des DW10-Tests beträgt 72 h, davon 16 h zum Einfahren des neuen Motors. Nach dem Einfahren wird der Motor abwechselnd 8 h lang betrieben und für 8 h abgestellt. Nach dreimaligem Betrieb-Pause-Wechsel wird der Motor nochmals für 8 h betrieben, was eine Gesamtdauer von 72 h ergibt. Beim Betrieb des Motors, sowohl beim Einfahren als auch bei den achtstündigen Betriebsphasen, wird ein Testzyklus mit einer Dauer von einer Stunde wiederholt und nach jedem Zyklus eine Leistungsmessung durchgeführt. Die achtstündige Pause wird im Englischen als „soak in“ bezeichnet. Hierbei werden Ablagerungen durch unverbrannten Kraftstoff eingeweicht, so dass sie möglicherweise beim nächsten Betrieb abgelöst werden können.

Trotz dieser langen Laufzeit ist es erforderlich, dem Kraftstoff ein Zinksalz in einer Konzentration von 1 ppm zuzugeben, um signifikante Ablagerungsbildung zu gewährleisten. Kontrollversuche mit dem XUD9-Test [90] zeigten, dass die Zugabe des Zinksalzes nur im DW10-Test zu erhöhter Ablagerungsbildung führt, beim indirekt einspritzenden XUD9-Motor jedoch keine Auswirkungen zu beobachten sind.

Durch die lange Laufzeit ist der DW10-Test vergleichsweise teuer und zeitaufwändig. Unter anderem werden pro Test etwa 1.200 l Referenzkraftstoff sowie ein Satz Einspritzdüsen verbraucht. Dazu kommt, dass durch die hohen Anforderungen des Tests die Motorlebensdauer nur etwa 600 bis 1.100 Stunden beträgt. Auch die restliche Ausrüstung wird stark beansprucht, insbesondere Turbolader und Oxidationskatalysatoren sind stör anfällig. Durch die Messung der Leistung als indirekte Größe treten viele mögliche Fehlerquellen und Einflüsse auf, die beachtet werden müssen. Das Testverfahren stellt daher hohe Ansprüche an Technik und Personal.

BHATTI et al. (2011) [22] zufolge wird von Motorenherstellern ein maximaler Verlust an Leistung von weniger als 2 % angestrebt.

Bei Untersuchungen von QUIGLEY et al. (2009) [107] mit Dieselmotoren waren im DW10-Test höhere Konzentrationen nicht näher beschriebener marktüblicher Additive im Vergleich zum XUD9-Test nötig, um einen Verlust an Leistung zu verhindern.

3.2.3.4 Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63]

Ein Testverfahren zur Untersuchung der Ablagerungsbildung auf und in Einspritzdüsen beschreiben GRAUPNER et al. (2005) [63] sowie LEEDHAM et al. (2004) [88]. Dabei wird ein nicht näher beschriebener PKW-Dieselmotor („modern passenger car diesel engine“ LEEDHAM et al. (2004) [88]) mit Common-Rail-Einspritztechnik auf einem Prüfstand betrieben. Der Test dauert 24 h, er kombiniert Phasen hoher Last zur Erzeugung hoher Temperaturen an den Einspritzdüsen mit einer Abkühlphase. Während der Abkühlphase sollen die Ablagerungen durch thermische Spannungen belastet werden, damit sich labile Ablagerungen lösen können. Als Messgröße wird der Verlust an Drehmoment zwischen Testbeginn und –ende herangezogen, zur Kontrolle wird der Durchfluss durch die Düse gemessen. Nach anfänglichen Messungen mit Referenzkraftstoff (CEC RF-06) wurde später aus Kostengründen kommerzieller Kraftstoff nach DIN EN 590 verwendet, der laut GRAUPNER et al. (2005) [63] vergleichbare Ergebnisse zeigt.

Vor Beginn des Testzyklus wird das Kraftstoffsystem gespült, die während des Tests zu verwendenden Einspritzdüsen eingebaut und der Motor konditioniert. Anschließend wird eine Leistungsmessung bei voller Last und einer Drehzahl von 4.000 min^{-1} durchgeführt. Der eigentliche Testzyklus beginnt nach der Leistungsmessung und hat eine Dauer von acht Stunden. Dabei werden acht Wiederholungen eines einstündigen Zyklus mit verschiedenen Last- und Drehzahlkombinationen durchfahren, der darauf ausgelegt ist, möglichst hohe Temperaturen an den Einspritzdüsen zu erzeugen. Dieser achtstündige Teil wird nach einer ebenfalls achtstündigen Ruhephase („soak phase“) nochmals wiederholt, abschließend wird eine zweite Leistungsmessung durchgeführt.

Aus dem Vergleich der beiden Leistungsmessungen wird der Leistungsverlust infolge von Ablagerungen berechnet. Optional zur Leistungsmessung könnten auch der Durchfluss durch die Düsen sowie das Emissionsverhalten bestimmt werden, wodurch das Ablagerungsverhalten nach Ansicht der Autoren gut beschrieben werden kann. Beim Ausbau der Düsen ist darauf zu achten, dass keine Ablagerungen durch mechanische Einwirkung zerstört werden.

CAPROTTI et al. 2005 [30] erläuterten Einzelheiten zur Leistungsmessung vor und nach dem Testlauf, bei der die Öffnungszeit der Einspritzdüsen variiert wird. Die Öffnungszeit korreliert mit dem eingespritzten Kraftstoffvolumen bei einem bestimmten Einspritzdruck. Ändert sich durch Ablagerungen in oder an der Düse das Fließverhalten, so wird dies durch eine Diskrepanz zwischen dem von der Motorsteuerung angezeigten Wert für die eingespritzte Kraftstoffmenge, der über die oben genannten Werte Einspritzdruck und -zeit berechnet wird und dem vom Kraftstoffsystem am Prüfstand gemessenen Verbrauch deutlich. Durch Variation der Öffnungszeit kann die eingespritzte Menge trotz Ablagerungsbildung konstant gehalten werden, was die Messung von Emissionen bei konstantem Luft-Kraftstoff-Verhältnis ermöglicht.

Die Autoren weisen unter anderem auf den geringen Einfluss der achtstündigen „soak“-Phase hin. CAPROTTI et al. (2006) [31] geben daher abweichend zu den früheren Veröffentlichungen die Dauer der „soak“-Phase nur noch mit 4 h an.

3.2.3.5 Testverfahren nach WÖRGETTER et al. (2006) [138]

Ein Testverfahren zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Kraftstoffe auf das Langzeitverhalten eines Motors wurde von WÖRGETTER et al. (2006) [138] beschrieben. Untersucht wurden mehrere Fettsäuremethylester (FAME), ein nicht näher beschriebener fossiler Dieselkraftstoff sowie eine FAME-Kerosin-Mischung. Bei den Untersuchungen kam ein direkt einspritzender 1-Zylinder-Motor der Firma Motorenfabrik Hatz GmbH & CO KG zum Einsatz, der eine Leistung von 5,6 kW besaß. Die Abnahme der Leistung erfolgte durch eine Wirbelstrombremse. Um konstante Rahmenbedingungen zu schaffen, wurde die Umgebungstemperatur auf ca. 32 °C bis 33 °C geregelt. Vor jedem Lauf wurden Kolben, Zylinder, Einspritzdüse und Motoröl ausgetauscht, so dass sich der Motor vor jedem Testlauf in einem definierten Zustand befand. Anschließend wurde der Motor für eine Dauer von 48 h mit Dieselkraftstoff konditioniert und eine Leistungsmessung sowohl mit Dieselkraftstoff als auch mit dem zu testenden Kraftstoff durchgeführt. Nach dem Austausch des Motoröls sowie der Öl- und Kraftstofffilter wurde der eigentliche Testlauf gestartet.

Mit dem Prüfmotor wurden zwei achtstündige Zyklen gefahren, danach wurde der Motor für 8 h nicht betrieben. Dieser Wechsel von 16 h Betrieb und 8 h Stillstand wurde 16-mal wiederholt. Daraus ergibt sich eine Gesamtdauer von 432 h, davon 48 h Konditionierung, 256 h Betrieb und 128 h Pause. Nach Ende der 16 Messzyklen wurden eine Leistungsmessung mit dem Testkraftstoff durchgeführt und wie beschrieben Kolben, Zylinder und Einspritzdüse getauscht. Die ausgebauten benutzten Komponenten wurden visuell begutachtet, fotografiert sowie der Durchfluss durch die Düsen gemessen. Zusätzlich wurden Emissionsmessungen durchgeführt.

Starke Unterschiede zwischen den Kraftstoffen zeigten sich bei den Ablagerungen auf den Einspritzdüsen, hier war bei fossilem Diesel weniger Ablagerungsbildung um die Löcher zu sehen. Der Durchfluss durch die Düsen sank bei allen Kraftstoffen über die Testlaufzeit. Auf den Einspritzbildern waren Unterschiede zu sehen, die von Ablagerungen in den Einspritzdüsen verursacht wurden.

3.2.4 Zugabe von Zink in den Kraftstoff bei motorischen Testverfahren

Wie in Abschnitt 3.2.3.3 angegeben, ist beim DW10-Test die Zugabe von Zinksalz vorgeschrieben, um eine signifikante Ablagerungsbildung zu erzielen. Auch in anderen Arbeiten wurde die Zugabe von Zinksalz als geeignet erachtet, um Ablagerungen zu induzieren. Jedoch bestehen Zweifel, ob die bei Vorhandensein von Zink gebildeten Ablagerungen mit den in der Praxis beobachteten Ablagerungen vergleichbar sind und aus der Wirksamkeit von Additiven bei Zink-induzierten Ablagerungen auf eine Wirksamkeit bei in der Praxis auftretenden Ablagerungen geschlossen werden kann.

QUIGLEY et al. 2007 [106] diskutierten die Problematik der Zinkkontamination und deren Auswirkungen auf die Ablagerungsbildung, unter anderem wird auf die Arbeiten von LEEDHAM et al. (2004) [88] (siehe unten) verwiesen. In ihren Versuchen betrachteten die Autoren die Zinkkontamination von Kraftstoffen. Es wurde eine ICP-Untersuchung von Kraftstoffproben zur Bestimmung des Zinkgehalts durchgeführt, weiterhin wurde die Aufnahme von Zink durch den Kraftstoff bei längerem Kontakt mit granulearem Zink untersucht. Schließlich wurden Felduntersuchungen an Fahrzeugen durchgeführt, um die Kontamination des Kraftstoffs durch Komponenten des Einspritzsystems zu untersuchen.

22 Kraftstoffproben aus England und Deutschland wurden mit Hilfe des ICP-Verfahrens auf Kontamination mit Metallen untersucht. Diese beiden Länder wurden ausgesucht, da verschiedene Arten von Verschleißminderern in den Kraftstoffen eingesetzt werden. In allen untersuchten Proben lag die Konzentration der genannten Metalle unterhalb der Nachweisgrenze. Die Kraftstoffproben wurden anschließend mit Zink in Kontakt gebracht, und für mehrere Wochen gelagert. Nach zwei und acht Wochen wurden Proben genommen und untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Kraftstoffe Metall aufnehmen können, obwohl zu Anfang keine Metallkontaminationen vorhanden waren. Je größer die Kontaktfläche zwischen Kraftstoff und Zink, desto höher war die resultierende Konzentration. Ebenfalls zu unterscheiden ist die Art der Kontaktfläche. Bei granulearem Zink war die Aufnahme deutlich höher als bei Kontakt mit verzinktem Stahl.

In den Feldversuchen konnte keine Kontamination des Kraftstoffs mit Metallen nachgewiesen werden, unabhängig davon ob ein Verschleißminderer eingesetzt wurde. Bei weiteren Versuchen wurden minimale Zinkkonzentrationen ($< 0,8$ ppm) gefunden.

LEEDHAM et al. (2004) [88] führten Untersuchungen zum Einfluss von Zinkkontaminationen auf die Ablagerungsbildung durch. Nach Ansicht der Autoren kommt der Kraftstoff im Motor und dem Kraftstoffsystem mit Zink oder zinkhaltigen Substanzen in Berührung, was zu Zinkkontamination führen kann. Die Autoren verwendeten ein spezielles Zinksalz, das in Dieselkraftstoff komplett löslich ist, da sich anderenfalls bestimmte Komponenten niederschlagen und die Ergebnisse verfälschen würden.

Bei Versuchen mit dem Testkraftstoff wurden ohne Zinkzugabe Drehmomentverluste von kleiner 2 % ermittelt, mit 1 ppm des Zinksalzes stieg der Verlust an Drehmoment auf bis zu 12 %. Dieser Verlust war auf Ablagerungen in den Öffnungen der Einspritzdüsen zurückzuführen, wie die Durchflussmessungen zeigten. Auch die Ablagerungen auf der Außenseite der Einspritzdüse stiegen in Bezug auf Fläche, Dicke und Menge stark an.

Durch Untersuchungen der Zusammensetzung der Ablagerungen zeigte sich, dass diese bei zinkhaltigem Kraftstoff auch Zink enthielten, während bei Kraftstoff ohne Zinkzugabe die Ablagerungen kein Zink enthielten. Daraus schlossen die Autoren, dass die Ablagerungen bei Kraftstoff ohne Zinkzugabe nicht auf Zinkkontamination durch das Motoröl zurückzuführen sind.

CAPROTTI et al. (2006) [31] untersuchten die Beziehung zwischen Ablagerungsbildung und Testdauer. Bei Zugabe von 3 ppm Zink in den Dieselmotorkraftstoff erreichte der Verlust an Drehmoment vor Ende des Testlaufs bei 16 Betriebsstunden einen annähernd konstanten Wert. Bei niedrigen Konzentrationen an Zink (1 ppm) sank das Drehmoment jedoch auch nach einer Laufzeit von 16 h noch weiter ab. Nach Ansicht der Autoren bietet die Zugabe von Zink eine Möglichkeit, in kürzerer Zeit stabile Bedingungen und damit aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

CAPROTTI et al. (2006) [31] verglichen die Zinkkontamination im Kraftstoff durch Zugabe von Zinksalz mit der in der Praxis beobachteten Kontamination. Ein Dieselmotorkraftstoff, der mit Zinkgranulat sowie Verschleißminderungsadditiv in einer Konzentration von 400 ppm versetzt worden war, nahm kontinuierlich Zink auf. Bei einer Konzentration von ca. 1 ppm Zink wurde ein Testlauf durchgeführt, wobei im Testzyklus nach GRAUPNER et al. (2005) [63] ein Drehmomentverlust von 7,3 % gemessen wurde. Bei einem Kraftstoff mit 1 ppm Zink aus Zinksalz wurde ein Drehmomentverlust von 3,6 % festgestellt. Nach Meinung der Autoren haben in der Praxis auftretende Zinkkontaminationen demnach einen stärkeren Einfluss auf die Ablagerungsbildung.

CAPROTTI et al. (2006) [31] untersuchten auch die Zusammensetzung von Ablagerungen bei der Kontamination des Kraftstoffs mit Zink. Es wurde festgestellt, dass Art und Zusammensetzung der Ablagerungen bei höheren Metallkonzentrationen denen entsprechen, die bei niedrigeren Metallkonzentrationen auftreten, d. h. die Ablagerungen nicht nur von der Zinkkontamination stammen. Daraus schließen die Autoren, dass sich die während eines Testlaufs gebildeten Ablagerungen durch Zugabe von Zink erhöhen lassen.

LEEDHAM et al. (2004) [88] untersuchten die Wirkung nicht näher beschriebener Additive auf zink-induzierte Ablagerungen im Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63]. Die Testläufe wurden mit verschiedenen Additivkonzentrationen (marktübliche Konzentration, zweifache marktübliche Konzentration, achtfache marktübliche Konzentration) durchgeführt, der Verlust an Durchfluss sank mit ansteigender Konzentration an Additiv.

CAPROTTI et al. (2005) [30] untersuchten verschiedene Konzentrationen eines kommerziellen Additivs im Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63] bei Zinkkonzentrationen von 1 ppm sowie 3 ppm. Das geringe Niveau an Ablagerungen, welches ein Kraftstoff ohne Zinkzusatz zeigte, konnte durch Zugabe des Additivs nicht erreicht werden. Ähnliche Ergebnisse ergaben spätere Untersuchungen [31], zudem waren höhere Additivkonzentrationen als in marktüblichem Dieselmotorkraftstoff nötig.

CAPROTTI et al. (2005) [30] führten eine Untersuchung zum Einfluss von biogenen Komponenten sowie der Zugabe von Zink auf die Ablagerungsbildung durch. Neben zwei

nicht näher beschriebenen Dieseldieselkraftstoffen mit einem Zinkgehalt kleiner 0,1 ppm wurde eine Mischung aus Fettsäuremethylestern (FAME) und einem der beiden Dieseldieselkraftstoffe verwendet. Bei den Versuchen zeigte sich, dass alle drei Testkraftstoffe ohne Zinkzusatz geringe Ablagerungen bildeten. Die Autoren stellten eine Zunahme des Drehmomentverlusts mit steigender Zinkkonzentration fest, die Beimischung von Fettsäuremethylester reduzierte die Ablagerungsbildung geringfügig.

Zum Vergleich der Auswirkungen von Ablagerungen in Einspritzsystemen führten CAPROTTI et al. (2007) [32] Vergleichsmessungen sowohl im XUD9-Test (Referenzkraftstoff ohne bzw. mit Zinkzugabe) als auch im Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63] durch. Im XUD9-Test konnte kein Unterschied zwischen additiviertem Kraftstoff mit und ohne Zinkzugabe festgestellt werden. Der Verlust an Durchfluss durch die Einspritzdüse lag bei 65 bzw. 64 %, ohne Additiv lag der Verlust an Durchfluss bei ca. 87 % bis 93 %. Im Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63] zeigte sich hingegen eine deutliche Auswirkung der Zugabe von Zink auf den Verlust an Durchfluss. Während der Drehmomentverlust bei Kraftstoff ohne Zinkzugabe bei ca. 3 % lag, verringerte sich das Drehmoment bei Zugabe von 1 ppm Zink um ca. 12 % bzw. bei Zugabe von 3 ppm Zink um ca. 18 %.

Nach Ansicht von GRAUPNER et al. (2005) [63] stellen 0,6 ppm Zink die Untergrenze dar, ab der mit starken Ablagerungen gerechnet werden muss. Allerdings unterscheiden sich die gebildeten Ablagerungen nach Art der Kontamination mit Zink, je nachdem ob Zink zugegeben oder auf natürlichem Weg aufgenommen („naturally assimilated“ CAPROTTI et al. (2006) [31]) wurde.

MACDUFF et al. (2007) [90] bestätigen die These, wonach Zink nicht nur als Katalysator für die Ablagerungsbildung wirkt. Bei der Analyse verschiedener Ablagerungen konnte gezeigt werden, dass ca. 50 % der Ablagerungen aus Zinkoxid bestehen, also direkt mit der Zugabe von Zinksalz korrelieren. Die Ablagerungen bei Mischung von Referenzdieseldieselkraftstoff und Rapsölmethylester zeigten hingegen nur Spuren von Zink. Aus diesem Grund muss die Verwendung von Zink als „pro-foulant“ (MACDUFF et al. (2007) [90]), d. h. zur Erzeugung erhöhter Mengen an Ablagerungen, nach Ansicht der Autoren kritisch betrachtet werden. Auch wenn der Kraftstoff sowohl aus dem Motoröl als auch aus verzinkten Komponenten des Kraftstoffsystems mit Zink kontaminiert werden kann, würde die Konzentration nach Ansicht der Autoren bei korrekter Handhabung des Kraftstoffs nicht mehr als 0,1 ppm betragen.

MACDUFF et al. (2007) [90] verglichen die Wirkung der Zinkzugabe in drei verschiedenen Motoren (XUD9-Motor, Ford Puma-Motor, DW10-Motor) ausgehend vom Referenzkraftstoff RF93-T-95. Im XUD9-Motor zeigte sich ein geringer Unterschied bei Zugabe von Zinksalz im Vergleich zum nicht mit Zink versetzten Dieseldieselkraftstoff, in den beiden anderen Motoren bewirkte die Zugabe von 1 ppm Zink eine deutliche Zunahme des Leistungsverlusts. Auch CAPROTTI et al. (2007) [32] stellten im XUD9-Test keinen Unterschied zwischen additiviertem Kraftstoff mit und ohne Zinkzugabe fest, im Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63] zeigte sich hingegen eine deutliche Auswirkung der Zugabe von Zink auf den Verlust an Durchfluss.

Die Zugabe von Zink in einer Konzentration von 0,1 ppm hatte in den Untersuchungen von MACDUFF et al. (2007) [90] kaum Einfluss auf die Ablagerungsbildung was nach Ansicht der Autoren dafür spricht, dass Zink erst ab einer bestimmten Konzentration die Bildung von Ablagerungen im Ford Puma-Motor und im DW10-Motor fördert.

BIRGEL et al. (2008) [23] diskutieren die Arbeiten von CAPROTTI et al. (Leedham et al. (2004) [88], CAPROTTI et al. (2005) [30], CAPROTTI et al. (2006) [31]), im Besonderen die Aussage, wonach die Zusammensetzung der Ablagerungen nicht vom Gehalt an Zink abhängt. Aus dieser Tatsache leiteten CAPROTTI et al. die These her, dass Zink nicht direkt zu den Ablagerungen beiträgt, sondern als Katalysator nur die normale Ablagerungsbildung beschleunigt. Dem stellen BIRGEL et al. (2008) die Aussage von BARBOUR et al. (2007) [16] gegenüber, wonach Zink vermutlich als Zinkoxid vorliegt, demnach also direkt zu den Ablagerungen beiträgt. Dies widerspräche der These von Zink als reinem Katalysator.

Die Ergebnisse von TANG et al. (2008) [127] zeigten einen deutlichen Einfluss von Zinkkontaminationen auf die Ablagerungsbildung, wobei sich die entstandenen Beläge bei Betrieb mit zinkfreiem Diesel teilweise wieder zurückbildeten. Der Eintrag von Zink sollte nach Ansicht der Autoren vermieden werden, jedoch sind die genauen Kontaminationsquellen noch unklar.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Zugabe von Zink bei der Untersuchung der Ablagerungsbildung von Rapsölkraftstoff nicht geeignet ist. Zwar kann die Menge der Ablagerungen durch Zugabe von Zink zu Dieselkraftstoff erhöht und somit die Testdauer verkürzt werden, jedoch ist diese Erhöhung stark vom verwendeten Motortyp abhängig. Zudem ist umstritten, ob die Wirksamkeit eines Additivs bei zink-induzierten Ablagerungen Aussagekraft für die Wirksamkeit im praktischen Einsatz besitzt. Auf Grund der stark unterschiedlichen Zusammensetzung der Ablagerungen ist dies zu bezweifeln.

3.2.5 Einflüsse auf die Ablagerungsbildung im motorischen Betrieb

Einfluss von Drehzahl und Last

BARANESCU und LUSCO (1982) [15] untersuchten neben dem Einspritzverhalten verschiedener Sonnenblumenöl-Dieselmotorkraftstoff-Mischungen die Leistung eines direkt einspritzenden Dieselmotors mit 6-Zylindern. Mit steigendem Anteil an Sonnenblumenöl im Gemisch stieg auch die Menge an Ablagerungen auf den Einspritzdüsen an. Auf Grund der Ergebnisse wurde vermutet, dass der Betrieb des Motors im Leerlauf Ursache für die erhöhte Ablagerungsbildung sein könnte. Nach einstündigem Betrieb im Leerlauf mit einer Mischung aus 50 % Sonnenblumenöl und 50 % Diesel zeigten sich auf den Düsen jedoch keine Ablagerungen. Bei einem weiteren einstündigen Testlauf bei Volllast und Nenndrehzahl, ebenfalls mit einem 50:50-Gemisch, zeigten die zu Testbeginn neuen Düsen hingegen starke Ablagerungen.

Bei den Motorenversuchen von PETERSON et al. (1983) [101] trat ein Schaden am Motor auf, der von den Autoren auf den Betrieb mit maximalem Drehmoment bei niedriger Drehzahl zurückgeführt wurde. Diese Betriebsbedingungen halten die Autoren daher für einen essenziellen Teil aller motorischen Untersuchungen zum Betriebsverhalten von Motoren mit Pflanzenölen.

Ähnliche Beobachtungen machten READING et al. (1991) [111] bei Untersuchungen mit nicht näher beschriebenen Additiven. Als Prüfmotor kam ein Vorkammerdieselmotor mit 1,9 l Hubraum und vier Zylindern zum Einsatz. Dieser wurde bei konstanter Drehzahl und Last für einen Zeitraum von 10 h betrieben. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Wirksamkeit der Additive von der Drehzahl des Prüfmotors, bei höheren Drehzahlen war eine stärkere Ablagerungsbildung zu beobachten. FULS et al. (1983) [58] schätzten hingegen den Betrieb bei Teillast und Leerlauf als problematisch hinsichtlich der Bildung von Ablagerungen ein.

SENGERS und OLSEN (1997) [124] beschrieben Untersuchungen an einem indirekt einspritzenden Motor des Typs MB OM 616. Dabei wurden neun Kombinationen von Drehzahl und Last angefahren, als Ausgangspunkt diente eine Drehzahl von 3.000 min^{-1} bei 40 % Last. Die Dauer des Testlaufs betrug 3 h, als Versuchskraftstoff wurde ein nicht näher beschriebener schwefelhaltiger Dieselmotorkraftstoff eingesetzt, sowohl pur als auch mit einem nicht genannten Detergens versetzt.

Bei einer Drehzahl von 4.000 min^{-1} war die Ablagerungsbildung am stärksten ausgeprägt, die Last hatte weniger Einfluss. Es zeigten sich Übereinstimmungen mit früheren Arbeiten, bei denen hohe Temperaturen an den Einspritzdüsen die Ablagerungsbildung in indirekt einspritzenden Motoren begünstigt hatten. Im Vergleich zwischen nicht-additiviertem und additiviertem Kraftstoff konnte eine Verbesserung des Durchflusses durch die Additive nachgewiesen werden, die je nach Drehzahl und Laststufe mehr oder weniger ausgeprägt war.

Einfluss der Einspritzdüsen

Die Auswirkungen von Ablagerungen im Inneren der Düse auf die Einspritzung untersuchte REYNOLDS (1986) [114]. Die Testläufe fanden an einem Vorkammerdieselmotor mit vier Zylindern und einem Hubraum von 1,77 l und einer Leistung von 38,8 kW statt. Bei der Auswertung der Versuche zeigten sich große Unterschiede zwischen den verwendeten Einspritzdüsen gleichen Typs, obwohl alle die Spezifikationen des Herstellers einhielten. Es wurde versucht, jeweils vier ähnliche Düsen pro Motor zu verwenden, allerdings war dadurch ein Vergleich mehrerer Motoren untereinander nur schwer möglich.

CAPROTTI et al. (2005) [30] untersuchten den Einfluss der Einspritzdüsengeometrie auf die Ablagerungsbildung im Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63]. Bei verkleinertem Durchmesser der Einspritzdüsenlöcher zeigte sich ein starker Anstieg des Drehmomentverlusts bei Anwesenheit von Zink.

Speziell bei neueren Motoren mit Common-Rail-Einspritzung treten hohe Drücke und Temperaturen im Einspritzsystem auf, wodurch der Kraftstoff hohen Belastungen ausgesetzt wird. Dies kann die Bildung von Ablagerungen im Inneren der Düse auch ohne eine motorische Verbrennung zur Folge haben. Derartige Ablagerungen können an speziellen Düsenprüfständen nachgebildet werden, bei denen die Düsen in eine Kammer einspritzen, ohne dass es zu einer Verbrennung kommt. Hierdurch kann auch die Auswirkung der Ablagerungen auf das Einspritzbild, d. h. die Zerstäubung und Tröpfchenbildung, beobachtet werden [131].

Einfluss des Motortyps

FULS et al. (1983) [58] untersuchten den Betrieb von Traktoren mit Sonnenblumenöl, wobei sowohl direkt als auch indirekt einspritzende Motoren betrachtet wurden. Während sich die getesteten indirekt einspritzenden Motoren unauffällig verhielten, und auch nach mehreren tausend Betriebsstunden keine Probleme auftraten, kam es bei einigen direkt einspritzenden Motoren zu Störungen auf Grund von Ablagerungen.

Die Wirksamkeit zweier konventioneller Additive auf die Ablagerungsbildung überprüften MACDUFF et al. (2007) [90]. In den Untersuchungen kamen dabei drei verschiedene Testverfahren zum Einsatz, der XUD9-Test, ein Testverfahren basierend auf einem Ford Puma-Motor sowie eine vorläufige Version des DW10-Tests.

Der Testzyklus mit einem Ford Puma-Motor bestand aus sechs nacheinander durchgeführten einstündigen Leistungsmessungen, worauf eine fünfstündige Stabilisierungsphase folgte. Dieser Wechsel aus 6 h Leistungsmessung und 5 h Stabilisierung wurde insgesamt siebenmal wiederholt (Dauer 77 h). Mit drei abschließenden Leistungsmessungen ergab sich eine Testdauer von 80 h. Als Messgröße diente der Leistungsverlust, ausgedrückt in Prozent im Vergleich zur am Anfang des Testlaufs gemessenen Leistung. Der DW10-Test wurde in einer vorläufigen Version verwendet, da die endgültige Spezifikation (vgl. Abschnitt 3.2.3.3) zum damaligen Zeitpunkt noch nicht veröffentlicht worden war. Während im Serienmotor Einspritzdüsen für die Abgasstufe EURO IV verwendet werden, wurden in den Versuchen Einspritzdüsen für Abgasstufe EURO V genutzt. Der Motor

wurde 8 h lang anhand eines einstündigen Testzyklus betrieben, anschließend wurde er für 4 h nicht betrieben. Nach weiteren acht Wiederholungen des Testzyklus wurde die abschließende Leistungsmessung durchgeführt. Als Messgröße wurde ebenfalls der Verlust an Leistung herangezogen. In den Versuchen wurden drei verschiedene Kraftstoffe getestet, die alle auf dem im XUD9-Test verwendeten Referenzkraftstoff RF93-T-95 basierten. Der erste Testkraftstoff war reiner Referenzkraftstoff RF93-T-95, der nach Aussage der Autoren im XUD9-Test typischerweise etwa 10 % verbleibenden Durchfluss durch die Düsen zeigt. Der zweite Kraftstoff war RF93-T-95 mit 1 ppm Zinksalz. Der dritte Kraftstoff war eine Mischung aus RF93-T-95 und Rapsölmethylester (RME) in einer Konzentration von 10 % (B10).

Für den XUD9-Test wurden der Referenzkraftstoff und der mit Zink versetzte Kraftstoff verwendet. Beiden wurde eine marktübliche Konzentration an Detergens zugegeben. Im XUD9-Test zeigte sich ein geringer Unterschied bei Zugabe von Zink. In den beiden anderen Motoren bewirkte die Zugabe von 1 ppm Zink eine deutliche Zunahme des Leistungsverlusts, während die Zugabe von RME keine große Auswirkung zeigte. Die Zugabe von Zink in einer Konzentration von 0,1 ppm hatte kaum Einfluss auf die Leistung. Dies spricht nach Ansicht der Autoren dafür, dass Zink erst ab einer bestimmten Konzentration die Bildung von Ablagerungen im Ford Puma-Motor und im DW10-Motor fördert.

Zwei nicht näher beschriebene marktübliche Detergenzien wurden in allen drei Prüfmotoren untersucht. Da die Formulierung der Additive auf der Wirkung im XUD9-Test basierte, war in diesem Test eine starke Wirkung bei der gewählten Dosierung zu sehen. Ohne Additiv betrug der Durchfluss bei Testende noch 10 % des Ausgangswertes, die beiden Additive verbesserten den verbleibenden Durchfluss auf 64 % bzw. 70 %. In den beiden anderen Motoren zeigten beide Additive eine geringere Wirksamkeit, zudem waren die Additive unterschiedlich wirksam. Während Additiv A im Puma-Motor den Leistungsverlust von 11 % (ohne Additiv) auf 3 % reduzierte, bewirkte Additiv B nur eine geringe Verbesserung auf 9 % Leistungsverlust. Ein ähnliches Bild ergab sich im DW10-Motor, verglichen mit 9 % Leistungsverlust ohne Additiv zeigte Additiv A einen Wert von 5 %. Durch Additiv B hingegen verschlechterte sich der Leistungsverlust auf 11 %.

In einer weiteren Testreihe wurde die Fähigkeit der Additive untersucht, bereits verschmutzte Einspritzdüsen zu säubern („clean-up“). Der DW10-Motor wurde mit RF93 und 1 ppm Zink betrieben, so dass nach Ende des Testlaufs ein Leistungsverlust von ca. 9 % gemessen wurde. Anschließend wurde Kraftstoff mit einer hohen Dosis von Additiv A verwendet, wodurch der Leistungsverlust um 25 % zurückging.

Einfluss der Betriebszeit

CAPROTTI et al. (1993) [34] untersuchten das „clean-up“-Verhalten eines nicht genannten Additivs auf die Ablagerungsbildung in Einspritzdüsen. Der dabei verwendete direkt einspritzende Prüfmotor war ein Mercedes-Benz OM 366 LA 6-Zylinder-Dieselmotor mit einem Hubraum von 5,95 l und einer maximalen Leistung von 150 kW, als Kraftstoff kam ein nicht näher beschriebener Dieselmotor zum Einsatz. Die Dauer des Testlaufes mit

nicht-additiviertem Kraftstoff betrug 100 h, wobei alle 10 h ein kompletter ECE R49-Emissionstest erfolgte. Nach Ende des 100-stündigen Testlaufs wurde der Motor mit den gleichen Einspritzdüsen nochmals 100 h lang betrieben, jedoch mit additiviertem Kraftstoff.

Während des ersten 100-stündigen Testlaufs stiegen die Partikelemissionen um 45 % an. Auch die Zusammensetzung der Partikel im Abgas änderte sich mit zunehmender Testlaufzeit, es zeigte sich eine Zunahme der flüchtigen Komponenten. Die Emissionen von NO_x - und unverbrannten Kohlenwasserstoffen stiegen leicht an, bezüglich der Emissionen von Kohlenmonoxid beobachteten die Autoren keine Korrelation. Die beobachteten Änderungen führen die Autoren auf Beeinträchtigungen des Einspritzbildes durch Ablagerungen sowie auf vermehrt unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs zurück.

Die Ergebnisse der alle 10 h durchgeführten Emissionsmessungen im Testlauf mit additiviertem Kraftstoff schwankten anfänglich, was beim Testlauf mit nicht-additiviertem Kraftstoff nicht zu beobachten gewesen war. Nach Ansicht der Autoren ist daher eine Konditionierungsphase zur Stabilisierung nötig. Nach etwa 50 h zeigten sich bis zum Testende deutlich verringerte Partikelemissionen.

Einfluss der Kraftstofftemperatur

Im Rahmen des FVV-Forschungsvorhabens „Verkokung“ (Nr. 14567 N) wurden an der RWTH Aachen Untersuchungen zur Ablagerungsbildung bei Einspritzdüsen von direkt einspritzenden Dieselmotoren durchgeführt und von TANG et al. (2008) [127] publiziert. Hierbei wurde ein 6-Zylinder-Reihenmotor mit Pumpe-Leitung-Düse-Einspritzsystem verwendet, der die Emissionsstufe EURO IV erfüllt. Als Messgröße dient die relative Reduzierung der Nennleistung und des Kraftstoffmassenstroms bei Nennleistung.

Ein Einflussfaktor auf die Ablagerungsbildung ist die Temperatur des Kraftstoffs sowohl bei der Zuführung als auch an der Spitze der Einspritzdüse. Nach Ansicht der Autoren führt eine geringere Kraftstofftemperatur zu weniger Ablagerungen.

Einfluss der Temperatur an der Einspritzdüse

Laut HAWTHORNE und ANDRÉ (2007) [68] sind die Temperaturen an den Einspritzdüsen von großem Interesse, da vermutet wird, dass die Ablagerungsbildung thermisch bedingt ist. Die während des Betriebs von Kraftstoff und Kühlmittel annähernd konstant gehaltene Temperatur an den Einspritzdüsen steigt beim Abstellen des Fahrzeugs an, wobei der noch in der Düse befindliche Kraftstoff hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Die höchste Temperatur wurde in Versuchen 15 min bis 20 min nach dem Abstellen des Motors erreicht, abhängig von den thermischen Bedingungen vor dem Abstellen. Die Dauer der Fahrt und die Geschwindigkeit beeinflussten dabei die Maximaltemperatur der Düse. Einerseits erhöhte sich mit steigender Belastung des Motors die Ablagerungsbildung, andererseits wurden bei längerer Fahrzeit mehr Ablagerungen wieder entfernt.

CAPROTTI et al. (1993) [34] beschreiben den Mechanismus der Ablagerungsbildung auf der Außenseite einer Einspritzdüse. Nach dem Schließen der Düse verbleibt Kraftstoff in den Einspritzlöchern und dehnt sich im nächsten Arbeitsschritt aus. Dadurch bildet sich auf der heißen Außenoberfläche der Einspritzdüse ein dünner Kraftstofffilm, wobei einzelne Kraftstoffbestandteile verdampfen. Durch die hohen Temperaturen entstehen Ablagerungen durch Zersetzungsprozesse.

Auch SENIGERS und OLSEN (1997) [124] sehen die Temperatur an den Einspritzdüsen als entscheidenden Faktor bei der Bildung von Ablagerungen an. In praktischen Versuchen zeigten sich Übereinstimmungen mit früheren Arbeiten, bei denen hohe Temperaturen an den Einspritzdüsen die Ablagerungsbildung in indirekt einspritzenden Motoren begünstigt hatten.

LEEDHAM et al. (2004) [88] sehen die Vermeidung hoher Temperaturen an den Einspritzdüsen als Herausforderung für die Konstruktion zukünftiger Motoren. Durch den Trend hin zu vier Ventilen pro Zylinder stehe den Einspritzdüsen weniger Platz zur Verfügung, was zu einer Verkleinerung der Abmessungen der Düsen und der Kühlung führt. Zusammen mit dem höheren Druck führe dies zu höheren Temperaturen an den Einspritzdüsen und damit zur Gefahr der Ablagerungsbildung.

GREUTER et al. (2006) [64] nennen die bei hohen Temperaturen ablaufenden Crackprozesse des Kraftstoffs in der Düse als Grund für die Ablagerungsbildung.

Einfluss von Additivwechselwirkungen auf die Ablagerungsbildung

BALDWIN et al. (1982) [14] beschreiben Untersuchungen zur Ablagerungsbildung bei der Verwendung von Pflanzenöl-Diesel-Gemischen. Bei den Testläufen zeigte sich eine erhöhte Ablagerungsbildung bei Zugabe von Additiven. Die Tatsache, dass sich mit Additiven mehr Ablagerungen bildeten als ohne, erklärten die Autoren mit folgender Hypothese: Demnach verändern die Additive die Oberflächenbeschaffenheit der gebildeten Ablagerungen, so dass sich im Gegensatz zu nicht-additiviertem Kraftstoff weitere Ablagerungen anlagern können.

Die Auswirkungen der Wechselwirkungen von Additiven beobachteten CLAAR et al. (1993) [36] in Untersuchungen mit dem Cummins-L10-Test. Dabei wurden zwölf Dieselmotorkraftstoffgemische verwendet, bei denen die Parameter Schwefelgehalt und Aromatengehalt variiert wurden. Als Additive wurden ein nicht genannter Zündverbesserer sowie ein nicht genanntes Detergens verwendet. Es zeigte sich, dass bei gleichzeitig hohen Konzentrationen beider Additive eine verstärkte Ablagerungsbildung auftrat. Als Ursache wurde der Zündverbesserer vermutet, da bei höheren Konzentrationen des Zündverbesserers auch mehr Ablagerungen zu beobachten waren. Obwohl das Detergens generell wirksam war, konnte auch bei hoher Konzentration der negative Einfluss des Zündverbesserers nicht ausgeglichen werden.

Die Bildung und Verhinderung von Ablagerungen im Inneren von Einspritzdüsen wurden von ULLMANN et al. (2008) [131] untersucht. Hierbei wurde der Fokus auf Ablagerungen

im Inneren der Düse gelegt, die durch Inkompatibilitäten von Additiven entstehen. Die genauen Auswirkungen von Ablagerungen auf die einzelnen Phasen der Einspritzung wurden untersucht, ebenso die Zusammensetzung der Ablagerungen. Dabei konnten zwei Arten von Ablagerungen unterschieden werden, zum einen Metall-Ionen-basierte Ablagerungen, zum anderen Ablagerungen basierend auf organischen Polymeren.

Die auf Metall-Ionen basierenden Ablagerungen sind seit längerem bekannt, v. a. in Verbindung mit Metall-Ionen aus Schmiermitteln. In neueren Einspritzsystemen wird die Aufgabe der Schmierung vom Kraftstoff übernommen, so dass das Schmiermittel als Quelle ausgeschlossen werden kann. Die Ablagerungen stammen demnach aus Verseifungsreaktionen zwischen Fettsäuren und Metallkontaminationen oder Ionen aus anderen Additiven, z. B. aus Korrosionsinhibitoren (Natrium-Salze, meist Nitrite). Auch der Eintrag von Natriumionen aus biogenen Beimischungskomponenten ist denkbar, da Natrium ein Bestandteil der Katalysatoren bei der Herstellung von Fettsäuremethylestern ist.

Die zweite Art von Ablagerungen wurde in den letzten Jahren häufiger beobachtet, speziell an Stellen an denen während des Betriebs Temperaturen von 120 °C bis 200 °C auftreten. Auf Grund von Ergebnissen aus FTIR-Analysen derartiger Ablagerungen wurde vermutet, dass Polyisobutylensuccinimide (PIBSI) zur Bildung beitragen, welche z. B. als Detergenzien eingesetzt werden. Auf Grund geringer Löslichkeit der Ablagerungen wurde versucht, die Bildung dieser Ablagerungen in Laborversuchen durch Reaktion von PIBSI mit anderen Additiven nachzustellen. Dabei wurden die Mischungen der Additive für bis zu 16 h auf einer Temperatur von 180 °C gehalten, und anschließend mittels FTIR-Analyse untersucht.

Bei den im Labor beobachteten Ablagerungen konnten Gemeinsamkeiten mit den in Einspritzdüsen gefundenen Ablagerungen gezeigt werden, was die Vermutung der Wechselwirkung von Additiven als Grund für die verstärkte Ablagerungsbildung bestätigt.

QUIGLEY et al. (2011) [105] versuchten, die von ULLMANN et al. beschriebenen Ablagerungen auf Grund von Additivwechselwirkungen nachzuvollziehen. Nur beim Einsatz eines als veraltet eingestuften schmierenden Additivs („dimer acid type“) konnte in Laborversuchen eine Veränderung festgestellt werden. Auf Grund von Analysen von Ablagerungen aus dem Praxiseinsatz wurde vermutet, dass bestimmte Korrosionsinhibitoren („dodecanyl succinic acid“) an der Bildung von Ablagerungen im Düseninneren beteiligt sein könnten. Diese Vermutung konnte durch Motorentestläufe bestätigt werden. Hierbei konnte auch die Wirksamkeit eines nicht näher beschriebenen neuartigen Additivs („advanced deposit control additive“) gezeigt werden, wie in Abschnitt „Einfluss von Additiven“ auf Seite 45 ausgeführt.

Einfluss der Kraftstoffart

Die Ablagerungsbildung bei Verwendung von verschiedenen Pflanzenölen untersuchten QUICK et al. 1982 [103], besonderes Augenmerk legten die Autoren auf Öl aus Leinsamen. Mit Dauerläufen an einem Traktor mit einem direkt einspritzenden Motor mit vier Zylindern wurden verschiedene Kraftstoffe und mechanische Modifikationen am Motor-

system überprüft. Der Motor wurde dabei mit konstanter Drehzahl betrieben, und kontinuierlich die Leistung gemessen.

Der Testlauf mit Leinsamenöl musste nach 16 h abgebrochen werden. Auch mit einer Vorwärmung des Leinsamenöls auf 85 °C musste der Testlauf nach 15 h abgebrochen werden, weil bei beiden Läufen eine starke Ablagerungsbildung („severe fouling“ QUICK et al. 1982 [103]) beobachtet worden war. In den Testläufen war eine Abnahme der Leistung zu beobachten, so dass die angelegte Last reduziert werden musste, um die Drehzahl konstant zu halten.

Ohne Vorwärmung war nach 7 h bereits ein Abfall auf 90 % der ursprünglichen Leistung festzustellen, die Leistung am Ende des Testlaufs betrug weniger als 50 % der Anfangsleistung. Mit Vorwärmung wurde der Abfall der Leistung auf 90 % nach 8,5 h erreicht. Beim Ausbau der Düsen zeigten sich starke Ablagerungen um die Düsenöffnungen, es waren Trichter mit einer Größe von bis zu 10 mm vorhanden. Ein nicht näher beschriebenes Additiv brachte keine Verbesserung. Mit Rapsölkraftstoff waren auch ohne Kraftstoffvorwärmung nur geringe Ablagerungen aufgetreten, ein Abfall auf 90 % der Leistung war hier erst nach 86 h zu bemerken.

Einfluss der Kraftstoffqualität

Im Rahmen des 100-Traktoren-Programms wurde der Einsatz von Rapsöl als Kraftstoff für landwirtschaftliche Maschinen untersucht. Die Ergebnisse wurden von HASSEL et al. (2005) [67] beschrieben. Von den 107 im Vorhaben betrachteten Traktoren konnten 63 Traktoren mit keinen oder nur geringen Störungen betrieben werden, bei den restlichen Fahrzeugen waren z. T. starke Probleme zu beobachten. Bei den meisten störungsanfälligen Traktoren konnte eine erhöhte Ablagerungsbildung beobachtet werden, meist im Bereich der Einspritzdüsen und Einlassventile. Als wesentlichen Grund hierfür nannten die Autoren die stark schwankende Qualität der verwendeten Kraftstoffe.

Ein niedrigerer Schwefelgehalt von Dieselmotor führte in Versuchen von CLAAR et al. (1993) [36] zu erhöhter Ablagerungsbildung, die durch einen höheren Aromatengehalt des Dieselmotors noch verstärkt wurde.

KLAISSLE et al. (2006, 2007, 2008) [79] [80] [81] [78] beschäftigten sich mit der Nutzung von Rapsölkraftstoff nach DIN V 51605 (2006) [44] in pflanzenöлтаuglichen Blockheizkraftwerken. Bei 20 in der Praxis eingesetzten Blockheizkraftwerken des gleichen Typs (direkt einspritzender Dieselmotor mit 5 kW Leistung) wurden die Beladung des Rußfilters sowie die Ablagerungsbildung an Einspritzdüsen untersucht.

Während ein klarer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an aschebildenden Elementen (Phosphor, Calcium, Magnesium) im Rapsölkraftstoff und der Beladung des Rußfilters gefunden wurde, zeigte sich bei den Ablagerungen auf den Einspritzdüsen kein signifikanter Zusammenhang. Das Betriebsprofil hatte der Einschätzung der Autoren zufolge keinen Einfluss auf die Beladung des Rußfilters.

Bei Analysen der Ablagerungen auf Einspritzdüsen mittels Röntgenspektroskopie wurde deutlich, dass bei Rapsölkraftstoff vor allem die Elemente Phosphor und Calcium zu den Ablagerungen beitragen. Bei Ablagerungen aus dem Betrieb mit Dieseldieselkraftstoff waren diese Elemente jedoch nur in geringen Mengen in den Ablagerungen enthalten, die Ablagerungen bestehen hier vorwiegend aus Kohlenstoff und Sauerstoff.

Beim Vergleich der eingesetzten Rapsölkraftstoffe wurden große Schwankungen der aschebildenden Elemente Phosphor, Calcium und Magnesium gefunden. Trotz unterschiedlicher Gehalte dieser Elemente in den eingesetzten Rapsölkraftstoffen war die chemische Zusammensetzung der Ablagerungen beim Betrieb mit diesen Kraftstoffen ähnlich. Die Autoren führten dies auf weitere Einflussfaktoren neben dem Gehalt an aschebildenden Elementen zurück, denkbar ist nach ihrer Ansicht der Einfluss von Temperaturschwankungen an der Einspritzdüsen Spitze auf Grund des Betriebsprofils oder der Zusammenhang mit weiteren Kraftstoffeigenschaften. Auffällig war die Abhängigkeit der Ablagerungsbildung auf der Spitze der Einspritzdüse je nach Ausrichtung im Brennraum.

Einfluss biogener Anteile in Dieseldieselkraftstoffen

QUIGLEY und BARBOUR (2004) [104] untersuchten die Ablagerungsbildung beim Betrieb mit Fettsäuremethylestern (FAME) oder FAME-Dieseldiesel-Mischungen anhand des XUD9-Tests. Als Mischkomponenten dienten Rapsölmethylester (RME), welcher der damals geltenden Vornorm prEN 14214 entsprach, sowie Sojaölmethylester (SME) und ein nicht näher beschriebener fossiler Dieseldieselkraftstoff. Zusätzlich wurde die Wirksamkeit eines kommerziell erhältlichen Additivpakets überprüft, welches aus Stoffen zur Beeinflussung der Ablagerungsbildung, des Emulsionsverhaltens, der Schaumbildung und der Korrosion sowie einem Antioxidans bestand. Rapsölmethylester (RME) und RME-Dieseldieselkraftstoff-Mischungen zeigten eine geringere Neigung zur Ablagerungsbildung als reiner Dieseldieselkraftstoff. Der nach Testende verbleibende Durchfluss betrug bei RME-B100 (100 % RME) 25 %, bei fossilem Dieseldiesel 12 %, RME-B5 und RME-B30 lagen dazwischen (21 % respektive 20 %). Untersuchungen mit Sojaölmethylester (SME) in Konzentrationen von 30 % (SME-B30) sowie 100 % zeigten mit RME vergleichbare Werte für den Durchfluss. Beim Einsatz von Additiven verbesserte sich der Wert für den verbleibenden Durchfluss bei RME-B100 auf 42 %, bei fossilem Dieseldiesel auf 27 % (RME-B5 26 %, RME-B30 36 %).

Um die Auswirkungen von biogenen Kraftstoffanteilen näher zu beleuchten, wurden Mischungen von Rapsölmethylester (RME) nach EN 14214 und schwefelarmem Dieseldieselkraftstoff (< 10 ppm) im Testzyklus nach GRAUPNER et al. (2005) [63] untersucht. Es zeigte sich ein negativer Einfluss der biogenen Komponente sowohl ohne als auch mit Detergens [33].

Ein kommerzieller Dieseldieselkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm, der mit 5 % Sojaölmethylester (SME) gemischt wurde, zeigte im Testzyklus nach GRAUPNER et al. (2005) [63] hingegen keine Ablagerungen [33].

CAPROTTI et al. (2007) [33] verwendeten Rapsölmethylester (RME) nach EN 14214 sowie Sojaölmethylester (SME), der bis auf den Wert für die Iodzahl ebenfalls der Norm EN 14214 entsprach. Beide wurden in einer Konzentration von 10 % dem additivierten Referenzdieselmotorkraftstoff (RF93) zugemischt (RME-B10, SME-B10) und in der aktuellen Version des XUD9-Tests untersucht. Im Vergleich zum additivierten Referenzkraftstoff mit einer Reduktion des Durchflusses um 46 % zeigten beide FAME-Dieselmotorkraftstoff-Mischungen schlechtere Werte, RME-B10 reduzierte den Durchfluss um ca. 60 %, SME-B10 um bis zu 67 %. In weiteren Testläufen mit einem Referenzkraftstoff und einem additivierten RME-Dieselmotorkraftstoff-Gemisch (5 % RME, RME-B5) sowie einer höheren Konzentration an Additiv zeigte sich ein größerer Durchflussverlust bei RME-B5 als bei Referenzkraftstoff. Nach Meinung der Autoren lässt dies darauf schließen, dass durch Beimischung von FAME die Wirkung von Detergenzien verringert wird, entweder durch Interaktion zwischen FAME und Additiv oder durch verstärkte Ablagerungsbildung. Die auf dem Markt verfügbaren Detergenzien sind jedoch nach Ansicht von CAPROTTI et al. (2007) [33] in der Lage, den negativen Einfluss von Fettsäuremethylestern auf die Ablagerungsbildung auch in Gegenwart von Metallkontaminationen zu verhindern. Allerdings wären zur Bestätigung dieser Aussage weitere Testreihen mit anderen Fettsäuremethylestern nötig.

Einfluss von Additiven

FULS et al. (1983) [58] untersuchten die Wirksamkeit von nicht näher beschriebenen Additiven beim Betrieb von Traktoren mit Sonnenblumenöl. Ein Problem bei den Versuchen mit Additiven war die mangelhafte Löslichkeit der Additive im Öl, so dass sich zwei Phasen bildeten, was im motorischen Betrieb zu Störungen führte. Obwohl einige der Additive vielversprechende Wirkung zeigten, konnte bei anderen kein Effekt auf das Ablagerungsverhalten beobachtet werden.

Einige Untersuchungen zur Überprüfung der Wirksamkeit von Additiven mittels XUD9-Test wurden von RUSSELL et al. (2001) [119] beschrieben. Gezeigt wurde, dass durch Zusatz von Detergenzien die durch Ablagerungen verursachte Abnahme des Durchflusses durch die Düse verringert werden kann, wobei höhere Dosen an Additiv mehr Wirkung zeigten. Im Vergleich der beiden Versionen des XUD9-Tests scheint die Version mit einer Testlaufzeit von 10 h besser auf Detergenzien anzusprechen.

Bei Versuchen von QUIGLEY et al. (2009) [107] mit zwei Referenzdieselmotorkraftstoffen (RF-06-03 sowie RF-93-T-95) und verschiedenen nicht näher beschriebenen Additiven („deposit control additive“) wurde festgestellt, dass die Wechselwirkungen zwischen Additiv und Dieselmotorkraftstoff erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse im DW10-Test haben.

Bei Untersuchungen von QUIGLEY et al. (2009) [107] waren im DW10-Test höhere Konzentrationen marktüblicher Additive im Vergleich zum XUD9-Test nötig, um einen Verlust an Leistung zu verhindern.

KOCSIS (2003) [86] verwendete den XUD9-Test, um die Wirksamkeit von Additiven zur Beeinflussung der Ablagerungsbildung zu untersuchen. Es wurden mehrere synthetisier-

te Additive mit einer Poly-iso-Butenyl-Struktur untersucht. Bei Referenzkraftstoff ohne Additiv wurde eine verbleibende Durchflussrate von 46 % gemessen, mit Additiv konnte diese auf bis zu 68 % verbessert werden. Das als Vergleich dienende kommerziell erhältliche Additiv erreichte einen Wert von 64 %.

QUIGLEY und BARBOUR (2004) [104] untersuchten die Ablagerungsbildung beim Betrieb mit Fettsäuremethylestern (FAME) oder FAME-Diesel-Mischungen anhand des XUD9-Tests, wie im Abschnitt „Einfluss biogener Anteile in Dieselkraftstoffen“ ab Seite 43 beschrieben. Beim Einsatz von Additiven verbesserte sich der Wert für den verbleibenden Durchfluss bei RME-B100 auf 42 %, bei fossilem Diesel auf 27 % (RME-B5 26 %, RME-B30 36 %).

QUIGLEY et al. (2011) [105] untersuchten die Wirksamkeit eines neuartigen Ablagerungsminderers („advanced deposit control additive“) an einem 6,8 l Common Rail-Motor eines amerikanischen Herstellers, der die Anforderungen der amerikanischen Tier 3 erfüllt. Augenmerk lag hierbei auf neuartigen Ablagerungen im Inneren der Einspritzdüse, die in den letzten Jahren im realen Betrieb vermehrt aufgetreten waren. Das nicht näher spezifizierte Testprotokoll war auf die Maximierung der Temperatur des Kraftstoffrücklaufs ausgelegt, und bestand aus 8 h stationärem Betrieb bei hohem Drehmoment gefolgt von einem 4-stündigen Stillstand („soak period“). Die mehrfach wiederholten Läufe mit Kraftstoff ohne Additiv hatten Gesamtlaufzeiten von 32 bis 60 h, hier konnte einen Verlust an Leistung von bis zu 35 % beobachtet werden. Ein weiterer Testlauf mit additiviertem Kraftstoff zeigte eine weitaus geringere Verschlechterung der Leistung, hier kam es zu Einbußen von ca. 5 bis 10 %.

Neben der Wirksamkeit des Additivs in den „keep-clean“-Versuchen wurde ein weiterer Testlauf durchgeführt, in welchem die „clean-up“-Fähigkeit des Additivs untersucht wurde, d. h. ob durch Zugabe des Additivs bereits vorhandene Ablagerungen entfernt und der Leistungsverlust rückgängig gemacht werden kann. Nach 32 h mit nicht-additiviertem Kraftstoff lag der Leistungsverlust bei etwa 33 %. Nachdem auf additivierten Kraftstoff umgeschaltet worden war, stieg die Leistung innerhalb weniger Betriebsstunden stark an (Leistungsverlust nur noch ca. 15 %).

3.2.6 Zusammenfassung

Eine Auflistung der in der Literatur beschriebenen Testverfahren zur Untersuchung der Ablagerungsbildung ist in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführt.

Die in der Literatur beschriebenen Testverfahren zur Untersuchung der Ablagerungsbildung beim Betrieb von Motoren mit Dieselkraftstoff zeichnen sich vor allem durch die starke Bindung der Ergebnisse an die Technik des Prüfmotors aus. Die Aussagen aus dem XUD9-Test, der auf einem Motor mit indirekter Einspritzung basiert, lassen sich nicht auf Motoren mit direkter Einspritzung übertragen. Die Ergebnisse mit dem Ende der 1980er Jahre entwickelten Cummins-L10-Test stimmen nicht mit dem ebenfalls direkt einspritzenden Test mit einem DW10-Motor überein, da die verwendete Einspritztechnik sich zu stark unterscheidet.

Die mangelnde Übertragbarkeit der Ergebnisse der einzelnen Testverfahren liegt jedoch auch in der Art der „Messung“ der Ablagerungen begründet, die vielmehr eine indirekte Beurteilung darstellt. Während einzelne Autoren die Masse der Ablagerungen als ausreichend betrachteten, um die Ablagerungen zu beschreiben, wird bei den meisten Untersuchungen indirekt auf die Ablagerungen geschlossen. FULS et al. (1983) [58] weisen darauf hin, dass es schwierig sei, die Ablagerungsbildung genau zu beurteilen. Die entstandene Masse an Ablagerungen sei als Kriterium nicht ausreichend, da auch der Ort der Ablagerungen einen starken Einfluss habe, z. B. auf die Einspritzung und Tröpfchenbildung.

Naheliegender ist die Messung des Durchflusses durch die Einspritzdüsen, da die Verringerung des Durchflusses einen direkten Einfluss auf die Einspritzung hat, und damit die Verbrennung stark verändert. Obwohl hier nur die Menge des durchfließenden Kraftstoffs als Kriterium herangezogen wird, und nicht die Veränderung der Tröpfchengrößenverteilung oder des Einspritzbildes, ist diese Methode der Messung weiterer Größen vorzuziehen. Hier sind die Verringerung des Drehmoments oder der Leistung bei steigender Ablagerungsbildung, die Messung der Abgastemperatur oder der Emissionen zu nennen. Diese Größen hängen neben der eingespritzten Menge an Kraftstoff von mehreren Faktoren ab, was die Auswertung der Ergebnisse stark erschwert.

Je nach verwendeter Motorentechnik unterscheiden die Testverfahren mehr oder weniger stark zwischen verschiedenen Kraftstoffen oder deren Eigenschaften. Tendenziell reagieren die Testverfahren mit neuerer Technik stärker auf Änderungen am Kraftstoff als Motoren älterer Bauart. Speziell die Art und Geometrie der Einspritzdüsen hat großen Einfluss auf die ermittelten Ergebnisse. Hierzu tragen neben den immer kleineren Durchmessern der Einspritzdüsenöffnungen auch die steigenden Temperaturen an den Einspritzdüsen bei.

Die meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen beschäftigten sich mit einem kleinen Teilgebiet der Ablagerungsbildung. Durch die stark unterschiedlichen Prüfaufbauten und die meist nicht genau definierten Testkraftstoffe fällt es schwer, die Ergebnisse der Untersuchungen zu vergleichen. Bei den Versuchen mit Pflanzenölen oder deren Gemischen mit fossilem Dieselkraftstoff werden nur in wenigen Fällen genaue An-

gaben zu Art oder Qualität des verwendeten Pflanzenöls gemacht. Vor allem hinsichtlich der bei Rapsölkraftstoff zu beobachtenden verstärkten Ablagerungsbildung bei erhöhten Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium wäre eine Diskussion der Ergebnisse unter Berücksichtigung der Kraftstoffqualität wünschenswert.

Die Untersuchungen zur Wirksamkeit von Additiven zeigen die starke Heterogenität der Prüfverfahren besonders deutlich. Additive, welche im XUD9-Test eine starke Wirkung zeigen, können die Ablagerungen in neueren Motoren nur in geringem Maße beeinflussen oder wirken sogar negativ. Die benötigten Konzentrationen an Detergenzien, um eine signifikante Verbesserung der Ablagerungsbildung beobachten zu können, sind im XUD9-Test weit niedriger als z. B. im Testverfahren nach GRAUPNER et al. (2005) [63].

Ein Manko vieler Untersuchungen zur Wirksamkeit von Additiven besteht im Fehlen genauer Informationen zu Art und Konzentration der getesteten Additive. Meist werden die Bezeichnungen „kommerzielles“ oder „marktübliches“ Additiv gebraucht, die Konzentrationen werden als Vielfache einer nicht weiter spezifizierten „marktüblichen“ Konzentration angegeben. Zwar lassen sich daraus die Unterschiede in den Anforderungen der Testverfahren an die Additive vergleichen, jedoch die exakten Ergebnisse nicht nachvollziehen.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen unterscheiden sich des Weiteren stark hinsichtlich der Gesamtdauer des Testlaufs, die Spanne reicht von einer Laufzeit von einigen Stunden bis hin zu einer Gesamtdauer von 16 Tagen pro Testlauf. Eine längere Testdauer erhöht die Menge der gebildeten Ablagerungen, führt jedoch auch zu erhöhtem, vor allem finanziellen Aufwand. Zudem wird die Möglichkeit, mehrere Wiederholungen einer Messung zur Verbesserung der Belastbarkeit der Ergebnisse, bei derart langen Testzyklen stark eingeschränkt. Dies ist auch bei den meisten der betrachteten Veröffentlichungen der Fall, nur vereinzelt wurden Wiederholungen durchgeführt.

Beim Vergleich der Testverfahren wird deutlich, dass zur Untersuchung der Ablagerungsbildung ein mehr oder weniger komplexes Drehzahl-Last-Profil besser geeignet scheint als der Betrieb des Motors bei nur einem Punkt im Motorkennfeld. So wurde bei der Aktualisierung des XUD9-Tests der Testzyklus von einem konstanten Betriebspunkt auf ein Drehzahl-Last-Profil geändert, was die Präzision des Testverfahrens verbesserte. Allerdings wurde gleichzeitig auch die Testdauer von 6 h auf 10 h verlängert, was ebenfalls zur verbesserten Präzision beigetragen haben könnte.

In mehreren Untersuchungen werden im Testablauf Stillstandsphasen („soak-in“) eingeplant, in denen der Motor nicht betrieben wird. Neben der Simulation des Praxisbetriebs dient dies einerseits der Stabilisierung der Bedingungen im Motor, da instabile Ablagerungen abplatzen können. Andererseits wird durch den Verbleib unverbrannten Kraftstoffs auf den heißen Oberflächen der Einspritzdüse oder des Brennraums die Bildung von Ablagerungen gefördert.

Der Ende der 1980er Jahre entwickelte Cummins-L10-Test gilt ebenso wie der XUD9-Test auf Grund der veralteten Einspritztechnik als nicht mehr zeitgemäß. Zudem bietet der XUD9-Test nach Einschätzung vieler Autoren auch in der aktuellen Version eine

schlechte Genauigkeit, Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit. Dennoch scheint der XUD9-Test weiterhin die Referenz zu sein, wenn es um die Entwicklung oder Untersuchung von Additiven zur Beeinflussung der Ablagerungsbildung geht. Der relativ neue DW10-Test soll den aktuellen Stand der Einspritzsystemtechnik darstellen, und bessere, d. h. genauere und besser wiederholbare Ergebnisse liefern als der XUD9-Test. Allerdings wird dieses Testverfahren sogar von den Entwicklern als vergleichsweise teuer und aufwändig eingeschätzt. Es ist zu erwarten, dass dieses Testverfahren den XUD9-Test in den nächsten Jahren ablösen wird, wie schnell diese Entwicklung jedoch vor sich geht ist nicht abzusehen.

Die Zugabe von Zinksalz zur Förderung der Ablagerungsbildung wird in einigen Untersuchungen näher betrachtet, im DW10-Test ist die Zugabe von Zink Teil der Prüfvorschrift. Auf Grund der Tatsache, dass sich nach Meinung einiger Autoren die Zusammensetzung zink-induzierter Ablagerungen von der Zusammensetzung der Ablagerungen im praktischen Betrieb unterscheidet, ist die Verwendung von Zink kritisch zu hinterfragen.

Keines der in der Literatur näher beschriebenen Testverfahren erscheint für die Anwendung bei Rapsölkraftstoff geeignet. Es ist daher notwendig, ein für Rapsölkraftstoff angepasstes Testverfahren zu entwickeln. Bei der Definition der Versuchsbedingungen sollen, sofern möglich, als kritisch bekannte Betriebspunkte oder -zyklen Verwendung finden. Die Herangehensweise von WÖRGETTER et al. (2006) [138] erscheint vielversprechend. Hier wurde sowohl eine optische Befundung der Motorbauteile als auch die Vermessung der Leistung und des Düsendurchflusses zur Beurteilung herangezogen.

Tabelle 1: Übersicht über in der Literatur beschriebene, definierte motorische Testaufbauten zur Untersuchung der Ablagerungsbildung

Bezeichnung	Motortyp	Gesamtdauer	Testzyklus	Messgrößen	Bemerkung
Cummins L10	direkt einspritzend	125 h	30 s, Wechsel Betrieb-Schleppen	Visuelle Beurteilung, Durchfluss	
XUD9 (1. Version)	indirekt einspritzend 4 Zylinder	6 h	1 Drehzahl-Last-Kombination 6 h	Durchfluss	
XUD9 (2. Version)	indirekt einspritzend 4 Zylinder	10 h	4 Drehzahl-Last-Kombinationen, 10 h	Durchfluss	15 min Einfahren
DW10-Test	Common-Rail 4 Zylinder	72 h	dynamisches Profil mit 8 Drehzahl-Last-Kombinationen, 1 h	Leistung	16 h Einfahren
CEC Ford Puma (Entwurf)	direkt einspritzend Pumpe-Düse	80 h	6 h Leistungsmessung und 5 h Stabilisierung	Leistung	8 h Pause nach 8 h Betrieb
GRAUPNER et al. (1. Version)	Common-Rail	24 h	dynamisches Profil, 12 Drehzahl-Last-Kombinationen, 1 h	Drehmoment	11 x Zyklus + 3 x Leistungsmessung
GRAUPNER et al. (2. Version)	Common-Rail	20 h	dynamisches Profil, 12 Drehzahl-Last-Kombinationen, 1 h	Drehmoment	Spülen und Konditionieren
WÖRGETTER et al. (2006) [138]	direkt einspritzend 1 Zylinder	432 h	11-Drehzahl-Last-Kombinationen, 16 h	Leistung, visuelle Beurteilung	8 h Pause; Betrieb mit FAME

Tabelle 2: Übersicht über in der Literatur beschriebene Testaufbauten zur Untersuchung der Ablagerungsbildung

Bezeichnung	Motortyp	Gesamtdauer	Testzyklus	Messgröße
BARANESCU und LUSCO (1982) [15]	direkt einspritzend, 6 Zylinder	200 h	4 Drehzahlen, 15 h	Leistung, visuelle Beurteilung
BRAUN und STEPHENSON (1982) [27]	Vorkammer, 6 Zylinder	25 h	4 Drehzahl-Last-Kombinationen, 3 h	Inspektion
BALDWIN et al. (1982) [14]	3 Zylinder	100 h	1 Drehzahl-Last-Kombination	Masse an Ablagerungen, visuelle Beurteilung
QUICK et al. (1982) [103]	4 Zylinder	k. A.	1 Drehzahl-Last-Kombination	Leistung
FULS et al. (1983) [58]	indirekt einspritzend	5 h bis 1.000 h	3 Drehzahl-Last-Kombinationen, 5 h	u. a. Leistung, Inspektion
REYNOLDS (1986) [114], Variante A	Vorkammer, 4 Zylinder	10 h	1 Drehzahl-Last-Kombination	Stündlich Düsendurchfluss im ausgebauten Zustand
REYNOLDS (1986) [114], Variante B	Vorkammer, 4 Zylinder	10 h	2 Drehzahl-Last-Kombinationen, 1 h	Durchfluss
READING et al. (1991) [110]	indirekt einspritzend, 4 Zylinder	k. A.	1 Drehzahl-Last-Kombination, 10 h	Durchfluss
HEMMERLEIN et al. (1991) [69]	direkt einspritzend, 3/4/6 Zyl., Vor- und Wirbelkammer	600 h	k. A.	Leistung, Drehmoment, Emissionen
CAPROTTI et al. (1993) [34]	direkt einspritzend, 6 Zylinder	100 h	k. A.	Emissionsmessung alle 10 h
SENGERS und OLSEN (1997) [124]	indirekt einspritzend, MB616-Motor	3 h	9 Drehzahl-Last-Kombinationen	Durchfluss
SENGERS und OLSEN (1997) [124]	direkt einspritzend Cummins-Motor	125 h	k. A.	Leistung
BECK et al. (1999) [20]	direkt einspritzend 6 Zylinder	7 h bis 100 h	Mehrere Drehzahl-Last-Kombinationen	Emissionen, Abgasopazität
RICHTER (2005) [116]	k. A.	250 h	dynamisches Drehzahl-Last-Profil	Leistung, Emissionen
k. A. keine Angabe				

3.3 Fließverhalten von Kraftstoffen bei niedrigen Temperaturen

3.3.1 Testmethoden zur Untersuchung des Fließverhaltens von Dieselkraftstoff und Fettsäurealkylestern

Das Fließverhalten eines Kraftstoffs bei niedrigen Temperaturen, auch Kälteverhalten oder engl. „cold flow properties“ (KAZANCEV (2006) [75]) bzw. „low-temperature properties“ (DUNN und BAGBY (1995) [49]) genannt, ist ausschlaggebend für den problemlosen Start und Betrieb eines Fahrzeugs auch bei kalten Witterungsbedingungen.

Bei Dieselkraftstoffen existiert eine Reihe von Testmethoden, die die Eigenschaften des Kraftstoffs bei niedrigen Temperaturen beschreiben. Als Bezeichnungen haben sich englische Begriffe durchgesetzt, alternativ werden die Abkürzungen verwendet. Diese Nomenklatur wird auch in der vorliegenden Arbeit beibehalten.

Zu den Testmethoden zur Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen zählen die Messung des Cloudpoint, des Pourpoint, des „cold filter plugging point“, der sogenannte „low temperature flow test“ sowie die sogenannte Kältefahrbarkeitsgrenze. Diese Testverfahren sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

3.3.1.1 Cloudpoint

Die Messung des Cloudpoint, deutsch Trübungspunkt, ist in der DIN EN 23015 (1994) [39] bzw. ASTM D 2500 (2009) [8] standardisiert. Als Abkürzung ist CP üblich.

Der Cloudpoint bei Dieselkraftstoffen beruht auf der Inhomogenität des Dieselkraftstoffs. Beim Abkühlen bilden sich als erstes Kristalle langkettiger Kohlenwasserstoffe oder gesättigter Komponenten. Überschreiten diese Kristalle eine Größe von 0,5 µm, so erscheint die Flüssigkeit getrübt (CHIU et al. (2004) [35]). Die Temperatur, bei der im unteren Teil der Probe ein Schleier sichtbar wird, wird als Cloudpoint bezeichnet.

Der Cloudpoint einer Probe, der den Beginn der Kristallisation darstellt, liegt immer bei einer höheren Temperatur als der Pourpoint.

3.3.1.2 Pourpoint

Der Pourpoint nach DIN ISO 3016 (1982) [38] bzw. ASTM D 97 (2009) [9], abgekürzt als PP, bezeichnet die Temperatur, bei der eine Probe gerade noch als flüssig gilt. Hierzu wird die Probe in speziellen Pourpoint-Gefäßen auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt, und anschließend für 5 s waagrecht gehalten. Ist in dieser Zeit eine Fließbewegung zu beobachten, so wird die Temperatur der Probe um 3 °C verringert und der Vorgang wiederholt. Der Pourpoint ist definiert als diejenige Temperatur, welche 3 °C über der Temperatur liegt, bei der die Probe in 5 s keine Fließbewegung aufweist.

Der Pourpoint ist immer die niedrigste Temperatur im Vergleich zu Cloudpoint und der Temperatur für die Filtrierbarkeitsgrenze (siehe Abschnitt 3.3.1.3).

3.3.1.3 Filtrierbarkeitsgrenze

Auf Grund der Tatsache, dass das Vorhandensein von Kristallen im Kraftstoff nicht automatisch zum Versagen des Motors führt und andererseits die Kraftstoffzufuhr bereits bei Temperaturen oberhalb des Pourpoint gestört sein kann, wurden weitere Testverfahren entwickelt. In Europa ist die Messung des „cold filter plugging point“ üblich, abgekürzt CFPP, die deutsche Bezeichnung lautet Filtrierbarkeitsgrenze. Das Messverfahren ist in DIN EN 116 (1998) [41] standardisiert. Im nordamerikanischen Raum wird der sogenannte „low temperature flow test“ (LTFT) nach ASTM D 4539 (2003) [5] verwendet, der auf einem ähnlichen Prinzip basiert.

Durch Verwendung eines Filters mit definierter Porenweite (45 µm) und Messung der Zeit, die ein definiertes Probenvolumen bei einer bestimmten Temperatur benötigt, um durch den Filter zu gelangen, kann die Filtrierbarkeit der Probe untersucht werden. Die Temperatur, bei der innerhalb von 60 Sekunden die Probe gerade noch durch den Filter gepumpt werden kann, wird als CFPP bezeichnet.

Die Werte für CFPP bzw. LTFT einer Probe liegen zwischen den Werten für Cloudpoint und Pourpoint.

3.3.1.4 Kälte-Fahrbarkeitsgrenze

Eine weitere Größe, die zur Beschreibung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen verwendet wird, ist die sogenannte Kälte-Fahrbarkeitsgrenze („operability“ NIERHAUVE 2000 [96]). Sie wird durch den Betrieb eines Fahrzeugs in einer Klimakammer ermittelt und ist dementsprechend aufwändiger zu ermitteln als die oben genannten Labormethoden. Hierzu wird ein festgelegtes Fahrzeug in einer Klimakammer auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt. Nach einer festgelegten Zeit wird versucht das Fahrzeug zu starten. Die genaue Zeit bis zum erfolgreichen Betrieb des Motors, die Zahl der Anlassversuche sowie weitere Beobachtungen werden dokumentiert. Anhand festgelegter Kriterien wird die Temperatur ermittelt, bei der ein Fahrzeug ohne Probleme betrieben werden kann, also z. B. der Start möglich ist und der Motor im Leerlauf weiterläuft.

Der Prüfaufbau ist sehr aufwändig, da ein komplettes Fahrzeug abgekühlt werden muss. Dies ist mit enormem zeitlichem Aufwand verbunden, da vor dem Versuchsstart stationäre Bedingungen in der Kammer und im Fahrzeug herrschen müssen.

3.3.2 Beeinflussung des Fließverhaltens von Dieselkraftstoff und Fettsäurealkylestern bei niedrigen Temperaturen

In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten beschrieben, das Fließverhalten von Kraftstoffen bei niedrigen Temperaturen zu beeinflussen.

CHIU et al. (2004) [35] nennen die Verwendung von Heizungen für Kraftstofftank, -leitungen sowie -filter, die Verwendung von Additiven und die Mischung mit einem

Kraftstoff mit besseren Kälteeigenschaften. DUNN et al. (1996) [52] nennen zusätzlich die sogenannte Winterisierung von Fettsäurealkylestern.

KNOTHE (2002) [82] nennt als Möglichkeiten zur Verbesserung des Fließverhaltens von Fettsäurealkylestern bei niedrigen Temperaturen die Vermischung mit fossilem Dieselmotorkraftstoff, die Entfernung gesättigter Komponenten durch Winterisierung sowie die Zugabe von Additiven, verzweigten Estern oder substituentenmodifizierten Kohlenwasserstoffketten.

3.3.2.1 Winterisierung

Die Entfernung von gesättigten Komponenten, die bereits bei hohen Temperaturen ausfallen, wird als „Winterisierung“ bezeichnet. Hierdurch kann der Pourpoint der verbleibenden Verbindungen deutlich abgesenkt werden.

In Untersuchungen von DUNN (1998) [48] sowie DUNN et al. (1996) [52] liefert die Winterisierung vielversprechende Ergebnisse. So zeigte ein winterisierter Sojaölmethylester Kälteeigenschaften, die mit denen eines Dieselmotorkraftstoffs vergleichbar waren.

Allerdings werden durch Einschluss von ungesättigten Molekülen in den Kristallen ca. 70 % der ursprünglichen Menge entfernt, d. h. die Ausbeute beträgt nur etwa ein Drittel. Dies ließe sich nach Ansicht der Autoren durch die Behandlung mit Additiven vor der Winterisierung vermeiden, wodurch bei annähernd gleicher Wirkung ein wesentlich höherer Anteil an Produkt zu erreichen wäre. Eine weitere Alternative ist die Winterisierung mittels organischer Lösungsmittel, auch hier wäre nach Ansicht der Autoren eine höhere Ausbeute zu erwarten.

Neben der Wirkung der Winterisierung auf das Kälteverhalten untersuchten DUNN et al. die Auswirkungen auf andere Kraftstoffeigenschaften. Als problematisch wurden die Verschlechterung der Zündwilligkeit durch die Entfernung gesättigter Verbindungen sowie der Anstieg der Iodzahl durch Erhöhung der Anzahl an ungesättigten Verbindungen bewertet.

Auch KNOTHE (2002) [82] nennt die Absenkung der Cetanzahl durch die Entfernung von gesättigten Verbindungen, die üblicherweise für eine hohe Cetanzahl verantwortlich sind, als Hindernis für die Winterisierung.

3.3.2.2 Mischungen mit anderen Kraftstoffen

Mit den Tieftemperatureigenschaften von Methylestern und deren Mischungen mit Mitteldestillaten beschäftigten sich DUNN und BAGBY (1995) [49]. Neben dem Cloudpoint und dem Pourpoint wurde die Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP-Test bzw. LTFT-Test) gemessen, als Mischkomponenten wurden Sojaölmethylester (SME) und Methylester aus Rindertalg (TME) verwendet. Aus beiden Methylestern wurde eine Mischung im Verhältnis 80 % SME zu 20 % TME hergestellt, die anschließend fossilem Diesel beigemischt wurde. Hierzu wurden zwei Dieselmotorkraftstoffe (DF1 und DF2) mit stark unterschiedlichen

Kälteeigenschaften verwendet. Der Pourpoint von DF1 lag bei -45 °C , von DF2 bei -27 °C .

Je nach verwendetem Dieselkraftstoff konnte ein Anteil von 20 % (DF2) bzw. 35 % (DF1) Methylester beigemischt werden, ohne den Pourpoint auf Temperaturen über 20 °C zu verschlechtern. Bei Anteilen größer 50 % Methylester überwogen die Eigenschaften des Esters, so dass sowohl DF1-ME als auch DF2-ME annähernd gleiche Werte zeigten. Ein analoges Verhalten zeigt sich bei den Werten für den Cloudpoint, auch wenn die Unterschiede hier etwas deutlicher sind.

DUNN und BAGBY (2000) [51] befassten sich auch mit dem Fließverhalten von sogenannten „co-solvent blends“ bei niedrigen Temperaturen. Untersucht wurden der Cloudpoint und die Viskosität, als pflanzliche Komponenten wurden Sojaöl und Sojaölmethylester verwendet. Die als „co-solvent blends“ bezeichneten Gemische bestehen aus einem Pflanzenöl, das mit einem kurzkettigen Alkohol wie z. B. Ethanol oder Methanol gemischt wird. Um dieses Gemisch stabil zu halten, wird ein sogenanntes „co-solvent“ (Co-Lösungsmittel) zugegeben. Die Verwendung derartiger Gemische ist nach Ansicht der Autoren neben der Umesterung eine weitere Möglichkeit der Anpassung des Kraftstoffs Pflanzenöl an Dieselmotoren.

Je nach verwendetem „co-solvent“ wurde der Cloudpoint im Vergleich zum reinen Pflanzenöl verbessert oder verschlechtert, der beste Wert war etwa vergleichbar mit dem eines fossilen Dieselkraftstoffs.

3.3.2.3 Additive

CHIU et al. (2004) [35] beschrieben die prinzipielle Wirkungsweise von Additiven auf das Fließverhalten von Dieselkraftstoff bei niedrigen Temperaturen. Die Additive beeinflussen demnach die Kristallisation hinsichtlich der Größe und Form der entstehenden Kristalle. Durch Verkleinerung der Kristalle können diese noch problemlos durch Filter transportiert werden, so dass ein Betrieb bei niedrigeren Temperaturen möglich wird. Auf die Entstehung der Kristalle hingegen haben die Additive nach Aussage der Autoren keinen Einfluss, so dass sie den Cloudpoint eines Kraftstoffs nicht oder nur wenig verändern.

Die Wirkungsweise eines „cold flow improver“ beschrieben KNOTHE et al. (2000) [84]. Die Additive, meist bestehend aus Co-Polymeren mit mehreren funktionellen Gruppen, ko-kristallisieren auf der Oberfläche bereits bestehender Kristalle, und unterbinden das weitere Wachstum dieser Kristalle. Dies beschränkt die Wirkung aber auf Temperaturbereiche, in denen bereits Kristalle existieren, wodurch die stärkere Auswirkung auf den Pourpoint zu erklären ist. Die Auswirkung auf den Cloudpoint fällt dagegen geringer aus.

Die Filtrierbarkeit von Sojaölmethylester und Methylester aus tierischen Fetten wurde von DUNN und BAGBY (1996) [50] behandelt. Die Autoren verglichen die Messung des Cloudpoint mit der Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP bzw. LTFT). Die Wirksamkeit von Additiven wurde anhand von sechs gängigen Produkten untersucht, die alle auf Mischungen von Ethylenacetat bzw. Vinylacetat mit naphthenischen Destillaten basieren. Bei den

Untersuchungen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Cloudpoint und dem CFPP-Wert gefunden. Im Vergleich zur linearen Gleichung für Diesel-FAME-Mischungen aus DUNN und BAGBY (1995) [49] war die Korrelation bei reinen Fettsäuremethylestern schlechter.

Auch in weiteren Arbeiten von DUNN et al. (1996, 1998) [52] [48] wurden die Messverfahren Cloudpoint, Pourpoint sowie die Filtrierbarkeitsgrenze (nach LTFT oder CFPP) verwendet. Wie in anderen Untersuchungen zeigte sich eine starke Inhomogenität zwischen den verschiedenen Estern, wobei z. B. Methylester aus tierischen Fetten schlechtere Kälteeigenschaften besitzt als Rapsölmethylester. Neben den reinen Estern wurden auch Mischungen der Ester mit „No. 1“- oder „No. 2“-Dieselkraftstoff untersucht, wobei mit steigender Esterbeimischung die Werte schlechter wurden. Die Zugabe diverser Additive bewirkte eine Änderung des Pourpoint (Unterschied max. 24 K bei einer Konzentration von 1000 ppm Additiv in einer Mischung von 30 % SME mit 70 % „No. 1“-Diesel), jedoch keine deutlichen Verbesserungen des Cloudpoint.

Die Wirkung von polymeren Substanzen als „cold flow improver“ bei Schwerölen beschrieben GAMAL et al. (1997) [53]. Neben rheologischen Eigenschaften wie dem Fließpunkt und der plastischen Viskosität wurde die Änderung des Pourpoint betrachtet. Die betrachteten Substanzen waren nur z. T. wirksam. Die Wirksamkeit hängt nach Ansicht der Autoren stark vom Verhältnis der Schmelzpunkte des Additivs und des Schweröls ab. Je näher die Schmelzpunkte zusammenliegen, desto besser ist die Wirkung auf den Pourpoint. Zu beachten ist, dass die Schmelzpunkte der in dieser Veröffentlichung untersuchten Substanzen bei 40 °C bis 60 °C lagen.

KNOTHE et al. (2000) [84] beschrieben die Wirkungsweise eines „cold flow improver“ und die Auswirkung dieses Wirkprinzips auf die Anwendbarkeit bei Fettsäuremethylestern (FAME) und Diesel-FAME-Mischungen. Die getesteten Additive zeigten in Sojaölmethylester eine wenn überhaupt nur geringe Wirkung, auch bei Zugabe in höherer Dosierung (5.000 bis 10.000 ppm).

SORIANO et al. (2005) [126] betrachten das Kristallisationsverhalten von Fettsäuremethylestern näher, als Kriterien dienen der Cloudpoint und der Pourpoint. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften wurden kleine Mengen an mit Ozon behandeltem Sonnenblumenöl („ozonized vegetable oil“ SORIANO et al. (2005) [126]) zugegeben. Bei den gesättigten Fettsäuremethylestern aus C16- und C18-Fettsäuren zeigte die Zugabe keine Wirkung, während beim ungesättigten C18:1 eine Wirkung zu sehen war.

Die Auswirkungen der Beimischung von Fettsäuremethylestern auf das Kälteverhalten von Kraftstoffen wurden von KAZANCEV et al. (2006) [75] beschrieben. Besonderes Augenmerk wurde auf Fettsäuremethylester aus tierischen Fetten („pork lard methyl ester“) gelegt. Zur Beschreibung des Kälteverhaltens wurden der Cloudpoint und die Filtrierbarkeitsgrenze mittels CFPP gemessen. Weiterhin wurde die Wirkung von mehreren kommerziellen Additiven auf Mischungen von Dieselkraftstoff und FAME untersucht. Bei Zumischung von Tierfettmethylester zu Rapsölmethylester oder Dieselkraftstoff stiegen sowohl Cloudpoint als auch der CFPP-Wert an, wobei der Anstieg bei Tierfettmethylester-

Dieselmischungen geringer ausfiel. Verschiedene Additive für RME wurden getestet, wobei sich eine Konzentration von 1.000 mg/kg als optimal herausstellte. Der CFPP-Wert von RME wurde im besten Fall von -5 °C auf -19 °C verbessert. Bei Anwendung der Additive in Tierfettmethylester konnte selbst bei höherer Dosierung (2.000 mg/kg bis 5.000 mg/kg) keine so positive Wirkung wie bei RME beobachtet werden. Die nach Ansicht der Autoren sinnvollere Möglichkeit, das Kälteverhalten von Tierfettmethylestern zu verbessern, besteht in der Beimischung von fossilem Dieselmischung.

JOSHI et al. (2010) [73] untersuchten die Kraftstoffeigenschaften von Fettsäuremethylester aus Baumwollsaamenöl, speziell die Möglichkeiten diese durch die Zugabe von Additiven zu beeinflussen. Spezielles Augenmerk wurde auf das Verhalten bei niedrigen Temperaturen gelegt, hierzu wurden CP, PP sowie CFPP überprüft. In den Untersuchungen zeigte sich ein deutlich positiver Einfluss der Additive auf die Filtrierbarkeitsgrenze CFPP, die ebenfalls untersuchten Messgrößen Pour Point und Cloud Point wurden weniger stark verbessert.

3.3.3 Untersuchung des Fließverhaltens von Pflanzenölen bei niedrigen Temperaturen

Ein Vergleich von elf verschiedenen Pflanzenölen, darunter auch Rapsöl, ist bei GOERING et al. (1982) [62] zu finden. Unter den betrachteten Eigenschaften der Öle waren auch der Cloudpoint und der Pourpoint. Für Rapsöl wurden ein Cloudpoint von $-3,9\text{ °C}$ sowie ein Pourpoint von $-31,7\text{ °C}$ gemessen.

Motorische Versuche sowie die Bestimmung der Eigenschaften verschiedener Mischungen von Dieselmischung („No. 2“-Diesel) und Sonnenblumenöl im Vergleich zu den Reinkraftstoffen wurden von BARANESCU und LUSCO (1982) [15] durchgeführt. Mit zunehmendem Anteil an Sonnenblumenöl in der Mischung stieg der Cloudpoint, von -18 °C für reinen Dieselmischung auf -7 °C für pures Sonnenblumenöl.

Um das tatsächliche Kaltstartverhalten zu untersuchen, wurde ein Motor in einer Klimakammer installiert. Vor Testbeginn wurde der Motor für 18 h auf Zieltemperatur gehalten und anschließend gestartet. Notiert wurden der Zeitpunkt der ersten Zündung, die Dauer des Anlassvorgangs sowie die Zeit bis zum Erreichen einer Drehzahl von 2.000 min^{-1} . Sowohl bei einer Temperatur von -1 °C als auch bei -7 °C zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen reinem Dieselmischung und einer Mischung mit 50 % Sonnenblumenöl. Der Anlassvorgang bei -1 °C verlängerte sich von 3 s bei Diesel auf 43 s bei der Mischung, bei -7 °C von 4 s für Diesel auf 50 s für die Mischung. Durch den langen Anlassvorgang kam es zudem zu Kraftstoffablagerungen in den Zylindern und der Abgasanlage.

In einer Untersuchung von HUBMANN (1989) [70] zum Einsatz von Rapsöl als Basisöl für Schmierstoffe wurden einige allgemeine Kenndaten eines Rapsöls präsentiert. Dabei wurden für ein als „Rapsöl-Raffinat“ bezeichnetes Öl ein Cloudpoint von -9 °C sowie ein Pourpoint von -20 °C angegeben. Durch Zugabe eines nicht näher beschriebenen „pour point depressant“ konnte der Pourpoint von -20 °C auf -34 °C verbessert werden. Der

Cloudpoint wurde nicht in gleichem Maße beeinflusst, hier betrug die maximale Änderung 1 K bei Zugabe von 0,5 Masse-% Additiv.

WIDMANN et al. (1992) [135] untersuchten neben weiteren Eigenschaften von Rapsöl auch das Kälteverhalten mittels Cloudpoint. Die Autoren nennen die Schwierigkeit, die Messung des Cloudpoint bei Rapsöl anzuwenden. Die Ausscheidung von Paraffinen bei Dieselkraftstoff, auf der diese Messmethode beruht, tritt bei Rapsölkraftstoff nicht auf. Die beobachtete Trübung ist daher nach Ansicht der Autoren auf die Verfestigung des Rapsöls zurückzuführen. Die erhaltenen Werte variierten stark je nach Sorte und Anbauort der verarbeiteten Rapssaat, sie reichten von -9 °C bis -15 °C . Die Ermittlung der Filtrierbarkeitsgrenze ergab einen Wert von durchschnittlich $+27\text{ °C}$, bei der die in der Methode geforderten Zeiten überschritten wurden.

WEIDMANN 1994 [134] beschreibt Untersuchungen zum Einsatz von Rapsöl sowie Rapsöl-Dieselmischungen in einem VW Golf 1,6 l Wirbelkammer-Dieselmotor. Für den eingesetzten Dieselmischungsstoff wurde ein CFPP-Wert von -24 °C angegeben, das heißgepresste, mit Hexan extrahiert und wasserentschleimte Rapsöl besaß einen CFPP-Wert von $+16\text{ °C}$.

Der Kaltstart mit Rapsölkraftstoff war nach Angaben der Autoren schon bei Temperaturen um $+20\text{ °C}$ schwierig, bei Temperaturen unter 0 °C nicht mehr möglich. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass es sich hierbei um ein serienmäßiges Fahrzeug handelte, welches nicht für Rapsölkraftstoff umgerüstet wurde. Zudem fehlen nähere Angaben über das genaue Prüfverfahren zur Kaltstartfähigkeit.

Als zweite Variante wurde die Beimischung von Rapsöl zu Dieselmischungsstoff untersucht, die Konzentration an Rapsöl betrug dabei 10 % bzw. 30 %. Im Vergleich zum reinen Dieselmischungsstoff wurde mit diesen Mischungen keine Änderung des Kaltstartverhaltens festgestellt.

Im Rahmen einer Untersuchung zur Eignung von Rapsöl als Schmieröl in Kettensägen untersuchten WIDMANN et al. (1994) [136] die Tieftemperatureigenschaften von Rapsöl. Dabei wurde der Pourpoint nach drei verschiedenen Methoden sowie das Viskositäts-Temperaturverhalten anhand der kinematischen Viskosität betrachtet. Bei der Messung des Pourpoints wurden Pourpoint-Gefäße nach DIN ISO 3016 (1982) [38] verwendet, bei denen zusätzlich zur Füllmarke eine zweite Markierung 30 mm oberhalb angebracht wurden. Bei den Versuchen wurde die Zeit ermittelt, bis die Flüssigkeitsoberfläche nach dem Schwenken der Probe um 90 ° die zweite Markierung erreicht. Bei den beiden Methoden wurden unterschiedliche Temperaturen und Verweilzeiten (-15 °C über 168 h, -20 °C über 3 h) verwendet, bei der dritten Methode wurde der Aggregatzustand nach definierten Zeiten ermittelt. Untersucht wurden neben einem kaltgepressten Rapsöl auch ein als additiviert bezeichnetes kommerziell erhältliches Rapsöl sowie ein mineralisches Schmieröl.

Die kinematische Viskosität aller drei Öle veränderte sich über den gesamten betrachteten Temperaturbereich stark, sie sank mit steigender Temperatur. Die kinematische Viskosität des kaltgepressten Rapsöls war im gesamten Temperaturbereich bedeutend

niedriger als die des kommerziellen Öls, was nach Ansicht der Autoren durch die Zugabe von Additiven bewirkt wird. Nach Lagerung der Proben bei -15 °C über einen Zeitraum von sieben Tagen war bei kaltgepresstem Rapsöl keine Fließbewegung zu beobachten, die beiden anderen Öle zeigten eine Fließzeit von weniger als 1 s. Bei der zweiten Methode war bei kaltgepresstem Rapsöl eine Fließzeit von 7,7 s ermittelt worden, während die beiden anderen Öle wiederum Fließzeiten von weniger als 1 s aufwiesen. Das kaltgepresste Rapsöl wurde mittels einer dritten Methode auf seinen Aggregatzustand untersucht, wobei eine Probe über einen Zeitraum von fünf Tagen bei einer bestimmten Temperatur gehalten und regelmäßig kontrolliert wird. Hierbei zeigte sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen Temperatur und Verweilzeit, bei niedrigen Temperaturen war die Probe nach kürzerer Zeit bereits vollständig fest. Die Bandbreite reicht dabei von vollständigem Erstarren der Probe nach 6 h bei -25 °C bis zu noch vorhandener Fließbewegung nach 120 h bei -5 °C .

Im Rahmen der Standardisierung von Rapsölkraftstoff beschäftigten sich REMMELE et al. (2000) [113] mit dem Kälteverhalten. Zwei Messmethoden wurden auf ihre Tauglichkeit bei Rapsölkraftstoff überprüft. Zum einen wurde ein Verfahren zur Simulation des Pumpverhaltens ähnlich der Bestimmung des CFPP-Werts betrachtet, bei dem Rapsöl unter Abkühlung durch einen Filter definierter Porenweite gepumpt wird. Hier gestaltete sich jedoch sowohl die Auswahl einer geeigneten Pumpe als auch die Auswahl des Filters als schwierig. Zudem war der Einfluss der Verschmutzung des Rapsöls auf die Ergebnisse nicht bekannt. Aus diesen Gründen wurde das Verfahren nicht weiter untersucht.

Die zweite Messmethode war die Messung der dynamischen Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter. In Vorversuchen wurde das Kälteverhalten mittels eines Rotationsviskosimeters bei mehreren Temperaturen (Raumtemperatur, -5 °C , -10 °C , -20 °C) untersucht. Nach Auswertung dieser Vorversuche wurden Versuche mit Abkühlraten von 0,1 K/min, 0,5 K/min sowie 2,5 K/min durchgeführt. Diese Versuche wurden auch von REMMELE (2002) [112] beschrieben.

Es zeigte sich, dass die Abkühlrate, d. h. die Änderung der Temperatur innerhalb einer bestimmten Zeit, starken Einfluss auf die gemessene Viskosität im unteren Temperaturbereich hat. Je höher die Abkühlrate, d. h. je kürzer die Verweilzeit des Öls bei einer Temperatur, desto schwächer ist der Anstieg der dynamischen Viskosität im unteren Temperaturbereich. Dieser Sachverhalt war zuvor schon von WIDMANN et al. (1994) [136] beschrieben worden.

MEIERHOFER (2006) [92] untersuchte Palmöl, Leindotteröl, Sojaöl sowie raffiniertes und kaltgepresstes Sonnenblumenöl hinsichtlich kraftstoffrelevanter Eigenschaften. Teil der Untersuchung waren Messungen der dynamischen Viskosität im Bereich von $+20\text{ °C}$ bis -20 °C , bei Palmöl auf Grund des hohen Schmelzpunktes zwischen $+60\text{ °C}$ und $+10\text{ °C}$. Alle Messungen wurden mit einer konstanten Abkühl-/Aufheizrate von 0,5 K/min durchgeführt. Alle Öle außer Palmöl zeigten einen starken Anstieg der dynamischen Viskosität bei ca. -13 °C sowie unterschiedliche Kurvenverläufe beim Abkühlen und Aufheizen. Bei weiteren Versuchen mit High-Oleic-Sonnenblumenöl und raffiniertem Sojaöl

traten Abweichungen auf. Beim Abkühlen verhielten sich beide Öle ähnlich wie die oben genannten Öle. Allerdings wurde kurz nach dem Ende des Abkühlvorgangs beim Wiederaufwärmen der Probe ein extremer Anstieg der Viskosität festgestellt, die Probe wurde fest. Beim Aufwärmen wurde die Probe bei einer Temperatur von -3 °C schlagartig wieder flüssig. Speziell das Verhalten von HO-Sonnenblumenöl macht deutlich, dass die Wahl der Rahmenbedingungen für die Messungen von großer Wichtigkeit ist. Der Autor vermutete, dass das Verfestigen der Probe erst verzögert auftrat, bedingt durch die zu schnelle Temperaturänderung. Es wurde nicht geklärt, ob dieses Phänomen auch bei einer geringeren Abkühlrate aufgetreten wäre.

MING et al. (2005) [93] beschäftigten sich mit verschiedenen Strategien zur Beeinflussung des Pourpoint von verschiedenen Palmölen und -methylestern. Neben dem Pourpoint wurden der Cloudpoint, die Iodzahl sowie die Viskosität bei 40 °C untersucht. Durch Zugabe verschiedener Additive konnte der Pourpoint um maximal $7,5\text{ °C}$ verbessert werden, die Änderung des Cloudpoint betrug max. $10,5\text{ °C}$. Hier zeigten sich deutlich starke Unterschiede in der Wirksamkeit, d. h. dass ein Additiv in verschiedenen Palmölen oder -methylestern unterschiedlich wirksam war.

BAHL (2006) [12] untersuchte neben der Oxidationsstabilität von Rapsölkraftstoff auch das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen und die Möglichkeiten das Fließverhalten durch Zugabe von „cold flow improver“ zu verbessern. Als beschreibende Größen wurden die Viskosität, der Pourpoint sowie die Filtrierbarkeitsgrenze durch Messung des CFPP-Werts herangezogen. Die Autorin traf die Annahme, dass das Kristallisationsverhalten von Fettsäuremethylestern dem Kristallisationsverhalten von Rapsöl entspricht. In der Arbeit wurden zwei nicht näher beschriebene kommerzielle „cold flow improver“ (Bezeichnung Additiv 1 und Additiv 2) auf die Wirksamkeit in raffiniertem oder kaltgepresstem Rapsöl untersucht, wobei die dynamische Viskosität bei sieben verschiedenen Temperaturen ($+60/+40/+25/0/-10/-15/-20\text{ °C}$) gemessen wurde. Die Konzentration der Additive entsprach der laut Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS (1999) [29]) maximal möglichen Zudosierung unter Beibehaltung der Wassergefährdungsklasse „nicht wassergefährdend“ für die Mischung. Additiv 1 wurde in einer Konzentration von $0,2\text{ %}$ beigemischt, Additiv 2 in einer Konzentration von $2,9\text{ %}$.

Um einen Vergleich mit Rapsölkraftstoff ohne Additive zu ermöglichen, wurde die dynamische Viskosität der Basisöle (kaltgepresstes sowie raffiniertes Rapsöl) gemessen. Beide Öle besitzen einen ähnlichen Viskositäts-Temperatur-Verlauf, wobei das raffinierte Öl eine höhere Viskosität bei -20 °C aufwies, die jedoch innerhalb der Messungenauigkeit des Verfahrens (5 %) lag und deswegen nicht als signifikant bewertet wurde. Bei weiteren Messungen zeigte sich, dass die Messung der dynamischen Viskosität von verschiedenen Scherraten des Viskosimeters nicht beeinflusst wurde. Die maximale Viskositätsänderung durch Zugabe der Additive betrug -12 % (Additiv 1) bzw. -13 % (Additiv 2) für das Rapsölraffinat, die Wirkung bei kaltgepresstem Rapsöl war geringer (-4 % bzw. -7 %). Diese Änderungen wurden von der Autorin als unzureichend bewertet.

Die in den Versuchen zur Oxidationsstabilität verwendeten Additive, ein Dieselsystemreiniger sowie ein „bi-funktionelles Additiv“ (BAHL (2006) [12]) wurden auch auf ihre Wirk-

samkeit in Bezug auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen untersucht. Die Konzentrationen betragen hier 0,5 % (Dieselsystemreiniger) und 1,0 % (bi-funktionelles Additiv). Hier zeigte sich ein überraschend starker Einfluss beider Additive sowohl bei Raffinat als auch bei kaltgepresstem Rapsöl (Verringerung der Viskosität um max. 20 % bzw. 18 %). Die bei höheren Temperaturen auftretende Viskositätszunahme lag innerhalb der Messungenauigkeit und wurde als nicht signifikant bewertet. Die Messungen des Pourpoint zeigten keine signifikanten Unterschiede, die Änderungen durch Zugabe der Additive lagen innerhalb der Messgenauigkeit.

In der Vornorm DIN V 51605 (2006) [44] ist zu informativen Zwecken eine Übersicht über die Werte der kinematischen Viskosität von Rapsölkraftstoff enthalten. Die kinematische Viskosität ändert sich stark mit der Temperatur, von 7,8 mm²/s bei 100 °C auf 436 mm²/s bei -10 °C.

3.3.4 Messung der dynamischen Viskosität eines Fluids

In der Literatur wird die Messung der dynamischen Viskosität von Fluiden zur Beschreibung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen diskutiert. Der folgende Abschnitt soll weitergehende Informationen zur dynamischen Viskosität und deren Messung geben.

Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung eines Fluids. Je viskoser ein Fluid, desto mehr innere Reibung zwischen den einzelnen Molekülen tritt auf, und desto langsamer reagiert das Fluid auf äußere Kräfte. Fluide mit hoher Viskosität werden als zähflüssig bezeichnet, die Viskosität stellt somit ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids dar.

Es existieren zwei unterschiedliche Definitionen der Viskosität, je nachdem mit welchem Messverfahren die Viskosität gemessen wird. Beeinflusst das Eigengewicht des Fluids bzw. seine Dichte das Ergebnis der Messung, so wird die kinematische Viskosität ν gemessen. Ist das Messergebnis unabhängig von der Dichte des Fluids, so wird die dynamische Viskosität η gemessen. Beide Viskositäten stehen über die Dichte ρ des Fluids in folgender Beziehung:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.1)$$

Die Einheit der kinematischen Viskosität ist m²·s⁻¹, die Einheit der dynamischen Viskosität ist Ns·m⁻². In der Praxis wird hierfür die Bezeichnung Pascalsekunde Pas verwendet.

Die kinematische Viskosität wird beispielsweise bei der Charakterisierung von Motorölen verwendet, hier ist die Angabe der Viskosität bei diskreten Temperaturen von 40 °C sowie 100 °C üblich. Zur Messung wird meist ein sogenanntes Kapillarviskosimeter verwendet.

Zur Beschreibung des Fließverhaltens besser geeignet ist die Messung der dynamischen Viskosität in sogenannten Rotationsviskosimetern oder –rheometern. Es existieren verschiedene Gerätetypen (Searle-Typ, Couette-Typ, etc.) und Bauformen (Platte-Platte, Platte-Kegel, Zylinder-Becher), die jedoch alle auf demselben Messprinzip basieren. Bei

Viskosimetern des Searle-Typs rotiert ein Prüfkörper in einem feststehenden Becher, bei sogenannten Couette-Viskosimetern rotiert der Becher, wohingegen der Prüfkörper ruht. Im Folgenden soll das Messprinzip anhand eines Rotationsviskosimeters vom Typ Searle-Viskosimeter mit Zylinder-Becher-Geometrie beschrieben werden. Das am Technologie- und Förderzentrum eingesetzte Rotationsviskosimeter MCR 101 des Herstellers Anton Paar ist in Abbildung 2 dargestellt.



Abbildung 2: Rotationsviskosimeter Anton Paar MCR 101

Ein zylindrischer Prüfkörper mit definierten Abmessungen wird in eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Messkammer („Becher“) eingebracht und in Rotation versetzt. Durch die Rotation des Prüfkörpers bildet sich im Spalt zwischen Rotor und Becherinnenwand eine Strömung aus. Je nach Viskosität der Flüssigkeit ändert sich die Geschwindigkeitsverteilung im Spalt. Bei bekannter Geometrie von Zylinder und Becher, ausgedrückt durch den Fließfeldkoeffizient k , kann durch Messung der Drehzahl bzw. der Winkelgeschwindigkeit ω und des Drehmoments M die dynamische Viskosität η der Probe berechnet werden:

$$\eta = k \cdot \frac{M}{\omega} \quad (3.2)$$

Bei Rotationsviskosimetern existieren zwei verschiedene Messmethoden, die sich in der vorgegebenen Größe unterscheiden. Wird eine Scherrate vorgegeben, so hält das Rotationsviskosimeter die Drehzahl konstant, und zeichnet das dazu benötigte Drehmoment auf. Diese Art der Messung wird als „controlled shear rate“ (kontrollierte Scherrate, CSR) bezeichnet. Je viskoser die Flüssigkeit, desto größer ist das aufzuwendende Drehmoment. Wird hingegen eine Schubspannung vorgegeben, so hält das Messgerät das Drehmoment konstant, und zeichnet die Drehzahl auf. Je viskoser die Flüssigkeit, desto langsamer rotiert der Prüfkörper. Diese Messmethode wird als „controlled shear stress“ (kontrollierte Schubspannung, CSS) bezeichnet. Bei der Messung von Erstarrungsprozessen bietet letztere Methode Vorteile, da durch die Reduktion der Drehzahl der Energieeintrag in das Fluid verringert wird und somit die Erstarrung weniger beeinträchtigt wird. Daher wird diese Methode auch für die Untersuchung des Fließverhaltens eingesetzt.

3.3.5 Bewertung der Testmethoden in der Literatur

In einer Übersicht über die Eigenschaften von Rapsölmethylester beschrieb WÖRGETTER (1991) [137] auch das Kälteverhalten. In der Erklärung des CFPP-Tests bemängelte er jedoch, dass dieses Messverfahren „das Zeitverhalten des Erstarrens nur unzureichend“ [137] berücksichtige.

Nach Aussage von DUNN und BAGBY (1995) [49] sind weder der Cloudpoint noch der Pourpoint geeignet, die Fahrbarkeitsgrenze von Dieselkraftstoffen zu beurteilen. Während aus der Ermittlung des Cloudpoint zu hohe Temperaturen für die Fahrbarkeitsgrenze ermittelt werden, gibt der Pourpoint ein zu optimistisches Bild ab. Besser geeignet erscheint der CFPP-Test, sofern Cloudpoint und Pourpoint nicht mehr als 10 K auseinander liegen. Ferner muss beachtet werden, dass die Werte des CFPP-Tests im Vergleich zum LTFT-Test zu optimistisch sind, d. h. zu niedrige Temperaturen angegeben werden. Jedoch verringert sich der Unterschied zwischen CFPP- und LTFT-Test, je höher die Konzentration an Fettsäuremethylestern im Gemisch ist. Ein weiterer Unterschied zwischen Dieselkraftstoff und Diesel-FAME-Mischungen besteht im Verhalten des LTFT-Werts im Vergleich zum Cloudpoint. Während CFPP- und LTFT-Werte bei Dieselkraftstoffen zwischen den Werten für Cloudpoint und Pourpoint liegen, ist bei Mischungen mit Methylestern der Abstand zum Cloudpoint sehr gering.

BIRKNER (1995) [24] bemerkt zur temperaturbezogenen Eigenschaft Cloudpoint, dass auf Grund der Homogenität von Rapsölkraftstoff im Vergleich zu Dieselkraftstoff die Aussagekraft dieser Messgröße stark anzuzweifeln ist.

DÖRMER (1997) [47] gesteht dem CFPP-Verfahren noch Verbesserungspotenzial hinsichtlich der Präzision zu, hält eine Verbesserung der Korrelation mit der Kältefahrbarkeitsgrenze jedoch für unwahrscheinlich. Der Cloudpoint beschreibt nach Ansicht des Autors die Fahrbarkeitsgrenze von Dieselkraftstoffen schlechter als das CFPP-Verfahren, zudem berücksichtigt die Messung des Cloudpoint die Zugabe von Additiven zur Verbesserung des Kälteverhaltens nicht.

NIERHAUVE 2000 [96] vertritt die Ansicht, dass die Beurteilung der Kältefahrbarkeit von Dieselkraftstoff über die Messung des CFPP-Werts nicht hinreichend beschrieben wird. Beim Vergleich von Versuchen an modernen Fahrzeugen in einer Klimakammer mit CFPP-Messungen zeigt sich, dass der CFPP für diese Fahrzeuge keine ausreichend sichere Vorhersage der Fahrbarkeitsgrenze mehr erlaubt.

REMMELE (2002) [112] bewertet die Aussagekraft der Messung des Cloudpoint auf das Kälteverhalten von Dieselkraftstoffen als begrenzt. Der Pourpoint schwankt nach Angabe des Autors stark, wenn der Kraftstoff wärmebehandelt wurde. Auf Grund der höheren Viskosität von Rapsölkraftstoff im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff wird die Bestimmung der Filtrierbarkeitsgrenze mittels CFPP-Verfahren erschwert.

Mit den Anforderungen von PKW-Dieselfahrzeugen an die Kältefestigkeit eines Dieselkraftstoffs beschäftigen sich BARON und KUCK (2003) [18]. Ziel der Untersuchungen war es, den damals in den Klimakammerversuchen verwendeten Fahrzeugtyp durch einen moderneren zu ersetzen, um die Aussagekraft auf aktuellere Fahrzeuge zu verbessern. In den Untersuchungen wurden acht verschiedene Fahrzeugtypen in einer Klimakammer betrieben, um die Kälte-Fahrbarkeitsgrenze zweier Referenzkraftstoffe zu bestimmen. Die beiden Referenzdieselmotoren besaßen stark unterschiedliche CFPP-Werte (-19 °C bzw. -27 °C), die Werte für den Cloudpoint lagen näher zusammen (-7 °C bzw. -9 °C). Bei Messungen am gleichen, bisher verwendeten Fahrzeugtyp wurden in den fünf beteiligten Laboren z. T. stark unterschiedliche Werte für denselben Kraftstoff gemessen, die Werte reichten von -14 °C bis $-19,6\text{ °C}$ für den Referenzkraftstoff RF-1 sowie -15 °C bis -21 °C für RF-2. Allerdings wird beim Vergleich der Messungen deutlich, dass die Werte für die beiden Referenzkraftstoffe je nach Labor auf unterschiedlichen Niveaus lagen. Daraus wird nach Ansicht der Autoren deutlich, dass das Testverfahren zwischen Kraftstoffen mit unterschiedlichem CFPP-Wert nicht unterscheiden kann.

Einen großen Einfluss auf die Fahrbarkeitsgrenze hat neben dem eigentlichen Motor auch die Art einer Kraftstoffvorwärmung (Kraftstoffrücklauf, elektrische Heizung, Kühlwasser), sofern vorhanden. Ein Ergebnis der Untersuchung war die Erkenntnis, dass die in der Klimakammer ermittelten Werte mit den im Labor gemessenen CFPP-Werten nicht korrelierten. Die Aussagekraft des CFPP-Werts muss demnach angezweifelt werden. Allerdings musste auf Grund der hohen Kosten für derartige Klimakammerversuche darauf verzichtet werden, die Ergebnisse durch Wiederholungen statistisch zu belegen. Dies zeigt auch den Nachteil gegenüber Labormethoden auf, nämlich die hohen Kosten und den enormen Aufwand, der die Zahl der Wiederholungen stark einschränkt.

BASSHUYSEN und SCHÄFER (2004) [19] zufolge erlaubt die Messung des Cloudpoint nur dann eine Aussage über die Pump- und Filtrierbarkeit von Dieselkraftstoff, wenn keine Additive zur Beeinflussung des Fließverhaltens zugegeben wurden.

Die im Jahr 2006 veröffentlichte Vornorm DIN V 51605 (2006) [44] enthielt eine Anmerkung zum Kälteverhalten von Rapsölkraftstoff. Auf Grund der Tatsache, dass bei Dieselkraftstoff verwendete Prüfverfahren wie der „cold filter plugging point“ CFPP bei

Rapsölkraftstoff nicht anwendbar sind, ist in der Norm jedoch kein erforderlicher Grenzwert vorgeschrieben. Dies gilt auch für die Fassung der Norm DIN 51605 (2010) [46].

3.3.6 Zusammenfassung

In der Literatur existieren verschiedene Messmethoden, um die Kälteeigenschaften und das Fließverhalten von Dieselkraftstoff bei niedrigen Temperaturen zu beschreiben. Die Messverfahren sind auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Dieselkraftstoffen zugeschnitten. Speziell die Bildung von Wachskristallen, die zur Trübung des Öls und zur Verstopfung von Kraftstofffiltern führt, wird in den Messverfahren abgebildet.

Die vier Größen Cloudpoint, Pourpoint, „cold filter plugging point“ sowie der Wert des „low temperature flow test“ stehen miteinander in einer komplexen Beziehung, die z. B. bei DUNN et al. [48] [49] [50] [51] [52] beschrieben wird. Der Cloudpoint liegt bei der höchsten Temperatur, und markiert den Anfang der Kristallisation. Seine Lage scheint durch Zugabe von Additiven kaum beeinflussbar.

Der Pourpoint liegt von allen vier Größen bei der niedrigsten Temperatur, er liegt am Ende des Kristallisationsprozesses. Der Pourpoint von Dieselkraftstoff lässt sich durch Zugabe von Additiven verbessern.

Dem Cloudpoint wird eine nur geringe Aussagekraft auf die tatsächliche Verwendbarkeit eines Kraftstoffs bei Temperaturen unterhalb des Cloudpoint zugestanden. Der Pourpoint sagt ebenfalls nichts über das Verhalten des Kraftstoffs oberhalb des Pourpoint aus. Die beiden Punkte markieren die Extreme des Kristallisationsprozesses, sagen jedoch nichts über dessen Verlauf aus. Aus diesem Grund wurden die beiden Messverfahren „cold filter plugging point“ und „low temperature flow test“ entwickelt, die in Europa bzw. im nordamerikanischen Raum zum Einsatz kommen. Auch wenn beide Messverfahren eine Temperatur angeben, bei der die Filtrierbarkeitsgrenze eines Kraftstoffs erreicht ist, scheinen beide nicht gut mit der tatsächlichen Fahrbarkeitsgrenze, d. h. der Temperatur bei der ein Fahrzeug nicht mehr gestartet oder betrieben werden kann, zu korrelieren.

Die oben genannten Testverfahren sind wie beschrieben stark auf die Zusammensetzung von Dieselkraftstoffen und die Technik der Dieselmotoren ausgelegt. Die Aussagekraft dieser Testverfahren bei Pflanzenölen und speziell bei Rapsölkraftstoff ist gering, dies belegen auch die stark streuenden Messwerte und Erfahrungen der verschiedenen Autoren. Der Grund für die geringe Aussagekraft liegt unter anderem auch an der unterschiedlichen Zusammensetzung von Pflanzenölen und Dieselkraftstoffen. Die Kristallisation von gesättigten Verbindungen, die bei Dieselkraftstoffen im Hinblick auf Filterverstopfung die begrenzende Komponente darstellt, tritt bei Rapsölkraftstoff in den Hintergrund, hier stellt die verglichen mit Dieselkraftstoff höhere Viskosität den begrenzenden Faktor dar.

Besser geeignet erscheint die Beschreibung des Fließverhaltens über die Messung der dynamischen Viskosität. Die Messung einer kontinuierlichen Abkühlkurve scheint hier

sinnvoller zu sein als die Messung bei einzelnen Temperaturen, da die Messwerte stark vom zeitlichen Verlauf der Temperaturänderungen abhängen.

3.4 Zündwilligkeit von Kraftstoffen

3.4.1 Zündverzug bei Dieselmotoren

Als Zündverzug wird bei der dieselmotorischen Verbrennung der Zeitraum zwischen der Einspritzung des flüssigen Kraftstoffs in den Brennraum und der eigentlichen Selbstzündung bezeichnet [40] [64]. Dieser Zeitraum beträgt meist einige Millisekunden. Der Beginn der Einspritzung kann durch den Nadelhub der Einspritzdüsenadel klar definiert werden, der Beginn der Verbrennung wird an der Veränderung der im Brennraum herrschenden Bedingungen wie Temperatur und Druck ersichtlich.

Der Zündverzug besteht aus zwei Teilen, dem sogenannten physikalischen und dem chemischen Zündverzug [115]. Als physikalischer Zündverzug wird die Zeitspanne definiert, die ab dem Zeitpunkt der Einspritzung vergeht, bis das Gemisch durch Strahlausbreitung, Zerstäubung und Verdampfung im Brennraum verteilt ist. Bereits während der Verdampfung beginnen erste chemische Reaktionen, die letztendlich zur Selbstzündung des Kraftstoffs führen. Dieser Zeitraum, in dem das Gemisch durch den Ablauf chemischer Reaktionen gezündet wird, wird als chemischer Zündverzug bezeichnet. Durch die gleichzeitig ablaufenden Verdampfungsprozesse und chemischen Reaktionen sind die beiden Arten von Zündverzug nicht klar zu trennen [115] [94].

Der Zeitpunkt der Einspritzung ist bei Dieselmotoren festgelegt. Ändern sich die Eigenschaften eines Kraftstoffs, so zündet der Kraftstoff nicht nach der von der Motorsteuerung erwarteten Zeitspanne. Diese Verschiebung wirkt sich auf das Verhalten des Motors aus. Zudem liegt bei einer verspäteten Zündung ein anderes Gemisch im Brennraum vor, da der Kraftstoff mehr Zeit hatte, sich zu verteilen und zu verdampfen. Dies führt zu einer veränderten Verbrennung, die durch einen steileren Druckanstieg auf Grund einer erhöhten Menge an zündfähigem Kraftstoff-Luft-Gemisch und durch eine erhöhte Lautstärke [76] [19] charakterisiert wird. Dieses Klopfgeräusch wird auch als „Nageln“ bezeichnet [21]. Auch steigen mit längerem Zündverzug der Spitzendruck [19] sowie die Spitzentemperatur im Brennraum, was sich sowohl auf die mechanische Belastung des Motors als auch auf die Emissionen auswirkt. Zudem beeinträchtigt eine geringe Zündwilligkeit das Kaltstartverhalten [112] [19] und erhöht den Treibstoffverbrauch [76]. Bei zu kurzem Zündverzug andererseits wird in Folge der relativ niedrigen Temperatur eine verstärkte Rußbildung beobachtet, zudem steigt der Kraftstoffverbrauch [10] [26]. Ein kurzer Zündverzug verringert jedoch auch die NO_x -Emissionen [112].

Bei Kraftstoffen mit einem kleinen Zündverzug wird von zündwilligen Kraftstoffen gesprochen, während zündunwillige Kraftstoffe einen langen Zündverzug aufweisen. Die Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen wird dabei über die sogenannte Cetanzahl (engl. „cetane number“) beschrieben.

Die Cetanzahl nach DIN EN ISO 5165 (1999) [43] ist eine Größe zur Beschreibung des Zündverzugs. Der Zündverzug eines Kraftstoffs in einem Prüfgerät wird mit verschiedenen Mischungen von Hexadecan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, Trivialname Cetan) und 1-Methyl-Naphtalin ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}$, alte Bezeichnung α -Methyl-Naphthalin) verglichen. Die prozentuale Konzentration an Hexadecan in derjenigen Mischung, die den gleichen Zündverzug wie der zu tes-

tende Kraftstoff aufweist, wird anschließend als Cetanzahl bezeichnet. Durch die Festlegung der Cetanzahlen 100 für reines Hexadecan und 0 für reines 1-Methyl-Naphtalin wird die Skala an Cetanzahlen von 0 bis 100 definiert. Die Ergebnisse werden meist abgekürzt als CZ 40 oder CN 40 (für eine Cetanzahl von 40) angegeben.

Mittlerweile wird 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan statt 1-Methyl-Naphtalin eingesetzt, wobei dem Heptamethylnonan eine Cetanzahl von 15 zugewiesen wurde (vgl. DIN EN ISO 5165 (1999) [43]).

Auf die verschiedenen Methoden, den Zündverzug eines Kraftstoffs und damit die Cetanzahl zu bestimmen, wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

3.4.2 Bestimmung der Cetanzahl in CFR- und BASF-Prüfmotoren

Bis vor einigen Jahren war die Bestimmung der Cetanzahl über einen Prüfmotor üblich. Für Dieselkraftstoff sind als Prüfmotoren entweder der sogenannte CFR-Motor nach DIN EN ISO 5165 (1999) [43] oder der sogenannte BASF-Motor nach DIN 51773 (1996) [40] vorgeschrieben. Im amerikanischen Raum ist die Methode in ASTM D613 (2008) [7] standardisiert. Der einzylindrige CFR-Motor, benannt nach dem „Cooperative Fuel Research Committee“, arbeitet mit einem variablen Verdichtungsverhältnis [66], der ebenfalls einzylindrige BASF-Motor mit einem verstellbaren Luftdurchsatz. Bei der Prüfmethode mittels BASF-Motor wird bei der Messung des Testkraftstoffs ein Sollwert für den Zündverzug eingestellt, was mittels Veränderung der Einspritz- und Verbrennungsparameter durchgeführt wird. Nach Erreichen stabiler Bedingungen über wird den Luftdurchsatz auf den Zündverzug geschlossen. Im Gegensatz dazu wird beim CFR-Motor das Verdichtungsverhältnis so verändert, dass ein Sollwert des Zündverzugs erreicht wird.

Die Geschichte des CFR-Messverfahrens beschreibt VAN GERPEN (1996) [132], er weist auch darauf hin, dass das Verfahren noch immer dem gleicht, das 1938 vorgestellt wurde. Dies ist auch einer der Kritikpunkte am CFR-Messverfahren, die verwendeten Motor-komponenten entsprechen nicht mehr dem Stand der Technik.

REMMELE et al. (2000) [113] erläutern die Probleme, die es bei der Messung der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff in den Prüfmotoren gibt. Grund dieser Probleme ist die Tatsache, dass die Prüfmotoren auf die Messung von Dieselkraftstoff eingestellt und optimiert sind. Dies hat zur Folge dass die Einspritzung von Rapsölkraftstoff nur unvollständig erfolgt, was zu Problemen im motorischen Betrieb, v. a. Verkokungen an den Einspritzdüsen, führt.

GOERING et al. 1982 [62] [60] verglichen verschiedene Eigenschaften von Pflanzenölen mit den damaligen Spezifikationen von amerikanischem „No. 2“-Dieselkraftstoff, darunter auch die Cetanzahl. Die Messung der Cetanzahl konnte mit der vorgeschriebenen Methode (ASTM D613) nicht durchgeführt werden. Mittels einer nicht näher beschriebenen Modifikation der Methode waren die Autoren unter Abweichung von den Normvorschriften jedoch in der Lage, die Cetanzahl bei zehn von elf Ölen zu bestimmen. Entgegen der Prüfvorschrift mussten die Öle vor der Messung auf 40,6 °C aufgewärmt werden, um sie in das Prüfgerät pumpen zu können. Dennoch war die Viskosität eines Öls zu hoch, so

dass dieses nicht getestet werden konnte. Die erhaltenen Cetanzahlen lagen im Bereich von 34,6 bis 49,1, und waren somit z. T. mit der Cetanzahl von „No. 2“-Dieselkraftstoff (Spezifikation: min. 40) zu vergleichen.

GOERING et al. (1982) [61] beschrieben die Eigenschaften von Mikroemulsionen aus Sojaöl und Ethanol mit 1-Butanol als Emulgator. Zudem wurde die Eignung der Emulsion als Kraftstoff für Dieselmotoren praktisch getestet. Das Gemisch besaß eine Cetanzahl von 25,1, also weit unter der damals für Dieselkraftstoff geforderten Grenze von 40. Durch Zugabe von 10 % eines „primary alkyl nitrate“ (GOERING et al. (1982) [61]) konnte die geforderte Cetanzahl jedoch erzielt werden. Das Verhalten des Gemisches wurde in einem direkt einspritzenden 3-Zylinder-Dieselmotor mit einem Hubraum von 2,5 l untersucht, der mit einer Maximalleistung von 26,3 kW bei 2.400 min⁻¹ spezifiziert worden war. Bei den Messungen zeigte sich, dass der Motor mit der Mikroemulsion eine ähnliche Leistung erzielt wie mit Dieselkraftstoff. Nach Ansicht der Autoren ist die Cetanzahl keine Bewertungsgrundlage für die Verwendung der Gemische im Motor („The cetane number [...] does not seem indicative for their performance“ GOERING et al. (1982) [61]).

In den Untersuchungen von WIDMANN et al. (1992) [135] zur Eignung von Rapsöl und Rapsölmethylester als Motorentreibstoff und Heizölersatz wurde die Cetanzahl von Rapsölkraftstoff mittels BASF-Motor untersucht. Die für Dieselkraftstoff verwendete Methode musste angepasst werden, um die Messung zu ermöglichen. Der Abspritzdruck der Düsen musste von 125 bar auf 160 bar erhöht werden. Zudem musste die Probe vor der Messung in einem Wasserbad auf eine Temperatur von 45 °C bis 50 °C erwärmt werden. Dennoch wurden bei den Messungen Ablagerungen im Brennraum und trompetenförmige Ablagerungen um die Einspritzöffnungen der Düse beobachtet. Zudem waren Zündaussetzer festzustellen. Die Ergebnisse sind nach Ansicht der Autoren auf Grund der Änderungen am Messverfahren nicht direkt mit Dieselkraftstoff vergleichbar.

BIRKNER (1995) [24] wies im Hinblick auf die Anwendung der gängigen Prüfmotoren bei Rapsölkraftstoff darauf hin, dass die Messung nur bei Vorwärmung der Ansaugluft und des Kraftstoffs möglich sei. Die erhaltenen Messwerte unterlägen jedoch starken Schwankungen.

REMMELE (2002) [112] nannte die Verdünnung des Pflanzenöls mit Dieselkraftstoff als Möglichkeit, die Cetanzahl annähernd zu bestimmen. Grundsätzlich stünden jedoch keine geeignete Prüfmethode und kein geeigneter Prüfmotor zur Verfügung.

3.4.3 Bestimmung der Cetanzahl im Constant Volume Combustion Apparatus (CVCA)

Auf Grund der Kritik an der Messung der Cetanzahl mittels Prüfmotor begann in den 1980er Jahren die Entwicklung eines neuartigen Prüfgeräts, des sogenannten „Constant Volume Combustion Apparatus“ (CVCA). Das Messgerät basiert auf dem Prinzip einer Brennkammer mit konstantem Volumen. Details zur Entwicklung werden von RYAN und STAPPER (1987) [121] bzw. FREEDMAN et al. (1990) [57] beschrieben.

Bei Prüfgeräten nach dem Constant-Volume-Prinzip werden in einer Brennkammer mit konstantem Volumen die festgelegten Bedingungen für Brennkammerdruck und -temperatur eingestellt. Anschließend wird der Kraftstoff in die Messkammer eingespritzt, wo er auf Grund der Bedingungen verdampft und sich selbst entzündet. Durch Beobachtung des Verlaufs von Druck und Temperatur im Inneren der Brennkammer kann der Ablauf der Verbrennung ermittelt werden, so dass der Zündverzug bestimmt werden kann.

KNOTHE (2002) [82] und KNOTHE et al. (2002) [85] nennen als Gründe für die Entwicklung den Wunsch, die Cetanzahl schneller, mit verbesserter Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, geringerem experimentellem Aufwand sowie reduziertem Materialbedarf zu bestimmen, wodurch auch die Kosten einer Messung gesenkt werden können.

Ein weiterer Vorteil der Messung im CVCA ist das geringe benötigte Probenvolumen von 25 ml [57]. Auch die Messung von Kraftstoffen mit hohen Schmelzpunkten bereite in „Constant Volume“-Prüfgeräten nach Ansicht der Autoren keine Schwierigkeiten, im Gegensatz zum Prüfmotor nach ASTM D613.

Das Messverfahren des „Constant Volume Combustion Apparatus“ ist in mehreren Veröffentlichungen erläutert. FREEDMAN et al. (1990) [57] zufolge wird als Zündverzug der sogenannte „pressure-recovery ignition delay“ verwendet. Beim Einspritzen des Testkraftstoffs in die Brennkammer sinkt durch das Verdampfen des Kraftstoffs der Druck in der Kammer. Bei der Zündung steigt der Druck wieder an, und übersteigt nach einer gewissen Zeit den vor der Einspritzung herrschenden Druck. Diese Zeitspanne ist als „pressure-recovery ignition delay“ oder Zeit bis zum Wiederherstellen des ursprünglichen Drucks definiert.

Neben den allgemeinen Ausführungen zum Messverfahren behandelten FREEDMAN et al. (1990) [57] auch die Messung der Cetanzahl von Fettsäurealkylestern und Triglyceriden mit diesem Verfahren. Bei Kalibrierungen mit den Primärreferenzkraftstoffen wurde eine Funktion gefunden, mit der die Cetanzahl des Referenzgemisches aus dem Zündverzug berechnet werden kann. Die anhand dieser Funktion berechneten Werte bezeichnen die Autoren als „estimated cetane number“ (ECN), um den Unterschied zur Cetanzahl CN nach ASTM D613 zu verdeutlichen.

Bei einigen untersuchten Substanzen wurden mit der oben genannten Gleichung Werte von über 100 berechnet. Die Cetanzahl ist jedoch nur bis 100 definiert. Aus diesem Grund schlugen die Autoren eine neue Einteilung der Werte vor, die sogenannte „lipid

combustion quality number“. Diese ist für jede Stoffgruppe unterschiedlich definiert, bietet eine Vergleichbarkeit mit der konventionellen Cetanzahl und kann Werte über 100 annehmen.

Der Einfluss von Zündverbesserern und sauerstoffangereicherten Verbindungen auf die Zündwilligkeit von Fettsäuren und deren Estern wird von KNOTHE et al. (1996) [83] beschrieben. Bei den Untersuchungen kam der oben beschriebene CVCA zum Einsatz. Die Cetanzahlen verschiedener gesättigter und ungesättigter C18-Fettsäuren nahmen mit der Sättigung und der Länge der Estergruppe zu. Nicht nur die absolute Zahl an Doppelbindungen, sondern auch deren Position in der Fettsäure beeinflusst dabei die Zündwilligkeit. Als Zündverbesserer wurden zwei Nitrate sowie diverse „oxygenated compounds“ verwendet, die nicht näher beschrieben wurden. Beide Nitrate zeigten sowohl bei den Estern als auch in Dieselmotoren eine positive Wirkung, das Gleiche galt für einige der Oxygenate.

Die Entwicklung der Prüfgeräte mündete im Jahr 2007 in einer Norm (DIN EN 15195 (2007) [45]), die die Messung der abgeleiteten Cetanzahl ACZ („derived cetane number“ DCN) beschreibt. Im amerikanischen Raum ist ASTM D 6890 (2004) [6] gebräuchlich. Auf dem Markt sind zwei Prüfgeräte erhältlich, die beide aus dem oben genannten CVCA hervorgingen. Es handelt sich um den Ignition Quality Tester der Firma AET Advanced Engine Technology (Kanada) sowie den Fuel Ignition Tester der Firma Fueltech AS (Norwegen), der mittlerweile von der Firma Waukesha Engine vertrieben wird. Beide werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.4.4 Bestimmung der Cetanzahl im Ignition Quality Tester (IQT)

Die Entwicklung des Ignition Quality Tester (IQT) am Southwest Research Institute, Texas, ist in verschiedenen Arbeiten von ALLARD et al. [2] [1] [3] [4] beschrieben. ALLARD et al. (1996) [2] beschrieben auch das nicht-lineare Verhältnis zwischen Zündwilligkeit und Cetanzahl, wonach kleine Unterschiede im Zündverzug bei kleineren Zündwilligkeiten größere Unterschiede in der Cetanzahl hervorrufen, als bei höheren Zündwilligkeiten [82].

Nach Ansicht von KNOTHE (2002) [82] ist die Messung mittels IQT reproduzierbar, die Ergebnisse sind vergleichbar oder sogar zuverlässiger als die mit ASTM D613 erhaltenen.

Die Bestimmung der Cetanzahl mit einem Ignition Quality Tester wurde von KNOTHE et al. (2002) [85] vorgenommen, um die Auswirkungen der Umesterung mit verzweigten Alkoholen auf die Eigenschaften von Fettsäuremonoalkylestern zu untersuchen. Dabei wurden 29 verschiedene Ester untersucht. In Übereinstimmung mit der Literatur zeigte sich ein Anstieg der Cetanzahl mit steigender Kettenlänge der Fettsäure, der den Einfluss von verzweigten Alkoholen aufwog.

3.4.5 Bestimmung der Cetanzahl im Fuel Ignition Analyzer (FIA) und im Fuel Ignition Tester (FIT)

Neben dem Ignition Quality Tester ist auf dem Markt ein weiteres Messgerät zur Bestimmung der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen erhältlich, der sogenannte Fuel Ignition Tester. Vor der Markteinführung des FIT wurde ein Messgerät namens Fuel Ignition Analyzer verkauft, das mit ähnlicher Technik nach demselben Prinzip funktioniert.

Die Entwicklung einer Testmethode zur Messung der Zündwilligkeit mit dem „Diesel Fuel Ignition Analyzer“ (FIA) wurde von DATSCHEFSKI und RICKEARD (1993) [37] durchgeführt. Dieses Messgerät basiert wie der Ignition Quality Tester auf dem Prinzip einer Brennkammer mit konstantem Volumen (siehe Abschnitt 3.4.3). Der FIA wurde ursprünglich für die Messung von marinen Schwerölen entwickelt, die mit dem CFR-Motor nicht gemessen werden können. Details hierzu wurden von FISKAA und WHITE (1994) [56] beschrieben.

Bei der Entwicklung der Methode wurden verschiedene Parameter variiert und deren Auswirkung untersucht. Alle Messungen wurden fünffach wiederholt, die Messungen eines Kraftstoffs konnten in etwa einer Stunde durchgeführt werden. Das Messverfahren bietet damit nach Aussage von DATSCHEFSKI und RICKEARD (1993) [37] Vorteile gegenüber dem CFR-Prüfmotor, bei dem eine Wiederholung ca. 1 h bis 1,5 h benötigt.

Es zeigte sich, dass der gemessene Zündverzug von vielen verschiedenen Einflussfaktoren abhängt. Durch die zum Aufheizen der Brennkammer benötigte Zeit wurde die Temperaturverteilung innerhalb der Brennkammer beeinflusst, was wiederum starken Einfluss auf das Zündverhalten hatte. Auch das absolute Temperaturniveau, d. h. die eingestellte Temperatur in der Kammer, wirkte sich stark auf die Messwerte aus, wohingegen ein anderer Kammerdruck nicht bei allen Temperaturen Einfluss hatte. Bei den Messungen mit sieben verschiedenen Dieselkraftstoffen konnte eine gute Wiederholbarkeit erzielt werden. Die aus den Messwerten errechnete Cetanzahl nach ASTM D613 zeigte einen Fehler von $\pm 1,3$ CZ bei einer Cetanzahl von CZ 50. Jedoch wurde die Cetanzahl von additivierten Kraftstoffen anhand der Messwerte zu groß vorhergesagt.

REMMELE (2002) [112] verwendete einen Fuel Ignition Analyzer zur Untersuchung der Cetanzahl dreier Rapsölkraftstoffproben mit unterschiedlicher Oxidationsstabilität. Das Messgerät wurde mit unterschiedlichen Mischungen mehrerer sekundärer Bezugskraftstoffe (CZ 30 bis CZ 65) kalibriert. Die Rapsölkraftstoffproben wiesen Cetanzahlen im Bereich von ca. 36 auf, wobei eine geringe Tendenz zu höheren Cetanzahlen bei niedrigerer Oxidationsstabilität zu sehen war.

AUERBACH (2003) [11] untersuchte den Einsatz von Pflanzenölen und deren Estern als Kraftstoff in Dieselmotoren. Ein Aspekt der Betrachtungen war die Zündwilligkeit, die mittels Fuel Ignition Tester gemessen wurde. Je nach Einstellung der Rahmenbedingungen Brennkammerdruck, Brennkammertemperatur sowie Kraftstofftemperatur schwankten die Cetanzahlen für ein nicht näher beschriebenes Rapsöl zwischen CZ 40,6 und CZ 48,8.

ATTENBERGER und REMMELE (2003) [10] untersuchten die Eignung des Fuel Ignition Tester zur Messung der Zündwilligkeit bei Rapsölkraftstoff und entwickelten eine Prüfmethode. Dabei konnte die Tauglichkeit des Messgeräts für die Messung der Zündwilligkeit bei Rapsölkraftstoff gezeigt werden.

Das Messgerät wurde vor Beginn der Untersuchungen mit Mischungen aus ASTM-Referenzkraftstoffen mit bekannter Cetanzahl (sekundäre Bezugskraftstoffe nach DIN EN ISO 5165 (1999) [43]) kalibriert. Durch Vergleich des Zündverzugs der Messungen mit den bei der Kalibrierung erhaltenen Zündverzügen kann die Cetanzahl des Kraftstoffs bestimmt werden. Vor Beginn der eigentlichen Messung wird das Prüfgerät auf korrekte Funktion überprüft, indem ein Durchlauf mit Dieselkraftstoff erfolgt. Zeigen sich hier Unterschiede zu vorhergehenden Messungen mit dem verwendeten Referenzdieselmotorkraftstoff, so ist das Messgerät zu inspizieren, speziell die Einspritzdüse muss auf Ablagerungsbildung kontrolliert werden. Als Grundlage für den Vergleich dienen die Werte für die Wiederholbarkeit aus der Norm DIN 51773. Auch nach dem Ende der Messungen mit Rapsölkraftstoff ist eine erneute Messung mit Dieselkraftstoff durchzuführen.

Um Beeinträchtigungen des Messgeräts durch Verschmutzungen in den Kraftstoffen zu vermeiden, wird der verwendete Kraftstoff direkt vor dem Einfüllen in den Kraftstoffbehälter durch einen Spritzenaufsatzfilter gepumpt. Nach dem Spülen der Kraftstoffleitungen mit 20 ml des zu testenden Kraftstoffs erfolgt die Messung, bei der ein Volumen von ca. 50 ml Kraftstoff benötigt wird.

Die eigentliche Messung besteht aus mehreren aufeinanderfolgenden Einzeleinspritzungen, zwischen denen das Messgerät automatisch wieder die gewünschten Ausgangsparameter einstellt. Aus den Werten aller Einspritzungen werden mittels eines Statistikprogramms (Lokationsschätzer, LOK) Werte als Ausreißer identifiziert, und aus dem Durchschnitt der Messwerte der verbleibenden Einspritzungen die Cetanzahl bestimmt.

Durch Variation verschiedenster Einflussparameter (Brennkammertemperatur bei Einspritzung, Brennkammerdruck, Anzahl der Einzeleinspritzungen etc.) wurden die für die Messung zu wählenden Randbedingungen ermittelt, um größtmögliche Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Zahl der Einzeleinspritzungen in der vorgeschlagenen Prüfmethode beträgt 20, die restlichen Parameter sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die ermittelten Parameter boten bei Dieselkraftstoff eine höhere Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit als die vom Hersteller genannten Parameter.

Die Werte für Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit lagen bei der Messung von Dieselkraftstoffen innerhalb der von der DIN 51773 geforderten Grenzen. Bei der Cetanzahlbestimmung von Rapsölkraftstoffen konnten die Anforderungen in den meisten Fällen eingehalten werden, Abweichungen in der Wiederholbarkeit wurden auf die Ablagerungsbildung an der Einspritzdüse und das damit verschlechterte Einspritzverhalten zurückgeführt. Diese Beobachtung führte auch zur oben erwähnten Kontrolle durch Messung eines Dieselkraftstoffs mit bekannter Cetanzahl.

Tabelle 3: Parameter für die Messung der Zündwilligkeit im Fuel Ignition Tester
(Quelle: ATTENBERGER und REMMELE (2003) [10])

Parameter	Beschreibung	Einstellung
Chamber press. ref.	Voreinstellung Brennkammerdruck	20 bar
Chamber temp. ref.	Voreinstellung Brennkammertemperatur	525 °C
Fuel temp. ref.	Voreinstellung Kraftstofftemperatur	50 °C
max. Fuel temp.	maximale Kraftstofftemperatur	100 °C
Chamber start press.	Anfangsfülldruck der Brennkammer	15 bar
Chamber press. hyst.	zulässige Abweichung des Brennkammerdrucks	0,3 bar
Emptying press. limit	verbleibender Restdruck in der Brennkammer	0,3 bar
max. # injections	Anzahl der Einspritzungen	20
Chamber trajector gain	Regelungsparameter für die Brennkammertemperatur	10
Einspritzdüse	Düsenlochdurchmesser	0,25 mm

3.4.6 Weitere Messverfahren

Um die Eigenschaften von 27 experimentellen Kraftstoffen zu ermitteln, von denen nur geringe Probemengen zur Verfügung standen, verwendeten JOHNSTON und HARRINGTON (1983) [72] die Messung durch „Throttling“ (dt. Drosseln). Diese Methode war vom „British Institute of Petroleum“ standardisiert worden, jedoch bereits zum Zeitpunkt der Veröffentlichung nicht mehr gebräuchlich. Die Standardmethode war zu dieser Zeit die Messung im CFR-Motor mit variablem Verdichtungsverhältnis nach ASTM D613 (vgl. Kapitel 3.4.2).

Die 27 Testkraftstoffe waren verschiedene Fettsäurealkylester, die durch Umesterung von Baumwoll-, Soja-, Sonnenblumen-, Erdnuss-, Castor- und Rapsöl mit verschiedenen Alkoholen (Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol) hergestellt wurden, sowie vier der genannten Pflanzenöle (Baumwoll-, Soja-, Sonnenblumen- und Rapsöl).

Das Prinzip dieses Messverfahrens basiert auf der Tatsache, dass beim Absinken der angesaugten Luftmenge der Zündverzug wächst. Bei Erreichen eines kritischen Zündverzugs treten vermehrt Fehlzündungen auf. Durch Ansaugen der Luft aus einem geschlossenen Tank sinkt die im Tank verbliebene Luftmenge, und damit der Druck im Tank. Je höher die Zündwilligkeit eines Kraftstoffs, desto tiefer sinkt der Druck im Tank ab, bevor Fehlzündungen zu beobachten sind.

Als Vorteile dieser Testmethode nennen die Autoren die geringen benötigten Probemengen, die Schnelligkeit der Methode sowie die fehlende Anfälligkeit für Ablagerungen bei minderwertigen Kraftstoffen. Die Autoren betonen die Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen aus konventionalen Messverfahren. Die Einstufung der Öle anhand der Zündwilligkeit entspricht den in der Literatur verfügbaren. HARRINGTON (1986) [66] erläutert,

wie die Ergebnisse der „Throttling“-Messungen mit den theoretisch zu erwartenden Werten korrelieren. Dabei weist er auch auf einen Schwachpunkt dieser Messmethode hin. Bei Fettsäurealkylestern, die mit verschiedenen Alkoholen unterschiedlicher Kettenlänge umgeestert wurden, sollte die Zündwilligkeit mit der Kettenlänge des Alkohols steigen. Dies ließ sich in den Versuchen von JOHNSTON und HARRINGTON (1983) [72] nicht beobachten.

Im Rahmen einer Testreihe zur Untersuchung der Eignung von Rapsöl als Kraftstoff in Dieselmotoren, veröffentlicht von HEMMERLEIN et al. (1991) [69], wurde auch die Cetanzahl von Rapsöl ermittelt, das verwendete Messverfahren wurde jedoch nicht genannt. Auch wenn die Cetanzahl von Rapsöl niedriger wäre als bei Dieselkraftstoff, so die Autoren, seien im realen Betrieb Zündverzug und Verbrennungsablauf bei beiden Kraftstoffen ähnlich [69]. Dies zeigte sich auch beim anschließenden Testlauf, wo bei Kammermotoren keine gravierenden Leistungsunterschiede zu Dieselkraftstoff zu sehen waren.

O'BRIEN (2001) [97] verwendete die genannte Methode mittels Drosselung zur Untersuchung von Dieselkraftstoff, Leindotteröl und Methylester aus Altfetten („waste cooking oil methyl ester“ O'BRIEN (2001) [97]). Im Rahmen der Arbeiten stellte sich heraus, dass die bei der Drosselung des Motors herbeigeführten Fehlzündungen anhand der Rauchbildung nicht deutlich zu bestimmen waren. Während bei Dieselkraftstoff oder dem Altfettmethylester keine Rauchbildung zu beobachten war, traten bei Leindotteröl Fehlzündungen bereits bei ausreichender Versorgung mit Luft auf. Aus diesem Grund beurteilte der Autor die Messmethode als unzuverlässig („unreliable“ O'BRIEN (2001) [97]).

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens wurde in den Jahren 1995 und 1996 eine alternative Methode zur Bestimmung der Cetanzahl von „alternativen und konstruierten Kraftstoffen“ entwickelt, die in KRÜMMLING (1997) [87] vorgestellt wurde. Die Zielsetzung war, einen Ersatz für den mit veralteter Technik arbeitenden BASF-Prüfmotor und den darauf basierenden Test nach DIN 51773 zu finden. Insbesondere sollte die Eignung des Messverfahrens für Schweröle, Pflanzenöle und deren Ester beachtet werden und der zu messende Cetanzahlbereich von CZ 30 bis CZ 80 reichen. Als Prüfmotor wurde ein direkt einspritzender 1-Zylinder-Dieselmotor mit einer Nennleistung von 75 kW verwendet, der mit 9-Loch-Einspritzdüsen ausgestattet war. Die Messung des Zündverzugs fand durch Messung der Zeit von der Einspritzung, definiert durch den Nadelhub, bis zum Verbrennungsbeginn statt. Im Rahmen der Untersuchungen wurden verschiedene Einflussgrößen untersucht, darunter das Verdichtungsverhältnis, die Temperatur der Ansaugluft, das Verbrennungsluftverhältnis. Auch der Einfluss der Kraftstoffviskosität wurde mittels unterschiedlicher Kraftstofftemperaturen variiert. Bei drei verschiedenen Temperaturen (50 °C, 60 °C, 70 °C) und daraus resultierend drei verschiedenen kinematischen Viskositäten (25 mm²/s, 19 mm²/s und 15 mm²/s) zeigte sich keine Änderung des Zündverzugs. Der Motor wurde mit Gemischen aus Cetan und 1-Methyl-Naphthalin kalibriert, die dabei erhaltene Kurve konnte durch ein Polynom 3. Grades hinreichend genau beschrieben werden. Nach Abschluss der Kalibrierung wurden verschiedene Pflanzenöle (Sonnenblumen-, Kokos-, Palmöl sowie Rapsöl roh und raffiniert), ein Fettsäuremethylester (Rapsölmethylester) und ein konventioneller Dieselkraftstoff im Prüfmotor untersucht. Zusätzlich wurde die Cetanzahl dieser Kraftstoffe mittels BASF-Motor bestimmt,

wobei die Kraftstoffe 1:1 mit Dieselmotorkraftstoff gemischt werden mussten. Die Ergebnisse des neuen Prüfverfahrens zeigten im Vergleich zur Literatur (GOERING et al. (1982) [62], FREEDMAN et al. (1990) [57]) sowie zum BASF-Motor überraschend hohe Cetanzahlen. So wurde für Rapsölmethylester eine Cetanzahl von CZ 76 gemessen, während im BASF-Motor ein Wert von 58 ermittelt wurde. Auch bei reinem Rapsöl wurde mit CZ 56 ein Wert gemessen, der weit über den Werten in der Literatur (37,1 [62], 33,2 [57]) lag.

Das entwickelte Messverfahren wurde nach Abschluss des Forschungsvorhabens nicht weiter verfolgt, insbesondere erfolgte keine Standardisierung in nationalen oder internationalen Normen.

3.4.7 Zusammenfassung

Die meisten in der Literatur behandelten Testverfahren zur Beurteilung der Zündwilligkeit von Kraftstoffen wurden auf die engen Spezifikationen von Dieselmotorkraftstoffen ausgelegt, was ihre Anwendung bei anderen Kraftstoffen wie z. B. Pflanzenölen erschwert oder verhindert. Die auch bei Dieselmotorkraftstoffen als veraltet und unzuverlässig geltende Messung im BASF- oder CFR-Motor ist nur durch Umbau des Motors oder Modifikation des Testverfahrens für Rapsölmotorkraftstoff einsetzbar, was jedoch zum Verlust der Normkonformität führt. Die als „Throttling“ bekannte Messmethode des „British Institute of Petroleum“ muss ebenfalls als nicht für Rapsölmotorkraftstoff geeignet eingestuft werden, zudem wird sie auch bei Dieselmotorkraftstoffen nicht mehr verwendet.

Als sinnvoll erscheint die Messung in alternativen Prüfgeräten nach dem Prinzip des konstanten Brennkammervolumens. Die Eignung des Fuel Ignition Testers FIT für die Messung der Zündwilligkeit von Rapsölmotorkraftstoff wurde von ATTENBERGER und REMMELE (2003) [10] untersucht und bestätigt. Diese Messmethode wird daher für die Untersuchung der Zündwilligkeit in der vorliegenden Arbeit ausgewählt.

4 Material und Methoden

4.1 Additive und Additivpakete

Für die Untersuchungen wurden 25 Produkte von 15 verschiedenen Herstellern ausgewählt. Unter den Produkten befinden sich 20 Additive, die laut Angabe des Herstellers nur eine Eigenschaft des Kraftstoffes beeinflussen, sowie fünf Additivpakete, die jeweils mehrere Eigenschaften verbessern sollen. Die für die Versuche ausgewählten Additive sind Tabelle 4 zu entnehmen, die ausgewählten Additivpakete sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Produkte lassen sich wie folgt in Kategorien einteilen (Additivpakete werden mehrfach in die jeweiligen Kategorien aufgenommen):

- 13 Zündverbesserer
- 10 „cold flow improver“
- 8 Detergenzien / Ablagerungsminderer

Zur besseren Unterscheidbarkeit werden die Produkte wie in der ersten Spalte ersichtlich codiert. Dieser Code wird im weiteren Verlauf der Arbeiten beibehalten und ermöglicht die eindeutige Identifizierung eines Produkts. Für Additive wird ein Code beginnend mit **A**, **K** oder **Z** vergeben, je nachdem welcher Kategorie (**A**blagerungsminderer, **K**älteadditiv, **Z**ündverbesserer) das Additiv zuzuordnen ist. Für die Additivpakete werden je nach Funktion mehrere Bezeichnungen vergeben.

Die Additive und Additivpakete lassen sich nach den Angaben in den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern in die folgenden Wassergefährdungsklassen nach VwVws (1999) [29] einteilen:

- 9 Produkte mit Wassergefährdungsklasse WGK1
- 15 Produkte mit Wassergefährdungsklasse WGK2
- 1 Produkt mit Wassergefährdungsklasse WGK3

Tabelle 4: Ausgewählte Additive

Code	Kategorie	Bezeichnung	WGK	Hersteller
Z01	Zündverbesserer	PEROXAN DB	1	Pergan GmbH
Z02	Zündverbesserer	PEROXAN HX	1	Pergan GmbH
Z03	Zündverbesserer	PEROXAN CU-80L	2	Pergan GmbH
Z05	Zündverbesserer	k. A.	2	k. A.
Z09	Zündverbesserer	—	2	Chimec S.P.A
Z10	Zündverbesserer	k. A.	2	k. A.
Z11	Zündverbesserer	DX52	1	Handelshaus Runkel
Z13	Zündverbesserer	8090	2	Lubrizol
K01	cold flow improver	k. A.	1	k. A.
K02	cold flow improver	IRGAFLO [®] 710 P	1	BASF SE
K03	cold flow improver	IRGAFLO [®] 649 P	1	BASF SE
K04	cold flow improver	k. A.	1	k. A.
K05	cold flow improver	k. A.	1	k. A.
K08	cold flow improver	PW1	1	Handelshaus Runkel
K09	cold flow improver	k. A.	2	k. A.
K10	cold flow improver	k. A.	2	k. A.
A04	Detergens	k. A.	2	k. A.
A05	Detergens	k. A.	3	k. A.
A07	Detergens	k. A.	2	k. A.
A08	Detergens	k. A.	2	k. A.
®	Registered trademark of BASF SE, D-67056 Ludwigshafen			
k. A.	keine Angabe			

Tabelle 5: Ausgewählte Additivpakete

Code	Kategorie	Bezeichnung	WGK	Hersteller
Z04 A01	Zündverbesserer, Detergens	k. A.	2	k. A.
Z06 A02	Zündverbesserer, Detergens	k. A.	2	k. A.
Z07 K07 A03	Zündverbesserer, cold flow improver, Detergens	Mathy Plus DAW	2	MVG Mathé- Schmierstofftechnik GmbH
Z08 A06	Zündverbesserer, Detergens	k. A.	2	k. A.
Z12 K06	Zündverbesserer, cold flow improver	k. A.	2	k. A.
k. A. keine Angabe				

4.2 Versuchskraftstoffe

Als Versuchskraftstoff für die praktischen Untersuchungen werden drei Chargen kaltgepressten Rapsölkraftstoffs aus dezentraler Herstellung verwendet, die nach dem Zeitpunkt der Beschaffung als Charge I, II und III bezeichnet werden. Die Kraftstoffkennwerte der drei Chargen sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Die Versuche zur Untersuchung der Zündwilligkeit und des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen werden mit Rapsölkraftstoff Charge I durchgeführt, der den Anforderungen der zum Beschaffungszeitpunkt gültigen Vornorm DIN V 51605 (2006) [44] entspricht. Bei den Messungen der Zündwilligkeit wird zur Kontrolle des Messgeräts zusätzlich Referenzdieselmotorkraftstoff gemäß Spezifikation CEC RF-06-03 verwendet.

Für den Vorversuch zur Untersuchung der Ablagerungsbildung wird Rapsölkraftstoff (Charge II) ausgewählt, dessen Gehalte an Calcium, Phosphor und Magnesium nahe bzw. über den zulässigen Grenzwerten der DIN V 51605 (2006) [44] liegen. Abgesehen von den genannten Parametern entspricht dieser Kraftstoff der Vornorm DIN V 51605.

Die Hauptversuche am Motorenprüfstand des Technologie- und Förderzentrums werden mit Rapsölkraftstoff der Charge III durchgeführt, der Kraftstoff entspricht den Anforderungen der Norm DIN 51605 (2010) [46].

Allen im weiteren Verlauf aufgeführten Analysen von Versuchskraftstoffen oder Additiv-Rapsölkraftstoff-Messungen liegt die Vornorm DIN V 51605 bzw. die Norm DIN 51605 zu Grunde.

Tabelle 6: Kraftstoffkennwerte der verwendeten Rapsölkraftstoffchargen

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Methode	DIN EN ISO 12185	DIN EN ISO 2719	DIN EN ISO 3104	DIN 51900-2	DIN EN 14111	DIN EN ISO 20884	DIN EN 12662	DIN EN 14104	DIN EN 14112	DIN EN 14107	DIN EN 14538	DIN EN ISO 12937
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
Charge I	920,0	284	34,92	37,4	111	1,8	16	1,163	6,7	8,2	16,5	507
Charge II	920,2	276	34,61	37,1	114	3,4	16	1,248	6,4	11,0	24,0/ 24,1*	582
Charge III	920,1	260	34,44	37,0	112	3,5	10	0,806	7,6	8,6	16,9	505

* Wiederholungsmessung

4.3 Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen

In der Norm DIN 51605 (2010) [46] ist kein Parameter zur Beschreibung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen enthalten. Wie im Stand des Wissens dargelegt sind die für fossilen Dieselmotorkraftstoff vorgeschriebenen Testverfahren auf Grund der unterschiedlichen chemischen Struktur und Zusammensetzung nicht für die Untersuchung von Rapsölkraftstoff geeignet. Auf Grundlage der in den genannten Untersuchungen [12] [113] [112] beschriebenen Erfahrungen wurde eine Methode zur Beschreibung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff entwickelt. Grundlage des Messverfahrens bildet die kontinuierliche Messung der dynamischen Viskosität bei definierter Änderung der Temperatur der Probe (vgl. Abschnitt 3.3.4). Die Messung erfolgt nach der „controlled shear stress“-Methode, so dass bei steigender Viskosität die Scherrate des Rotors verringert wird.

Das entwickelte Messverfahren ist noch nicht unter Praxisbedingungen validiert worden, eine Übertragung der Ergebnisse auf den Einsatz von additivierten Kraftstoffen in der Praxis ist daher noch nicht möglich.

4.3.1 Definierte Änderung der Temperatur

Zur Untersuchung der Wirksamkeit von Additiven auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen ist es nötig, die Temperatur der Probe zu verringern. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein Einfluss der Temperaturänderungsraten auf die dynamische Viskosität besteht. Daher war es notwendig, ein bei jeder Messung zu verwendendes Temperaturprofil zu definieren, anhand dessen die Temperatur der Probe definiert verändert wird. Ziel war es, nicht nur den Verlauf der dynamischen Viskosität beim Abkühlen zu untersuchen, sondern ebenfalls beim Wiederaufwärmen der Probe. Im Rahmen von Vorversuchen wurden verschiedene Abkühl- und Heizraten untersucht und anhand der gewonnenen Erkenntnisse ein Temperaturprofil festgelegt. Das festgelegte Temperaturprofil ist in Tabelle 7 beschrieben.

Die Probe wird ausgehend von 20 °C mit definierten Abkühlraten und Stabilisierungsphasen auf eine Temperatur von -30 °C abgekühlt und anschließend wieder auf 20 °C erwärmt. Um regelungstechnisch bedingte „Überschwinger“ auszugleichen sind Phasen mit konstanter Temperatur vorgesehen. Die Gesamtdauer des festgelegten Profils beträgt ca. 300 Minuten. Die Abkühlrate zwischen 20 °C und -25 °C beträgt 0,5 K/min. Zwischen -25 °C und -30 °C steigt, bedingt durch die verringerte Drehzahl, die zeitliche Verzögerung zwischen dem Erreichen eines Temperaturplateaus und der Einstellung eines stationären Zustands in der Probe an, weshalb in diesem Bereich die Abkühl- und Heizrate auf 0,1 K/min verringert wird.

Die vorgegebene Schubspannung wird mit sinkender Temperatur erhöht, um Drehzahlen in einem vom Gerät messbaren Bereich zu erhalten. Auf die Messung der dynamischen Viskosität der Probe hat die Wahl der Schubspannung keine direkten Auswirkungen, jedoch kann das Messgerät nur Drehzahlen größer 10^{-6} min^{-1} messen. Bei zu hohen

Drehzahlen wird die Probe zudem stark mechanisch belastet, so dass die Schubspannung bei Raumtemperatur geringer gewählt wird als bei Temperaturen unter 0 °C.

Der Verlauf der Probentemperatur bei Verwendung des in Tabelle 7 aufgeführten Temperaturprofils ist in Abbildung 3 dargestellt.

Tabelle 7: Beschreibung der Parameter zur Messung der dynamischen Viskosität im Rotationsviskosimeter

Phase	Dauer in s	Schubspannung in Pa	Beschreibung
1	300	1	Stabilisierungsphase, konstant 20 °C
2	5.406	1 → 30	Abkühlen von 20°C auf -25°C, Abkühlrate 0,5 K/min
3	1.800	30	Stabilisierungsphase, konstant -25 °C
4	3.006	30 → 100	Abkühlen von -25°C auf -30°C, Abkühlrate 0,1 K/min
5	600	100	Stabilisierungsphase, konstant -30 °C
6	3.006	100 → 30	Erwärmen von -30°C auf -25°C, Heizrate 0,1 K/min
7	600	30	Stabilisierungsphase, konstant -25 °C
8	2.706	30 → 1	Erwärmen von -25°C auf 20°C, Heizrate 1 K/min
9	600	1	Stabilisierungsphase, konstant 20 °C

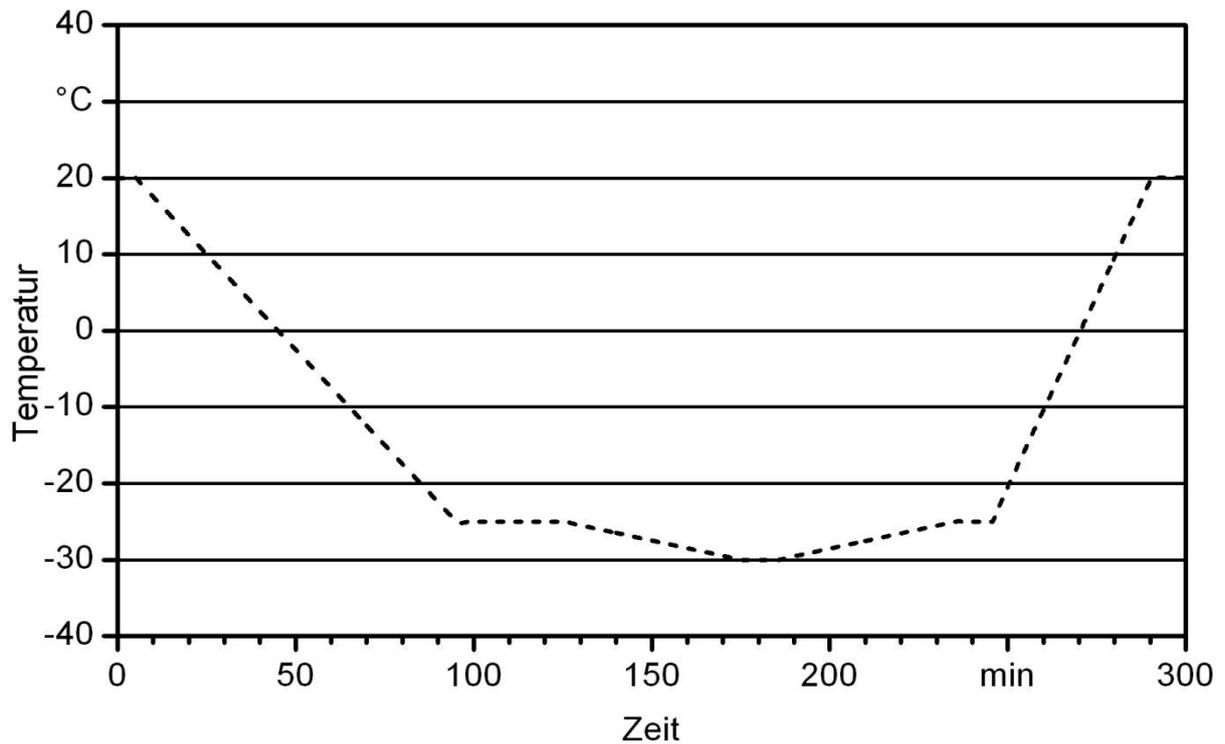


Abbildung 3: Temperaturprofil zur Untersuchung des Einflusses von Zeit und Temperatur auf die dynamische Viskosität

4.3.2 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Das im Messgerät verbaute Peltier-Element zur Temperierung benötigt je nach gewünschter Endtemperatur eine Gegenkühlung, die durch einen Kryostaten des Typs Lauda RCP6 bereitgestellt wurde. Um eine Temperatur von -30 °C zu erreichen, ist nach Angaben des Viskosimeterherstellers ein Temperaturniveau von 25 °C über dem gewünschten Wert nötig. Der Hersteller macht allerdings keine Angaben über die bereitzustellenden Volumenströme bzw. die abzuführenden Wärmemengen. Deshalb wurden in den Vorversuchen verschiedene Temperaturniveaus sowie unterschiedliche Kältemittel untersucht. Als Kältemittel verwendet wurden VE Wasser, ein vom Kryostatenhersteller empfohlenes Kältemittel Kryo 51 auf Silikonöl-Basis sowie ein Gemisch aus VE-Wasser und Frostschutzmittel auf Monoethylenglykol-Basis.

Die Verwendung von VE-Wasser sorgte durch die hohe Wärmekapazität für eine genügend hohe Wärmeabfuhr selbst bei einer Kühlmitteltemperatur von 2 °C . Jedoch kam es im Verlauf der Messung zur Eisbildung im Inneren des Kryostaten, so dass der Wärmeübergang behindert wurde. Zudem konnte nicht ausgeschlossen werden, dass beim Aufheizen der Probe, bei der das Peltier-Element auf der Kältemittelseite stark abkühlt, Vereisungseffekte in den Rohrleitungen auftreten. Aus diesem Grund wurde ein vom Kryostatenhersteller empfohlenes Silikonöl (Polydimethylphenylsiloxan, „Kryo 51“) als Kältemittel getestet. Hier konnte die Kühlmitteltemperatur stark abgesenkt werden, jedoch sank damit ebenfalls der Volumenstrom, so dass die erforderliche Kühlleistung nicht erreicht wurde. Als weiteres Kältemittel wurde eine Mischung aus VE-Wasser und

Ethylenglykol (1,2-Ethandiol, „Glysantin“) hergestellt. Die Mischung im Verhältnis 2:3 (Ethylenglykol zu Wasser) ist laut Herstellerangaben bis zu Temperaturen von -27 °C verwendbar. Bei einer Kühlmitteltemperatur von -15 °C kann die zum Abkühlen der Probe erforderliche Kühlleistung bereitgestellt werden, ohne dass es zu negativen Effekten kam. Dieses Kühlmittel wird daher für den Versuchsaufbau ausgewählt.

Bei den ersten Versuchen mit Probertemperaturen bis -30 °C konnte eine Beschlags- bzw. Reifbildung auf Teilen der Messapparatur beobachtet werden. Anfällig waren vor allem die gekühlten Metallteile wie Rotor oder Becher. Durch die Änderung der Masse des Rotors durch Beschlagbildung können die Messwerte verfälscht werden, da das Messgerät auf das genaue Trägheitsmoment des Rotors eingestellt wird. Vom Messgerätehersteller wird eine Lösemittelfalle angeboten, die aus einem rinnenförmigen Aufsatz auf die becherförmige Messkammer sowie einer passenden Haube, die am Rotor befestigt wird, besteht. Die Kondensation konnte jedoch nicht vollständig verhindert werden. Lediglich das Eindringen von Feuchtigkeit in die Messkammer konnte verringert werden, oberhalb der am Rotor befestigten Haube trat weiterhin Kondensation auf.

Daher wurde eine die gesamte Messkammer umschließende Acrylglasvorrichtung angefertigt, die den Kontakt zwischen Raumluft und Messapparatur verringert (siehe Abbildung 4). Da sich dennoch Reif auf Rotor und Messkammer bildete, wurde die Ummantelung kontinuierlich mit Stickstoff oder getrockneter Druckluft gespült. In den Tests zeigte sich, dass sowohl durch Spülen mit Stickstoff als auch durch Spülen mit Druckluft, welche über einen Adsorptionstrockner aufbereitet wurde, die Reifbildung zuverlässig verhindert werden konnte. Aus Kostengründen wird der Spülung mit getrockneter Druckluft der Vorzug gegeben.

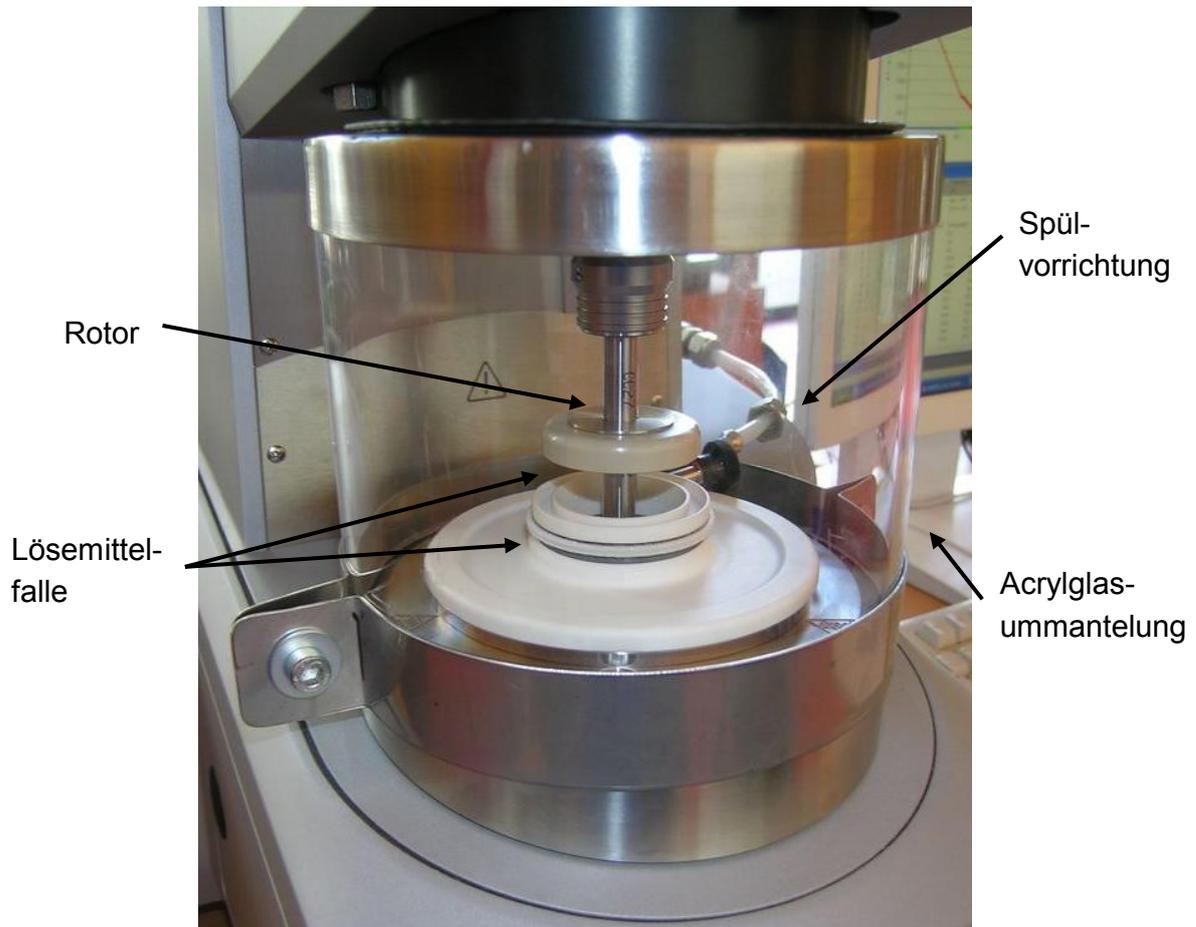


Abbildung 4: Rotationsviskosimeter mit Acrylglasummantelung zur Verringerung von Kondensation und Reifbildung, Vorrichtung zum Spülen mit getrockneter Luft im Bildhintergrund rechts

4.3.3 Versuchsplanung

Zehn Additive oder Additivpakete werden in jeweils drei verschiedenen Konzentrationen untersucht, ausgehend von der Dosierungsempfehlung des jeweiligen Additivherstellers (Ausgangskonzentration). Die Bandbreite der empfohlenen Konzentrationen reicht von 0,2 Vol.-% bis 3,2 Vol.-%. Nach Abschluss und Auswertung der ersten Messreihe mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration werden die beiden weiteren Konzentrationen festgelegt.

Die Messung der dynamischen Viskosität wird für jede zu untersuchende Probe dreifach durchgeführt, wobei nach jeder Messung die Messkammer entleert, gesäubert und neu befüllt wird, um Verfälschungen durch Kondensation zu vermeiden.

Insgesamt werden somit 30 verschiedene Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen und drei Nullproben ohne Additive untersucht, so dass sich durch die je drei Einzelmessungen eine Gesamtzahl von 99 Messungen ergibt. Der Versuchsplan ist in Abbildung 5 dargestellt.

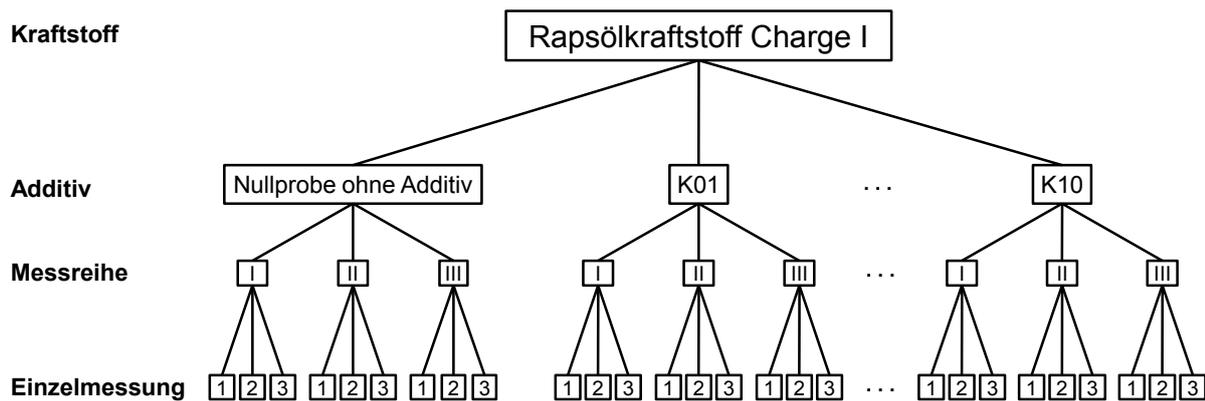


Abbildung 5: Versuchsplan zur Untersuchung der Wirksamkeit der Additive im Hinblick auf das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen

Zusätzlich zu den drei im Versuchsplan gezeigten Konzentrationen des Additivs K07 wird eine weitere Mischung untersucht. Die Konzentration dieser Mischung (0,19 Masse-%) liegt geringfügig unter der halben Ausgangskonzentration, erfüllt jedoch die Voraussetzungen der Mischungsregel aus der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS, [29]) zur Einstufung als „nicht wassergefährdend“, siehe hierzu auch den Abschnitt 4.4 zur Untersuchung der Zündwilligkeit ab Seite 88.

4.3.4 Untersuchte Additiv-Konzentrationen

Auf Grund der Ergebnisse der Messungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration (Messreihe 1) wurden die Konzentrationen für die beiden weiteren Messreihen verdoppelt (Messreihe 2) bzw. halbiert (Messreihe 3). Die untersuchten Konzentrationen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Konzentrationen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen

Additiv	Konzentration 0,5-fach (Messreihe 3) in Vol.-%	Konzentration 1-fach (Messreihe 1) in Vol.-%	Konzentration 2-fach (Messreihe 2) in Vol.-%
K01	0,25	0,49	0,99
K02	0,27	0,53	1,07
K03	0,27	0,53	1,07
K04	0,49	0,99	1,98
K05	0,48	0,97	1,94
K06	1,60	3,20	6,40
K07	0,27	0,53	1,05
K08	1,13	2,26	4,52
K09	0,10	0,20	0,40
K10	0,10	0,20	0,39

4.4 Untersuchung der Zündwilligkeit

4.4.1 Beschreibung der Messmethode

Die Messung der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff mit einem „Fuel Ignition Tester“ wurde von ATTENBERGER und REMMELE (2003) [10] untersucht und als für Rapsölkraftstoff geeignet befunden. Die Vorgehensweise im Rahmen dieses Forschungsvorhabens ist daher an diese Untersuchung angelehnt. Das Verfahren nach DIN EN 15195 (2007) [45] wird für die vorliegenden Messungen nicht verwendet, da für die Anwendung bei Rapsölkraftstoff bisher zu wenig Erfahrungen vorliegen.

In der genannten Untersuchung wurde auf die Einschränkung hingewiesen, dass nach ca. 40-100 Einspritzungen mit Rapsölkraftstoff Ablagerungen auf der Einspritzdüse zu beobachten waren, welche die Testergebnisse beeinflussen können. Zu Beginn jeder Messung wird daher das Messgerät zerlegt und eine gereinigte Einspritzdüse eingebaut. Nach einer Einzelmessung mit einem Referenzdieselmotorkraftstoff CEC RF-06-03 zur Überprüfung der korrekten Funktionsweise des Geräts werden drei Einzelmessungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung jeweils gefolgt von einer Einzelmessung mit Referenzdieselmotorkraftstoff durchgeführt. Ist bei den vier Einzelmessungen mit Dieselmotorkraftstoff eine starke Abweichung zu verzeichnen, so wird der Versuch wiederholt, um eine Beeinträchtigung der Einspritzung durch Ablagerungen auf der Einspritzdüse auszuschließen.

Für die Messungen stehen zwei baugleiche Einspritzdüsen zur Verfügung. Pro Versuchstag werden alle drei Einzelmessung einer Probe mit den zugehörigen Kontrollmessungen durchgeführt.

4.4.2 Statistische Auswertung

Die Beurteilung der Wirksamkeit eines Additivs in einer bestimmten Konzentration erfolgt durch den Vergleich der Zündverzögerungen der jeweiligen Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung und der Nullprobe ohne Additive. Auf die Angabe einer Cetanzahl und die dafür notwendige Kalibrierung des Messgeräts mit Kraftstoffen bekannter Cetanzahl wird daher verzichtet. Die genaue Vorgehensweise zur statistischen Auswertung der Ergebnisse wird im Weiteren beschrieben.

Jede Einzelmessung am „Fuel Ignition Tester“ besteht aus 20 Einspritzungen. Die Ergebnisse dieser 20 Einspritzungen werden mit dem in den Untersuchungen von ATTENBERGER und REMMELE (2003) [10] verwendeten Statistikprogramm LOK auf etwaige Ausreißer kontrolliert und anschließend ein Mittelwert der um die Ausreißer bereinigten Werte berechnet. Pro Einzelmessung liegt somit ein Mittelwert vor. Da jede Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung dreifach bestimmt wird, liegen für jede untersuchte Probe somit drei Mittelwerte vor. Zu Beginn jeder Konzentrationsreihe wird wie beschrieben die Nullprobe mit beiden Einspritzdüsen untersucht. Ein Einfluss der Einspritzdüse auf die Versuchsergebnisse zeigte sich in den Versuchen nicht. Daher wird als Referenz die Gesamtheit aller Einzelmessungen der Nullprobe verwendet.

Zur grafischen Darstellung wird aus den drei Mittelwerten jeder Probe ein Mittelwert mit Standardabweichung gebildet. Zur Untersuchung der Signifikanz der Abweichungen einer Probe von der Nullprobe wird ein multipler t-Test (Signifikanzniveau $\alpha=0,05$) mit der Statistiksoftware SAS durchgeführt. Verglichen werden die jeweils drei Probenmittelwerte aller fünf Konzentrationen eines Additivs mit allen Einzelwerten der Nullproben. Hierdurch kann auch die Signifikanz etwaiger Unterschiede der Zündverzögerungen der fünf Konzentrationen eines Additivs untereinander bewertet werden.

Bei statistischen Untersuchungen treten zwei Arten von Fehlern auf. Als Fehler 1. Art wird die Ablehnung der Nullhypothese bezeichnet, welche besagt, dass keine signifikanten Unterschiede bestehen, obwohl tatsächlich Unterschiede bestehen. Ein Fehler 2. Art ist die Annahme der Nullhypothese trotz tatsächlich vorliegender signifikanter Unterschiede. Um den Fehler 1. Art bei der statistischen Berechnung zu minimieren, wird ein multipler t-Test nach Tukey-Kramer durchgeführt, der diesen Fehler minimiert. Dieser Test gilt gemeinhin als konservativ, d. h. es werden tendenziell weniger Signifikanzen gefunden, die dafür jedoch als aussagekräftiger gelten.

Die in der statistischen Auswertung als signifikant von der Nullprobe unterschiedlich eingeordneten Werte sind in der grafischen Darstellung farblich hervorgehoben.

4.4.3 Versuchsplanung

13 Additive oder Additivpakete werden in jeweils fünf Konzentrationen untersucht, ausgehend von der Dosierungsempfehlung des Herstellers. Jede Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung wird wie beschrieben dreifach bestimmt. Zu Beginn jeder Konzentrationsreihe wird die Nullprobe ohne Additive untersucht, ebenfalls in dreifacher Bestimmung, jedoch mit beiden in den Versuchen eingesetzten Einspritzdüsen. Somit sind insgesamt 30 Einzelmessungen der Nullprobe durchzuführen. Der Versuchsplan der Untersuchungen ist Abbildung 6 zu entnehmen. Die Messungen erfolgen an 75 Messtagen.

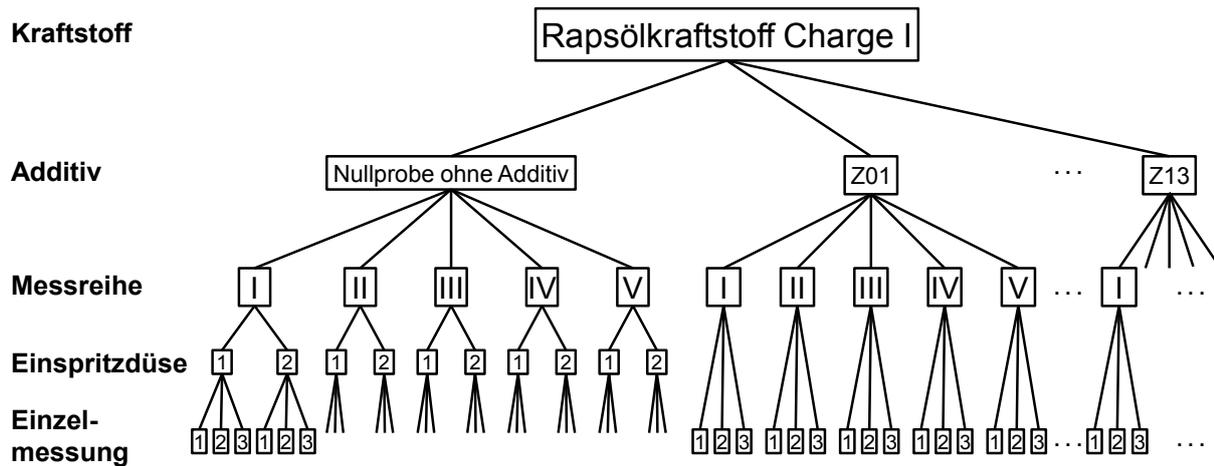


Abbildung 6: Versuchsplan zur Untersuchung der Wirksamkeit der Additive auf die Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff

4.4.4 Untersuchte Additivkonzentrationen

Auf Grund der Ergebnisse der Messungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration (Messreihe 1) wurden die Konzentrationen für die beiden weiteren Konzentrationsreihen verdoppelt (Messreihe 2), verdreifacht (Messreihe 3) sowie halbiert (Messreihe 4). Die Konzentrationen der als Messreihe 5 bezeichneten Versuchsreihe wurden gesondert je Additiv festgelegt, basierend auf den Ergebnissen der vorhergehenden Konzentrationen. Die untersuchten Konzentrationen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Die Wassergefährdungsklasse des Additivs Z09 wurde nach Abschluss der Untersuchungen vom Hersteller von WGK1 in WGK2 geändert. Dies hat zur Folge, dass die in Messreihe 5 untersuchte Dosierung weit oberhalb der möglichen Zudosierung liegt. Zum Zeitpunkt der Festlegung der Konzentrationen war diese Konzentration die höchstmögliche für das Additiv Z09 für die Beibehaltung der Einstufung der Mischung als „nicht wassergefährdend“. Unter Berücksichtigung der geänderten Einstufung des Additivs ist die Ausgangskonzentration (Messreihe 1) die höchstmögliche Konzentration für die Beibehaltung der Einstufung „nicht wassergefährdend“. In der Bewertung des Wassergefährdungspotenzials der Mischungen in Abschnitt 5.2.3 wird die aktuelle Einstufung des Additivs in Wassergefährdungsklasse WGK2 verwendet.

Die Mischung des Additivs Z05 wurde in Messreihe 3 auf Grund eines Dosierungsfehlers mit 2,6- statt 3-facher Konzentration hergestellt. Die Ergebnisse der Messreihe 3 für das Additiv Z05 beziehen sich deshalb auf die 2,6-fache Konzentration.

Tabelle 9: Konzentrationen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit

Additiv	Konzentration 0,5-fach (Messreihe 4) in Vol.-%	Konzentration 1-fach (Messreihe 1) in Vol.-%	Konzentration 2-fach (Messreihe 2) in Vol.-%	Konzentration 3-fach (Messreihe 3) in Vol.-%	Messreihe 5 in Vol.-%
Z01	0,09	0,18	0,37	0,55	2,90
Z02	0,08	0,17	0,33	0,50	2,90
Z03	0,07	0,14	0,28	0,43	0,21
Z04	0,04	0,08	0,16	0,25	0,12
Z05	0,50	1,00	2,00	2,61*	0,19
Z06	0,05	0,11	0,21	0,32	0,27
Z07	0,27	0,53	1,05	1,57	0,19
Z08	0,09	0,18	0,37	0,55	0,46
Z09	0,10	0,19	0,38	0,58	2,88
Z10	0,02	0,05	0,10	0,14	0,19
Z11	1,01	2,02	4,04	6,07	0,19
Z12	1,60	3,20	6,40	9,61	0,19
Z13	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40

* Die Konzentration des Additivs Z05 in Messreihe 3 beträgt das 2,6-fache der Ausgangskonzentration

4.5 Untersuchung der Ablagerungsbildung

4.5.1 Vorversuch zur Untersuchung der Ablagerungsbildung an einem nicht rapsöltauglichen Dieselmotor

4.5.1.1 Beschreibung des Prüfmotors

Wie im Stand des Wissens ausgeführt, existiert keine Labormethode zur Untersuchung der Ablagerungsbildung. Stattdessen wird die Bildung von Ablagerungen an und in Einspritzdüsen sowie im Brennraum mit Hilfe motorischer Versuche untersucht. Keines der vorhandenen Testverfahren ist jedoch für die Untersuchung der Ablagerungsbildung von Rapsölkraftstoff erprobt und erscheint als geeignet im Rahmen dieses Vorhabens.

Aus den genannten Gründen wurde ein Vorversuch an einem Prüfstands Aufbau mit einem kleinvolumigen 1-Zylinder-Dieselmotor durchgeführt. Ziel war es zu überprüfen, ob beim Betrieb dieses nicht auf Rapsöl umgerüsteten Motors mit einer Rapsölkraftstoffqualität, die Gehalte an Calcium, Phosphor und Magnesium im Bereich der Grenzwerte aufweist, Ablagerungen auftreten, und falls ja nach wie vielen Betriebsstunden diese auftreten. Bei der Untersuchung der Wirksamkeit von Additiven ist als Vergleich eine Nullvariante erforderlich, bei der es zu signifikanter Ablagerungsbildung kommt. Im Interesse der Kosten- und Zeitersparnis ist hierbei eine kurze Gesamtlaufzeit des Motors wünschenswert.

Für den Vorversuch wurde ein Motor des Typs 1D41 der Motorenfabrik Hatz GmbH & Co. KG, Ruhstorf a. d. Rott verwendet. Die technischen Daten des Motors sind in Tabelle 10 aufgeführt, die Leistungsdaten sind Tabelle 11 zu entnehmen. Motoren dieser Baureihe werden vorwiegend in kleineren Baumaschinen oder Stromaggregaten eingesetzt und zeichnen sich durch geringen Kraftstoffverbrauch und eine robuste Bauweise aus. Für einen Prüfstandsversuch ist es von Vorteil, dass es auf Grund des einfachen Aufbaus des Motors in kurzer Zeit möglich ist, Kolben, Zylinder und Einspritzdüse auszuwechseln, so dass anschließend ein neuwertiger Motor zur Verfügung steht. Durch den unkomplizierten Aus- und Einbau der Bauteile wird auch die Beurteilung der Ablagerungsbildung erleichtert. Ein Motor einer älteren Baureihe dieses Typs wurde bereits bei Versuchen zur Untersuchung der Ablagerungsbildung von Fettsäuremethylestern von WÖRGETTER et al. (2006) [138] erfolgreich verwendet.

Tabelle 10: Technische Daten des Motors Hatz 1D41

Motordaten	Einheit	Wert
Zylinderzahl	-	1
Bohrung x Hub	mm	90 x 65
Hubraum	cm ³	413
Mittlere Kolbengeschwindigkeit bei 3.000 min ⁻¹	m/s	6,5
Verdichtungsverhältnis	-	21,0
Schmierölverbrauch, bezogen auf Vollast	% des Kraftstoffverbrauchs	ca. 1

Tabelle 11: Leistungsdaten des Motors Hatz 1D41 laut Datenblatt des Herstellers

Leistung	Drehzahl in min ⁻¹	Leistung in kW
Fahrzeugleistung nach DIN ISO 1585	3.600	6,4
	3.000	6,0
	2.600	5,5
	2.300	4,9
	2.000	4,3
	1.800	3,8
	1.500	3,0
ISO-Standardleistung (ICXN) nach DIN ISO 3046-1 (1998) [42]	3.600	5,4
	3.000	5,1
	2.600	4,6
	2.300	4,1
	2.000	3,6
	1.800	3,1
	1.500	2,5

4.5.1.2 Prüfstands Aufbau

Der Motor wurde für den Vorversuch auf einem Prüfstand der Fa. Motorenfabrik Hatz GmbH & Co. KG in Ruhstorf a. d. Rott aufgebaut (siehe Abbildung 7). Als Kraftstoff wurde der in Abschnitt 4.2 beschriebene Rapsölkraftstoff (Charge II) eingesetzt. Ein Volumen von 600 Litern wurde in einem Edelstahlbehälter in einem Raum über dem Prüfstand gelagert, der Höhenunterschied zwischen Kraftstofftank und Motor betrug ca. 3,5 m. Da von Seiten des Prüfstandsbetreibers nicht auszuschließen war, dass in den vorhandenen Kraftstoffleitungen zink- oder kupferhaltige Bauteile verbaut sind, wurde eine separate Kraftstoffversorgung aufgebaut. Da die am Prüfstand verwendete Kraftstoffverbrauchsmessung ebenfalls nicht rapsöltauglich war, wurde der Kraftstoffverbrauch einmal täglich mittels Seppeler-Glas ermittelt.

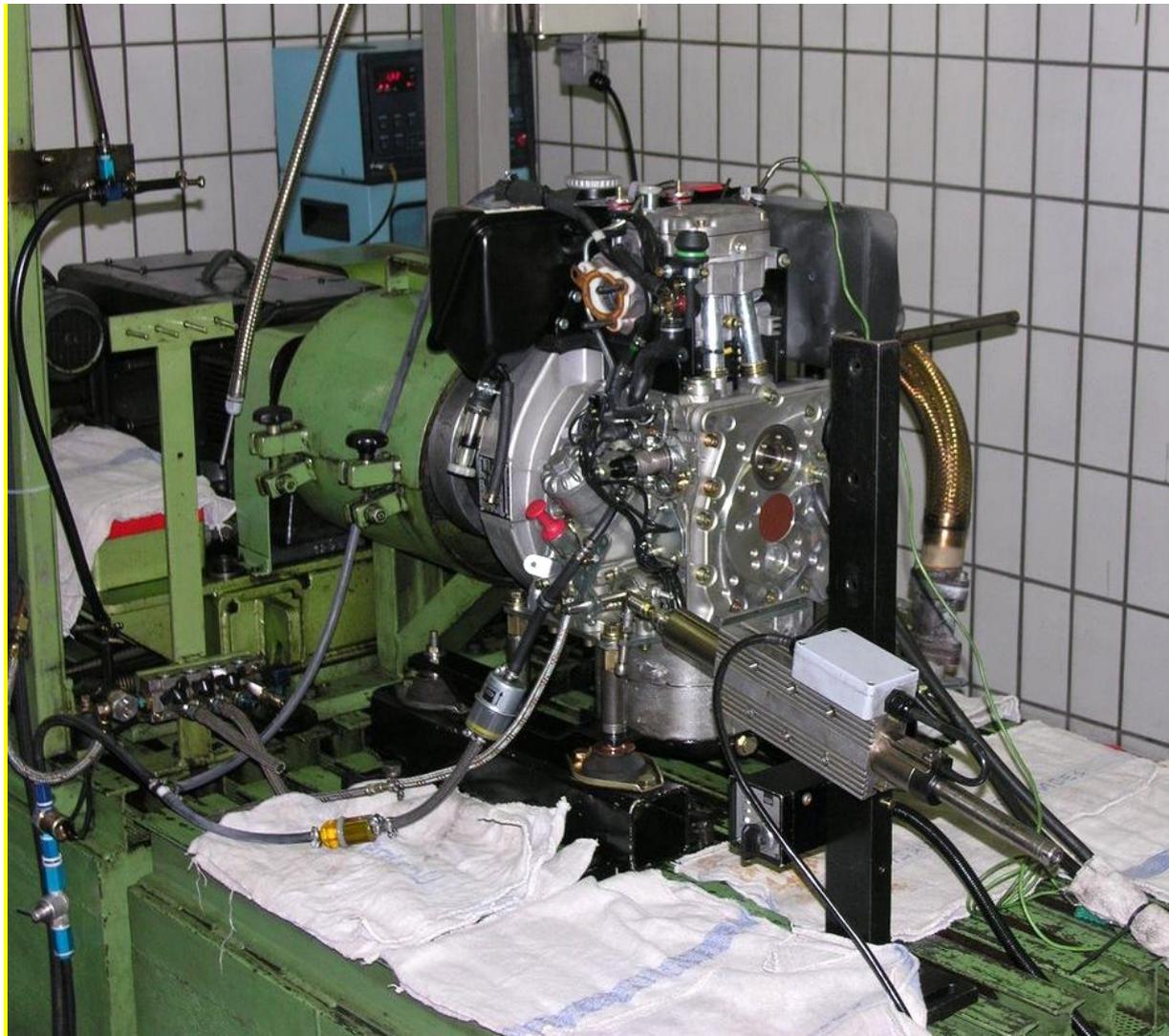


Abbildung 7: Prüfstands Aufbau mit Prüfmotor und Motorbremse

Nach der Installation des fabrikneuen Motors auf dem Prüfstand und dem Anschluss an die Prüfstandselektronik wurde der Motor über einen Zeitraum von 24 h mit Dieselkraftstoff eingefahren, wie es vom Hersteller für fabrikneue Motoren empfohlen wird. Die Zufuhr des Dieselkraftstoffs erfolgt über die prüfstandseigenen Versorgungsleitungen. Anschließend wurde eine Vollastkurve mit Dieselkraftstoff aufgenommen, um die grundsätzliche Funktion des Motors zu überprüfen.

Um auszuschließen, dass es durch den veränderten Druck in der Kraftstoffzuleitung auf Grund des Höhenunterschieds von 3,5 m zwischen Kraftstoffzufuhr und Motor zu Veränderungen des Betriebsverhaltens kommt, wurde die Vollastkurve mit Dieselkraftstoff wiederholt, wobei der Kraftstoff ebenfalls aus einem Kraftstoffbehälter 3,5 m über dem Motor bereitgestellt wurde. Nach dem Wechsel des Motoröls und der Kraftstoff- und Motorölfilter folgte eine weitere Vollastkurve mit dem Versuchskraftstoff.

4.5.1.3 Festlegung der zu messenden Motorparameter und der Bewertungskriterien zur Beurteilung der Ablagerungsbildung

Im Anschluss an das Einfahren des Motors und die Aufnahme der Vollastkurven erfolgte der eigentliche Testlauf. Der Motor wurde bei der sogenannten Dauerlaufleistung (ISO-Standardleistung ICXN nach DIN ISO 3046-1 (1998) [42]) betrieben, da nach Erfahrungen des Motorherstellers dieser Betriebspunkt ein erhöhtes Maß an Ablagerungen hervorrufen kann. Auf den Betrieb des Motors anhand eines Zyklus wurde daher verzichtet. Diese Leistung kann vom Motor im Dauerbetrieb bereitgestellt werden, ohne Schäden am Motor hervorzurufen. Die Motorbremse wurde auf eine Drehzahl von 3.000 min^{-1} eingestellt. Bei konstanter eingespritzter Kraftstoffmenge durch Fixierung der Kraftstoffmengenregelung („Gaspedal“) am Motor zeigen sich Änderungen am Betriebsverhalten durch eine Änderung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs, d. h. dem Verbrauch in Gramm Kraftstoff pro erzeugter Kilowattstunde (kWh). Während des Dauerlaufs wurden daher die in Tabelle 12 aufgeführten Parameter kontinuierlich elektronisch aufgezeichnet. Da der verwendete Prüfmotor luftgekühlt wird, haben die Umgebungsbedingungen (Ansauglufttemperatur, Luftdruck) Einfluss auf das Betriebsverhalten des Motors (vgl. [138]) und wurden daher ebenfalls aufgezeichnet. Zusätzlich wurde täglich eine Vollastkurve aufgenommen, deren Werte mit denen der ursprünglichen Kurve zu Versuchsbeginn verglichen wurden. Bei den Vollastkurven wurden ebenfalls die in Tabelle 12 aufgeführten Parameter aufgezeichnet. Um den Motorölstand zu kontrollieren musste der Motor täglich für wenige Minuten abgestellt werden, der Kraftstoffverbrauch wurde wie oben beschrieben einmal täglich ermittelt.

Tabelle 12: Motorparameter am Motorenprüfstand — Vorversuch

Parameter	Einheit
Drehzahl	min ⁻¹
Drehmoment	Nm
effektiver Mitteldruck	bar
Abgastemperatur	°C
Motoröltemperatur	°C
Motoröldruck	bar
Luftdruck	mbar
relative Luftfeuchtigkeit	%
Ansauglufttemperatur	°C
Rauchwert nach Bosch	-

Als Kriterium für die Beendigung des Testlaufs wurde anhand der Erfahrungen des Motorenherstellers eine Änderung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs von 10 % festgelegt. Bei Erreichen dieses Wertes sollte der Motor abgestellt und anschließend zerlegt werden. Neben der Messung des Volumenstroms durch die Einspritzdüse sollte durch eine optische Befundung von Kolben, Zylinder sowie Zylinderkopf die Ablagerungsbildung im Brennraum beurteilt werden.

Vor Versuchsbeginn wurde der Volumenstrom der für die Versuche vorgesehenen Einspritzdüsen gemessen, um nach Versuchsende eine durch Ablagerungen induzierte Veränderung des hydraulischen Querschnitts im Inneren der Einspritzdüse detektieren zu können. Hierzu wurde ein Einspritzdüsenprüfstand verwendet.

Die zu prüfende Düse wird in den Einspritzdüsenhalter eingebaut. Der Düsenhalter ist mit einer Mikrometerschraube versehen, über die der gewünschte Nadelhub eingestellt werden kann. Das Prüffluid liegt mit einem Druck von 100 bar und einer durchschnittlichen Temperatur von 40 °C an der Einspritzdüse an. Das innerhalb von einer Minute durch die Düse gepumpte Volumen bei verschiedenen Nadelhüben wird ermittelt, die eingestellten Nadelhübe und die Ergebnisse der Messung der Einspritzdüsen im Neuzustand sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Volumenstrom der Einspritzdüsen bei unterschiedlichen Nadelhuben im Neuzustand

Nadelhub in μm	Volumenstrom Düse Nr. 1 in ml/min	Volumenstrom Düse Nr. 2 in ml/min	Volumenstrom Düse Nr. 3 in ml/min
0	0	0	0
50	175	120	106
120	230	226	190
200	310	359	325
260	570	561	494
300	610	598	558
350	626	610	577
403	632	617	581

Auf Grund der Messergebnisse wurde Einspritzdüse Nr. 3 nicht für die Versuche eingesetzt, da der Volumenstrom bei maximalem Nadelhub nicht den Vorgaben des Herstellers entsprach. Der Vorversuch wurde mit Düse Nr. 2 gestartet.

4.5.1.4 Beschreibung des Versuchsverlaufs

Im Rahmen des Vorversuchs wurde der Prüfmotor über eine Gesamtlaufzeit von 228 h betrieben, das Einfahren des Motors sowie die Aufnahme der drei Volllastkurven vor Beginn des eigentlichen Testlaufs dauerte 27 h. Im Anschluss wurde der Motor mit Einspritzdüse Nr. 2 betrieben.

Der Motor lief über eine Laufzeit von 71 h ohne besondere Vorkommnisse, bei den täglichen Volllastkurven zeigte sich ein Anstieg des spezifischen Kraftstoffverbrauchs um maximal ca. 4 % (bei einer Drehzahl von 3.000 min^{-1}). Bei einer Laufzeit von 71 h wurde der Motor automatisch abgeschaltet, da die Kraftstoffzuleitung geplatzt war. Dieser Defekt wurde, da er außerhalb der Arbeitszeiten des Prüfstandspersonals auftrat, erst am nächsten Morgen bemerkt und repariert. In dieser Zeit war der Motor bereits von Betriebs- auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Reparatur lag der spezifische Kraftstoffverbrauch nur noch ca. 2 % über dem Ausgangswert (vgl. Anhang 5). Nach der Reparatur der defekten Kraftstoffzuleitung lief der Motor für weitere 73 h Betriebsstunden. Ein Anstieg des spezifischen Kraftstoffverbrauchs konnte in dieser Zeit jedoch nicht mehr beobachtet werden.

Nach einer Gesamtlaufzeit von 144 h wurde der Motor abgestellt, die Einspritzdüse (Düse Nr. 2) aus- und die zweite Einspritzdüse (Düse Nr. 1) eingebaut. Der Motor wurde anschließend über einen Zeitraum von 49 h mit dieser Düse betrieben. Nach 25 h wurde die Einspritzdüse zur optischen Begutachtung entnommen, fotografiert und wieder ein-

gebaut. Nach dem Wiedereinbau wurde der Motor nochmals 24 h lang betrieben, bevor der Motor gestoppt und zur Befundung zerlegt wurde. Aufnahmen der Einspritzdüsen-
spitzen sind in Abbildung 8 bis Abbildung 10 dargestellt.

Bei der Befundung der Düsen fällt auf, dass sowohl Einspritzdüse Nr. 2 mit 144 h Laufzeit als auch Einspritzdüse Nr. 1 bei 25 h sowie 49 h Laufzeit trompetenförmige Ablagerungen um die Düsenöffnungen aufweisen. Im Vergleich zwischen Düse Nr. 2 und Düse Nr. 1 fällt die stärkere Ablagerungsbildung auf der Oberfläche der Düse Nr. 2 auf, die z. T. flächig ausgebildet ist. Bei Düse Nr. 1 sind die Ablagerungen vor allem auf den Bereich rund um die Düsenöffnungen beschränkt, die zwischen den Öffnungen liegenden Flächen erscheinen vergleichsweise sauber. Dagegen sind bei Düse Nr. 2 kleinere Risse in den flächigen Ablagerungen sichtbar, die z. T. abgeplatzt zu sein scheinen.

Speziell bei Düse Nr. 2 sind blanke Stellen am Übergang zum zylindrischen Teil sichtbar. Diese stammen vom Ausbau der Düse, stehen also nicht mit Ablagerungsaufbau- oder -abbauprozessen in Verbindung.

Die durch den Motorenhersteller vorgenommene Befundung der sonstigen Motorbauteile ergab keine Auffälligkeiten. Kolben und Zylinder sowie der Zylinderkopf wirkten für die absolvierte Gesamtlaufzeit von 228 h sauber, eine übermäßige Verschmutzung ließ sich nicht feststellen.



Abbildung 8: Spitze der Einspritzdüse Nr. 2 aus dem Vorversuch nach einer Laufzeit von 144 h



Abbildung 9: Spitze der Einspritzdüse Nr. 1 aus dem Vorversuch nach einer Laufzeit von 25 h

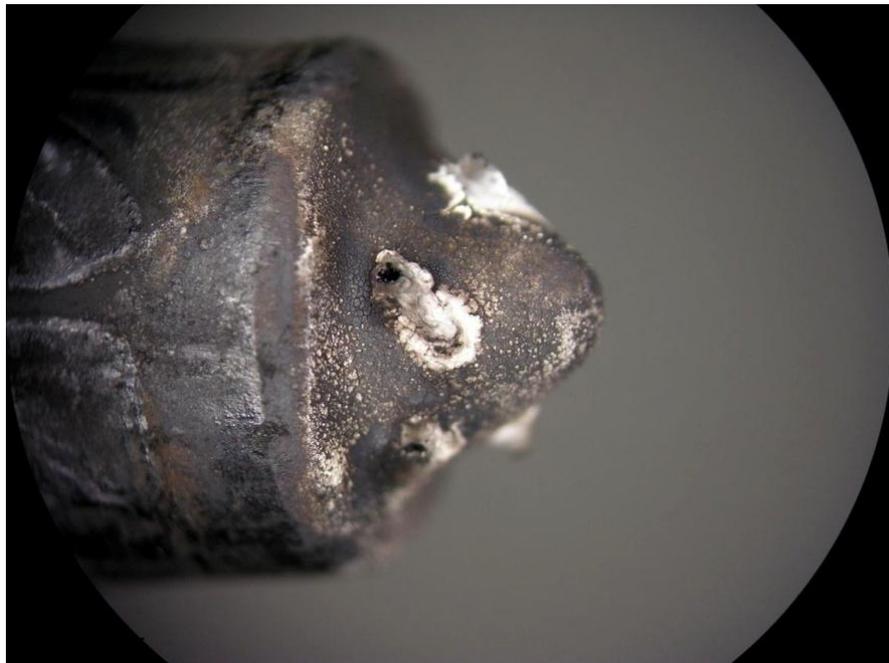


Abbildung 10: Spitze der Einspritzdüse Nr. 1 aus dem Vorversuch nach einer Laufzeit von 49 h

4.5.1.5 Ablagerungen im Inneren der Einspritzdüsen

Die Volumenströme der beiden Einspritzdüsen wurden nach Versuchsende mit den Werten vor Versuchsbeginn verglichen, um das Ausmaß an Ablagerungen im Inneren der Düse, die zu einer Abnahme des hydraulischen Durchmessers und damit des Durchflusses führen, feststellen zu können. Wie in Tabelle 14 dargestellt, unterscheiden sich die Messwerte im Neuzustand und nach Versuchsende nur geringfügig. Es ist daher davon auszugehen, dass die Ablagerungsbildung im Inneren der Einspritzdüsen so gering ist, dass sie den Durchfluss nicht stark beeinträchtigt.

Tabelle 14: Vergleich des Volumenstroms der beiden verwendeten Einspritzdüsen nach Ende des Vorversuchs mit dem Volumenstrom im Neuzustand, jeweils bei verschiedenen Nadelhuben

Nadelhub in μm	Volumenstrom Düse Nr. 1 in ml/min		Volumenstrom Düse Nr. 2 in ml/min	
	Neuzustand	Laufzeit 144 h	Neuzustand	Laufzeit 49 h
0	0	0	0	0
50	175	172	120	134
120	230	227	226	231
200	310	312	359	350
260	570	569	561	554
300	610	607	598	595
350	626	620	610	605
403	632	627	617	612

4.5.1.6 Bewertung des Vorversuchs anhand der aufgezeichneten Messparameter

Die Messwerte der während des Vorversuchs täglich aufgenommenen Volllastkurven sind in Anhang 5 (Drehzahl 3.000 min^{-1} , Seite 205) und Anhang 6 (Drehzahl 2.900 min^{-1} , Seite 208) aufgeführt. Auf Grund eines technischen Defekts konnten am 20.10.2009 keine Messwerte für eine Drehzahl von 2.900 min^{-1} aufgezeichnet werden. Der spezifische Kraftstoffverbrauch ist in Abbildung 11 für beide Einspritzdüsen jeweils in den beiden gemessenen Drehzahlen dargestellt.

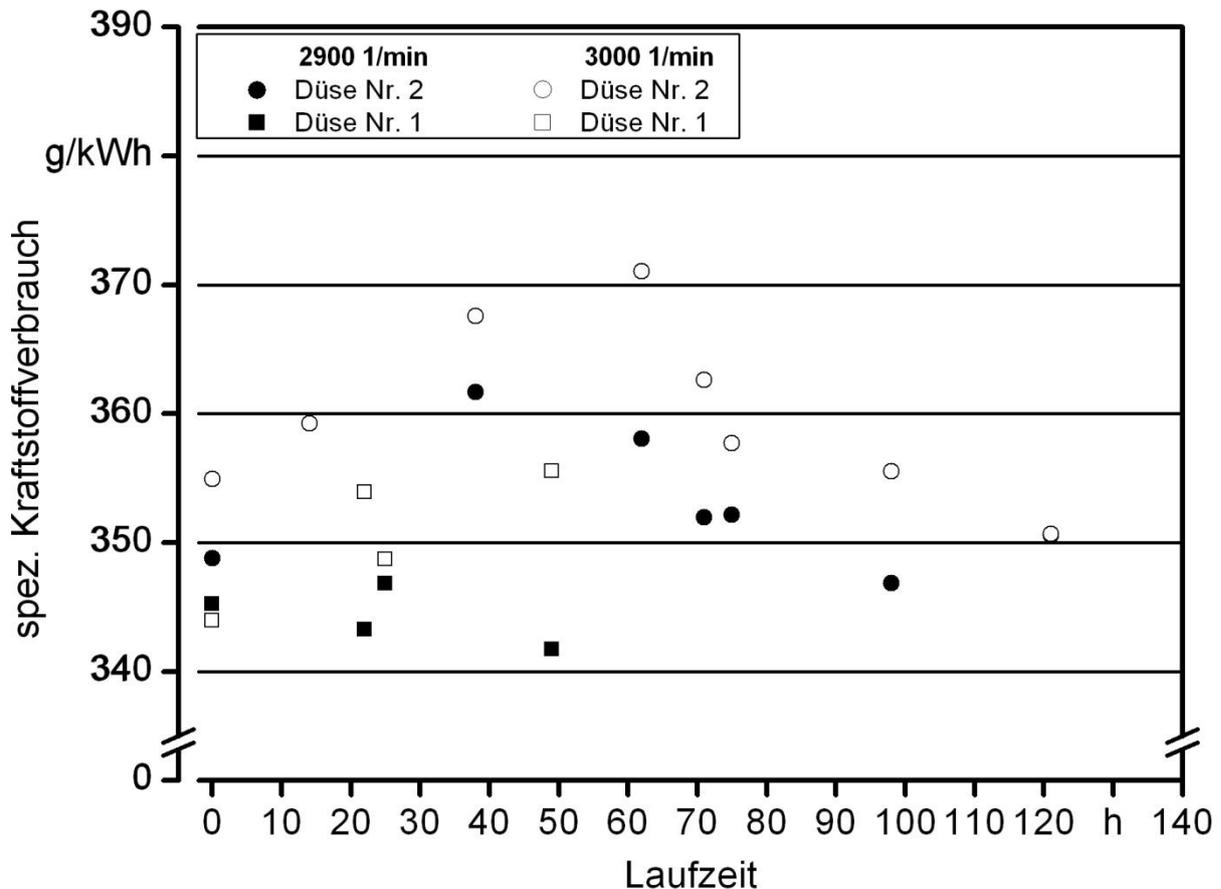


Abbildung 11: Spezifischer Kraftstoffverbrauch während des Vorversuchs zur Ablagerungsbildung

Beim Vergleich der Messwerte zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Drehzahlen. Der bei 3.000 min^{-1} beobachtete Anstieg des spezifischen Kraftstoffverbrauchs bis zu einer Laufzeit von 62 h endet bei der Drehzahl von 2.900 min^{-1} bereits bei 38 h Laufzeit, bei 62 h Laufzeit wurde bereits ein geringerer spezifischer Kraftstoffverbrauch als am Vortag gemessen. Der weitere Verlauf bis zum Ausbau der Einspritzdüse ist ebenfalls unterschiedlich.

Auch die Messwerte nach Einbau von Einspritzdüse Nr. 1 sind bei beiden Drehzahlen unterschiedlich. Während bei einer Drehzahl von 3.000 min^{-1} ein Anstieg des spezifischen Kraftstoffverbrauchs von 3,38 % verglichen mit dem Wert beim Einbau der Düse zu beobachten ist, zeigt sich bei einer Drehzahl von 2.900 min^{-1} ein um 1,03 % geringerer spezifischer Kraftstoffverbrauch.

Der Verlauf der Abgastemperatur, der in der Literatur (z. B. [81]) als Indiz für die Änderung des Betriebsverhaltens verwendet wird, zeigt keine Korrelation mit dem spezifischen Kraftstoffverbrauch. Die gemessenen Temperaturen schwanken bei beiden Drehzahlen um wenige Grad Celsius bei Absolutwerten von über $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Rauchwert nach Bosch korreliert ebenfalls nicht mit dem spezifischen Kraftstoffverbrauch. Es ist

davon auszugehen, dass beide Parameter betriebsbedingten Schwankungen unterliegen.

4.5.1.7 Diskussion der Ergebnisse

Ausgehend vom Zustand der Düsenoberflächen und der Trompetenbildung wäre eine Beeinträchtigung der Einspritzung und damit des Verbrennungsverhaltens im Motor zu erwarten. Diese These lässt sich durch die erfassten Messwerte jedoch nicht bestätigen (vgl. Anhang 5 und Anhang 6). Die Messung der Volumenströme der Einspritzdüsen zeigt ebenfalls keine Hinweise auf Ablagerungsbildung im Inneren der Düsen. Im Verlauf der Messwerte der Vollastkurven für eine Drehzahl von 3.000 min^{-1} (Anhang 5) mit Einspritzdüse Nr. 2 zeigt sich im Verlauf der ersten 71 h Laufzeit ein Anstieg des spezifischen Kraftstoffverbrauchs um 4,55 % im Vergleich zum Beginn des Vorversuchs, mit einem Maximum bei der Vollastkurve am 22.10.2009. Die Werte für 2.900 min^{-1} steigen ebenfalls an, sinken jedoch bereits bei der Messung am 22.10.2009 ab. Nach der Reparatur der defekten Kraftstoffleitung (vgl. Abschnitt 4.5.1.4) nimmt bei beiden Drehzahlen der spezifische Kraftstoffverbrauch ab, es zeigt sich jedoch auch hier kein einheitliches Bild. Auch hier ist denkbar, dass betriebsbedingte Schwankungen die Auswirkungen der Ablagerungsbildung überlagern.

Auffällig ist die starke Änderung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs (bei 3.000 min^{-1}) nach dem Stillstand des Motors infolge der defekten Kraftstoffzuleitung, zumal die reine Laufzeit des Motors zwischen den Messungen vor und nach der Reparatur der Kraftstoffleitung nur 9 h betrug. Bei der Bewertung dieser Änderung müssen verschiedene mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden. Denkbar ist ein Abplatzen der Ablagerung auf der Einspritzdüse in Folge thermischer Spannungen beim Abkühlen des Motors. Jedoch kann auf Grund der Diskrepanz zwischen den Messwerten der beiden Drehzahlen und der bereits vor dem Defekt eintretenden Abnahme des spezifischen Kraftstoffverbrauchs bei einer Drehzahl von 2.900 min^{-1} nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um Schwankungen im Betriebsverhalten handelt, die nicht im Zusammenhang mit der Bildung oder Verminderung von Ablagerungen stehen. Zudem kann es durch eine verringerte Öltemperatur bei der Aufnahme der Vollastkurven am 22.10.2009 zu Beeinflussungen der Messwerte gekommen sein.

4.5.2 Aufbau eines Motorenprüfstands für die Hauptversuche

4.5.2.1 Ableitung der Vorgehensweise für die Hauptversuche

Ziel des Vorversuchs war es, die Bildung von Ablagerungen durch den Betrieb des Prüfmotors mit Rapsölkraftstoff, der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Bereich der Grenzwerte nach DIN V 51605 aufweist, zu begünstigen. Dieses Ziel konnte erreicht werden. Wie in Abbildung 9 erkennbar, bilden sich bereits nach 25 h Laufzeit Ablagerungen um die Öffnungen der Einspritzdüse sowie auf der Oberfläche der Einspritzdüse. Der Vergleich der Ergebnisse der optischen Befundung der beiden Einspritzdüsen zeigt eine stärkere Ablagerungsbildung auf der Düsenoberfläche bei längerer Laufzeit, jedoch ist die Ausbildung trompetenförmiger Ablagerungen um die Düsenöffnungen nicht in gleichem Maße stärker. Inwiefern die Ablagerungen durch die hohen Gehalte an Calcium, Phosphor und Magnesium induziert wurden, konnte im Rahmen des Vorversuchs nicht untersucht werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Vorversuchs wird die Vorgehensweise für die motorischen Hauptversuche zur Beurteilung der Wirksamkeit von Ablagerungsmindernden Additiven festgelegt. Im Rahmen des Prüfstandsaufbaus zeigte sich, dass bereits nach 24-stündigem Dauerbetrieb des Prüfmotors ein zum Vorversuch vergleichbares Ablagerungsniveau auf der Einspritzdüse erreicht werden kann. Diese Laufzeit wird daher für die Hauptversuche gewählt.

Bei den ersten Versuchen vor Beginn der Hauptversuche war eine deutliche Ablagerungsbildung zu beobachten, obwohl der verwendete Versuchskraftstoff deutlich geringe Gehalte an Calcium, Phosphor und Magnesium aufweist. Auf den Einsatz eines Versuchskraftstoffes mit erhöhten Gehalten dieser Elemente wird daher verzichtet, stattdessen wird Versuchskraftstoff Charge III verwendet.

Die Messung des Durchflusses durch die Einspritzdüsen vor und nach den Versuchen wird auf Grund der im Vorversuch nicht zu beobachtenden Unterschiede nicht durchgeführt. Auf den Ausbau von Kolben und Zylinder nach jedem Versuchslauf wird ebenfalls verzichtet, da sich im Vorversuch selbst nach mehr als 220 h keine Auffälligkeiten auf diesen Bauteilen gezeigt hatten. Der Verzicht auf den Ausbau dieser Teile hat eine kürzere Stillstandszeit des Motors zwischen den Versuchsläufen zur Folge, und reduziert sowohl den Zeitbedarf als auch den finanziellen Aufwand der motorischen Versuche.

4.5.2.2 Beschreibung des Versuchsaufbaus

Nach Auswertung der Ergebnisse des Vorversuchs am Prüfstand der Fa. Motorenfabrik Hatz GmbH & Co. KG wurde der Aufbau des Motorenprüfstands im Technikum des Technologie- und Förderzentrums begonnen. Zur einfacheren Abnahme der Motorleistung erfolgte ein Umbau des Prüfmotors zum Stromerzeuger.

Der Motorenprüfstand wurde in einem Container mit den Außenmaßen 4,5 m x 2,44 m bei einer Deckeninnenhöhe von 2,5 m errichtet. Die Innenwände sowie die Decke des Containers sind mit schallabsorbierenden Schaumstoffmatten verkleidet. Durch das im

Container eingebaute Fenster ist es möglich, den Betrieb des Motors visuell von außen zu überwachen. Dies reduziert die Gefährdung und Lärmbelastung des Bedienpersonals und verringert Temperaturschwankungen im Containerinneren. Die komplette Steuerung und Bedienung des Prüfstandes erfolgt über eine Bedienkonsole außerhalb des eigentlichen Prüfraums, um Beeinträchtigungen der Temperaturbedingungen im Prüfraum zu verringern. Abbildung 12 zeigt die Seitenansicht des Prüfstandscontainers.



Abbildung 12: Seitenansicht des Prüfstandscontainers mit Bedienkonsole und Datenerfassungsrechner

Auf einer 1 cm dicken Stahlplatte (Abmessungen 2 m auf 1 m) wurde aus Doppel-T-Trägern ein Unterbau zur Motorbefestigung aufgebaut. Durch Gummipuffer zwischen Motor und Unterbau sowie durch Einsatz einer Vibrationsschutzmatte zwischen Unterbau und Stahlplatte wird die Übertragung von Schwingungen zum Container reduziert. Der Prüfsandaufbau im Inneren des Containers ist in Abbildung 13 gezeigt.

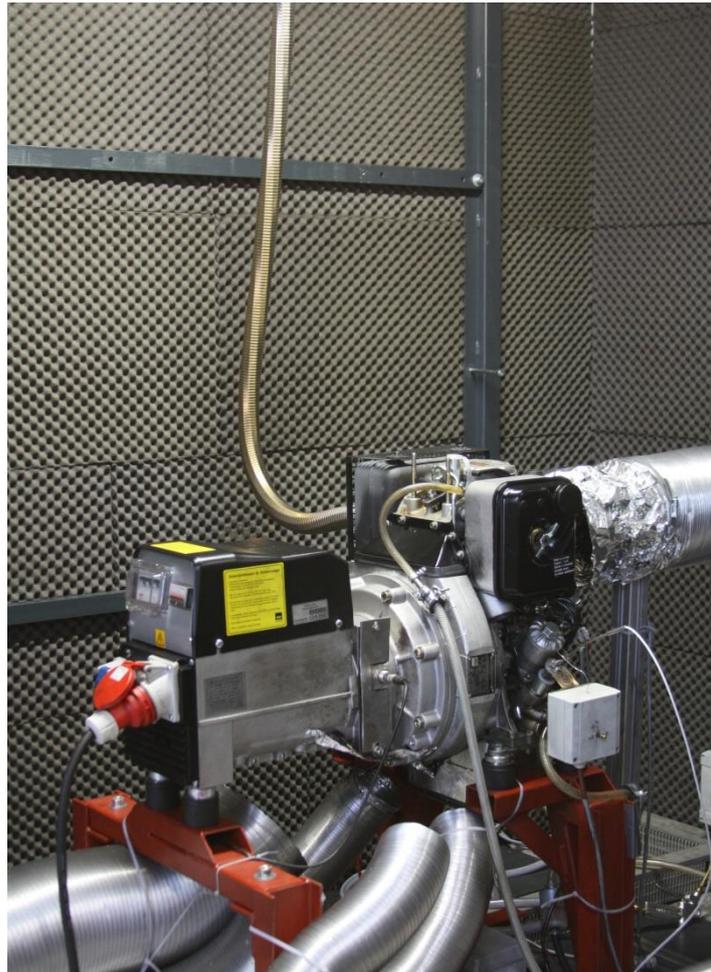


Abbildung 13: Innenansicht des Motorenprüfstands mit Prüfmotor (Mitte) inkl. angebau-tem Stromgenerator (links), Abgasleitung (hinten links), Aluminiumschlauch für die Abluft der Motorkühlung (rechts hinten) und den Luftleit-schläuchen zur Frischluftzufuhr (vorne unten)

Zur Gewährleistung vergleichbarer Versuchsbedingungen ist es erforderlich, die Temperatur im Prüfraum während der Versuche möglichst konstant zu halten. Dies erfordert ein genau abgestimmtes Be- und Entlüftungskonzept, um die entstehende Abwärme des Prüfmotors kontrolliert abzuführen. Hierbei bietet die Aufstellung des Prüfmotors im Container durch die Entkopplung von der Umgebung große Vorteile.

Das Motorabgas wird über die im Technikum vorhandene Abgasabsaugungsreinrichtung abgeführt, wobei es zusätzlich mit Luft aus dem Prüfraum verdünnt wird. Hierdurch wird ein Teil der im Prüfraum entstehenden Wärme mit abgeführt. Die Abluft der Motorkühlung wird über einen zweiten Aluminiumschlauch aus dem Container geführt, in Abbildung 13 hinten rechts zu sehen. Ein in der Containerfront eingebauter Lüfter sorgt für die kontrollierte Zufuhr von Umgebungsluft aus dem temperierten Gebäudeinneren. Durch Lüftungsschläuche wurde die Zuluft direkt zum Motor geführt.

Während der motorischen Versuche werden die Versuchsbedingungen im Container sowie der Zustand des Motors mit dem Datenerfassungssystem Labview kontinuierlich aufgezeichnet. Dabei werden folgende Parameter erfasst:

- die Drehzahl des Motors
- die vom Motor abgegebene elektrische Leistung
- die Masse des Kraftstoffs im Behälter außerhalb des Prüfraums
- die Temperatur im Containerinneren („Prüfraum“)
- die Temperatur des Abgases direkt nach dem Auslass des Schalldämpfers
- die Temperatur des Kraftstoffs
- die Temperatur des Motoröls in der Ölwanne
- die Temperatur der in den Container strömenden Luft („Zuluft“)
- die Temperatur der Abluft der Motorkühlung
- die Temperatur des mit Falschluff vermischten Abgases („Abluft“)

Zur Temperaturmessung werden zwei verschiedene Arten von Temperaturlühlern eingesetzt. Die Temperaturen des Abgases, der Abluft der Motorkühlung und des Motoröls werden mit Mantel-Thermoelementen des Typs K (NiCr-Ni) gemessen. Die Thermoelemente entsprechen DIN EN 60584-2 Klasse 1. Zur Messung der restlichen Temperaturen werden Mantel-Widerstandsthermometer (Pt100 DIN Kl. B) in 4-Leiter-Ausführung verwendet. Die Drehzahl des Motors wird über einen optischen Drehzahlsensor gemessen, dessen Impulse über die Datenerfassungshardware registriert werden.

Der ursprünglich am Motor angebaute Tank wurde demontiert und die Kraftstoffleitung geändert. Die Zufuhr des Kraftstoffes erfolgt aus einem außerhalb des Containers aufgestellten Kraftstoffbehälter. Der von der Einspritzpumpe kommende Rücklauf wird mittels eines T-Stücks in die Kraftstoffzuleitung zurückgeführt, um die gravimetrische Kraftstoffverbrauchsmessung nicht zu verfälschen. Die Messung der Kraftstofftemperatur wird in der Leitung zwischen T-Stück und Motor vorgenommen, nach dem Mischen mit dem Kraftstoff aus dem Rücklauf der Einspritzpumpe.

Zur Ermittlung des Kraftstoffverbrauchs wird der Kraftstoffbehälter auf einer Plattformwaage aufgestellt. Die Waage des Typs Mettler Toledo KCC 300 weist einen Messbereich bis 300 kg bei einer Ablesbarkeit von 2 g auf, und wird über eine RS-232-Verbindung vom Datenerfassungsrechner ausgelesen. Die Kraftstoffleitungen sind zu Beginn jedes Versuchs mit dem Versuchskraftstoff gefüllt. Eine Änderung der Masse ist daher gleichzusetzen mit dem Verbrauch des Kraftstoffs im Motor.

Die elektrische Leistung des Stromerzeugers wird im Versuchsbetrieb durch neun Halogenstrahler abgenommen. Sechs der Strahler sind direkt als ohmsche Last in den Stromkreis eingebunden, und werden durch die Steuerelektronik eingeschaltet. Jeder dieser Strahler ist mit einer Lampe mit 400 W Leistung ausgestattet. Drei weitere Strahler, mit einer elektrischen Leistung von jeweils 1.000 W, werden über Dimmerschaltungen von der Steuerelektronik angesteuert. Durch einen Phasenanschnitt kann die Helligkeit der Strahler und damit die elektrische Leistungsaufnahme gesteuert werden. Um die

im Stromerzeuger verbaute Regelungstechnik nicht negativ zu beeinflussen, erfolgt die Erhöhung der Leistungsaufnahme dieser drei Strahler in kleinen Schritten über einen Zeitraum von mehreren Minuten.

Die elektrische Scheinleistung der Strahler sowie der Dimmerschaltungen wird mit einem Leistungsmessgerät (Typ WM22-DIN, Hersteller Carlo Gavazzi) gemessen, und per analogem Signal an die Auswertehardware weitergegeben. Abbildung 14 zeigt den Verlauf der elektrischen Leistung für einen beispielhaften Startvorgang des Motors, wie er zu Beginn jedes Testlaufs durchgeführt wurde. Zu Beginn wird eine ohmsche Grundlast in Form von drei 400-W-Strahlern zugeschaltet. Nach 5 min werden drei weitere 400-W-Strahler zugeschaltet, dieser Zustand wird für 15 min beibehalten. Nach einer Laufzeit von 20 min wird die elektrische Last weiter erhöht. Dabei kommen die drei per Dimmerschaltung angesteuerten 1.000-W-Strahler zum Einsatz, deren Leistung langsam erhöht wird. Nach einer Laufzeit von ca. 34 min ist der Maximalwert der abgegebenen elektrischen Leistung von ca. 4,25 kVA erreicht.

Die oben genannten Parameter werden auf einem Rechner mit dem Datenerfassungssystem Labview kontinuierlich aufgezeichnet. Das Aufzeichnungsintervall beträgt 1 s, um auch kurzzeitige Änderungen zu registrieren.

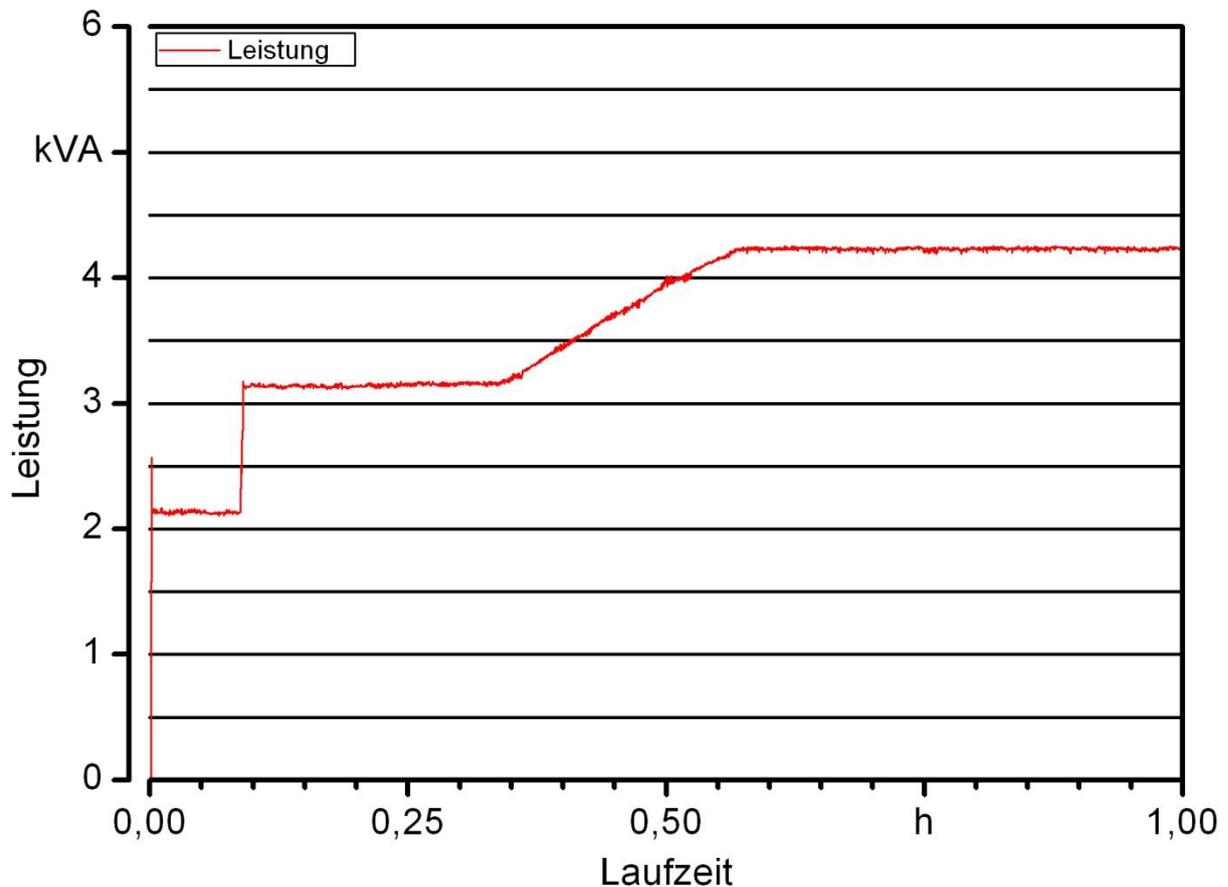


Abbildung 14: Hochfahren der elektrischen Leistung beim Start eines Testlaufs

4.5.2.3 Ablauf der motorischen Testläufe

Kern jedes Versuchslaufs ist der Betrieb des Motors über 24 Stunden mit dem zu untersuchenden additivierten Rapsölkraftstoff. Um den in den Leitungen vom Absperrhahn zum Motor befindlichen Kraftstoff des zuvor durchgeführten Versuchs zu entfernen, wird nach Ausbau der Einspritzdüse am Ende des vorhergehenden Versuchs eine Interimsdüse eingebaut, und der Motor über einen Zeitraum von 30 min betrieben. Nach diesen 30 Minuten wird der Motor abgestellt, und die Interimsdüse gegen eine neue Einspritzdüse ausgetauscht. Anschließend wird der Motor gestartet, und die elektrische Last gemäß dem oben beschriebenen Profil stufenweise auf den Maximalwert erhöht. Nach Ablauf der 24 Stunden wird die Einspritzdüse wieder ausgebaut, optisch befundet und fotografiert. Hierzu werden eine digitale Spiegelreflexkamera sowie ein Lupenobjektiv verwendet. Die Einspritzdüsen werden mit einem Abbildungsmaßstab von 2:1 fotografiert. Die Ablagerungsbildung auf dem zylindrischen Teil der Düsen, im Folgenden als „Düsenschaft“ bezeichnet, wird vor dem Zerlegen des Einspritzdüsenhalters beurteilt, da hierdurch große Teile der Ablagerungen entfernt werden. Hiervon nicht betroffen sind die Ablagerungen auf der Düsen spitze sowie um die Einspritzdüsenöffnungen. Der Durchmesser des Düsenschafts beträgt laut Spezifikation $7,175 \pm 0,025$ mm.

4.5.2.4 Versuchsplanung

Für die Hauptversuche wurden acht Additive von sieben verschiedenen Herstellern ausgewählt. Je Additiv wird eine Mischung in der vom Hersteller empfohlenen Dosierung hergestellt. Hierzu wird bei allen dieselbe Charge Versuchskraftstoff (siehe Abschnitt 4.2) verwendet. Jede Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung wird einfach bestimmt. Als Referenz werden Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive durchgeführt. Um Veränderungen am Betriebsverhalten des Motors zu erkennen, wird ein Testlauf mit der Nullprobe zu Beginn der Testläufe durchgeführt („Nullprobe 1“), nach Abschluss der Testläufe mit den Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen folgen zwei weitere Testläufe (Nullprobe 2 und 3). Der Versuchsplan ist in Abbildung 15 dargestellt.

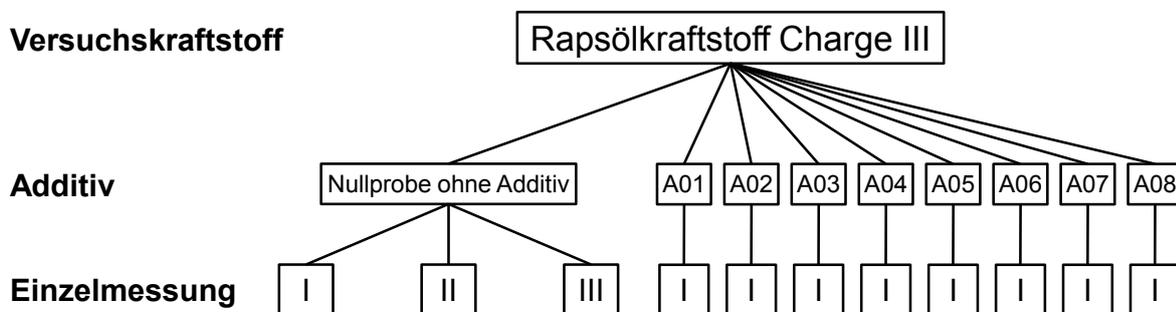


Abbildung 15: Versuchsplan zur Untersuchung der Ablagerungsbildung am Motorenprüfstand

4.5.2.5 Untersuchte Additivkonzentrationen

In Tabelle 15 sind die Konzentrationen der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen aufgelistet, die Dosierung entspricht der Empfehlung der Hersteller.

Tabelle 15: Konzentrationen der in den motorischen Testläufen untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen

Bezeichnung	Konzentration in Vol.-%
A01	0,08
A02	0,11
A03	0,53
A04	0,10
A05	0,25
A06	0,18
A07	0,02
A08	0,25

4.6 Einfluss der Additivzugabe auf kraftstoffrelevante Parameter

Die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen aller Additive in Ausgangskonzentration sowie ausgewählte weitere Konzentrationen werden analytisch auf die Einhaltung der Prüfparameter der Vornorm DIN V 51605 [44] bzw. der Kraftstoffnorm DIN 51605 [46] untersucht. Tabelle 16 zeigt die untersuchten Parameter, deren Grenzwerte sowie die zu verwendenden Messmethoden der Norm DIN 51605. Die Angabe der Analyseenergebnisse erfolgt nach den Anforderungen der DIN 51605.

Auf Grund der ungenügenden Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Prüfmethode zur Bestimmung der Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) wird dieser Parameter bei der Beurteilung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen auf die Einhaltung der Anforderungen der DIN 51605 nicht berücksichtigt.

Tabelle 16: Prüfparameter und –methoden zur Überprüfung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen auf die Einhaltung der Anforderungen der Norm DIN 51605

Prüfparameter	Einheit	Grenzwert	Methode
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	min. 910,0 max. 925,0	DIN EN ISO 3675 oder DIN EN ISO 12185 inkl. Technical Corri- gendum 1
Flammpunkt nach Pensky-Martens	°C	min. 101	DIN EN ISO 2719
kinematische Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	max. 36,0	DIN EN ISO 3104
Heizwert, unterer	MJ/kg	min. 36,0	DIN 51 900-1 und DIN 51 900-2 oder DIN 51 900-1 und DIN 51 900-3
Iodzahl	g Iod / 100g	max. 125	DIN EN 14111
Schwefelgehalt	mg/kg	max. 10	DIN EN ISO 20884 oder DIN EN ISO 20846
Gesamtverschmutzung*	mg/kg	max. 24	DIN EN 12662:1998-10
Säurezahl	mg KOH/g	max. 2,0	DIN EN 14104
Oxidationsstabilität	h	min. 6,0	DIN EN 14112
Phosphorgehalt (bis 31.12.2011)	mg/kg	max. 12	DIN EN 14107 oder DIN 51627-6
Summengehalt Ca/Mg (bis 31.12.2011)	mg/kg	max. 20	DIN EN 14538 oder DIN 51627-6
Wassergehalt	mg/kg	max. 750	DIN EN ISO 12937
* Der Parameter Gesamtverschmutzung wird bei der Beurteilung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen auf die Einhaltung der Anforderungen der DIN 51605 nicht berücksichtigt.			

4.7 Bewertung des Wassergefährdungspotenzials der entstehenden Mischungen

Die Norm DIN 51605 (2010) [46] fordert für die Zugabe von Additiven, dass die entstehende Mischung weiterhin als „nicht wassergefährdend“ gemäß der „Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe“ (VwVwS, [29]) eingestuft wird. Die Verwaltungsvorschrift nennt folgende Voraussetzungen für die Einstufung eines Gemisches als „nicht wassergefährdend“:

- Der Gehalt an Komponenten der WGK1 ist geringer als 3 % Massenanteil.
- Der Gehalt an Komponenten der WGK2 und WGK3 ist geringer als 0,2 % Massenanteil.
- Es sind keine Komponenten der WGK3, krebserzeugende Komponenten oder Komponenten unbekannter Identität zugesetzt.
- Dem Gemisch sind keine Dispergatoren zugesetzt.

Anhand der in der Verwaltungsvorschrift genannten Mischungsregel wird das Wassergefährdungspotenzial der verschiedenen Mischungen eingeschätzt, als Grundlage dient die in den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller angegebene Einstufung der Additive in Wassergefährdungsklassen.

4.8 Abschätzung des Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme

Die Zugabe von Additiven zur Verbesserung der Eigenschaften von Rapsölkraftstoff ist laut DIN 51605 (2010) [46] nur unter der Voraussetzung erlaubt, dass keine negativen Auswirkungen auf das Betriebsverhalten sowie auf die Wirksamkeit von Abgasnachbehandlungssystemen auftreten. Zur Abschätzung eines gegebenenfalls vorhandenen negativen Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme werden die reinen Additive per Elementscreening (ICP-OES) untersucht. Mit dieser Prüfmethode können die Gehalte folgender Elemente nachgewiesen werden:

Aluminium, Barium, Blei, Cadmium, Calcium, Chrom, Eisen, Kalium, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Phosphor, Silber, Silizium, Titan, Vanadium, Zink, Zinn

Eine Aussage über die Verbindungen, in denen diese Elemente vorliegen, kann mit dieser Prüfmethode nicht getroffen werden.

Als weiteres Kriterium wird der Schwefelgehalt der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen herangezogen, da Schwefel im Elementscreening nicht nachgewiesen werden kann.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse wird der Schwerpunkt auf bekannte oder potenzielle Katalysatorgifte wie Blei, Eisen, Mangan, Molybdän, Phosphor, Schwefel, Silizium, Zink und Zinn sowie auf Aschebildner wie Calcium, Zink, Phosphor oder Magnesium gelegt [19] [117] [118] [98] [55] [102] [65] [125] [77].

5 Ergebnisse

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt werden. Für jede der untersuchten Zielgrößen

- Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen,
- Zündwilligkeit und
- Ablagerungsbildung

werden die jeweiligen Additive auf ihre Wirksamkeit überprüft. Zudem werden die Auswirkungen auf die in DIN 51605 geforderten Prüfparameter untersucht, die Einstufung der Mischungen gemäß der Mischungsregel der VwVwS dargelegt und der Einfluss auf die Wirksamkeit von Abgasnachbehandlungssystemen abgeschätzt. Am Ende jedes Abschnitts erfolgt eine Beurteilung der Additive auf Grund der genannten Aspekte und die Empfehlung Erfolg versprechender Additive für weiterführende Untersuchungen.

5.1 Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen

Die folgenden Abschnitte behandeln die Überprüfung der zehn untersuchten Additive hinsichtlich ihrer Wirksamkeit auf das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen. Wie in der Methodik beschrieben wird das Fließverhalten anhand des Einflusses von Zeit und Temperatur auf die dynamische Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen beurteilt.

5.1.1 Verlauf der dynamischen Viskosität von Rapsölkraftstoff ohne Additive

In Abbildung 16 sind die Viskositätsverläufe der drei Einzelmessungen des Rapsölkraftstoffs Charge I ohne Additive („Nullprobe“) sowie der Temperaturverlauf gemäß dem in Tabelle 7 gezeigten Temperaturprofil dargestellt. Wie zu sehen ist, stimmen die drei Einzelmessungen sehr gut überein, einzig im Bereich des steilen Viskositätsanstiegs kommt es ab ca. 400 Pas zu geringen Abweichungen.

Die Beurteilung der Wirksamkeit der Additive hinsichtlich des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen erfolgt durch Vergleich des gemittelten Viskositätsverlaufs der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung mit dem gemittelten Viskositätsverlauf der Nullprobe. Der gemittelte Verlauf der Nullprobe der ersten Messreihe ist in Abbildung 17 dargestellt. Zur Vereinfachung der Darstellung werden die aus einzelnen Messpunkten bestehenden Verläufe in den folgenden Abbildungen als Kurven dargestellt.

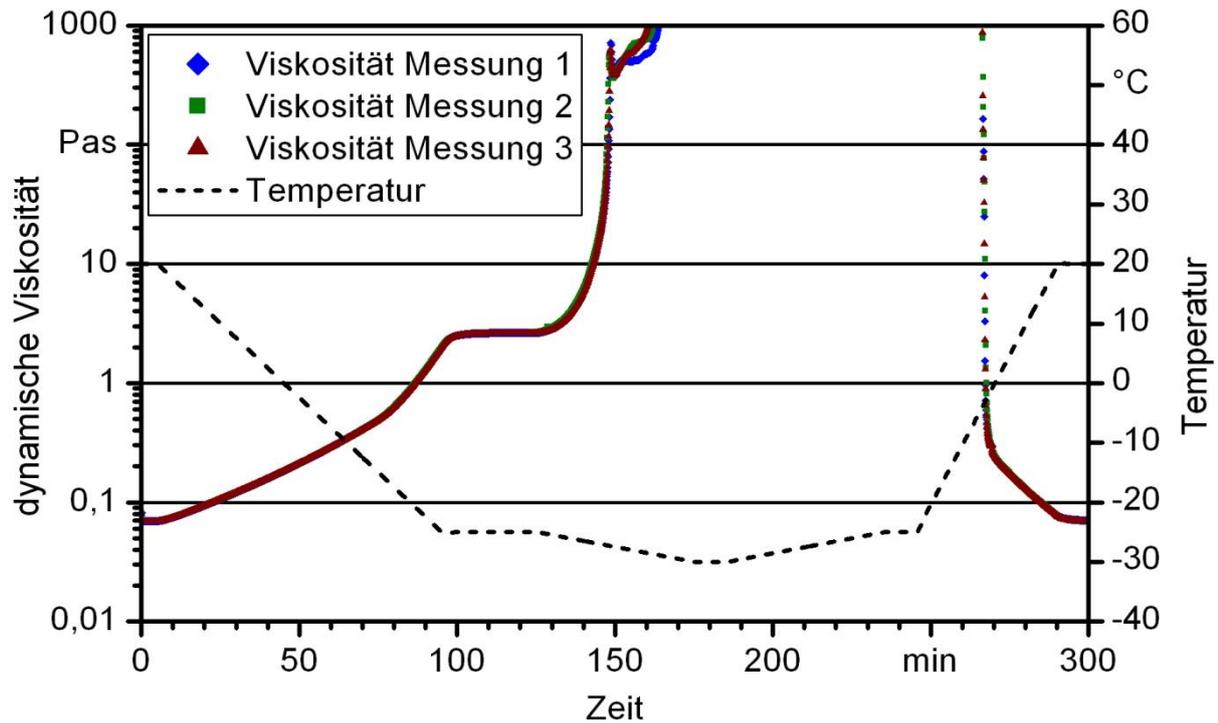


Abbildung 16: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Nullprobe (Messreihe 1) — drei Einzelmessungen

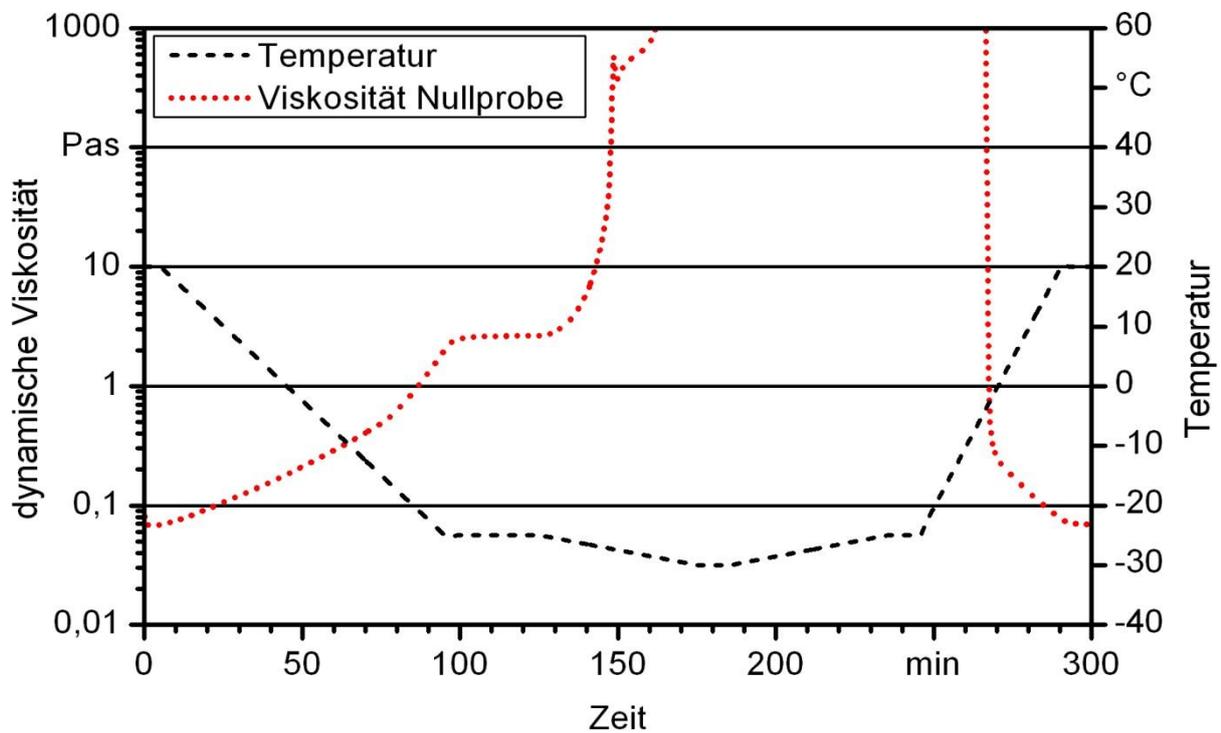


Abbildung 17: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Nullprobe (Messreihe 1) — gemittelter Verlauf

5.1.2 Änderung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff durch Alterung

In Abbildung 18 sind die Viskositätsverläufe aller untersuchten Nullproben dargestellt. Die zu den drei Messreihen gehörigen Nullproben wurden mehrfach mit zeitlichem Abstand untersucht, um etwaige Änderungen auf Grund der Alterung des Rapsöls zu erkennen.

Deutlich zu sehen ist, dass alle Kurven gut übereinstimmen. Einzige Ausnahme sind die beim steilen Anstieg der dynamischen Viskosität öfter zu beobachtenden Messwert-schwankungen, hier sichtbar ab einer Viskosität von ca. 300 Pas. Es zeigen sich keine Anzeichen für eine Änderung der dynamischen Viskosität auf Grund einer Alterung des Rapsölkraftstoffs. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf als Referenz stets die Nullprobe der Messreihe 1 herangezogen.

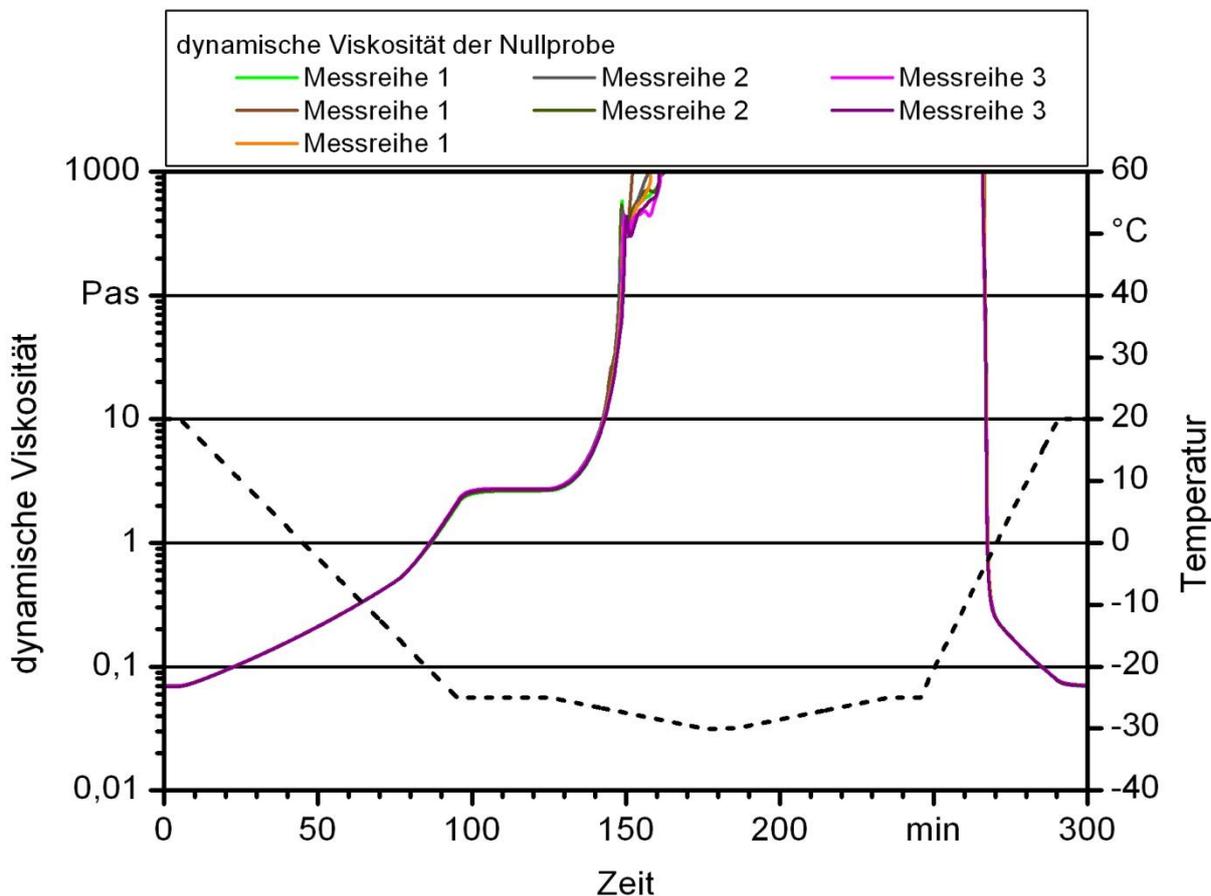


Abbildung 18: Einfluss der Alterung auf den Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullproben der drei Messreihen

5.1.3 Bewertung der Wirksamkeit der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen

In Abbildung 19 sind die Viskositätsverläufe der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration und der Nullprobe dargestellt.

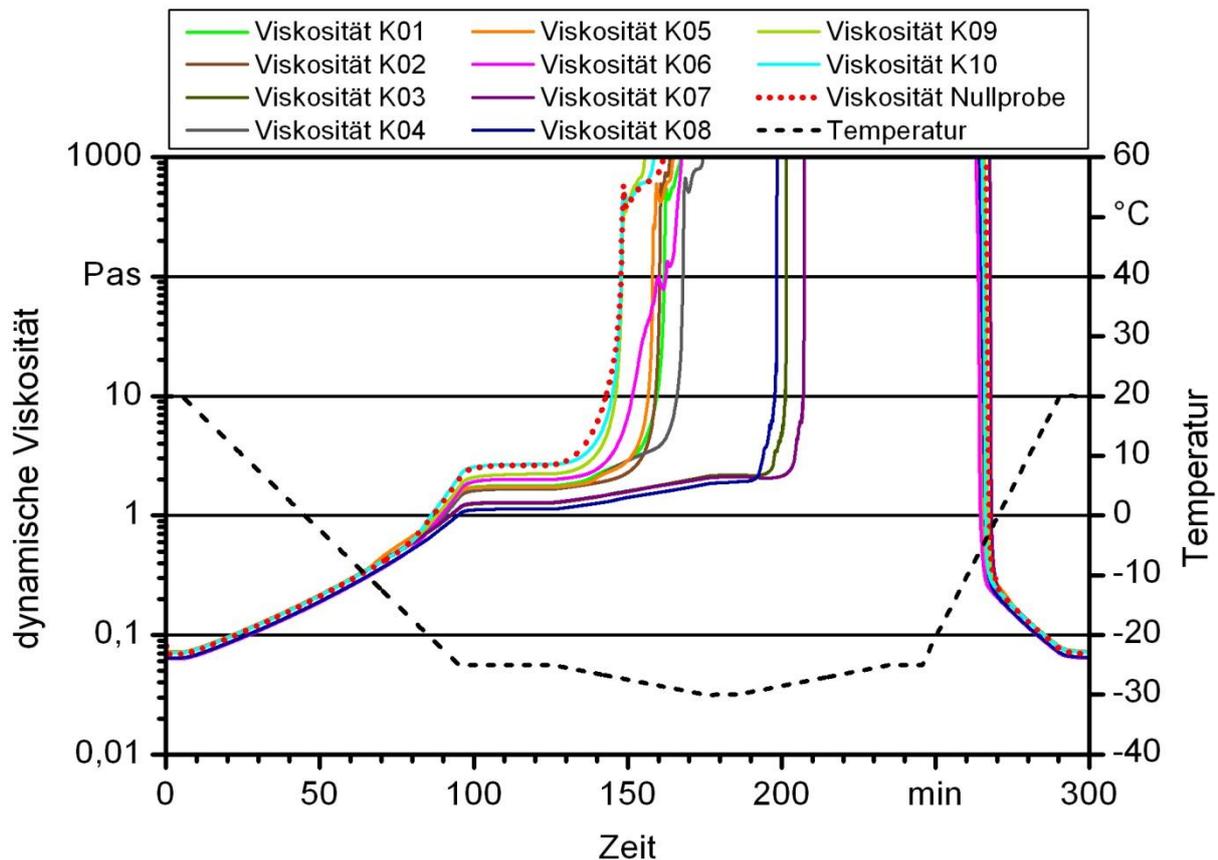


Abbildung 19: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration (Messreihe 1) im Vergleich zur Nullprobe

Beim Vergleich der Verläufe der Mischungen mit dem Verlauf der Nullprobe können mehrere Auffälligkeiten beobachtet werden:

- Die Viskositätsverläufe stimmen bis zu einer Messdauer von ca. 80 min gut überein, einzig die Mischung der Additive K08 und K06 zeigen eine geringfügig niedrigere Viskosität.
- Die Verläufe unterscheiden sich vor allem im Bereich ab ca. 80 min Messdauer bis zum steilen Anstieg der Viskosität.
- Die Additive lassen sich in drei Gruppen mit geringer (K09, K10), durchschnittlicher (K01, K02, K04, K05, K06) und hoher Wirksamkeit (K03, K07, K08) einteilen.

- Ab einer Messdauer von ca. 80 min fächern die Verläufe auf, am Ende von Stabilisierungsphase 2 (ca. 125 min) liegen die dynamischen Viskositäten zwischen 1,13 Pas und 2,68 Pas. Die Viskosität der Nullprobe beträgt zu diesem Zeitpunkt 2,65 Pas. Neben der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs K08 zeigen die Mischungen der Additive K07 und K03 mit dynamischen Viskositäten von ca. 1,3 Pas die größte Änderung verglichen mit der Nullprobe.
- Nach dem Ende von Stabilisierungsphase 2 bei ca. 125 min Messdauer zeigen sich starke Unterschiede zwischen den verschiedenen Mischungen. Deutlich wird dies beim Vergleich der Zeitpunkte, bei denen die dynamische Viskosität der Proben einen Wert von 10 Pas übersteigt (siehe Tabelle 17). Die Viskosität der Nullprobe überschreitet diesen Wert nach ca. 143 min, die Zugabe der Additive K07, K08 und K03 bewirkt eine Verschiebung auf Werte von ca. 200 min. Die Mischungen der Additive K09 sowie K10 unterscheiden sich mit Werten von ca. 145 min nur geringfügig von der Nullprobe, die Werte der Mischungen der Additive K01, K02, K04, K05 und K06 liegen zwischen 151 min und 166 min.
- Ungeachtet der deutlichen Unterschiede bis zu einer Laufzeit von ca. 210 min stimmen die Verläufe beim Aufwärmen (ab ca. 265 min Laufzeit) sehr gut überein, im Vergleich zur Nullprobe sind nur geringfügige Unterschiede erkennbar.

Tabelle 17: Zeitpunkt, bei dem die dynamische Viskosität der Mischungen in der Ausgangskonzentration einen Wert von 10 Pas überschreitet

Bezeichnung	Messdauer beim Überschreiten einer Viskosität von 10 Pas in min
Nullprobe	142,9
K01	159,4
K02	159,0
K03	201,2
K04	165,9
K05	156,6
K06	151,5
K07	207,0
K08	197,7
K09	146,0
K10	144,9

Auf Grund der beschriebenen Ergebnisse wurden in der zweiten Messreihe Mischungen in 2-facher Ausgangskonzentration untersucht, die Viskositätsverläufe sind in Abbildung 20 dargestellt. Die in Abbildung 19 zu beobachtenden Unterschiede zur Nullprobe treten in Messreihe 2 stärker auf, speziell die Verschiebung des steilen Viskositätsanstiegs beim Abkühlen wird stark beeinflusst. Der Verlauf der dynamischen Viskosität im Bereich bis ca. 80 min Messdauer wird durch die Änderung der Konzentration deutlich geringer

beeinflusst, dies gilt auch für den Bereich des Wiedererwärmens ab ca. 265 min Messdauer. Die Einteilung der Additive in Gruppen mit geringer (K09, K10), durchschnittlicher (K01, K02, K04, K05, K06) und hoher Wirksamkeit (K03, K07, K08) kann auch bei der zweiten Messreihe beibehalten werden.

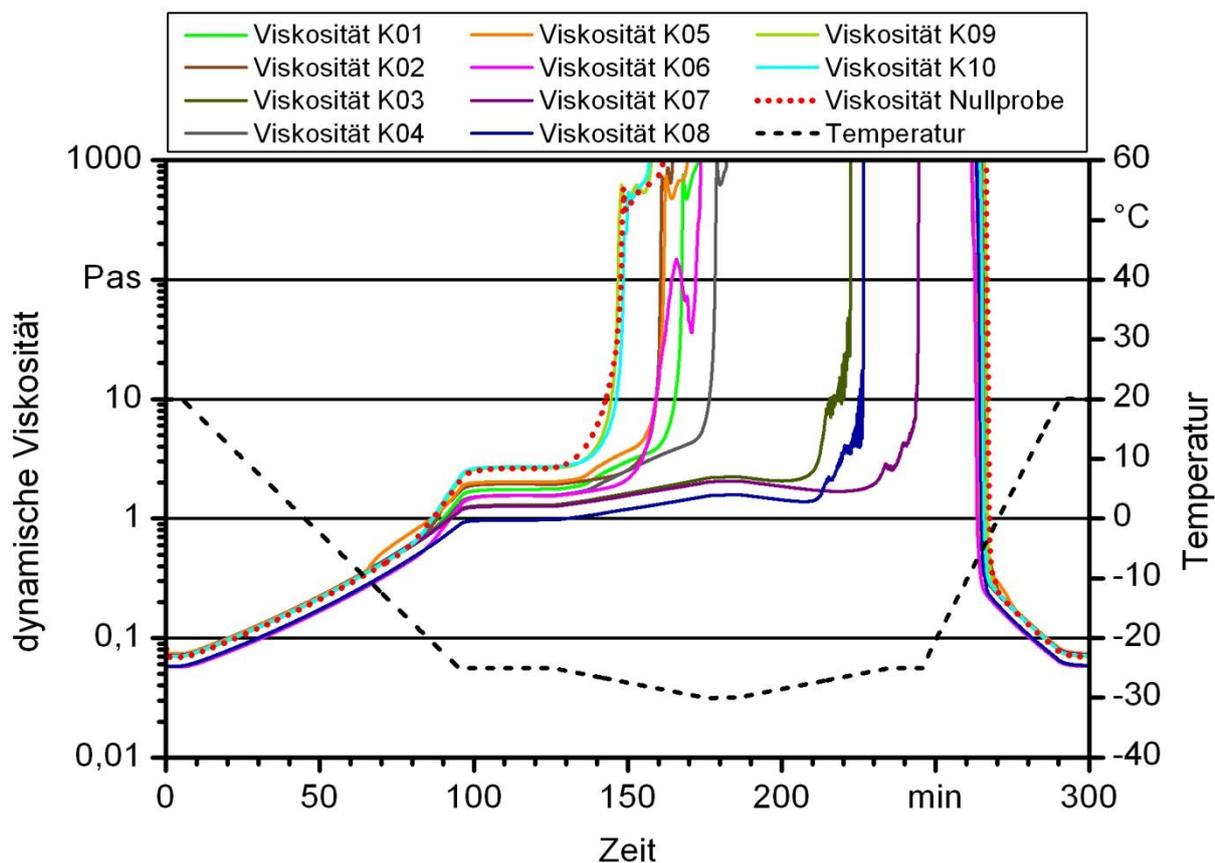


Abbildung 20: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in 2-facher Ausgangskonzentration (Messreihe 2) im Vergleich zur Nullprobe

In Messreihe 3 wurden Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in halber Ausgangskonzentration untersucht, Abbildung 21 zeigt die Viskositätsverläufe dieser Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen. Im Vergleich zu den Verläufen in einfacher und doppelter Ausgangskonzentration zeigen sich deutlich geringere Unterschiede zur Nullprobe. Auch in halber Ausgangskonzentration treten die deutlichsten Unterschiede erst im Bereich ab ca. 80 min Messdauer auf, die Mischungen der Additive K07, K08 sowie K03 zeigen auch in dieser Dosierung die größte Wirkung. Das Additiv K06 muss bei der dritten Messreihe in die Gruppe mit geringer Wirksamkeit eingestuft werden.

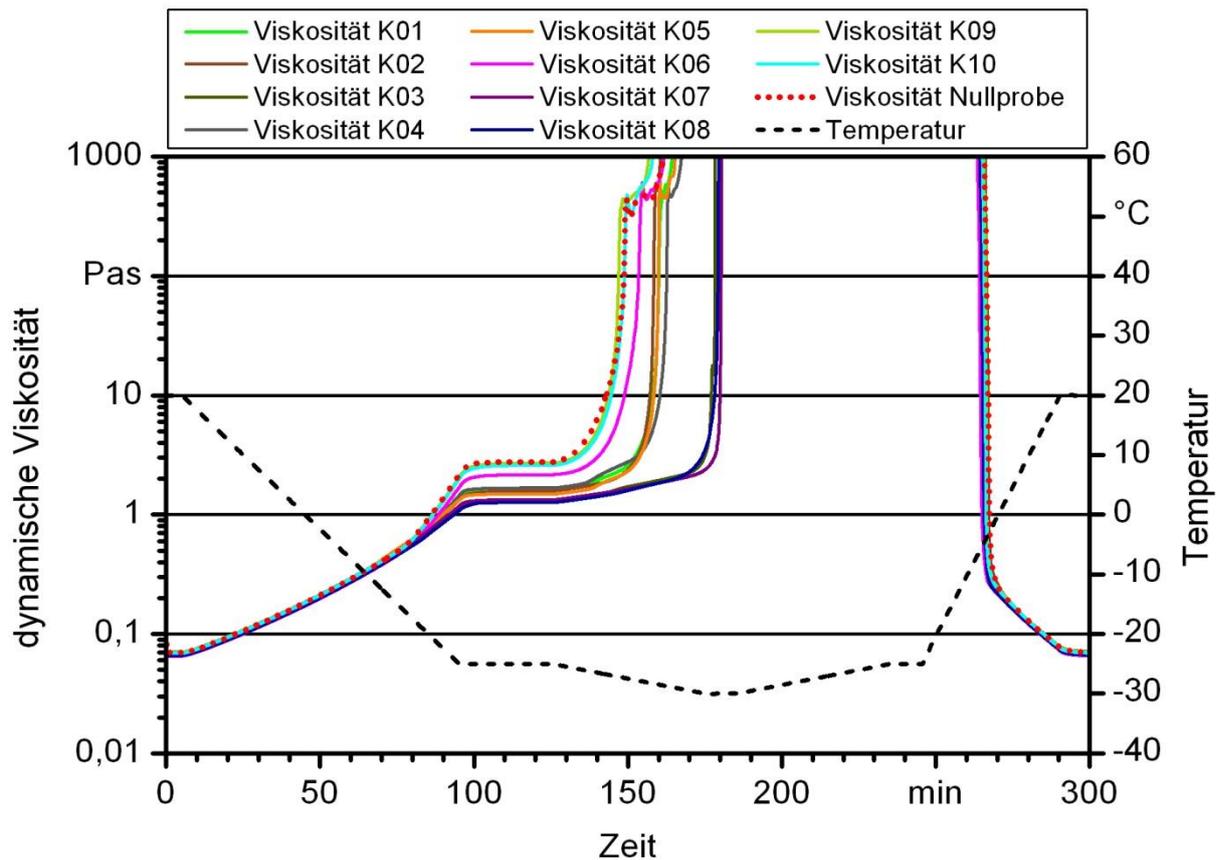


Abbildung 21: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in halber Ausgangskonzentration (Messreihe 3) im Vergleich zur Nullprobe

5.1.4 Einzelbeurteilung der Wirksamkeit der untersuchten Additive

In Abbildung 22 bis Abbildung 31 sind für jedes einzelne Additiv die gemittelten Viskositätsverläufe der drei untersuchten Konzentrationen dargestellt, verglichen mit dem gemittelten Verlauf der Nullprobe.

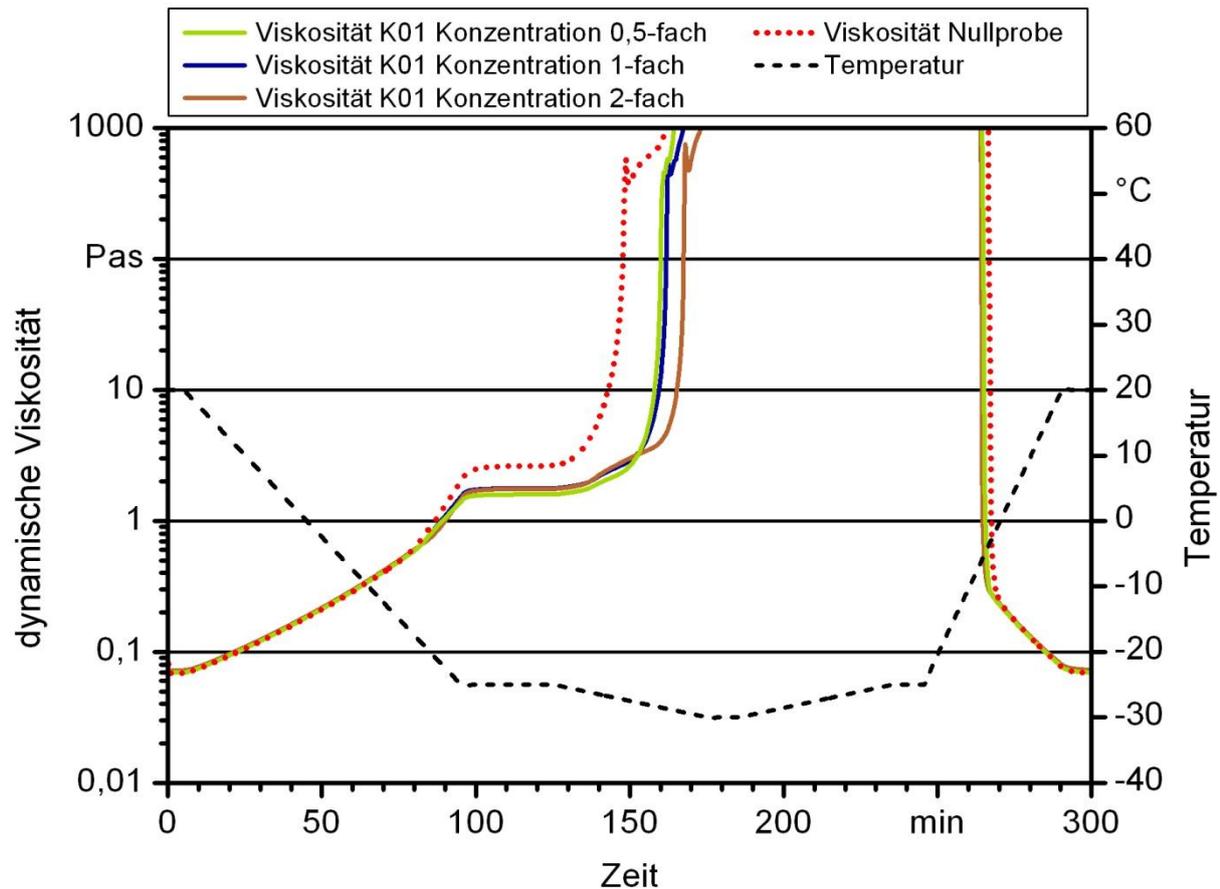


Abbildung 22: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K01 im Vergleich zur Nullprobe

Bei den Mischungen des Additivs K01 zeigen sich Änderungen im Vergleich zur Nullprobe erst ab ca. 80 min Messdauer. Im Vergleich aller untersuchten Additive werden die Änderungen des Viskositätsverlaufs als durchschnittlich eingestuft. Der Einfluss der Konzentration ist gering, die Mischung in doppelter Konzentration weicht geringfügig von den beiden anderen Mischungen ab.

Im Bereich des Wiedererwärmens der Probe unterscheiden sich die Viskositätsverläufe der drei Mischungen nur geringfügig von der Nullprobe sowie voneinander.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	durchschnittlich
Einfluss der Konzentration:	gering
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	durchschnittlich
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	gering

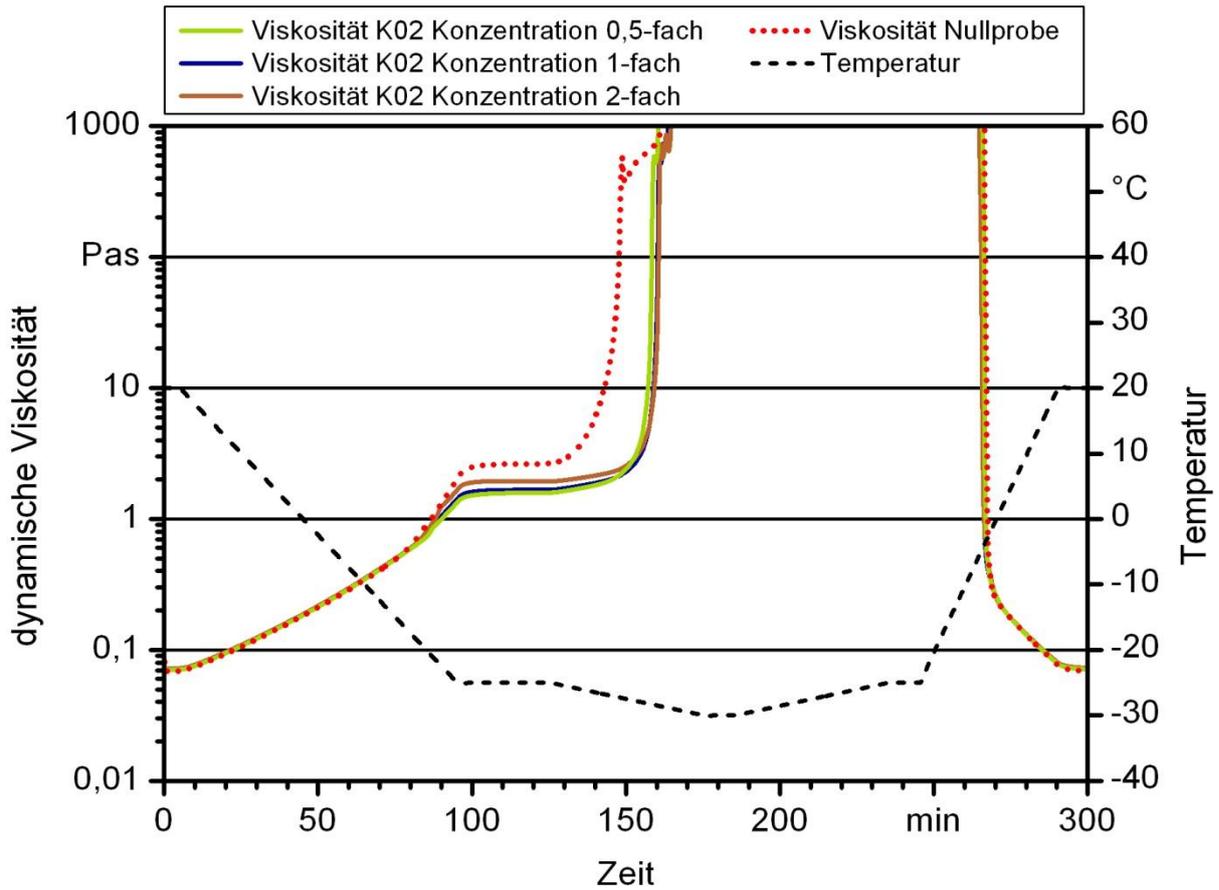


Abbildung 23: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K02 im Vergleich zur Nullprobe

Die Mischungen des Additivs K02 zeigen einen von der Nullprobe unterschiedlichen Viskositätsverlauf ab ca. 80 min Messdauer, im Vergleich aller untersuchten Additive wird die Änderung des Viskositätsverlaufs als durchschnittlich eingestuft. Der Einfluss der Konzentration wird als gering gewertet.

Im Bereich des Wiedererwärmens der Probe unterscheiden sich die drei Konzentrationen und die Nullprobe nicht voneinander.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	durchschnittlich
Einfluss der Konzentration:	gering
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	durchschnittlich
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	nicht erkennbar

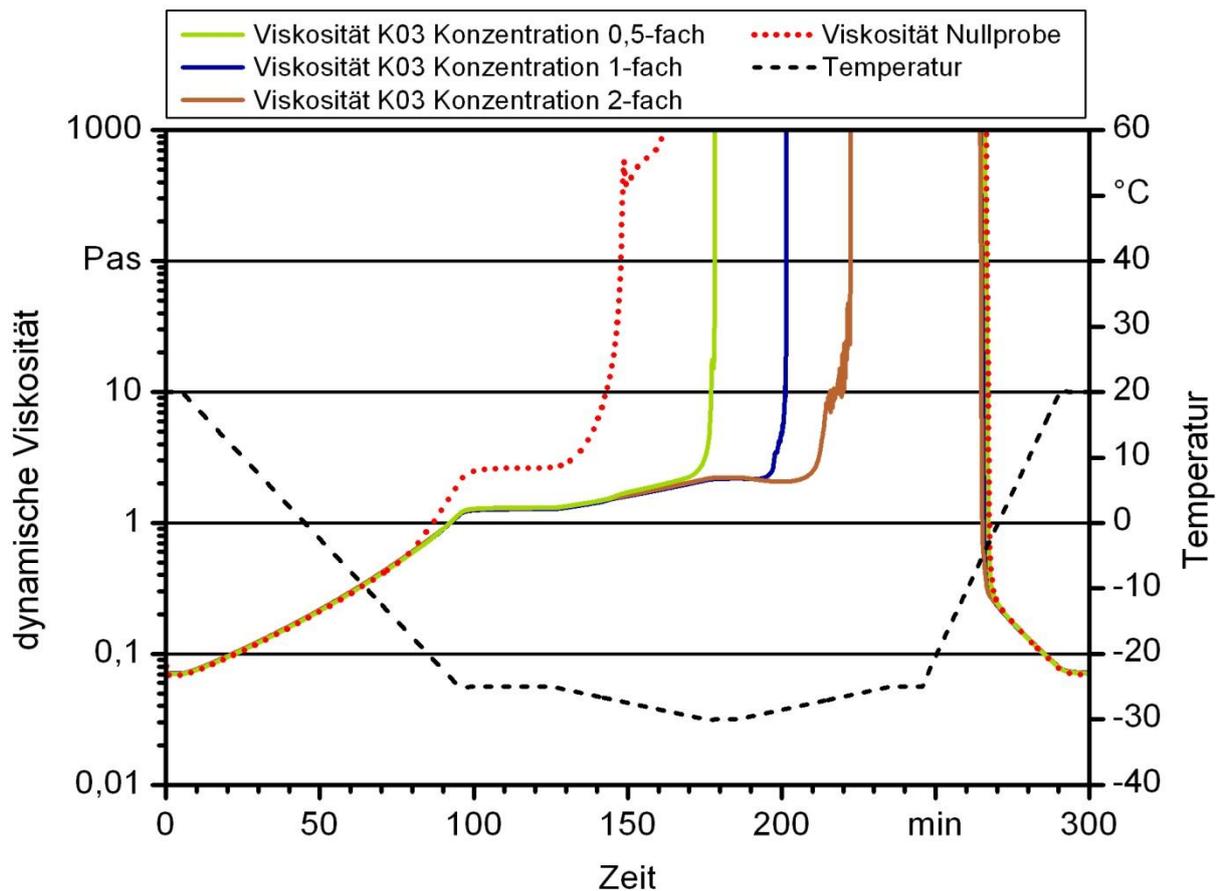


Abbildung 24: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K03 im Vergleich zur Nullprobe

Alle drei Konzentrationen des Additivs K03 zeigen eine deutliche Änderung des Viskositätsverlaufs verglichen mit der Nullprobe im Bereich bis ca. 210 min Messdauer. Das Additiv K03 wird in die Gruppe mit hoher Wirksamkeit eingeordnet, es zählt zu den drei Additiven mit der höchsten Wirkung.

Die drei Additiv-Mischungen unterscheiden sich nur im Bereich ab ca. 140 min stark voneinander, bei höherer Konzentration wird der steile Anstieg der Viskosität zu späteren Zeitpunkten verschoben. Der Einfluss der Konzentration ist klar erkennbar, die Wirksamkeit korreliert positiv mit der Konzentration.

Im Bereich des Wiedererwärmens der Probe ist kein Unterschied zwischen den drei Mischungen und der Nullprobe erkennbar.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	hoch
Einfluss der Konzentration:	hoch
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	hoch
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	gering

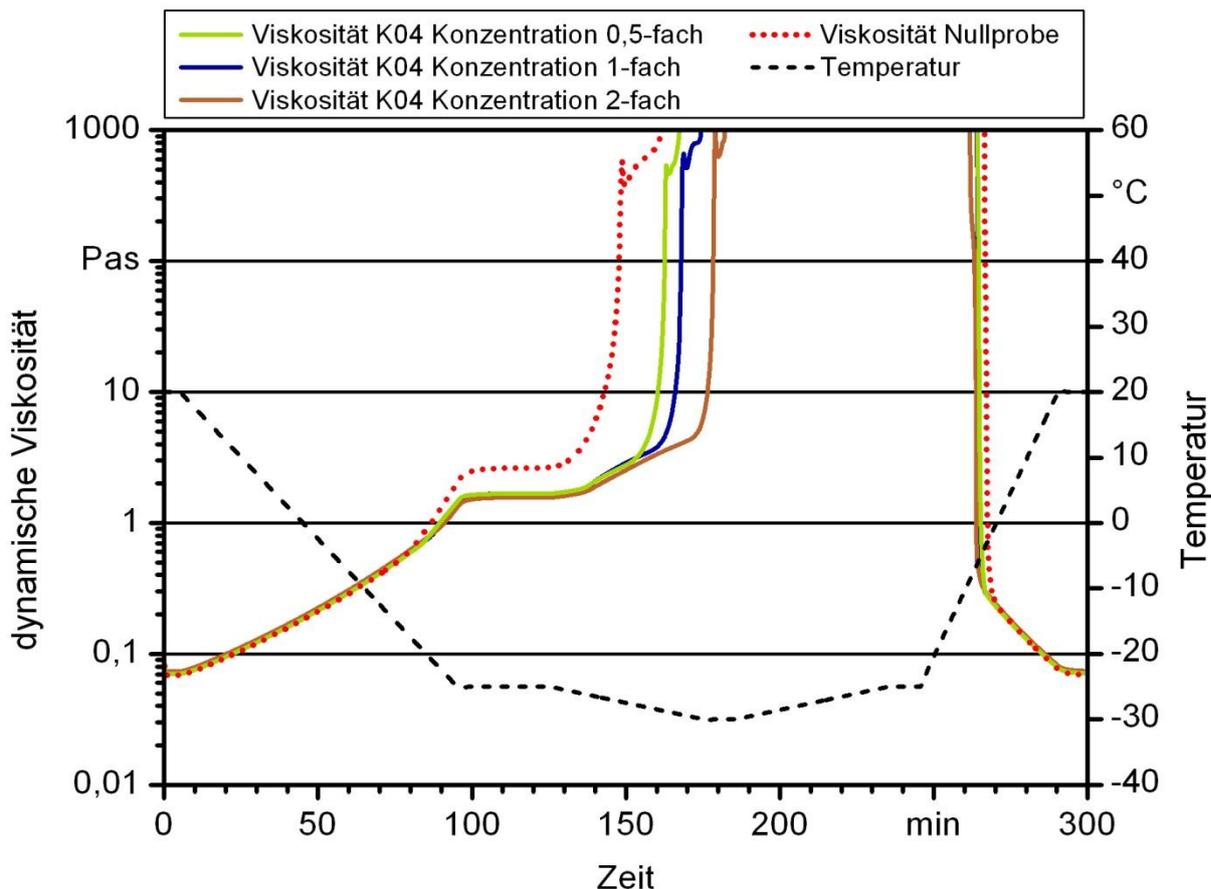


Abbildung 25: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K04 im Vergleich zur Nullprobe

Die Viskositätsverläufe aller Mischungen des Additivs K04 unterscheiden sich vom Verlauf der Nullprobe, im Vergleich aller untersuchten Additive werden die Änderungen als durchschnittlich eingestuft. Die Viskositätsverläufe der drei Mischungen stimmen bis zu einem Zeitpunkt von ca. 150 min Messdauer gut überein. Danach ist ein Einfluss der Konzentration feststellbar, die Wirksamkeit nimmt mit steigender Konzentration zu.

Die Verläufe der drei Mischungen unterscheiden sich im Bereich des Wiedererwärmens nur geringfügig von der Nullprobe.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	durchschnittlich
Einfluss der Konzentration:	durchschnittlich
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	durchschnittlich
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	gering

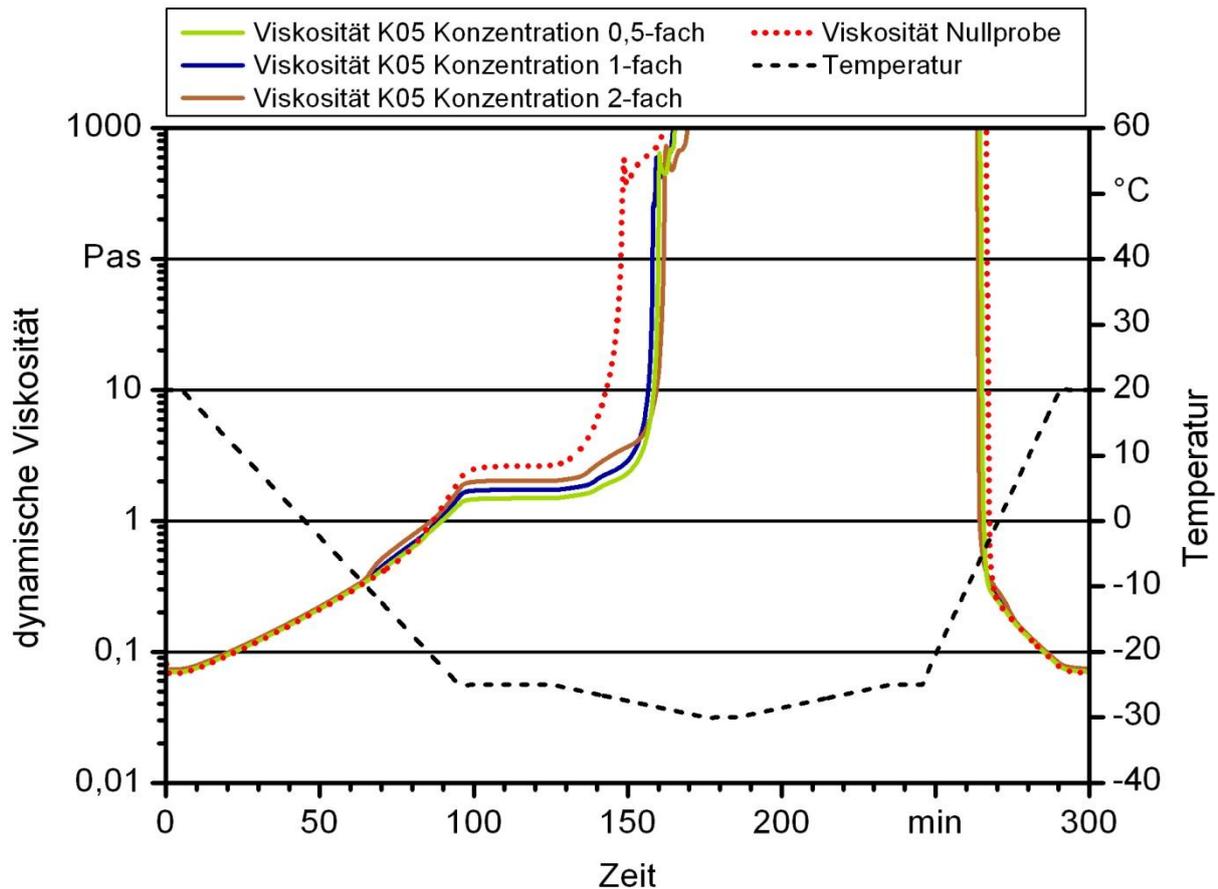


Abbildung 26: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K05 im Vergleich zur Nullprobe

Im Vergleich aller untersuchten Additive wird die Änderung des Viskositätsverlaufs durch Zugabe des Additivs K05 als durchschnittlich eingestuft. Der Einfluss der Konzentration ist erkennbar, eine Erhöhung der Konzentration wirkt bei diesem Additiv jedoch kontraproduktiv. Im Viskositätsbereich unter 5 Pas nimmt die Viskosität mit steigender Konzentration zu, zwischen 65 min und 80 min Messdauer sind die Viskositäten der Mischungen in einfacher und doppelter Konzentration sogar geringfügig höher als die der Nullprobe.

Im Bereich des Wiedererwärmens der Probe ist kein Unterschied zwischen den Konzentrationen erkennbar, die Unterschiede zur Nullprobe sind gering.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	durchschnittlich
Einfluss der Konzentration:	durchschnittlich
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	durchschnittlich
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	gering

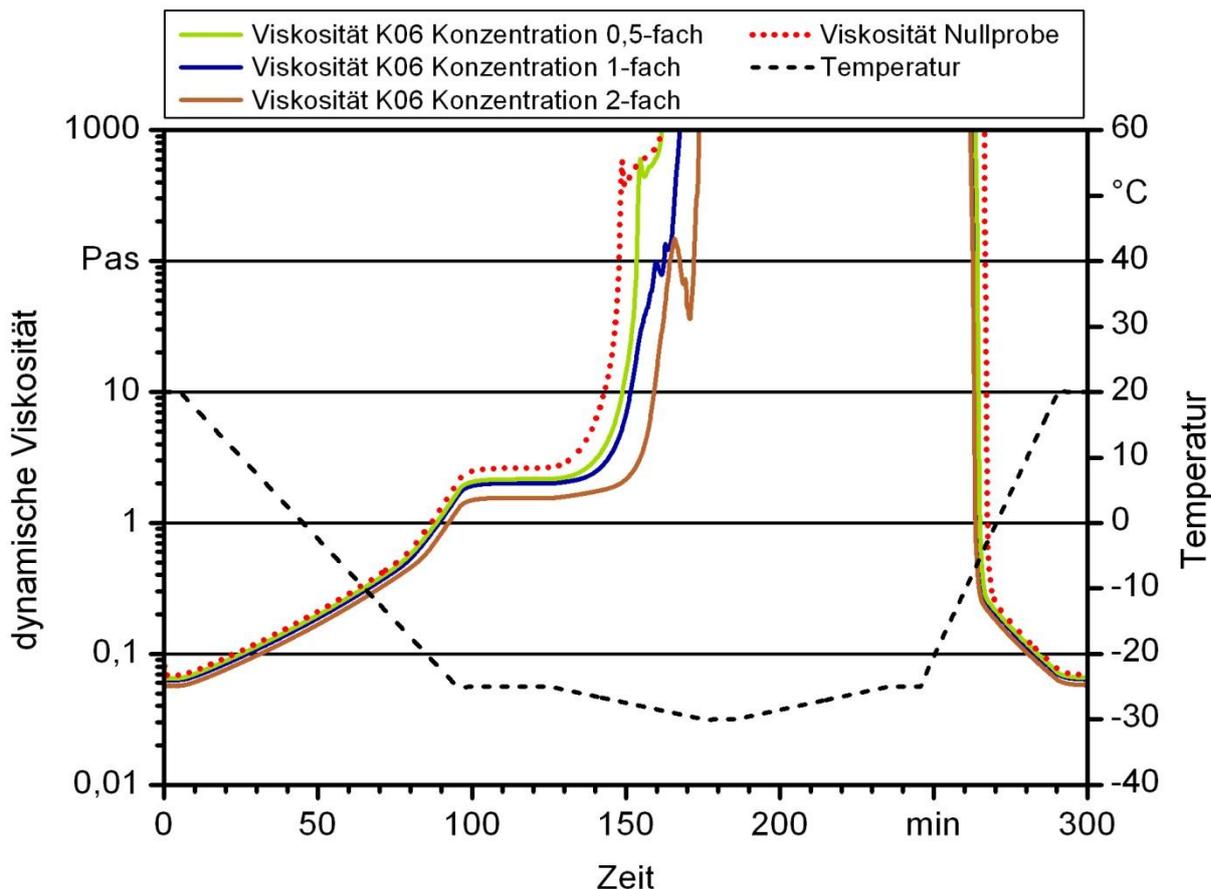


Abbildung 27: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K06 im Vergleich zur Nullprobe

Alle drei Mischungen des Additivs K06 weisen von der Nullprobe abweichende Viskositätsverläufe auf, die Änderungen werden im Vergleich aller untersuchten Additive als durchschnittlich eingestuft. Ein Einfluss der Konzentration ist erkennbar, die Mischung in doppelter Konzentration zeigt eine geringere Viskosität sowohl verglichen mit der Nullprobe als auch mit den beiden anderen Mischungen.

Im Bereich des Wiedererwärmens der Probe sind geringfügige Unterschiede zwischen der Nullprobe und den verschiedenen Konzentrationen zu beobachten.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	durchschnittlich
Einfluss der Konzentration:	durchschnittlich
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	durchschnittlich
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	gering

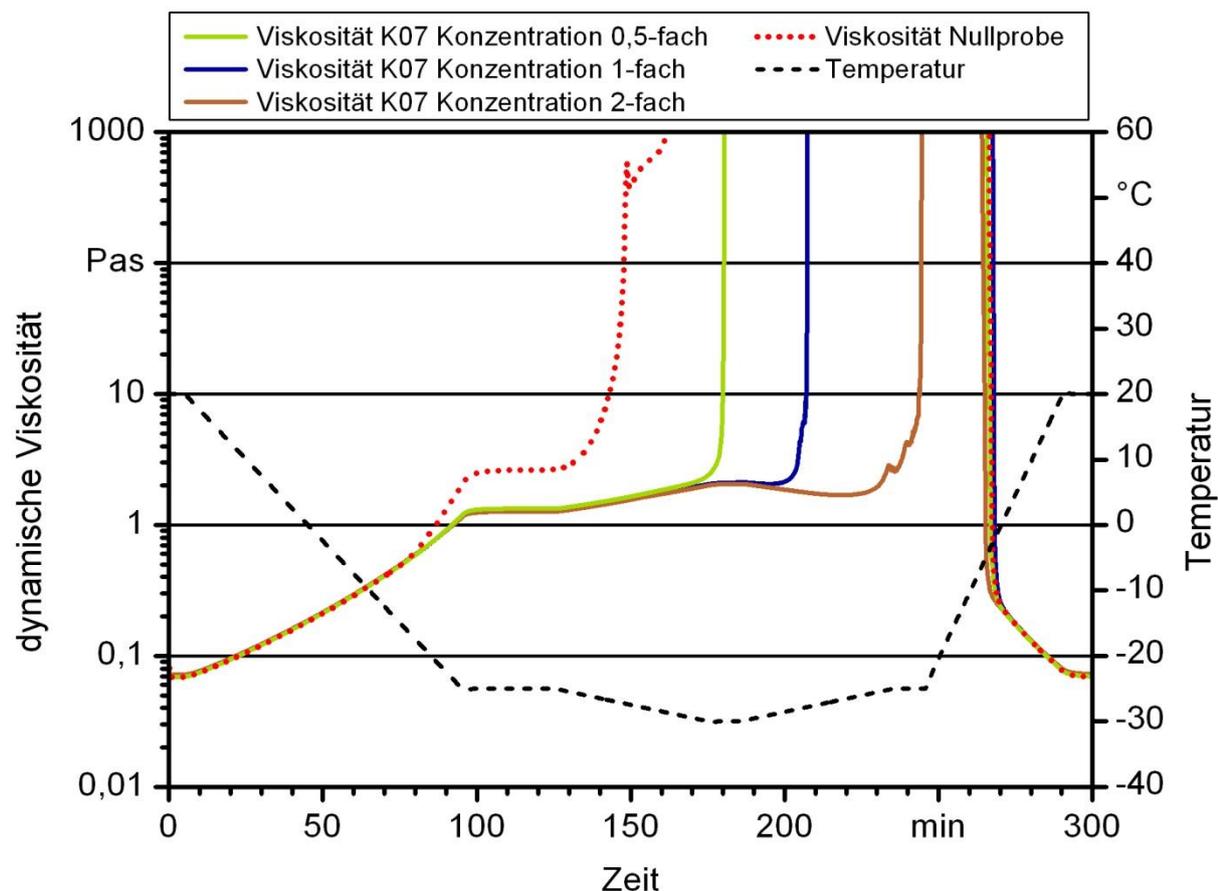


Abbildung 28: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K07 im Vergleich zur Nullprobe

Die Mischungen des Additivs K07 zeigen im Bereich ab ca. 80 min Messdauer starke Unterschiede zum Verlauf der Nullprobe. Ab ca. 150 min Messdauer ist ein starker Einfluss der Konzentration auf die dynamische Viskosität erkennbar, durch Erhöhung der Konzentration kann die Wirksamkeit erhöht werden. Die Verschiebung des steilen Viskositätsanstiegs ist bei diesem Additiv am deutlichsten ausgeprägt.

K07 gehört zur Gruppe der Additive mit hoher Wirksamkeit, es besitzt im Vergleich aller Additive die höchste Wirksamkeit.

Im Bereich des Wiedererwärmens der Probe sind keine Unterschiede zwischen der Nullprobe und den verschiedenen Konzentrationen zu beobachten.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	hoch
Einfluss der Konzentration:	hoch
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	hoch
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	gering

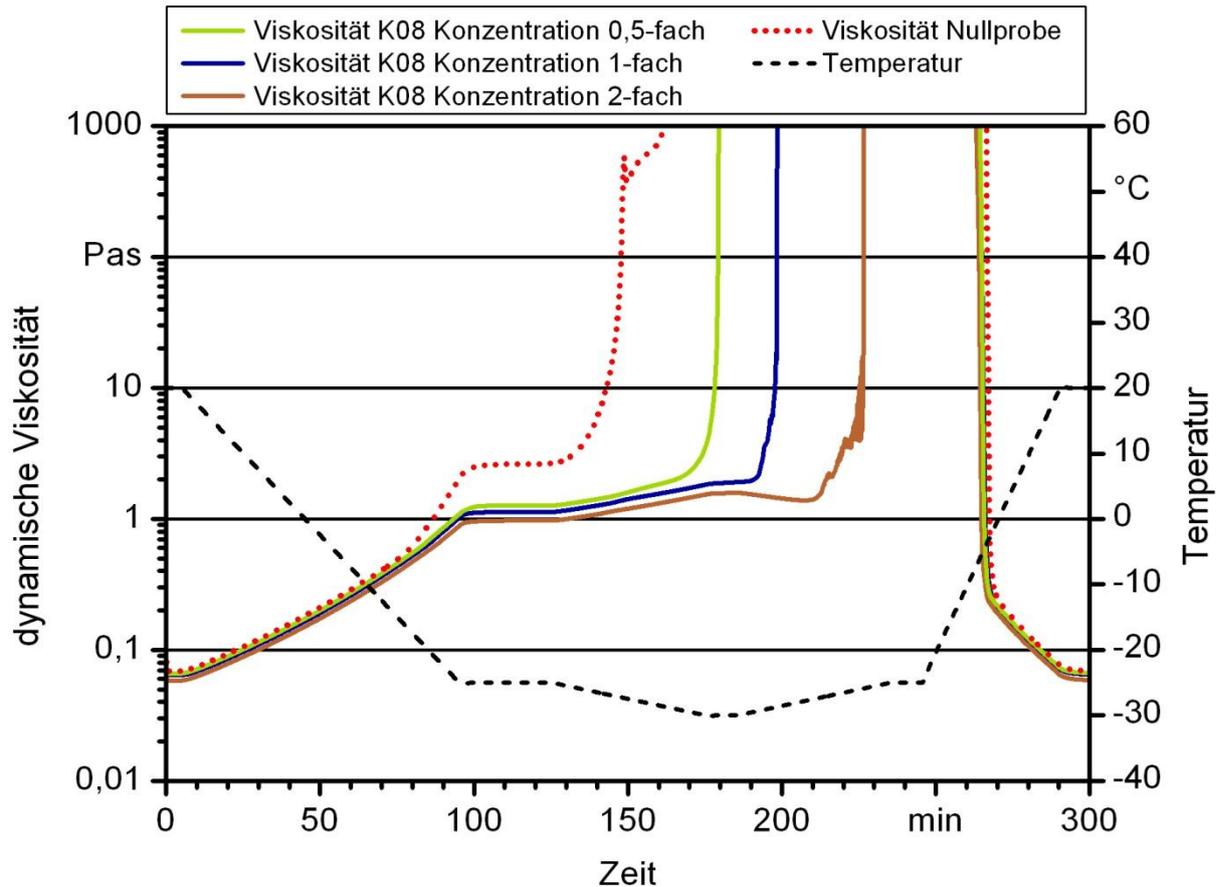


Abbildung 29: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K08 im Vergleich zur Nullprobe

Die Viskositätsverläufe der Mischungen des Additivs K08 unterscheiden sich deutlich von der Nullprobe, das Additiv wird in die Gruppe mit hoher Wirksamkeit eingeordnet. Beurteilt nach der Wirksamkeit zählt es zu den besten drei Additiven. Ein deutlicher Einfluss der Konzentration ist erkennbar, sowohl bis zum Ende der Stabilisierungsphase 2 als auch im Bereich des steilen Viskositätsanstiegs.

Beim Wiedererwärmen der Probe sind nur geringfügige Unterschiede zwischen den drei Mischungen und der Nullprobe erkennbar.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	hoch
Einfluss der Konzentration:	hoch
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	hoch
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	gering

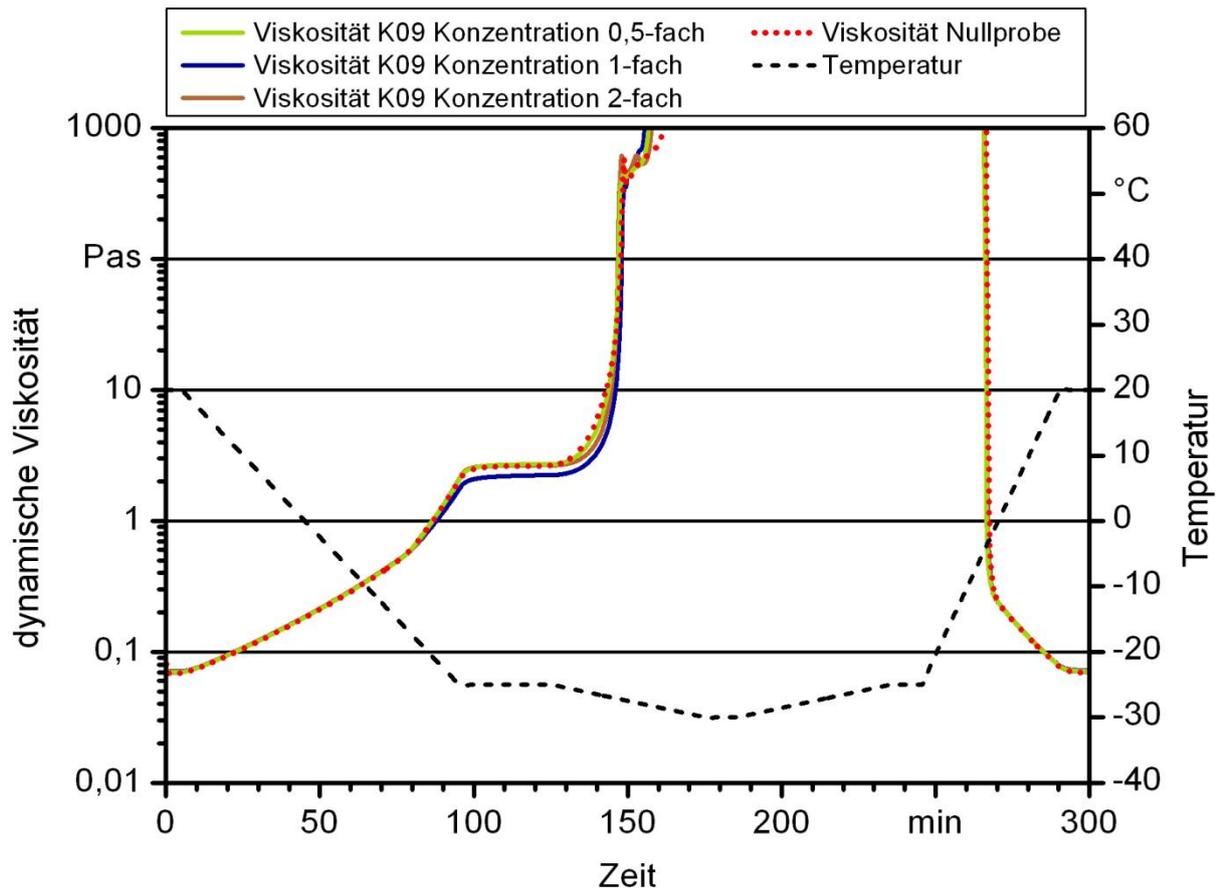


Abbildung 30: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K09 im Vergleich zur Nullprobe

Die Mischungen des Additivs K09 zeigen einen kaum von der Nullprobe abweichenden Viskositätsverlauf. Die beobachteten Änderungen sind im Vergleich aller Additive mit am schwächsten ausgeprägt. Die Konzentration hat nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der dynamischen Viskosität.

Im Bereich des Wiedererwärmens der Probe sind keine Unterschiede zwischen der Nullprobe und den verschiedenen Konzentrationen zu beobachten.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	gering
Einfluss der Konzentration:	gering
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	gering
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	nicht erkennbar

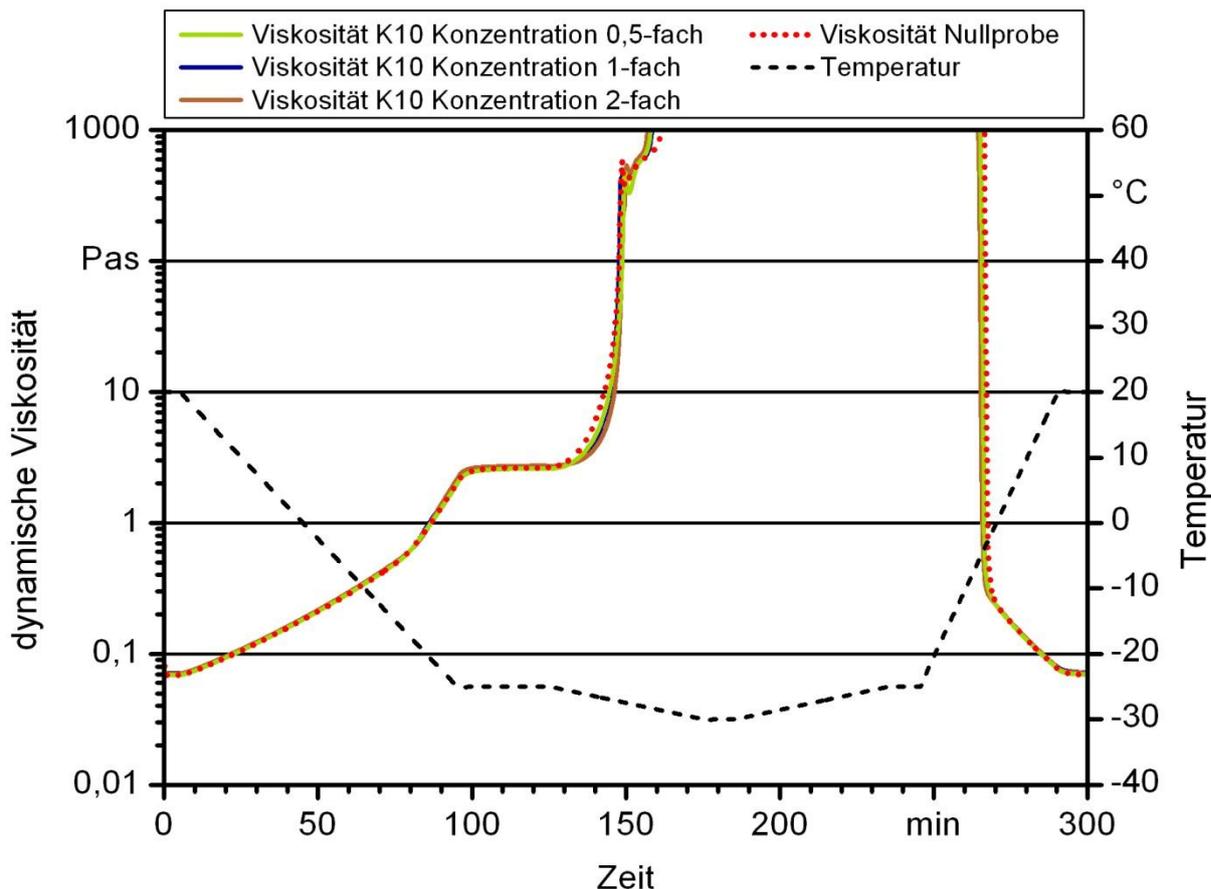


Abbildung 31: Einfluss von Temperatur und Zeit auf die dynamische Viskosität der drei Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen des Additivs K10 im Vergleich zur Nullprobe

Die Mischungen des Additivs K10 zeigen einen kaum von der Nullprobe abweichenden Viskositätsverlauf, im Vergleich aller Additive sind die Unterschiede mit am schwächsten ausgeprägt. Ein Einfluss der Konzentration ist nicht erkennbar.

Im Bereich des Wiedererwärmens der Probe sind keine Unterschiede zwischen der Nullprobe und den verschiedenen Konzentrationen zu beobachten.

Wirksamkeit im Vergleich aller Additive:	gering
Einfluss der Konzentration:	nicht erkennbar
Wirksamkeit im Bereich des Abkühlens:	gering
Wirksamkeit im Bereich des Wiedererwärmens:	nicht erkennbar

5.1.5 Vergleich der Wirksamkeit aller untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen

In Abbildung 32 sind die Viskositätsverläufe aller untersuchten Mischungen dargestellt. Die Überprüfung der Wirksamkeit der Additive hinsichtlich der Verbesserung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen konnte mit der entwickelten Messmethode durchgeführt werden. Ein Unterschied in der Wirksamkeit der Additive ist zu beobachten, der Einfluss der Konzentration war je nach Additiv unterschiedlich stark ausgeprägt.

Im direkten Vergleich zeigen die Additive K07, K08 sowie K03 den stärksten Einfluss auf die dynamische Viskosität. Einzig K04 in doppelter Ausgangskonzentration bewirkt eine ähnliche Verschiebung des steilen Viskositätsanstiegs beim Abkühlen, jedoch liegt die Viskosität im Bereich bis ca. 170 min höher als bei den Mischungen der drei genannten Additiven.

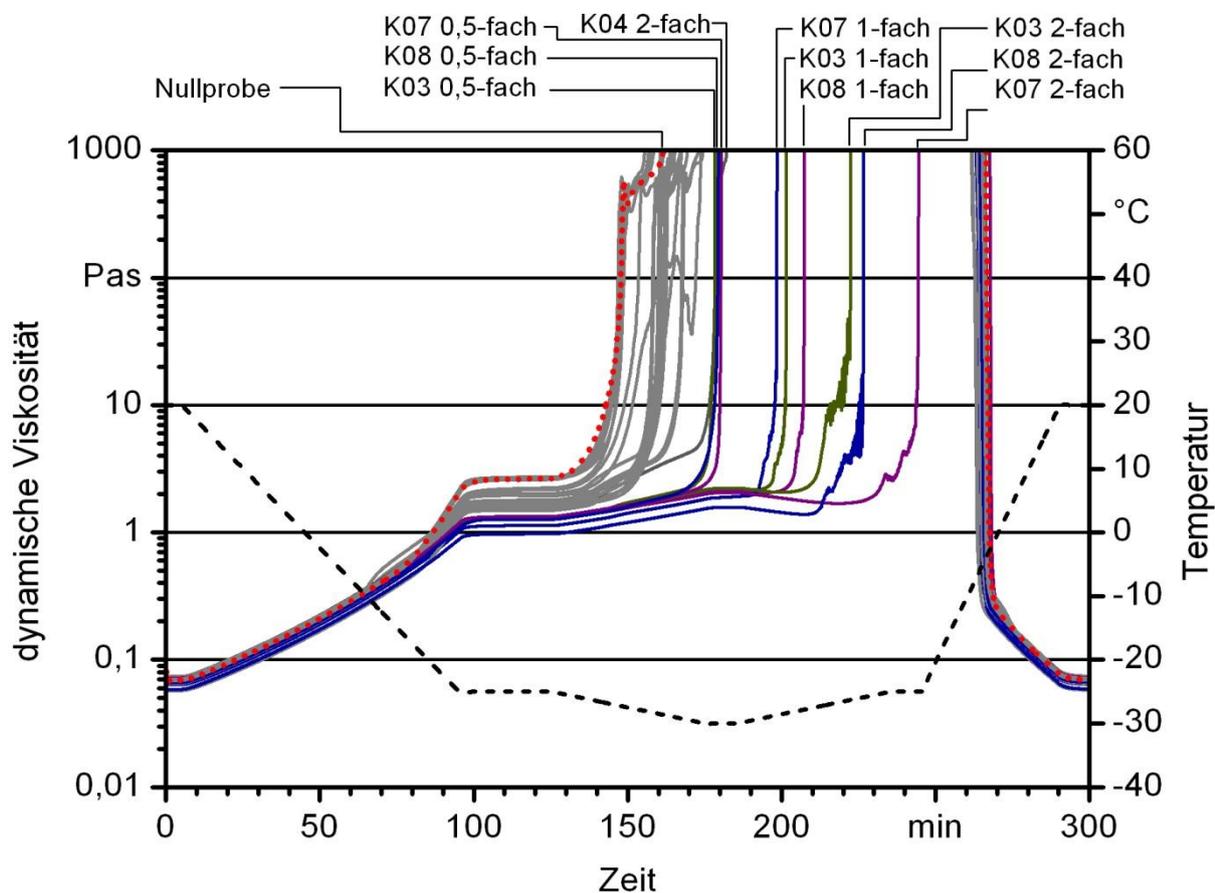


Abbildung 32: Vergleich der Viskositätsverläufe aller untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen

5.1.6 Viskositätsverläufe der drei Additive mit den deutlichsten Unterschieden zur Nullprobe

In Abbildung 33 sind die Viskositätsverläufe der jeweils drei Mischungen der Additive K03, K07 sowie K08 dargestellt, die im Vergleich aller untersuchten Additive die stärkste Wirksamkeit zeigen. Auffallend ist, dass bei halber Ausgangskonzentration alle drei Additive gut übereinstimmende Kurvenverläufe aufweisen, auch wenn sich die absoluten Konzentrationen von K07 (0,27 Vol.-%) und K03 (0,27 Vol.-%) deutlich von K08 (1,13 Vol.-%) unterscheiden.

Bei Ausgangskonzentration zeigen sich Unterschiede zwischen den drei Additivmischungen, die bei doppelter Ausgangskonzentration noch deutlicher zu beobachten sind. Mit Ausnahme der Viskositätsverläufe der Mischungen von K08 in einfacher und doppelter Ausgangskonzentration unterscheiden sich die Verläufe nur im Bereich des steilen Anstiegs der Viskosität beim Abkühlen. Bei den Mischungen des Additivs K08 in einfacher und doppelter Ausgangskonzentration ist bereits bei früheren Zeitpunkten eine geringere dynamische Viskosität zu beobachten.

Im Gegensatz zum Abkühlen zeigen die Mischungen beim Wiederaufwärmen der Probe einen ähnlichen Viskositätsverlauf, unabhängig von Art oder Konzentration des Additivs.

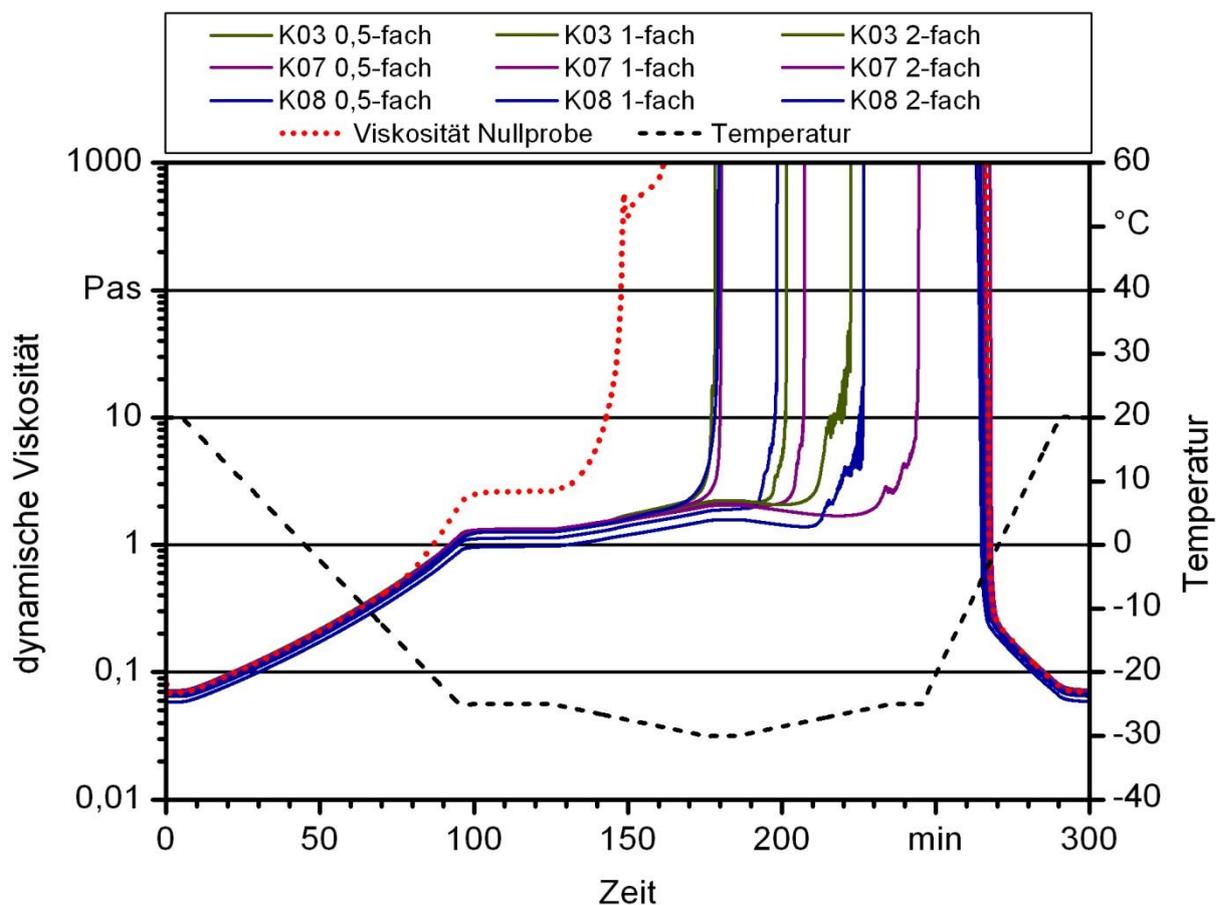


Abbildung 33: Vergleich der Viskositätsverläufe aller Mischungen der Additive K03, K07 sowie K08 mit dem Viskositätsverlauf der Nullprobe

5.1.7 Auswirkungen der Additivzugabe auf Prüfparameter der Norm DIN 51605

Zur Untersuchung etwaiger Einflüsse der Additive auf die in Tabelle 1 der DIN 51605 [46] aufgeführten Prüfparameter wurden verschiedene Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen anhand der in der Norm genannten Prüfmethode analysiert. Tabelle 18 zeigt, ob die untersuchten Mischungen die Anforderungen der Norm hinsichtlich der Prüfparameter einhalten. Die Analyseergebnisse aller untersuchten Mischungen sind in Tabelle 19 bis Tabelle 21 aufgeführt. Sofern die Mischung eines Additivs in der Ausgangskonzentration die Anforderungen der Norm erfüllte, wurde auf die Analyse der Mischung in 0,5-facher Konzentration verzichtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Anforderungen bei verringerter Konzentration weiterhin erfüllt werden.

Auf die in DIN 51605 ebenfalls geforderte Beibehaltung der Einstufung als „nicht was-sergefährdend“ bei der Zugabe von Additiven wird in Abschnitt 5.1.8 eingegangen.

Tabelle 18: Konformität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens mit den Prüfparametern der Norm DIN 51605

Additiv	Konzentration 0,5-fach	Konzentration 1-fach	Konzentration 2-fach
K01	normgerecht	nicht normgerecht	nicht normgerecht
K02	n. b.	normgerecht	normgerecht
K03	n. b.	normgerecht	normgerecht
K04	nicht normgerecht	nicht normgerecht	nicht normgerecht
K05	n. b.	normgerecht	nicht normgerecht
K06	nicht normgerecht	nicht normgerecht	nicht normgerecht
K07	n. b.	normgerecht	normgerecht**
K08	nicht normgerecht	nicht normgerecht	nicht normgerecht
K09	n. b.	normgerecht	normgerecht
K10	n. b.	normgerecht	normgerecht
n. b.	Sofern die Mischung eines Additivs in der Ausgangskonzentration die Anforderungen der Norm erfüllte, wurde auf die Analyse der Mischung in 0,5-facher Konzentration verzichtet.		
**	Trotz erhöhter Gesamtverschmutzung als normgerecht betrachtet, s. Abschnitt 4.6		

Alle drei Mischungen des Additivs K03 erfüllen die Anforderungen der Norm. Die Mischungen der Additive K07 und K08, die bei der Untersuchung des Fließverhaltens zusammen mit Additiv K03 die höchste Wirksamkeit zeigen, werden nur z. T. als normgerecht eingestuft. So erfüllt keine der Mischungen des Additivs K08 die Anforderungen der Norm DIN 51605, da durch Zugabe des Additivs der Flammpunkt der Mischungen unter den erlaubten Wert abgesenkt wird.

Die Mischungen des Additivs K07 in einfacher und halber Ausgangskonzentration erfüllen die Anforderungen der Norm. Die Mischung in doppelter Ausgangskonzentration weist als einzige Auffälligkeit eine erhöhte Gesamtverschmutzung auf. Auf Grund der geringen Wiederholbarkeit der Prüfmethode zur Bestimmung der Gesamtverschmutzung wird diese Mischung als normgerecht betrachtet.

Tabelle 19: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens in 0,5-facher Ausgangskonzentration

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
K01	920,1	254	35,01	37,4	112	9,3	19	1,180	6,2	8,0	15,5	529
K04	920,1	258	35,27	37,4	112	17,1	40	1,179	6,1	8,0	15,4	536
K06	919,9	128	33,44	37,2	112	4,1	11	1,174	4,5	7,9	14,8	574
K08	919,2	64	33,46	37,1	112	3,1	21	1,171	12,7	8,2	15,3	549

Tabelle 20: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens in Ausgangskonzentration

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
Null	920,0	284	34,92	37,4	111	1,8	16	1,163	6,7	8,2	16,5	507
K01	920,0	257	35,40	37,4	112	13,1	16	1,146	6,8	7,6	15,4	526
K02	919,8	259	35,43	37,5	112	3,1	9	1,133	6,6	8,0	16,0	535
K03	919,9	263	35,47	37,4	111	3,9	23	1,145	6,9	7,9	15,8	498
K04	920,1	258	35,95	37,4	111	26,7	13	1,131	7,2	7,8	15,9	523
K05	919,9	264	35,89	37,5	111	2,0	25	1,132	6,8	7,8	15,6	491
K06	919,6	190	31,97	37,4	111	3,5	21	1,112	4,0	7,8	15,7	597
K07	919,8	230	35,40	37,4	111	3,2	12	1,139	6,9	7,8	15,4	527
K08	918,3	53	32,38	37,3	111	4,4	10	1,140	17,1	8,1	15,5	536
K09	920,0	260	35,18	37,3	111	2,7	6	1,380	7,2	8,0	16,2	513
K10	920,0	260	37,17	37,2	111	2,0	11	1,146	7,6	7,9	15,9	500

Tabelle 21: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens in 2-facher Ausgangskonzentration

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
K01	920,1	243	35,70	37,3	111	21,8 / 21,9*	15	1,149	7,1	7,6	14,5	492
K02	919,7	261	35,70	37,4	111	2,8	33 / 29*	1,119	6,4	7,7	14,6	506
K03	919,8	267	35,79	37,2	111	4,6	15	1,134	6,3	7,8	14,7	508
K04	920,2	265	36,78/ 36,78*	37,4	111	41,9 / 41,7*	9	1,112	7,1	7,4	14,2	513
K05	919,8	201	36,63/ 36,64*	37,2	111	2,2	10	1,143	6,3	7,6	14,4	501
K06	919,3	97	29,14	37,4	111	5,5	61	1,147	3	7,3	13,1	750
K07	919,7	210	35,62	37,1	112	5,0	54**	1,183	6,6	7,7	14,5	533
K08	916,6	33	30,19	37,2	111	3,8	23	1,113	25,6	8	13,8	547
K09	920,1	253	35,22	37,3	111	1,4	7	1,209	7,5	7,8	14,9	508
K10	920,1	253	35,22	37,4	111	1,1	7	1,171	8,1	7,7	14,7	499

* Doppelbestimmung ** Trotz erhöhter Gesamtverschmutzung als normgerecht betrachtet, s. Abschnitt 4.6

5.1.8 Wassergefährdungspotenzial der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens

Tabelle 22 listet die gemäß der Mischungsregel aus der „Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe“ (VwVwS, [29]) bestimmten Wassergefährdungsklassen der 30 untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen auf.

Alle drei Mischungen des Additivs K03 werden als „nicht wassergefährdend“ eingestuft, die Mischungen des Additivs K08 sind bis auf die 2-fache Ausgangskonzentration ebenfalls „nicht wassergefährdend“. Alle drei untersuchten Mischungen des Additivs K07 verlieren die Einstufung „nicht wassergefährdend“ und werden in Wassergefährdungsklasse 1 eingestuft.

Tabelle 22: Einstufung der Mischungen zur Untersuchung des Fließverhaltens anhand des Wassergefährdungspotenzials (nach VwVwS)

Additiv	Einstufung der Wassergefährdung		
	Konzentration 0,5-fach	Konzentration 1-fach	Konzentration 2-fach
K01	n. w.	n. w.	n. w.
K02	n. w.	n. w.	n. w.
K03	n. w.	n. w.	n. w.
K04	n. w.	n. w.	n. w.
K05	n. w.	n. w.	n. w.
K06	WGK1	WGK1	WGK1
K07	WGK1	WGK1	WGK1
K08	n. w.	n. w.	WGK1
K09	n. w.	n. w.	WGK1
K10	n. w.	n. w.	WGK1

n. w. nicht wassergefährdend

Die halbe Ausgangskonzentration des Additivs K07 liegt nur geringfügig über der laut VwVwS erlaubten Konzentration von 0,2 Masse-%, die Mischung in dieser Konzentration zeigt in den Untersuchungen des Fließverhaltens jedoch eine vergleichsweise hohe Wirksamkeit. Daher wurde eine für die Untersuchung der Zündwilligkeit (vgl. Abschnitt 1.1) hergestellte Mischung des Additivs K07 zusätzlich bezüglich ihres Fließverhaltens untersucht. Diese Mischung mit einer Konzentration von 0,19 Masse-% wird als „nicht wassergefährdend“ eingestuft.

Der Verlauf der dynamischen Viskosität dieser Mischung ist in Abbildung 34 zusammen mit den Viskositätsverläufen der drei bereits untersuchten Mischungen des Additivs K07

dargestellt. Der geringe Unterschied in der Konzentration bewirkt eine Änderung des steilen Viskositätsanstiegs, die Wirksamkeit ist ansonsten vergleichbar mit der Mischung in halber Ausgangskonzentration.

Die Mischung des Additivs K07 in einer Konzentration von 0,19 Masse-% erfüllt zudem die Anforderungen der Norm DIN 51605, wie die Analysen im Rahmen der Zündwilligkeitsuntersuchungen zeigen (siehe Abschnitt 5.2.2). Ein Einsatz des Additivs K07 in dieser Konzentration ist auf Grund der im Vergleich aller Additive hohen Wirksamkeit daher Erfolg versprechend.

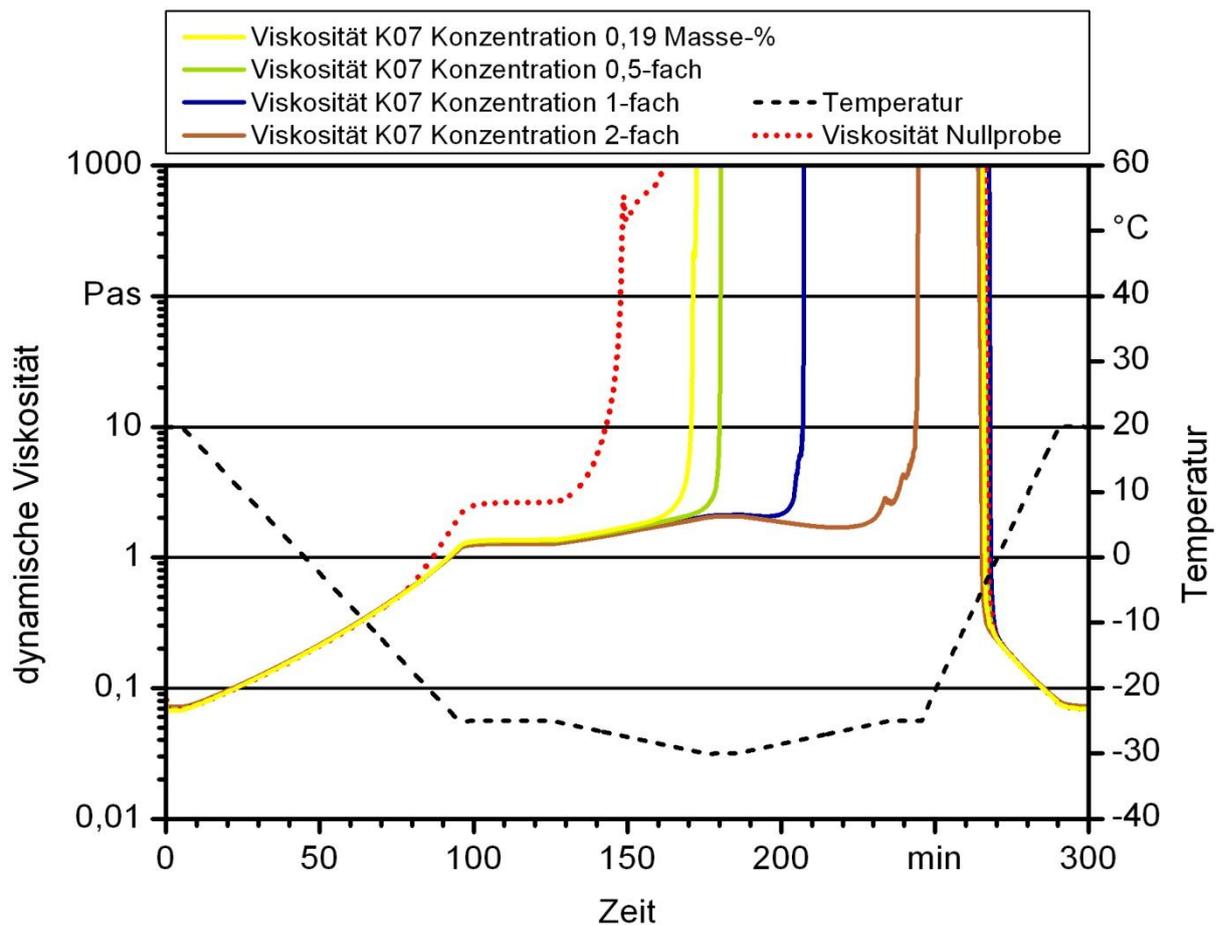


Abbildung 34: Vergleich der Viskositätsverläufe der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs K07 in einer Konzentration von 0,19 Masse-% mit den Mischungen in 0,5-, 1- und 2-facher Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe

5.1.9 Abschätzung des Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme

Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse des Elementscreening der reinen Additive mittels ICP-OES. Als „<0,5“ gekennzeichnete Werte liegen unter der Nachweisgrenze. Der mit dieser Analysemethode nicht bestimmbare Schwefelgehalt wurde bei der Prüfung der Parameter der DIN 51605 mit untersucht. Hierbei fielen die Mischungen der Additive K01 sowie K04 durch deutlich erhöhte Schwefelgehalte auf (vgl. Tabelle 20).

Das für Katalysatoren schädliche Blei wurde in keinem Additiv gefunden. Gehalte an Phosphor konnten nur in Additiv K06 in geringer Konzentration nachgewiesen werden, Magnesium war nur in Additiv K08 nachweisbar. In einigen Additiven wurden geringe Konzentrationen der Elemente Aluminium, Calcium, Kalium, Molybdän, Natrium, Zink und Zinn nachgewiesen. Ein Einfluss auf Abgasnachbehandlungssysteme ist hier nicht zu erwarten.

Auffällig war der z. T. hohe Gehalt an Eisen in allen Additiven mit Ausnahme von K08. Hier kann es je nach Art der chemischen Verbindung und eingesetzter Abgasnachbehandlungstechnik zu Problemen kommen, so gelten Fe^{2+} -Ionen als Katalysatorgifte für platin-haltige Katalysatoren [125].

Das Vorliegen von Silizium in den Additiven K06 bis K10 muss ebenfalls genauer betrachtet werden, speziell die hohen Gehalte in K06 und K07 sind auffällig. Bei Untersuchungen von Deponie- und Klärgasen wurden Siloxane als potenziell problematisch bewertet, da sie bei der Verbrennung Siliziumdioxid bilden, welches sich im Brennraum und in Katalysatoren ablagern kann [125]. Ob das in den Additiven in unbekannter Form vorliegende Silizium bei der Verwendung in Rapsölkraftstoff ebenfalls zur Bildung von Siliziumdioxid führt ist nicht bekannt.

Tabelle 23: Elementgehalte der reinen Additive zur Beeinflussung des Fließverhaltens (Prüfmethode ICP-OES)

Gehalt an	Einheit	K01	K02	K03	K04	K05	K06	K07	K08	K09	K10
Aluminium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,6	<0,5	<0,5
Barium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Blei	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cadmium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Calcium	mg/kg	6	<0,5	<0,5	6,1	<0,5	1,1	1,8	6,1	1	2,9
Chrom	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Eisen	mg/kg	8,1	13,5	15,6	16,1	22,4	7,8	34,5	<0,5	27,3	37,5
Kalium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	7	4,2	<0,5	<0,5
Kupfer	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Magnesium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5	<0,5	<0,5
Mangan	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Molybdän	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5
Natrium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,9	<0,5	<0,5
Nickel	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Phosphor	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Silber	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Silizium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	124	90	2,8	3,1	10,9
Titan	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Vanadium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zink	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	1,3	<0,5	<0,5	1,3	0,6	<0,5	<0,5
Zinn	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,1

5.1.10 Zusammenfassung und Diskussion

Der Einfluss von Additiven auf die dynamische Viskosität konnte mit dem entwickelten Messverfahren gezeigt werden. Die abschließende Beurteilung der Additive ist in Tabelle 24 gezeigt.

In den Untersuchungen konnten drei unterschiedlich wirksame Gruppen von Additiven ermittelt werden. Zur Gruppe mit der höchsten Wirksamkeit gehören die Additive K07, K08 sowie K03, durch deren Zugabe der Verlauf der dynamischen Viskosität deutlich verändert werden kann.

Neben der Wirksamkeit eines Additivs sind die Auswirkungen auf andere kraftstoffrelevante Eigenschaften zu untersuchen. Alle untersuchten Mischungen des Additivs K03 erfüllen sowohl die Anforderungen der Norm DIN 51605 hinsichtlich der Prüfparameter als auch die Einstufung des Gemisches als „nicht wassergefährdend“. Das Additiv K07 kann nur in einer Konzentration von 0,19 Masse-% verwendet werden, um die Einstufung des Gemisches als „nicht wassergefährdend“ nicht zu beeinträchtigen. Auch in dieser Konzentration zeigt das Additiv jedoch eine deutlich positive Wirkung.

Das ebenfalls deutlich wirksame Additiv K08 kann nicht eingesetzt werden, da der mit diesem Additiv versetzte Rapsölkraftstoff in allen drei untersuchten Konzentrationen auf Grund des stark abgesenkten Flammpunktes keinen normgerechten Rapsölkraftstoff darstellt.

Da die entwickelte Labormethode noch nicht unter Praxisbedingungen validiert wurde, kann zum jetzigen Zeitpunkt keine Aussage über die Wirksamkeit der im Labor als Erfolg versprechend identifizierten Additive im praktischen Einsatz getroffen werden.

5.2 Untersuchung der Zündwilligkeit

Der folgende Abschnitt zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Additive auf die Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff. Nach der Beurteilung der Wirksamkeit der Additive werden der Einfluss auf die Prüfparameter der DIN 51605, die Einstufung der Wassergefährdung sowie die Auswirkungen auf die Wirksamkeit von Abgasnachbehandlungsanlagen näher betrachtet. Abschließend werden Erfolg versprechende Additive für weitere Untersuchungen ausgewählt.

5.2.1 Bewertung der Wirksamkeit der Additive

Die Bewertung der Wirksamkeit der untersuchten Additive erfolgt durch Vergleich des Zündverzugs einer Mischung mit dem Zündverzug der Nullprobe. Jede Additiv-Mischung wird dreifach gemessen, aus den drei Einzelmessungen wird ein Mittelwert mit Standardabweichung berechnet. Abbildung 35 zeigt die gemittelten Zündverzüge der 13 Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe, jeweils mit der dazugehörigen Standardabweichung. Die in der Abbildung farbig hervorgehobenen Balken wurden in der statistischen Auswertung als signifikant unterschiedlich von der Nullprobe identifiziert.

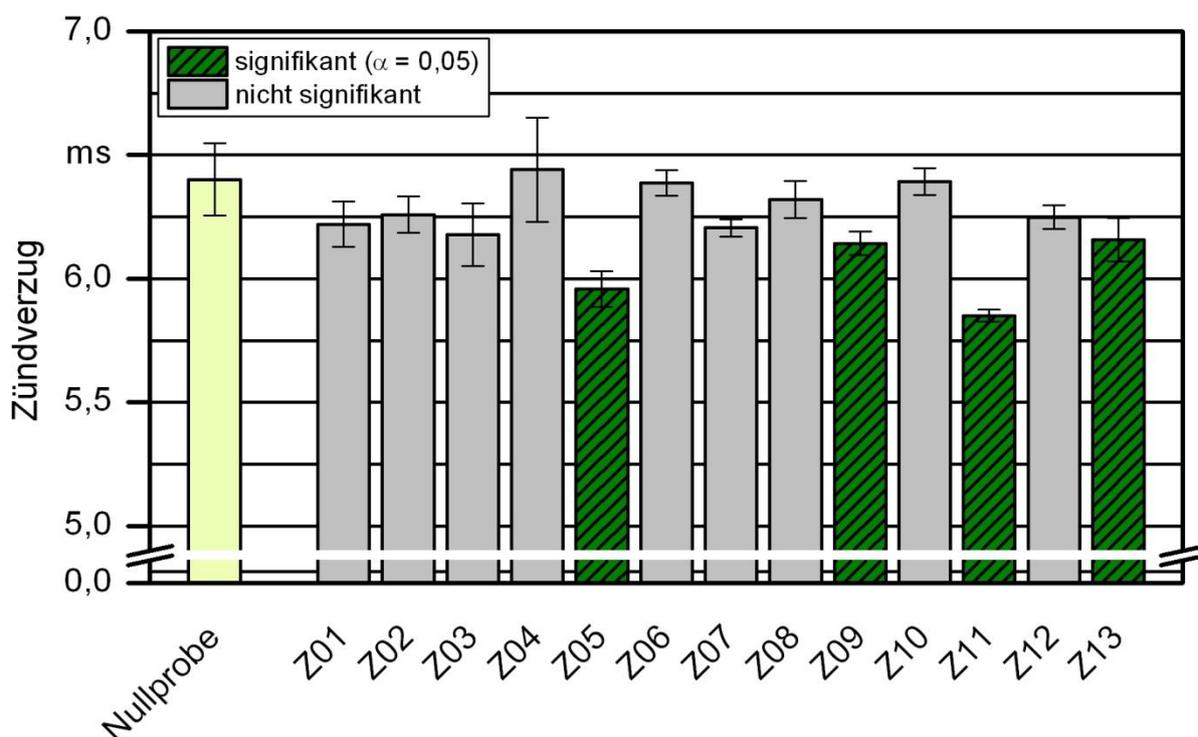


Abbildung 35: Zündverzüge der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe — Mittelwert mit Standardabweichung

Deutlich erkennbar sind die Unterschiede in der Wirksamkeit der untersuchten Additive. Die Zündverzüge der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen Z05, Z09, Z11 und Z13 wurden in der statistischen Auswertung als signifikant unterschiedlich zur Nullprobe bewertet, die größten Unterschiede zur Nullprobe zeigen die Mischungen der Additive Z05 sowie Z11. Ebenfalls auffällig sind die z.T. unterschiedlichen Standardabweichungen der einzelnen Additiv-Mischungen, erkennbar beim Vergleich der Standardabweichung der Mischung des Additivs Z04 mit den Mischungen der Additive Z11 oder Z07.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Konzentrationsreihe wurde die Dosierung der Additive verdoppelt (Messreihe 2), um zu überprüfen ob durch Anhebung der Konzentration die vorhandene Wirkung verstärkt werden kann. Die Ergebnisse der Messungen mit Mischungen in Konzentration 2 sind in Abbildung 36 dargestellt.

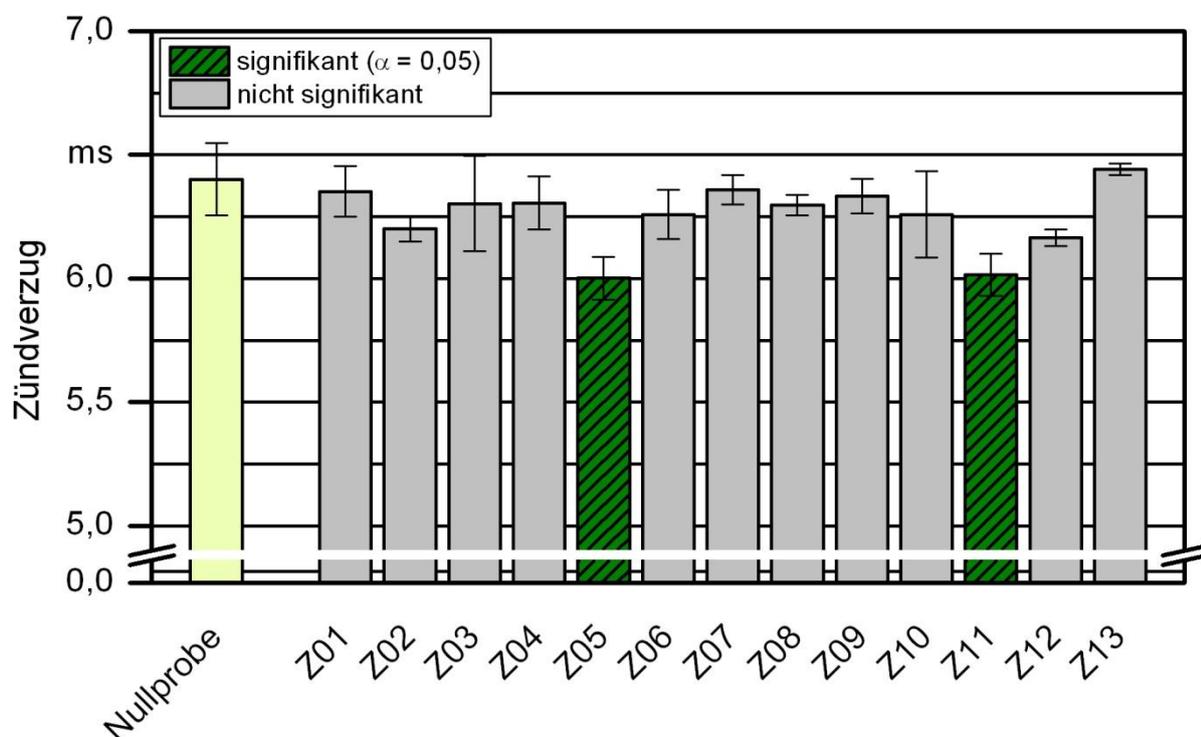


Abbildung 36: Zündverzüge der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in 2-facher Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe — Mittelwert mit Standardabweichung

Im Gegensatz zu Konzentration 1 zeigen sich bei den Mischungen in 2-facher Ausgangskonzentration weniger Unterschiede zur Nullprobe. Der bei den Mischungen der Additive Z09 sowie Z13 in 1-facher Konzentration signifikante Unterschied zur Nullprobe ist bei den Mischungen in Konzentration 2 nicht mehr vorhanden. Auffallend ist zudem die starke Schwankung der Messwerte einiger Mischungen (Z03, Z10), die sich in einer hohen Standardabweichung äußern. Dahingegen ist die Standardabweichung der Mischung Z04 geringer als in Messreihe 1.

Analog zu Messreihe 1 zeigen auch hier die Mischungen der Additive Z05 sowie Z11 die deutlichste Änderung des Zündverzugs verglichen zur Nullprobe. Laut statistischer Auswertung besteht kein signifikanter Unterschied zwischen der Mischung des Additivs Z05 in 1-facher und 2-facher Konzentration, gleiches gilt für Z11.

In der dritten Messreihe wurden Mischungen in 3-facher Ausgangskonzentration untersucht, Abbildung 37 zeigt die Ergebnisse. Die deutlichsten Unterschiede zur Nullprobe zeigen wiederum die Mischungen der Additive Z05 sowie Z11, die Mischung der Additive Z09 und Z13 zeigen ebenfalls eine signifikante Wirkung.

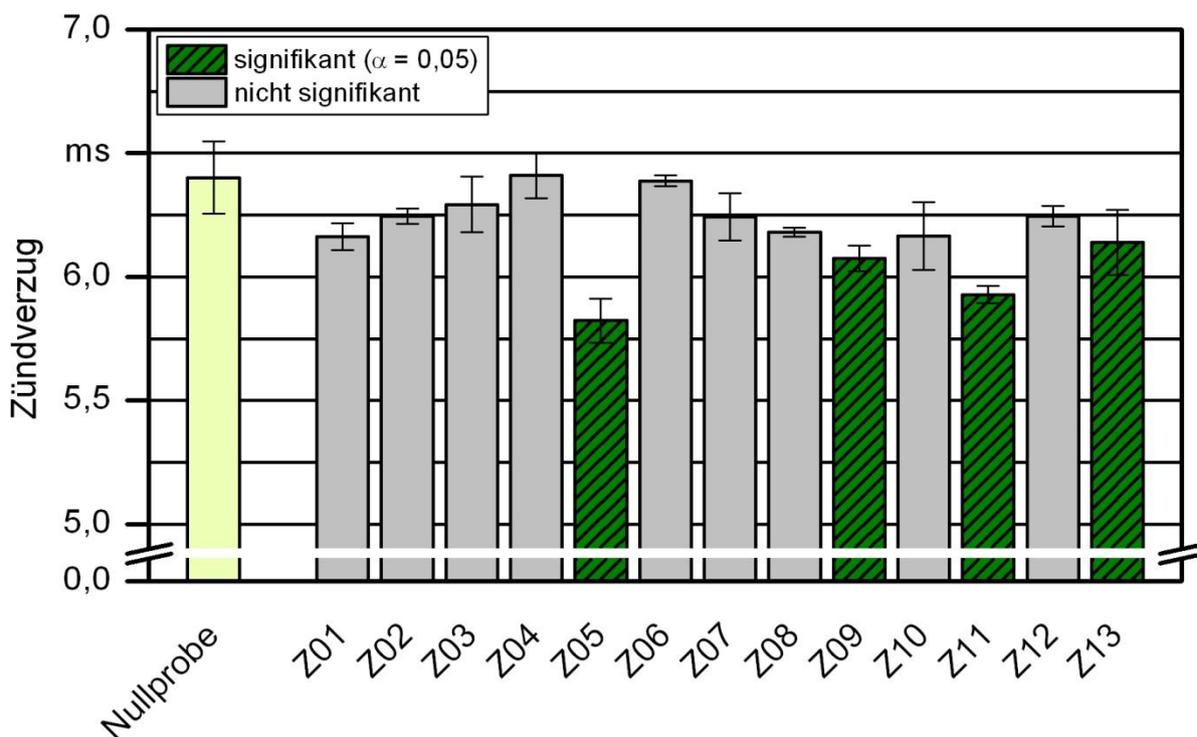


Abbildung 37: Zündverzüge der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in 3-facher Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe — Mittelwert mit Standardabweichung

Für die vierte Messreihe wurde die halbe Dosierungsempfehlung der Hersteller festgelegt. Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Mischungen sind in Abbildung 38 dargestellt.

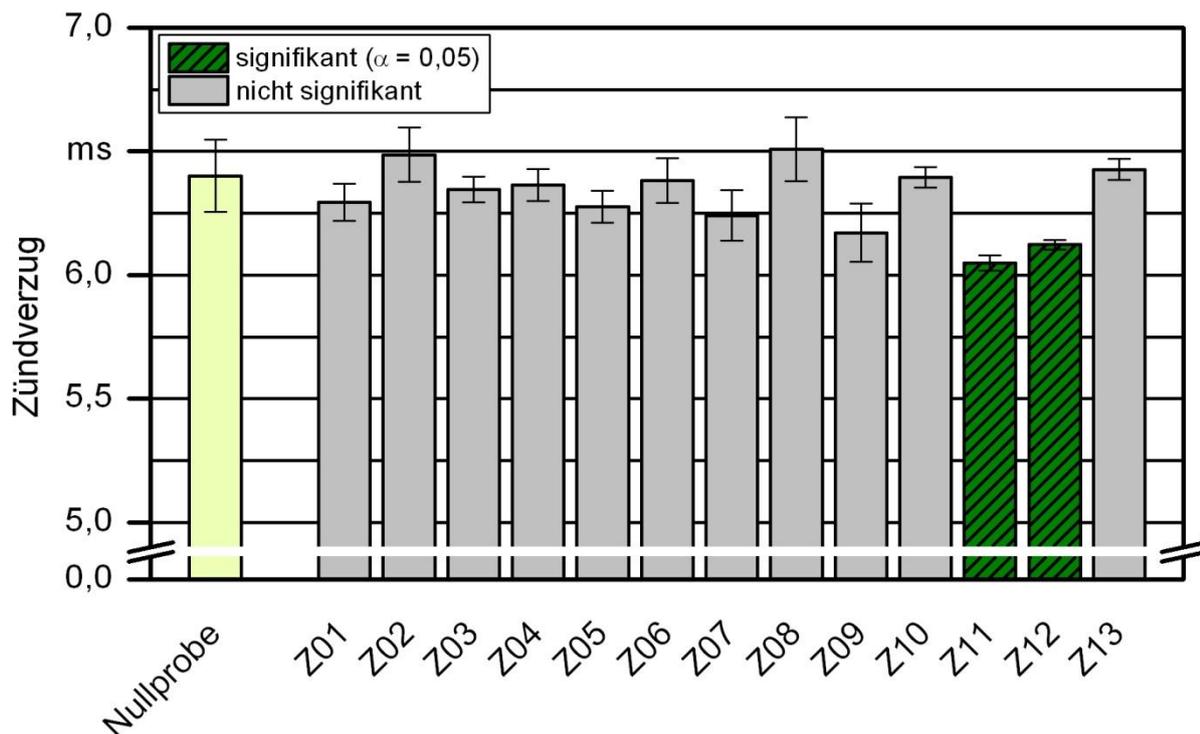


Abbildung 38: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in 0,5-facher Ausgangskonzentration sowie der Nullprobe — Mittelwert mit Standardabweichung

Durch die Verringerung der Dosierung im Vergleich zur Ausgangskonzentration verlieren die Mischungen der Additive Z05, Z09 und Z13 die positive Wirkung auf den Zündverzug, was die Existenz einer unteren Konzentrationsgrenze nahelegt.

Nur die Mischung des Additivs Z12 in halber Ausgangskonzentration weist einen statistisch signifikant geringeren Zündverzug als die Nullprobe auf, im Gegensatz zu höher dosierten Mischungen.

Die im Vergleich zur Nullprobe im Mittelwert höheren Zündverzögerungen der Additive Z02 und Z08 sind statistisch nicht signifikant. Gemäß statistischer Auswertung sind die vier bisher beschriebenen Mischungen (1-, 2-, 3-, 0,5-fach) des Additivs Z11 nicht signifikant unterschiedlich voneinander.

Während in den Messreihen 1 bis 4 für alle Additive einheitlich Mischungen mit 1-, 2-, 3- und 0,5-facher Ausgangskonzentration untersucht wurden, wurden die Konzentrationsniveaus der Mischungen in Messreihe 5 pro Additiv einzeln festgelegt. Dabei lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

- Verringerung der Konzentration bis zur Einstufung als „nicht wassergefährdend“
- maximal mögliche Konzentration unter Beibehaltung der Einstufung als „nicht wassergefährdend“
- unterschiedliche Zwischenkonzentrationen

Die bisher untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Additive Z05, Z07, Z10, Z11 und Z12 werden in Wassergefährdungsklasse 1 oder höher eingestuft. Daher wurden in Messreihe 5 entsprechend geringer dosierte Mischungen untersucht, die als „nicht wassergefährdend“ eingeordnet werden.

Keine dieser Mischungen weist einen statistisch signifikant geringeren Zündverzug als die Nullprobe auf. Die Zündverzögerungen der Mischungen der Additive Z07 und Z11 sind sogar signifikant höher als bei der Nullprobe, wie Abbildung 39 zu entnehmen ist.

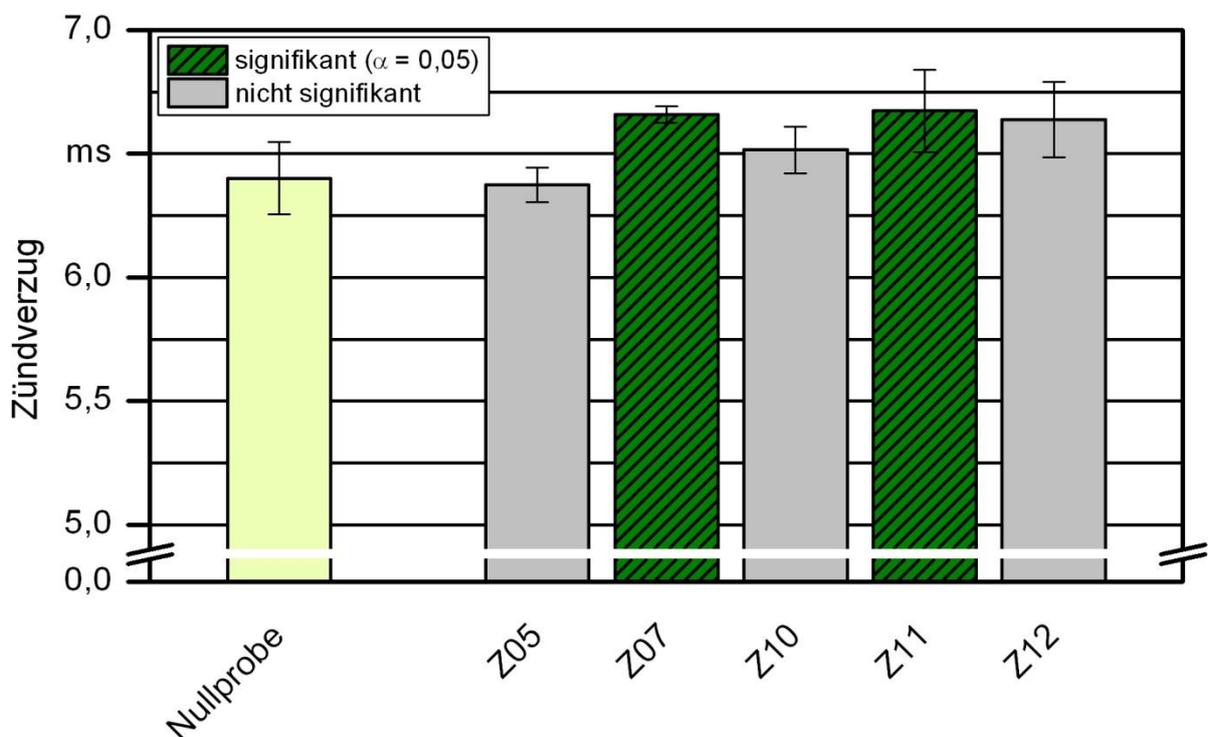


Abbildung 39: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Messreihe 5 mit verringerter Konzentration gemäß Mischungsregel der VwVwS — Mittelwert mit Standardabweichung

Die bisher untersuchten Mischungen der Additive Z01 und Z02 enthielten geringere Konzentrationen, als gemäß der Mischungsregel der VwVwS unter Beibehaltung der Einstufung als „nicht wassergefährdend“ zulässig wäre. Daher wurden in Messreihe 5 Mischungen mit der höchstmöglichen Konzentration untersucht.

Keine dieser beiden Mischungen zeigte jedoch einen signifikant unterschiedlichen Zündverzug im Vergleich zur Nullprobe, wie in Abbildung 40 dargestellt ist.

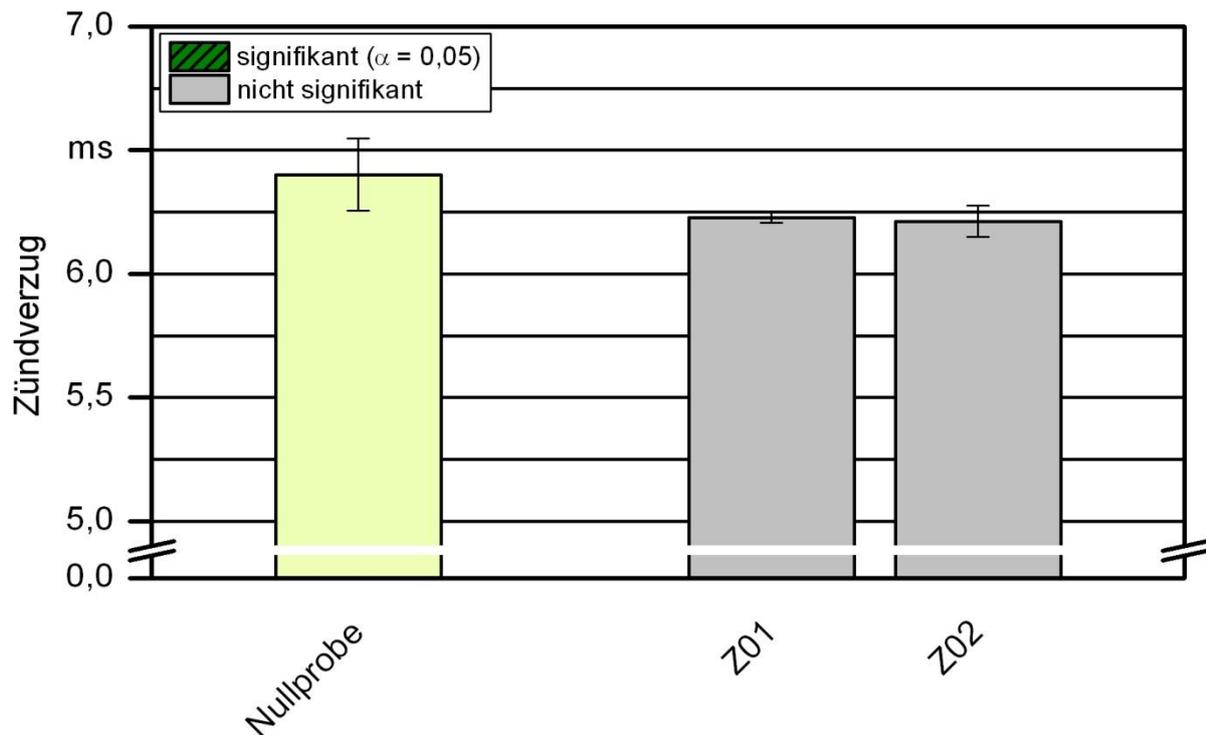


Abbildung 40: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Messreihe 5 in der höchstmöglichen Konzentration gemäß Mischungsregel der VwVwS — Mittelwert mit Standardabweichung

In die dritte Gruppe fallen die Additive Z03, Z04, Z06 sowie Z08, die in Messreihe 5 in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht wurden. Wie in Abbildung 41 dargestellt, sind hier keine signifikanten Unterschiede der Zündverzögerungen verglichen mit der Nullprobe zu beobachten. Ebenfalls zu erkennen ist, dass der Zündverzug der Mischung des Additivs Z13 sich nicht signifikant von der Nullprobe unterscheidet. Das Additiv wurde in dieser Messreihe in 4-facher Ausgangskonzentration untersucht.

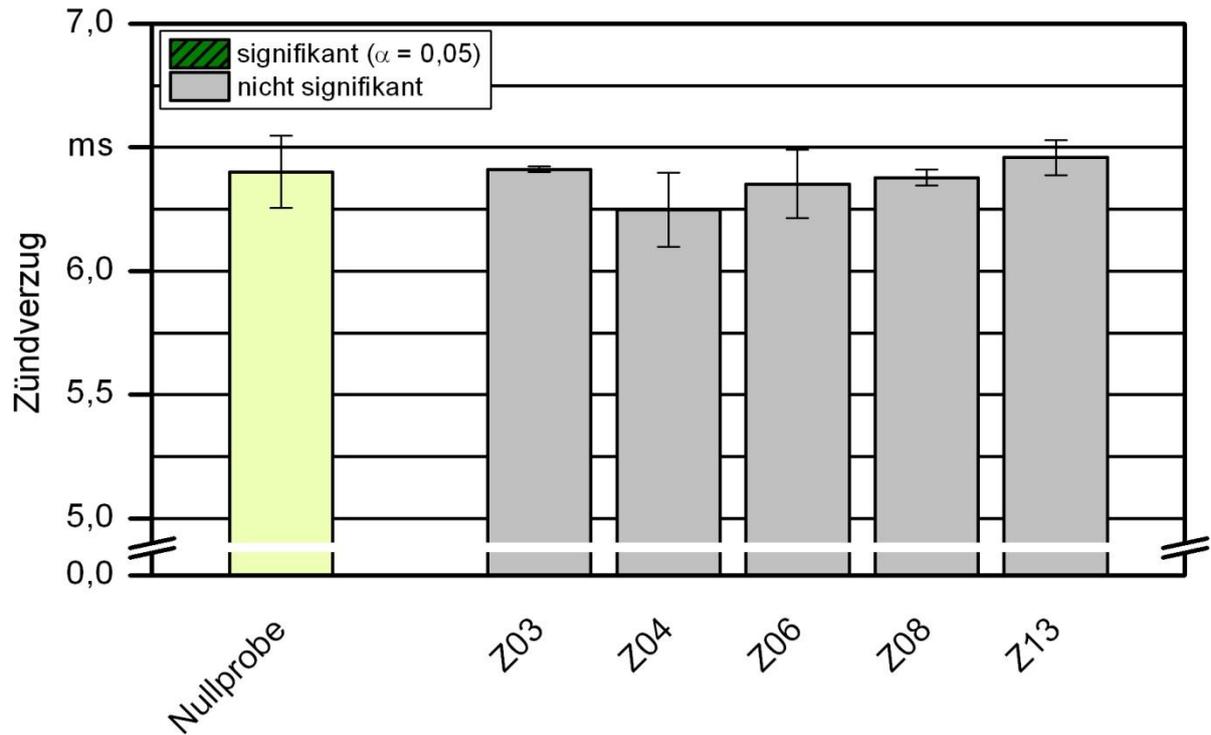


Abbildung 41: Zündverzögerungen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Additive Z03, Z04, Z08 sowie Z13 (Messreihe 5) — Mittelwert mit Standardabweichung

Bewertung und Diskussion der Messergebnisse

Im Folgenden sollen für jedes Additive die Ergebnisse der fünf untersuchten Konzentrationen mit der Nullprobe verglichen werden, um eine Dosierungsempfehlung auf Grundlage der Wirksamkeit aussprechen zu können. Eine Beurteilung der Additive anhand der Einflüsse auf weitere kraftstoffrelevante Parameter ist in den folgenden Abschnitten zu finden.

Additive Z01, Z02, Z03, Z04, Z06, Z08, Z10

Die statistische Auswertung zeigt bei keiner der untersuchten Mischungen signifikante Unterschiede zur Nullprobe. Eine Wirkung der Additive konnte in den Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Z05

Von den fünf untersuchten Mischungen des Additivs Z05 zeigen sich in 1-facher, 2-facher und 2,6-facher Ausgangskonzentration statistisch signifikante Unterschiede zur Nullprobe. Die Messergebnisse dieser drei Mischungen unterscheiden sich laut statistischer Auswertung nicht signifikant voneinander. Die Verwendung des Additivs in der vom Hersteller empfohlenen Konzentration (Ausgangskonzentration, 1,00 Vol.-%) erscheint daher als ausreichend hoch zur Verringerung des Zündverzugs.

Z07

Der Zündverzug der Mischung aus Messreihe 5 ist laut statistischer Auswertung signifikant höher als bei der Nullprobe, bei den anderen vier Mischungen ist kein signifikanter Unterschied zur Nullprobe feststellbar. Eine zündverbessernde Wirkung des Additivs Z07 konnte in den Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Es konnte nicht geklärt werden, inwiefern der höhere Zündverzug aus Messreihe 5 auf einer Fehlmessung beruht.

Z09

Die Mischungen des Additivs Z09 in 1-facher und 3-facher Ausgangskonzentration unterscheiden sich laut statistischer Auswertung signifikant von der Nullprobe, gleiches gilt für die deutlich höher konzentrierte Mischung in Messreihe 5. Da sich die Zündverzüge der Mischungen in 1-facher und 3-facher Konzentration sowie die Mischung der Messreihe 5 nicht signifikant voneinander unterscheiden, reicht die Zugabe des Additivs in der Ausgangskonzentration (0,19 Vol.-%) zur Verringerung des Zündverzugs aus.

Z11

Die Mischungen des Additivs Z11 zeigen in der statistischen Auswertung signifikante Unterschiede zur Nullprobe. Der Zündverzug der Mischungen der ersten vier Messreihen ist signifikant geringer als bei der Nullprobe. Der Zündverzug der Mischung in Messrei-

he 5 ist jedoch signifikant höher als bei der Nullprobe und den restlichen vier Mischungen, die Mischungen der Messreihen 1 bis 4 unterschieden sich nicht signifikant voneinander.

Die Zugabe des Additivs Z11 verringert in 1-facher und 3-facher Konzentration den Zündverzug signifikant, jedoch nicht in 4-facher Konzentration (Messreihe 5). Eine Erklärung für diese Auffälligkeit konnte nicht gefunden werden. Die Kontrollmessungen mit Referenzdieselmotorkraftstoff geben keine Hinweise für eine Fehlfunktion des Messgeräts.

Die Zugabe des Additivs auf Niveau der halben Ausgangskonzentration (1,01 Vol.-%) bewirkt eine signifikante Verringerung des Zündverzugs von Rapsölkraftstoff, ein Einsatz erscheint Erfolg versprechend.

Z12

Laut statistischer Auswertung unterscheidet sich nur der Zündverzug der Mischung in halber Ausgangskonzentration signifikant von der Nullprobe, ein signifikanter Unterschied besteht hingegen nur zwischen der Mischung in Messreihe 5 und den anderen vier Konzentrationen. Obwohl es keine Hinweise für eine Fehlfunktion des Messgeräts bei der Messung der Mischung in halber Ausgangskonzentration gibt, kann eine fehlerhafte Messung nicht ausgeschlossen werden. Möglicherweise liegt die fehlende Wirksamkeit in höherer Konzentration jedoch auch in den großen Konzentrationssprüngen begründet. Zwischen halber und 1-facher Ausgangskonzentration besteht ein Unterschied der Konzentration von 1,6 Vol.-%. Denkbar wäre, dass die Wirkung des Additivs nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich vorliegt. Nähere Untersuchungen hierzu sind erforderlich.

Z13

Die Zündverzögerungen der Mischungen des Additivs Z13 in 1-facher und 3-facher Ausgangskonzentration unterscheiden sich statistisch signifikant von der Nullprobe, jedoch nicht signifikant untereinander. Die Verwendung des Additivs in der Ausgangskonzentration (0,10 Vol.-%) erscheint Erfolg versprechend zur Verringerung des Zündverzugs von Rapsölkraftstoff.

Fazit

Die Untersuchungen der Zündwilligkeit der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen ergaben einen signifikant positiven Einfluss der Additive Z05, Z09, Z11 und Z13 auf den Zündverzug bei Zugabe in geeigneter Konzentration. Ob der Einsatz dieser Additive den Vorgaben der Norm DIN 51605 entspricht wird in den folgenden Abschnitten überprüft.

Die Messung des Zündverzugs im „Fuel Ignition Tester“ zeichnet sich durch starke Schwankungen der Messwerte auch bei korrekter Funktion des Messgeräts aus. Dies kann auch durch die statistische Überprüfung auf Ausreißer durch die Lokationsschät-

zung nicht ausgeglichen werden. Zur Überprüfung der Signifikanz der Unterschiede wurde daher ein konservatives statistisches Verfahren verwendet.

Die Erhöhung der Konzentration über die Ausgangskonzentration hinaus bringt in den Untersuchungen keine zusätzliche Verbesserung, d. h. es zeigt sich keine weitere Verringerung des Zündverzugs bei erhöhter Zudosierung derjenigen Additive, die bereits in der vom Hersteller empfohlenen Konzentration (Ausgangskonzentration) wirksam waren. Bei den Additiven, die in der Ausgangskonzentration keine signifikanten Unterschiede zur Nullprobe aufwiesen, ist auch in höherer Konzentration keine Wirkung nachzuweisen. Einige Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zeigten jedoch in 2-facher Ausgangskonzentration (Additive Z09, Z13) einen im Gegensatz zu 1- und 3-facher Konzentration nicht signifikanten Unterschied zur Nullprobe. Eine Erklärung für diese Auffälligkeit konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise existiert bei den genannten Additiven ein Konzentrationsbereich mit verminderter Wirksamkeit, ober- und unterhalb dessen die Wirksamkeit weiterhin gegeben ist. Ein Defekt des Messgeräts bei dieser Messreihe ist in den Kontrollmessungen mit Dieselkraftstoff nicht zu erkennen, ist jedoch nicht auszuschließen.

Die Additive Z05, Z09 sowie Z13 enthalten den gleichen Wirkstoff 2-Ethyl-Hexyl-Nitrat in unterschiedlicher Konzentration. Hierdurch zeigen sich bei nominell gleicher Konzentration der Additive in Rapsölkraftstoff Unterschiede in der Konzentration des Wirkstoffs, und damit eine unterschiedliche Wirksamkeit. Die Mischung des Additivs Z09 in der Ausgangskonzentration zeigen einen signifikant unterschiedlichen Zündverzug im Vergleich zur Nullprobe, während die gleiche Konzentration des Additivs Z05 (Messreihe 5) als nicht signifikant unterschiedlich bewertet wird. Ebenfalls unterschiedlich wirksam werden die Mischungen des Additivs Z13 in Ausgangskonzentration (signifikant) sowie Z09 in halber Ausgangskonzentration (nicht signifikant) eingestuft.

5.2.2 Auswirkungen der Additivzugabe auf Prüfparameter der Norm DIN 51605

Tabelle 25 zeigt die Ergebnisse der Überprüfung der Mischungen der Zündverbesserungsadditive auf die Einhaltung der in Tabelle 1 der Norm DIN 51065 geforderten Prüfparameter. Die Analysewerte der Mischungen in der Ausgangskonzentration sind in Tabelle 26 aufgeführt, die Analysewerte der Mischungen der weiteren Messreihen sind im Anhang ab Seite 205 zu finden. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wurden nicht alle Mischungen analysiert, sofern höher dosierte Mischungen des Additivs bereits die Norm erfüllen. Hier ist davon auszugehen, dass eine geringer dosierte Mischung ebenfalls der Norm entspricht.

Die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs Z07 erfüllt in 2-facher Ausgangskonzentration die Anforderungen der Norm nicht, Grund ist ausschließlich eine erhöhte Gesamtverschmutzung. Es ist davon auszugehen, dass dies auf die geringe Wiederholbarkeit der Prüfmethode zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 4.6), da die Mischungen in 1- und 3-facher Ausgangskonzentration keine erhöhten Werte für die Gesamtverschmutzung aufweisen. Daher wird diese Mischung als normgerecht betrachtet.

Die Mischungen der Additive Z04 und Z08 in 3-facher Ausgangskonzentration sowie die Mischung des Additivs Z05 in Messreihe 5 weisen ebenfalls eine über dem Grenzwert liegende Gesamtverschmutzung auf. Da die weiteren Prüfparameter der DIN 51605 eingehalten werden, werden auch diese Mischungen als normgerecht betrachtet.

Tabelle 25: Konformität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit mit den Prüfparametern der Norm DIN 51605

Additiv	Konzentration 0,5-fach	Konzentration 1-fach	Konzentration 2-fach	Konzentration 3-fach	Messreihe 5
Z01	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht	nicht normgerecht
Z02	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht	nicht normgerecht
Z03	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht	n. b.
Z04	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht*	n. b.
Z05	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht	normgerecht*
Z06	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht	n. b.
Z07	n. b.	normgerecht	normgerecht*	normgerecht	normgerecht
Z08	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht*	n. b.
Z09	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht	normgerecht
Z10	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht	n. b.
Z11	n. b.	nicht normgerecht	n. b.	nicht normgerecht	normgerecht
Z12	nicht normgerecht	nicht normgerecht	nicht normgerecht	nicht normgerecht	normgerecht
Z13	n. b.	normgerecht	n. b.	normgerecht	n. b.
n. b.	Sofern die Mischung eines Additivs in der Ausgangskonzentration die Anforderungen der Norm erfüllte, wurde auf die Analyse von Mischungen in geringerer Konzentration verzichtet.				
*	Trotz erhöhter Gesamtverschmutzung als normgerecht betrachtet, s. Abschnitt 4.6				

Die Mischungen der in Abschnitt 5.2.1 anhand der Wirksamkeit als Erfolg versprechend eingestuft Mischungen der Additive Z05, Z09 und Z13 in Ausgangskonzentration erfüllen die Anforderungen der Norm DIN 51605. Die Mischung des Additivs Z12 in halber Ausgangskonzentration entspricht hingegen nicht der Norm, da die Oxidationsstabilität unter dem geforderten Grenzwert liegt. Das ebenfalls als wirksam befundene Additiv Z11 erfüllt in der Ausgangskonzentration auf Grund eines zu niedrigen Flammpunktes die Norm nicht, die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung der Messreihe 5 in deutlich geringerer Konzentration weist hingegen einen ausreichend hohen Flammpunkt auf. Für die Mischung in 0,5-facher Ausgangskonzentration liegen keine Analysenergebnisse vor.

Tabelle 26: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit in der Ausgangskonzentration

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
Null	920,0	284	34,92	37,4	111	1,8	16	1,163	6,7	8,2	16,5	507
Z01	919,8	147	35,96	37,4	111	2,4	18	1,159	6,5	8,2	16,0	536
Z02	919,9	288	35,18	37,3	111	2,9	16	1,163	6,4	8,2	15,7	546
Z03	920,2	228	35,19	37,2	111	1,1	<1	1,075	6,3	8,2	16,0	549
Z04	920,0	256	35,14	37,5	111	3,1	8	1,176	7,8	8,0	13,6	544
Z05	920,5	169	33,82	37,4	111	2,2	3	1,162	6,8	7,9	15,4	539
Z06	920,0	238	35,09	37,3	111	1,3	6	1,180	7,1	8,1	15,5	547
Z07	919,8	230	35,40	37,4	111	3,2	12	1,139	6,9	7,8	15,4	527
Z08	920,1	309	34,96	37,3	111	1,9	9	1,165	7,4	7,1	12,3	555
Z09	920,1	258	34,49	37,5	111	2,7	12	1,167	6,8	8,1	15,7	546
Z10	920,0	252	35,00	37,5	111	2,1	24	1,182	6,9	8,2	16,1	543
Z11	920,0	76	32,03	37,4	111	2,5	12	1,148	7,2	8,1	15,7	556
Z12	919,6	190	31,97	37,4	111	3,5	21	1,112	4,0	7,8	15,7	597
Z13	920,1	232	34,89	37,5	111	1,4	3	1,168	7,0	8,0	15,7	562

5.2.3 Wassergefährdungspotenzial der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen

Tabelle 27 listet die gemäß der Mischungsregel der VwVwS [29] abgeschätzte Einstufung der untersuchten Mischungen der zündverbessernden Additive gemäß ihrem Wassergefährdungspotenzial auf.

Tabelle 27: *Einstufung der Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit anhand der Wassergefährdung*

Additiv	Einstufung der Wassergefährdung				Messreihe 5
	Konzentration 0,5-fach	Konzentration 1-fach	Konzentration 2-fach	Konzentration 3-fach	
Z01	n. w.	n. w.	n. w.	n. w.	n. w.
Z02	n. w.	n. w.	n. w.	n. w.	n. w.
Z03	n. w.	n. w.	WGK1	WGK1	WGK1
Z04	n. w.	n. w.	n. w.	WGK1	n. w.
Z05	WGK1	WGK1	WGK1	WGK1	n. w.
Z06	n. w.	n. w.	n. w.	WGK1	WGK1
Z07	WGK1	WGK1	WGK1	WGK1	n. w.
Z08	n. w.	n. w.	WGK1	WGK1	WGK1
Z09*	n. w.	n. w.	WGK1	WGK1	WGK1
Z10	n. w.	n. w.	n. w.	n. w.	n. w.
Z11	WGK1	WGK1	WGK1	WGK2	n. w.
Z12	WGK1	WGK1	WGK2	WGK2	n. w.
Z13	n. w.	n. w.	WGK1	WGK1	WGK1
n. w. nicht wassergefährdend					
* Stand Dezember 2010					

Die wirksamen Mischungen der Additive Z09 und Z13 in der Ausgangskonzentration gelten als „nicht wassergefährdend“. Die Mischung des Additivs Z05 in Ausgangskonzentration wird in Wassergefährdungsklasse WGK1 eingeordnet und erfüllt somit nicht die Voraussetzungen der Norm DIN 51605. Gleiches gilt für die Mischungen der Additive Z11 und Z12 in halber Ausgangskonzentration.

5.2.4 Abschätzung des Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme

Die Ergebnisse des Elementscreenings der Additive zur Verbesserung der Zündwilligkeit sind in Tabelle 28 aufgeführt, als „<0,5“ gekennzeichnete Werte liegen unter der Nachweisgrenze. Der mit dieser Analysemethode nicht bestimmbare Schwefelgehalt wurde in den Analysen der Mischungen auf die Einhaltung der Norm DIN 51605 mit untersucht (vgl. Tabelle 26). Hierbei waren keine stark erhöhten Schwefelgehalte erkennbar.

Bei den Additiven zur Verbesserung der Zündwilligkeit sind z. T. hohe Gehalte an Eisen (bis zu 2.400 mg/kg) und Silizium (bis zu 400 mg/kg) nachweisbar. Wie bei den Additiven zur Verbesserung des Fließverhaltens ist eine Beeinträchtigung der Wirkung von Abgasnachbehandlungssystemen nicht auszuschließen (vgl. Abschnitt 5.1.9).

Die in der Beurteilung der Wirksamkeit als vielversprechend eingestuft Additive Z05, Z09, Z11 und Z13 sind abgesehen von der unklaren Auswirkung der Gehalte an Eisen und Silizium als unbedenklich einzuordnen.

Tabelle 28: Elementgehalte der reinen Additive zur Verbesserung der Zündwilligkeit (Prüfmethode ICP-OES)

Gehalt in mg/kg	Z01	Z02	Z03	Z04	Z05	Z06	Z07	Z08	Z09	Z10	Z11	Z12	Z13
Aluminium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Barium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Blei	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cadmium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Calcium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,8	1,8	<0,5	<0,5	<0,5	1,1	<0,5
Chrom	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Eisen	<0,5	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	6,4	34,5	2400	55	25,2	11,8	7,8	12,7
Kalium	<0,5	<0,5	1,2	8	1,9	26,2	7	2,6	1,8	1,9	<0,5	<0,5	1,8
Kupfer	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,5	<0,5
Magnesium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	20,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Mangan	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Molybdän	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,9	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Natrium	<0,5	<0,5	14,1	5,5	<0,5	2,7	<0,5	0,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Nickel	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Phosphor	<0,5	<0,5	<0,5	14,2	<0,5	7,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,7	<0,5
Silber	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Silizium	0,8	0,7	<0,5	20,3	18,5	220	90	400	5,7	0,8	0,8	124	44
Titan	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Vanadium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zink	<0,5	<0,5	<0,5	1	<0,5	2,8	1,3	10,3	<0,5	<0,5	0,9	<0,5	<0,5
Zinn	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

5.2.5 Zusammenfassung

In den Untersuchungen zur Überprüfung der Wirksamkeit der Additive hinsichtlich der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff konnten einige Additive als wirksam identifiziert werden. Statistisch signifikante Unterschiede zur Nullprobe waren bei Mischungen der Additive Z05, Z09, Z11 sowie Z13 erkennbar. Eine Übersicht der Beurteilung aller untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen ist in Tabelle 29 und Tabelle 30 gezeigt.

Die Mischungen des Additivs Z05 mit signifikanten Unterschieden zur Nullprobe fallen alle in Wassergefährdungsklasse WGK1. Die als „nicht wassergefährdend“ eingestufte Mischung in Messreihe 5 ist hingegen nicht signifikant unterschiedlich zur Nullprobe, ein Einsatz erscheint daher als nicht sinnvoll.

Die Verringerung des Zündverzugs von Rapsölkraftstoff durch Zugabe des Additivs Z11 geht mit einer Absenkung des Flammpunktes einher, so dass Konzentrationen über 2,02 Vol.-% die Anforderungen der Norm nicht einhalten. Ein Einsatz in halber Ausgangskonzentration (1,01 Vol.-%) ist wegen der Einstufung der Mischung in Wassergefährdungsklasse WGK1 nach DIN 51605 nicht möglich. Die Mischung des Additivs, die als „nicht wassergefährdend“ eingestuft wird, zeigt keine signifikante Wirksamkeit. Der Einsatz des Additivs Z11 erscheint daher nicht sinnvoll.

Die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Additive Z09 und Z13 in der Ausgangskonzentration entsprechen der Norm DIN 51605 und werden als „nicht wassergefährdend“ eingestuft. Da diese Mischungen einen signifikant geringeren Zündverzug im Vergleich zur Nullprobe aufweisen, erscheint der Einsatz dieser Additive als Erfolg versprechend zur Verbesserung des Zündverzugs von Rapsölkraftstoff. Der Einsatz dieser Additive erscheint daher empfehlenswert.

Da die als signifikant unterschiedlich eingestufte Mischung des Additivs Z12 in halber Ausgangskonzentration die Anforderungen der Kraftstoffnorm DIN 51605 nicht einhält, erscheint eine Verwendung dieses Additivs nicht sinnvoll. Die höher konzentrierten Mischungen dieses Additivs weisen keine signifikant von der Nullprobe unterschiedlichen Zündverzüge auf. Dies gilt auch für die deutlich geringer dosierte Mischung aus Messreihe 5. Ein Einsatz dieses Additivs ist daher nicht zu empfehlen.

Bei der Beurteilung der Additive zu beachten ist, dass sich die Aussagen zur Wirksamkeit der untersuchten Additive explizit auf das in den Versuchen verwendete Messverfahren beziehen. Die Anwendbarkeit der Ergebnisse in der Praxis muss durch entsprechende Untersuchungen validiert werden.

Tabelle 29: Beurteilung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit (Additive Z01 bis Z07)

Additiv	Konzentration bzw. Messreihe (aufsteigend)	Zündverzug statistisch <u>signifikant geringer</u> als bei der Nullprobe	Einhaltung Parameter DIN 51605	Einstufung „nicht wassergefährdend“	Elementgehalte unbedenklich
Z01	0,5-fach	-	n. b.	✓	✓
	1-fach	-	✓	✓	
	2-fach	-	n. b.	✓	
	3-fach	-	✓	✓	
	Messreihe 5	-	X	✓	
Z02	0,5-fach	-	n. b.	✓	✓
	1-fach	-	✓	✓	
	2-fach	-	n. b.	✓	
	3-fach	-	✓	✓	
	Messreihe 5	-	X	✓	
Z03	0,5-fach	-	n. b.	✓	Na hoch
	1-fach	-	✓	✓	
	Messreihe 5	-	n. b.	X	
	2-fach	-	n. b.	X	
	3-fach	-	✓	X	
Z04	0,5-fach	-	n. b.	✓	K, Na, P hoch
	1-fach	-	✓	✓	
	Messreihe 5	-	n. b.	✓	
	2-fach	-	n. b.	✓	
	3-fach	-	✓	X	
Z05	Messreihe 5	-	✓	✓	(✓)
	0,5-fach	-	n. b.	X	
	1-fach	✓	✓	X	
	2-fach	✓	n. b.	X	
	2,6-fach	✓	✓	X	
Z06	0,5-fach	-	n. b.	✓	K, P hoch Mo nachweisbar
	1-fach	-	✓	✓	
	2-fach	-	n. b.	✓	
	Messreihe 5	-	n. b.	X	
	3-fach	-	✓	X	
Z07	Messreihe 5	-	✓	✓	K hoch
	0,5-fach	-	n. b.	X	
	1-fach	-	✓	X	
	2-fach	-	n. b.	X	
	3-fach	-	✓	X	
Legende:	✓ erfüllt - nicht erfüllt n. b. nicht bestimmt				(✓) erfüllt unter Vorbehalt (Si, Fe) X nicht erfüllt

Tabelle 30: Beurteilung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit (Additive Z08 bis Z13)

Additiv	Konzentration bzw. Messreihe (aufsteigend)	Zündverzug statistisch <u>signifikant geringer</u> als bei der Nullprobe	Einhaltung Parameter DIN 51605	Einstufung „nicht wassergefährdend“	Elementgehalte unproblematisch
Z08	0,5-fach	-	n. b.	✓	Mg, Zn hoch Fe sehr hoch
	1-fach	-	✓	✓	
	2-fach	-	n. b.	X	
	Messreihe 5	-	n. b.	X	
	3-fach	-	✓	X	
Z09	0,5-fach	-	n. b.	✓	(✓)
	1-fach	✓	✓	✓	
	2-fach	-	n. b.	X	
	3-fach	✓	✓	X	
	Messreihe 5	✓	✓	X	
Z10	Messreihe 5	-	n. b.	✓	(✓)
	0,5-fach	-	n. b.	✓	
	1-fach	-	✓	✓	
	2-fach	-	n. b.	✓	
	3-fach	-	✓	✓	
Z11	Messreihe 5	-	✓	✓	(✓)
	0,5-fach	✓	n. b.	X	
	1-fach	✓	X	X	
	2-fach	✓	n. b.	X	
	3-fach	✓	X	X	
Z12	Messreihe 5	-	✓	✓	(✓)
	0,5-fach	✓	X	X	
	1-fach	-	X	X	
	2-fach	-	X	X	
	3-fach	-	X	X	
Z13	0,5-fach	-	n. b.	✓	(✓)
	1-fach	✓	✓	✓	
	2-fach	-	n. b.	X	
	3-fach	✓	✓	X	
	Messreihe 5	-	n. b.	X	
Legende:	✓	erfüllt	(✓)	erfüllt unter Vorbehalt (Si, Fe)	
	-	nicht erfüllt	X	nicht erfüllt	
	n. b.	nicht bestimmt			

5.3 Untersuchung der Ablagerungsbildung

Nach dem Vorversuch am Prüfstand der Fa. Motorenfabrik Hatz GmbH & Co. KG, siehe Abschnitt 4.5.1 ab Seite 92, wurden die Hauptversuche auf dem eigens errichteten Motorenprüfstand des Technologie- und Förderzentrums durchgeführt. Die Ergebnisse sollen im Weiteren vorgestellt werden.

5.3.1 Vergleich der beiden Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive

Wie in der Methodik beschrieben wurden Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive vor und nach den Testläufen mit den additivierten Kraftstoffen durchgeführt. Die beiden Testläufe, bezeichnet als Testlauf „Nullprobe 1“ und Testlauf „Nullprobe 2“, sollen im Folgenden näher betrachtet und miteinander verglichen werden.

5.3.1.1 Vergleich der Prüfbedingungen während der Testläufe

Testlauf Nullprobe 1

Die Verläufe der Temperaturen während des Testlaufs „Nullprobe 1“ sind in Abbildung 42 dargestellt. Ein deutlich unterschiedlicher Verlauf zeigt sich im Vergleich zwischen der Abgastemperatur, gemessen direkt nach dem Auslass des Schalldämpfers, und den weiteren gemessenen Temperaturen. Die Abgastemperatur sinkt bis zu einem Zeitpunkt von 12 h Laufzeit kontinuierlich ab. Gegen Ende des Testlaufes ist ein deutlicher Anstieg der Abgastemperatur von ca. 20 K innerhalb von ca. 2 h zu beobachten. In der Literatur wird eine Änderung der Abgastemperatur als Indiz für den Auf- oder Abbau von Ablagerungen betrachtet. (z. B. KLAISSLE et al. [80]). Durch die verschlechterte Einspritzung auf Grund der Ablagerungsbildung komme es zu veränderter Verbrennung und dadurch zu einem Anstieg der Abgastemperatur. Laut KLAISSLE et al. korreliert die steigende Abgastemperatur mit einem Anstieg des Kraftstoffverbrauchs. Wie Abbildung 43 zeigt ist diese Korrelation durch die aufgezeichneten Messwerte jedoch nicht zu belegen.

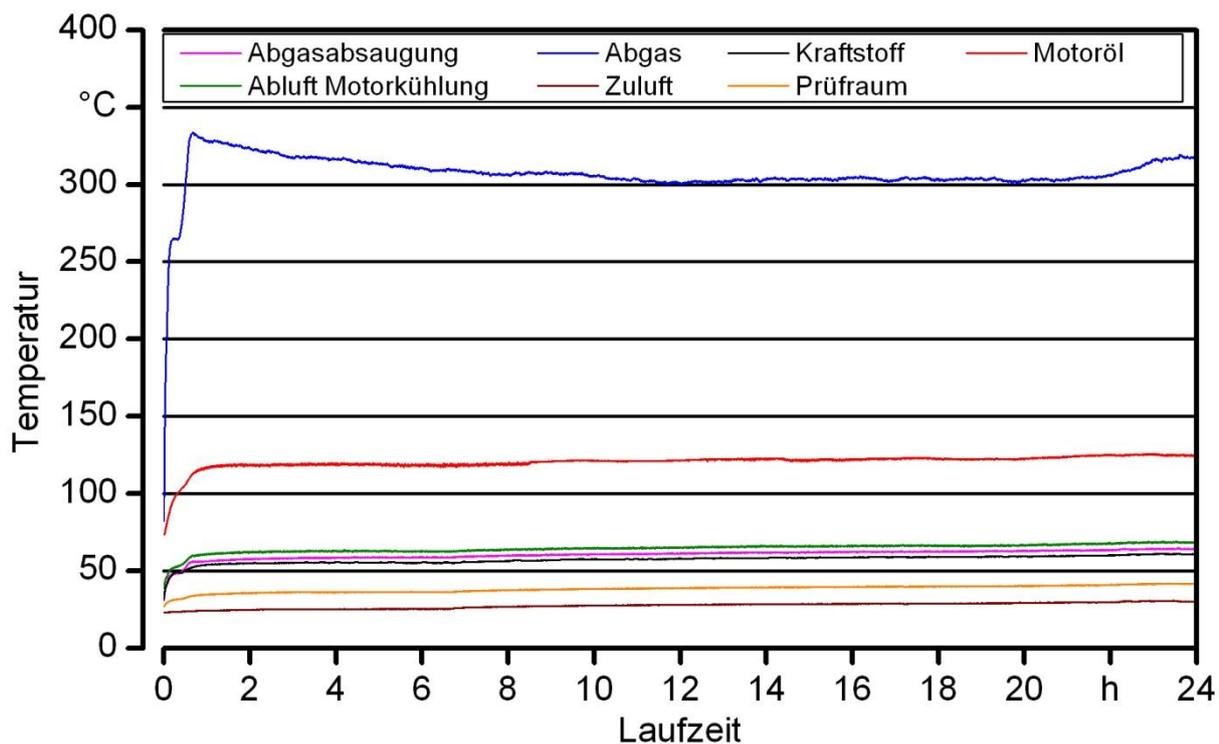


Abbildung 42: Temperaturverläufe während des Testlaufs mit Nullprobe 1

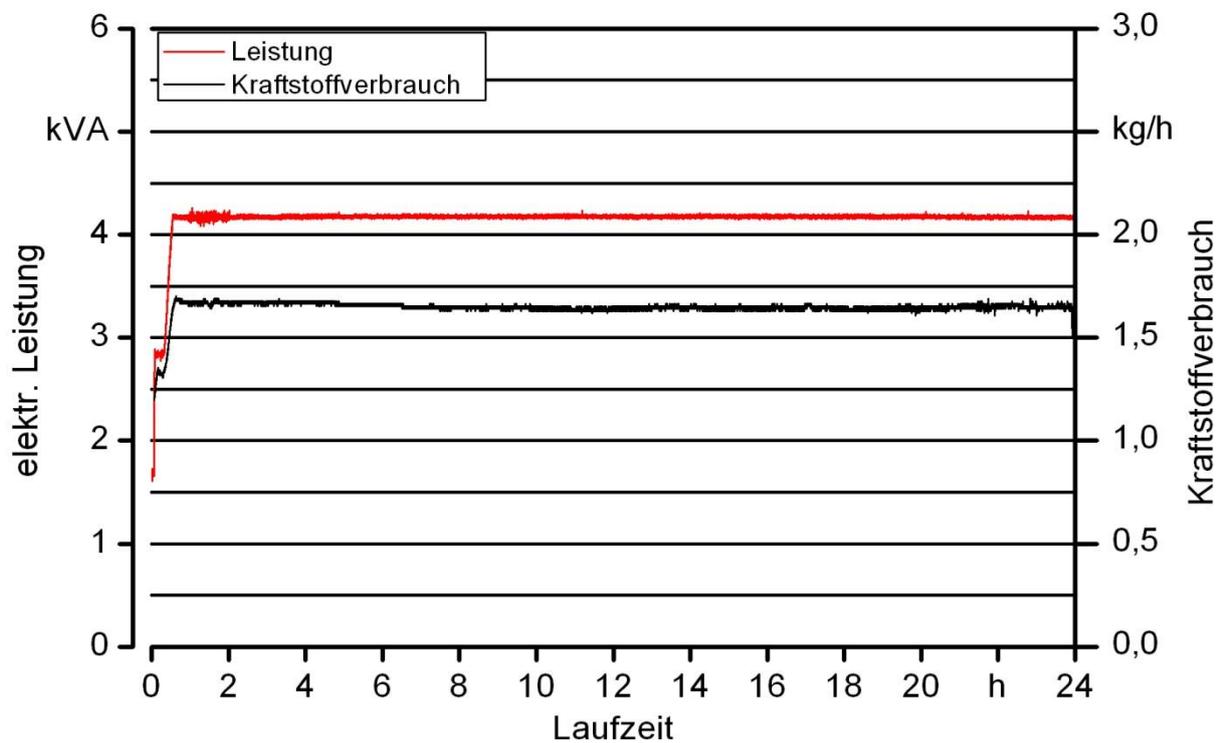


Abbildung 43: Elektrische Leistung und Kraftstoffverbrauch während des Testlaufs mit Nullprobe 1

Testlauf Nullprobe 2

Abbildung 44 zeigt die Temperaturverläufe des Testlaufs mit der Nullprobe, die am Ende der Testreihe durchgeführt wurde. Analog zu Testlauf Nullprobe 1 sinkt die Abgastemperatur kontinuierlich ab. Ein Anstieg der Abgastemperatur gegen Ende des Testlaufs ist hingegen nicht zu erkennen. Wie Abbildung 45 zeigt, ist auch bei Nullprobe 2 keine deutliche Änderung des Kraftstoffverbrauchs oder der elektrischen Leistung über die Laufzeit zu erkennen. Die Niveaus von Leistung und Kraftstoffverbrauch sind hingegen unterschiedlich von den Niveaus aus Testlauf Nullprobe 1. Der Kraftstoffverbrauch ist geringer, die Leistung dafür geringfügig höher.

Stark unterschiedlich ist das Niveau der Abgastemperatur, die im Vergleich zu Nullprobe 1 etwa 25 K höher liegt. Während die Abgastemperatur bei Nullprobe 2 auf ca. 275 °C absinkt, wird bei Nullprobe 1 ein Plateau bei ca. 300 °C erreicht, bevor die Abgastemperatur am Versuchsende steigt. Auch die Motoröltemperatur ist bei Nullprobe 2 um wenige Kelvin geringer, eventuell bedingt durch die um ca. 5 K geringere Temperatur der Zuluft.

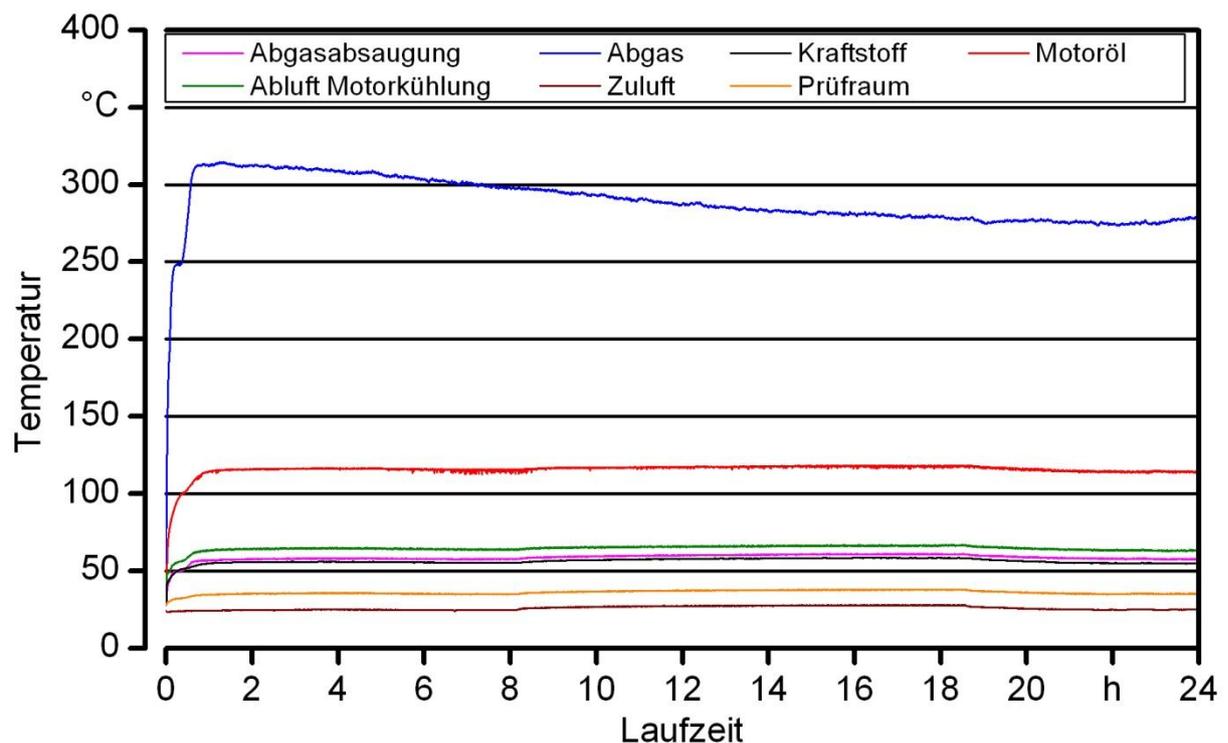


Abbildung 44: Verläufe der Temperaturen während des Testlaufs Nullprobe 2

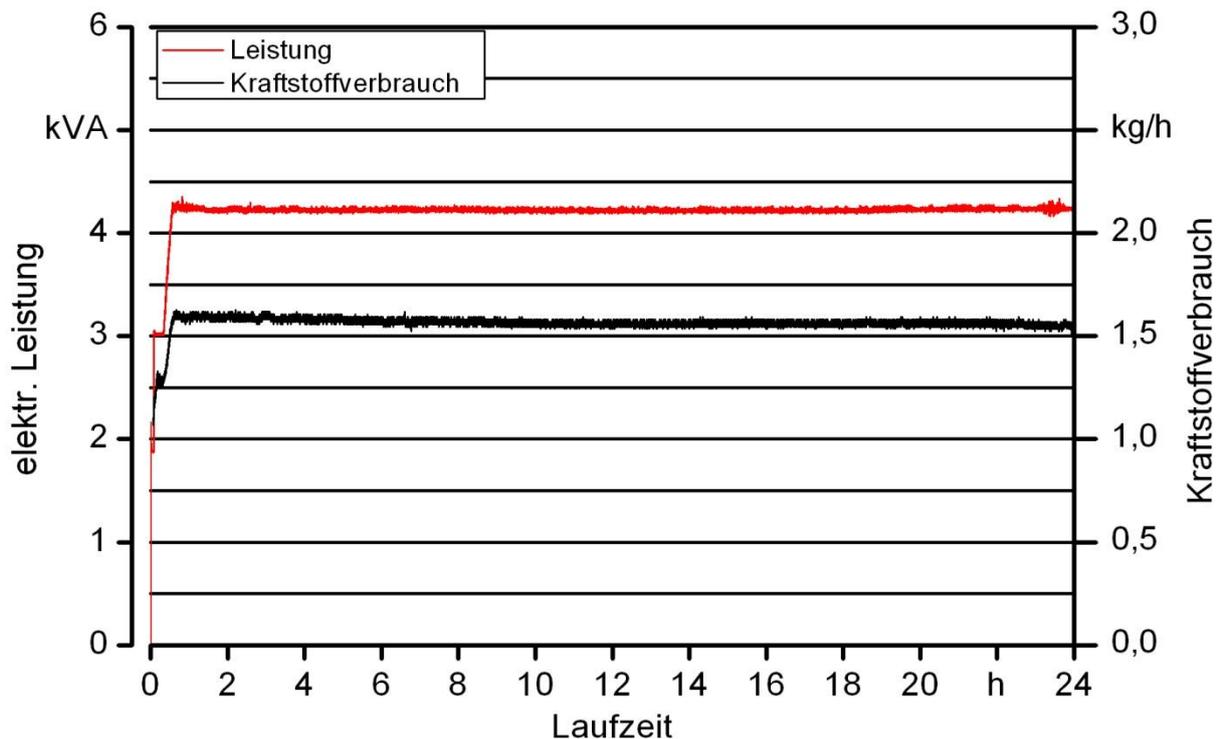


Abbildung 45: Elektrische Leistung und Kraftstoffverbrauch während des Testlaufs Nullprobe 2

5.3.1.2 Optische Befundung der Einspritzdüsen der beiden Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive

Testlauf Nullprobe 1

Abbildung 46 zeigt die Einspritzdüse nach dem Ende des Testlaufs Nullprobe 1. Zu sehen ist der Bereich der Einspritzdüsen spitze um die Düsenöffnungen. Deutlich erkennbar sind die trompetenartigen Ablagerungen um die Einspritzdüsenlöcher, die eine durchgehend schwarze Färbung aufweisen. Der komplette Bereich der Düsen spitze ist mit einer lackartigen, stark glänzenden Schicht von Ablagerungen überzogen. Abbildung 47 zeigt die Rückansicht der Einspritzdüse, hier ist die Dicke der Ablagerungsschicht deutlich zu erkennen. Die Beschädigungen der Ablagerungen sind auf den Ausbau der Düse zurückzuführen.

Nicht komplett abgebildet ist der Düsenschaft, der bei dieser Düse einen sauberen Eindruck macht. Bis auf kleinere Ablagerungen direkt am Übergang von der Spitze auf den Schaft, wie in Abbildung 47 unten zu sehen, ist der Düsenschaft durchgehend metallisch glänzend. Der Kupferdichtring zwischen Einspritzdüsenhalter und Motorblock war leichtgängig und ließ sich reibungslos entfernen.



Abbildung 46: Einspritzdüse aus dem Testlauf Nullprobe 1 (von der Vorderseite)



Abbildung 47: Einspritzdüse nach dem Testlauf mit Nullprobe 1 (von der Rückseite)

Testlauf Nullprobe 2

Die Spitze der Einspritzdüse aus dem Testlauf Nullprobe 2 ist in Abbildung 48 zu sehen. Auffällig sind die starke Trompetenbildung um die Düsenöffnungen, die weiß-graue Farbe der Ablagerungen um die Düsenöffnungen sowie die Beschädigungen der Ablagerungsschicht durch den Ausbau der Düse (im Bild vorne mittig sowie hinten links erkennbar). Im Vergleich zu Nullprobe 1 ist die Schichtdicke auf der Oberfläche vergleichsweise gering, zudem wirken die Ablagerungen trockener. Die weiß-graue Färbung ist bei Nullprobe 1 ebenfalls nicht zu beobachten.

Im Bild nicht dargestellt ist der Düsenschaft, der großflächig mit trockenen, pulvrigen Ablagerungen bedeckt war. Bei der Demontage des Kupferdichtrings lösten sich große Teile der Ablagerungen auf dem Schaft leichtgängig ab. Der Düsenschaft und der Sitz des Kupferdichtrings waren deutlich stärker mit Ablagerungen bedeckt als bei Nullprobe 1.



Abbildung 48: Einspritzdüse nach dem Testlauf Nullprobe 2

5.3.1.3 Zusammenfassung der Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive

Beim Betrieb des nicht an Rapsölkraftstoff angepassten Prüfmotors kann eine deutliche Ablagerungsbildung innerhalb von 24 h Laufzeit beobachtet werden. Im Gegensatz zum Vorversuch handelte es sich um normgerechten Rapsölkraftstoff ohne erhöhte Gehalte an Calcium, Phosphor oder Magnesium.

Wie der Vergleich der beiden Testläufe mit Versuchskraftstoff ohne Additive zeigt, existieren deutliche Unterschiede hinsichtlich der Ablagerungsbildung auf den Einspritzdüsen. Während die Einspritzdüse aus dem ersten Testlauf nur geringe Ablagerungsbildung auf dem Düsenchaft aufweist, ist dieser Teil der Düse beim zweiten Testlauf stark verschmutzt. Ebenfalls unterschiedlich sind die Konsistenz der Ablagerungen sowie die Färbung der Ablagerungen um die Düsenöffnungen.

Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede könnte das erhöhte Temperaturniveau bei den beiden betrachteten Testläufen sein. Ausgehend von einer ca. 5 K höheren Temperatur der Zuluft ist ein Unterschied der Abgastemperaturen von ca. 25°K zu beobachten, die Unterschiede der weiteren Temperaturen sind geringer ausgeprägt. Ein Einfluss der Alterung des Versuchskraftstoffes kann ausgeschlossen werden, da die Testläufe innerhalb weniger Wochen durchgeführt wurden.

Eine weitere denkbare Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse wäre ein verändertes Betriebsverhalten des Motors nach den Testläufen mit additiviertem Rapsölkraftstoff, das Auswirkungen auf den Testlauf mit Nullprobe 2 hatte. Auf Grund des Einbaus einer neuen Einspritzdüse sowie des Wechsels von Motoröl und Ölfilter zwischen den Versuchen bleibt als möglicher Einflussfaktor nur der Zustand von Zylinder und Kolben. Eine Beeinträchtigung dieser Bauteile war im Vorversuch über eine Laufzeit von 228 h nicht zu erkennen.

Wie im Vorversuch zu beobachten war, gab es keine eindeutige Korrelation der Ablagerungsbildung mit dem Betriebsverhalten des Motors. Die in der Literatur als Indiz herangezogene Abgastemperatur steigt gegen Ende des Testlaufs mit Nullprobe 1 stark an. Dieser Anstieg ist beim Testlauf mit Nullprobe 2 nicht zu beobachten, nichtsdestotrotz ist auch hier eine deutliche Ablagerungsbildung auf der Einspritzdüse vorhanden.

5.3.1.4 Optische Befundung der Einspritzdüsen aus den Testläufen mit additiviertem Rapsölkraftstoff

Der folgende Abschnitt behandelt die Ergebnisse der optischen Befundung der Ablagerungsbildung auf den Einspritzdüsen aus den motorischen Testläufen mit additiviertem Rapsölkraftstoff. Ebenso wird ein kurzer Überblick über die Versuchsbedingungen und etwaige Auffälligkeiten gegeben.

Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A01

Die Einspritzdüse des Testlaufs mit der Mischung des Additivs A01 ist in Abbildung 49 gezeigt. Auffällig sind die unterschiedlichen Färbungen der verschiedenen Ablagerungen auf der Düsen Spitze. Die Trompeten um die Düsenlöcher weisen eine weiß-graue Färbung auf, während der Rest der Düsen Spitze von einer Schicht schwarzer Ablagerungen bedeckt ist.

Der komplette Düsenchaft war mit einer dünnen Schicht belegt, bei der Demontage des Kupferdichtrings lösten sich große Teile der Ablagerungen. Die Beschaffenheit der Ablagerungen kann als trocken und pulvrig bezeichnet werden. Beim Ausbau der Düse blieben pulvrige Ablagerungen im Dichtsitz auf dem Zylinderkopf zurück.

Die Abgastemperatur sank nach Versuchsbeginn kontinuierlich ab. Durch einen Defekt bei der Leistungsabnahme während des Versuchs wurden eventuelle Änderungen der Temperaturen auf Grund von Ablagerungen überlagert. Gleiches gilt für die Verläufe von Leistung und Kraftstoffverbrauch.

Vergleich mit Nullprobe 1:

Auffällig ist die weiß-graue Färbung der Ablagerungen um die Düsenlöcher. Zudem erscheinen die Ablagerungen pulvriger und trockener.

Vergleich mit Nullprobe 2:

Färbung und Ausmaß der Ablagerungen um die Düsenöffnungen vergleichbar, die Ablagerungen auf der Oberfläche sind geringfügig stärker ausgeprägt.



Abbildung 49: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A01

Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A02

Die Einspritzdüse des Testlaufs mit der Mischung des Additivs A02 ist in Abbildung 50 gezeigt. Die Konsistenz der Ablagerungen ist lackartig und hart, um die Düsenlöcher zeigen sich deutliche Trompeten. Eine unterschiedliche Färbung der Ablagerungen ist nicht zu erkennen, die Ablagerungen auf dem Düsenschaft sind von ähnlicher Konsistenz wie auf der Düsenspitze. Große Teile der Ablagerungen auf dem Schaft wurden bei der Demontage des Dichtrings entfernt. Der Dichtring ließ sich problemlos abnehmen.

Die Abgastemperatur während des Testlaufs sank kontinuierlich von ca. 315 °C auf ca. 290 °C ab, ein Anstieg war nicht zu beobachten. Die Verläufe von elektrischer Leistung und Kraftstoffverbrauch waren unauffällig.

Vergleich mit Nullprobe 1:

Die Konsistenz der Ablagerungen ist ähnlich, der Düsenschaft stärker verschmutzt. Die Trompetenbildung ist geringfügig stärker ausgeprägt.

Vergleich mit Nullprobe 2:

Die Ablagerungen sind ölicher und lackartiger, die Trompetenbildung ist stärker ausgeprägt. Eine unterschiedliche Färbung der Ablagerungen ist nicht erkennbar.



Abbildung 50: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A02

Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A03

Der Ausbau der Einspritzdüse nach dem Testlauf mit der Mischung des Additivs A03 war schwieriger als bei den Testläufen mit Nullprobe. Es musste mehr Kraft aufgewendet werden, um die Düse zu lockern. Der Düsenschaft war komplett mit Ablagerungen bedeckt, die bei der Demontage des Dichtringes z. T. entfernt wurden. Auch hierbei war ein höherer Kraftaufwand nötig. Die schwarz gefärbten Ablagerungen lassen sich als ölig und lackartig beschreiben, wie in Abbildung 51 erkennbar. Um die Düsenlöcher kommt es zu deutlicher Trompetenbildung, die Düsenspitze ist ebenfalls komplett bedeckt.

Die Abgastemperatur sinkt nach Versuchsbeginn kontinuierlich auf ca. 285 °C ab, ab einer Laufzeit von ca. 15 h ist ein Anstieg auf den Ausgangswert von ca. 300 °C zu beobachten. Die Verläufe von elektrischer Leistung und Kraftstoffverbrauch weisen nur geringe Änderungen auf.

Vergleich mit Nullprobe 1:

Eine stärkere Trompetenbildung um die Düsenöffnungen ist zu beobachten. Die Konsistenz der Ablagerungen ist ähnlich. Der Düsenschaft weist eine erhöhte Ablagerungsbildung auf.

Vergleich mit Nullprobe 2:

Es zeigt sich keine unterschiedliche Färbung der Ablagerungen, die Konsistenz ist ölig und lackartig. Unterschiede in der Trompetenbildung sind nicht erkennbar.



Abbildung 51: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A03

Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A04

Die nach dem Testlauf mit der Additiv-Mischung A04 ausgebaute Einspritzdüse ist in Abbildung 52 zu sehen. Auffallend ist eine dicke Schicht von Ablagerungen sowohl auf der Düsen Spitze als auch auf dem Schaft, die von lockerer, pulvriger Konsistenz war. Zwischen Kupferdichtring und Einspritzdüsenhalter war eine starke Ablagerungsbildung zu vermerken, die durch leichtes Klopfen zum Großteil gelöst werden konnte. Beim Säubern des Dichtsitzes wurde eine starke Ablagerungsbildung festgestellt.

Die Ablagerungen auf dem Düsenchaft und unter dem Kupferring waren von bräunlich-schwarzer Farbe, die Färbung der Ablagerungen auf der Düsen Spitze war hingegen komplett schwarz. Einzig die Trompeten um die Einspritzdüsenöffnungen erscheinen je nach Lichteinfall grau bis schwarz. Die Ablagerungen wirken spröde und trocken.

Vergleich mit Nullprobe 1:

Es fällt eine vermehrte Ablagerungsbildung auf der Oberfläche sowie eine starke Trompetenbildung auf. Konsistenz und Färbung der Ablagerungen unterscheiden sich deutlich.

Vergleich mit Nullprobe 2:

Sichtbar ist eine erhöhte Ablagerungsbildung, die Konsistenz der Ablagerungen ist trocken und pulvrig. Die unterschiedliche Färbung der Ablagerungen um die Düsenöffnungen ist im Ansatz erkennbar.



Abbildung 52: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A04

Bei einer Laufzeit von ca. 15 h stieg die Abgastemperatur sprunghaft um ca. 25 K, wie in Abbildung 53 gezeigt. Anschließend war wiederum ein kontinuierliches Absinken zu beobachten. In der Literatur werden Sprünge in der Abgastemperatur häufig mit dem thermisch bedingten Abplatzen von Ablagerungen auf der Einspritzdüse in Verbindung gebracht. Durch die geringere Ablagerungsbildung sei die Einspritzung weniger beeinträchtigt, was sich in vollständigerer Verbrennung und dadurch höherer Abgastemperatur zeige. Hinweise auf abgeplatzte Ablagerungen um die Düsenöffnungen zeigen sich bei der optischen Befundung der Düse jedoch nicht.

Der Kraftstoffverbrauch sowie Drehzahl und elektrische Leistung zeigten zu Versuchsbeginn und gegen Versuchsende vergleichbare Werte, die Werte nach halber Testdauer waren geringfügig niedriger (Kraftstoffverbrauch) bzw. geringfügig höher (elektrische Leistung, Drehzahl). Eine Korrelation mit dem starken Sprung der Abgastemperatur ist nicht erkennbar.

Zeitgleich mit dem sprunghaften Anstieg der Abgastemperatur zeigte sich ein langsames Absinken der Kraftstofftemperatur, das in den restlichen Messpunkten im Prüfraum nicht zu erkennen war. Gegen Versuchsende lag die Kraftstofftemperatur ca. 20 K unter der Temperatur vor dem Absinken. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden, der Temperaturfühler wies keinen Defekt auf. Ein stark erhöhter Kraftstoffverbrauch könnte die Temperaturmessung beeinflussen, war jedoch im vorliegenden Fall nicht festzustellen.

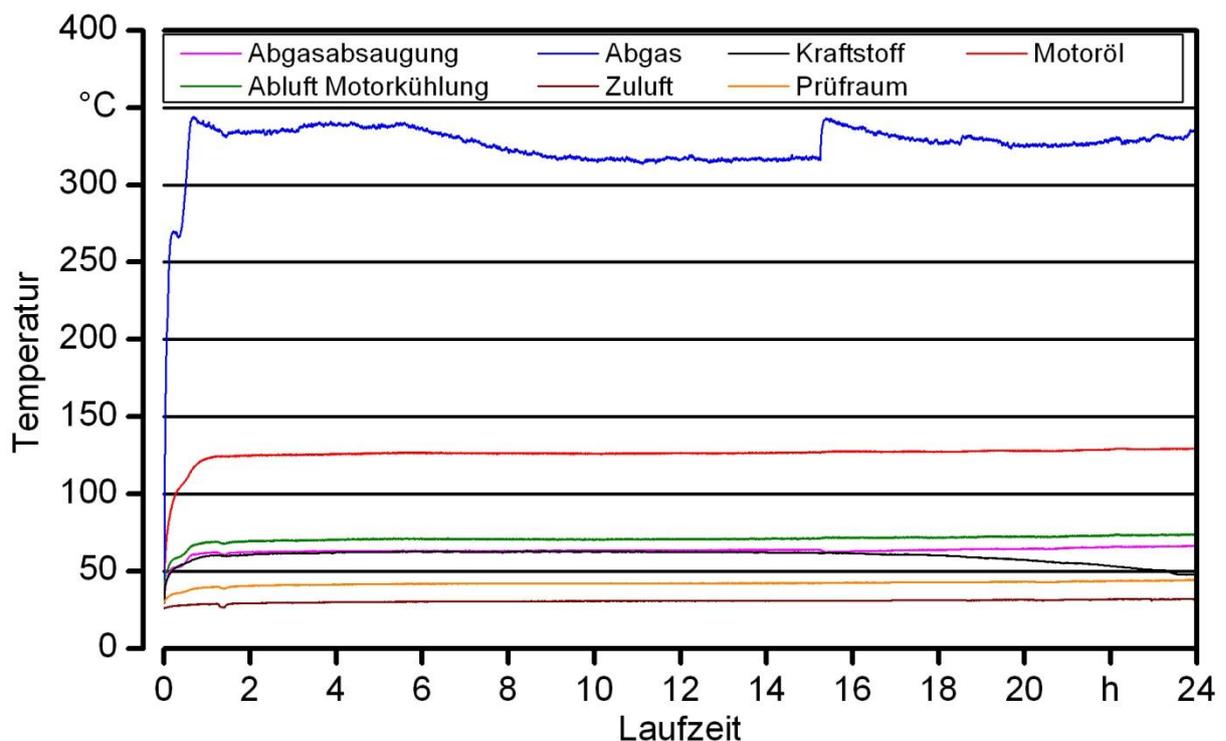


Abbildung 53: Temperaturverläufe während des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A04

Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A05

Bei der optischen Befundung der Einspritzdüse aus dem Testlauf mit der Additiv-Kraftstoff-Mischung A05, siehe Abbildung 54, kann eine starke Trompetenbildung um alle Düsenöffnungen festgestellt werden. Auch bei dieser Düse wirkt die Schicht auf der Düsenoberfläche dünn und lackartig, im Bereich der Spitze leicht ölig und glänzender, jedoch trocken. Im Bereich des Dichtsitzes wirken die Ablagerungen trockener mit bräunlich-grauer Farbe. Der komplette Düsenschaft sowie der Sitz des Kupferdichtringes waren mit Ablagerungen bedeckt. Bei der schwergängigen Demontage des Kupferdichtringes wurden große Teile der Ablagerungen am Schaft abgetragen. Anhand der Beschädigungen beim Ausbau ist erkennbar, dass die Schicht auf dem Düsenschaft relativ dünn und lackartig ausgebildet ist.

Die Abgastemperatur sank nach Versuchsbeginn kontinuierlich um ca. 12 K ab und erreichte gegen Versuchsende einen Wert von ca. 306 °C. Die Verläufe von Kraftstoffverbrauch und elektrischer Leistung waren unauffällig.

Vergleich mit Nullprobe 1:

Die Trompetenbildung ist deutlich stärker, Konsistenz und Färbung sind ähnlich. Der Düsenschaft ist deutlich stärker bedeckt.

Vergleich mit Nullprobe 2:

Es fällt die lackartige und stark glänzende Oberfläche auf, zudem ist die Trompetenbildung stärker ausgeprägt. Eine unterschiedliche Färbung ist nicht erkennbar.



Abbildung 54: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A05

Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A06

Abbildung 55 zeigt die Einspritzdüse nach dem Testlauf mit der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A06. Erkennbar ist die Trompetenbildung um die Düsenöffnungen sowie die abgeplatzten Ablagerungen, hervorgerufen durch die Demontage des Kupferdichtrings. Die Ablagerungen auf dem Düsenschaft sind von ähnlicher Farbe wie auf der Düsenspitzenoberfläche. Die Trompeten um die Düsenöffnungen weisen eine zum Teil hellere Färbung auf. Der Sitz des Kupferdichtrings war frei von Verschmutzungen, der Ring selbst konnte trotz Ablagerungsbildung am Schaft problemlos gelöst werden.

Bei einer Laufzeit von ca. 22 h trat eine kurze Störung der Leistungsabnahme auf, die Abnahme der Leistung um ca. 0,3 kVA wirkte sich nur geringfügig auf die Versuchsbedingungen aus. Die Abgastemperatur sank über die Laufzeit um ca. 10 K ab, Kraftstoffverbrauch und elektrische Leistung während des Testlaufs waren unauffällig.

Vergleich mit Nullprobe 1:

Es fällt nur die leicht unterschiedliche Färbung der Ablagerungen im Vordergrund rechts auf, die Schichtdicke der Ablagerungen erscheint geringfügig kleiner als bei der Nullprobe.

Vergleich mit Nullprobe 2:

Die Ablagerungen sind ölig und stärker glänzend, ein Unterschied in der Trompetenbildung um die Düsenöffnungen ist nicht erkennbar.

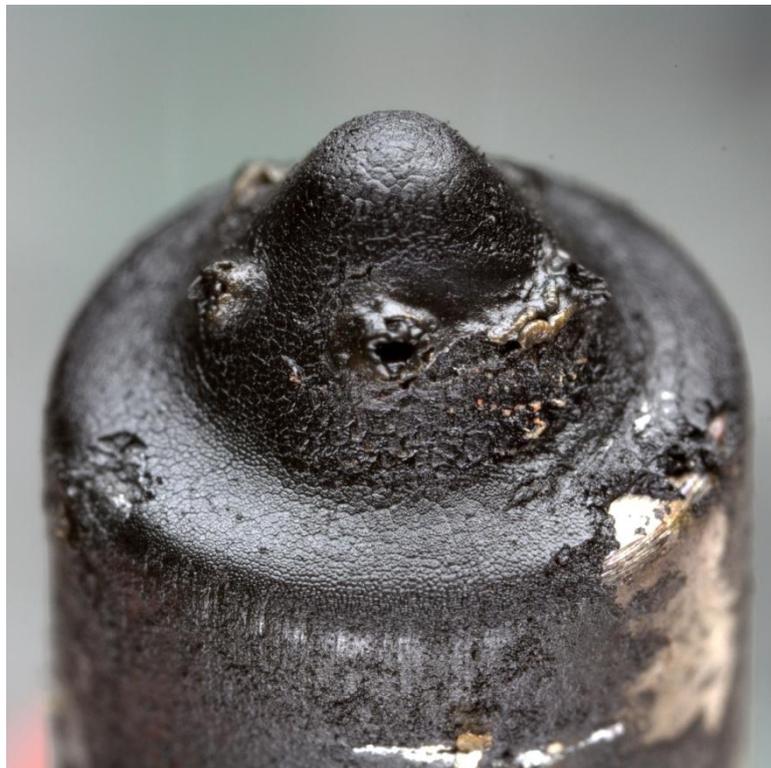


Abbildung 55: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A06

Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A07

Die Einspritzdüse aus dem Testlauf mit der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A07 weist eine vergleichsweise geringe Trompetenbildung auf, wie aus Abbildung 56 ersichtlich wird. Auf der vorderen linken Seite der Düse ist die Schichtdicke geringer, hier scheinen Ablagerungen abgeplatzt zu sein. Die Ablagerungen auf der Düsen Spitze wirken trocken und leicht rissig, die Färbung ist dunkelgrau bis schwarz. Der Düsenschaft ist stark verschmutzt, gleiches gilt für den Sitz des Kupferdichtringes. Im Bereich des Kupfertringes sind die Ablagerungen bräunlicher und pulvriger, im Bereich der Düsen Spitze ölig und lackartiger.

Nach ca. 5 h Laufzeit trat eine Störung der Leistungsabnahme auf, die erst nach Versuchsende behoben werden konnte. Dies führte zu einer verringerten elektrischen Leistung von ca. 3,95 kVA. Die Abgastemperatur sank infolgedessen sprunghaft um ca. 20 K und sank bis zum Versuchsende kontinuierlich um weitere ca. 10 K ab.

Vergleich mit Nullprobe 1:

Trompetenbildung und Ablagerungsbildung auf der Oberfläche sind schwächer ausgeprägt.

Vergleich mit Nullprobe 2:

Es ist kein Unterschied in der Färbung der Ablagerungen zu beobachten, die Trompetenbildung ist geringer ausgeprägt. Der Grad an Ablagerungen auf der Oberfläche ist vergleichbar gering.



Abbildung 56: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A07

Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A08

Bei der Befundung der Einspritzdüse aus dem Testlauf mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A08 fällt eine sehr starke Ablagerungsbildung auf dem kompletten Düsenchaft auf. Diese Ablagerungen, kombiniert mit starker Ablagerung im Bereich des Kupferdichtringes, führten zu einer schwergängigen Demontage des Ringes. Die Ablagerungen wirken ölig und sind je nach Position auf der Düse unterschiedlich dick. Im Bereich der Düsen Spitze, zu sehen in Abbildung 57, sind starke Trompetenbildung sowie mäßige Ablagerungen auf der Oberfläche festzustellen. Auch ist eine hellere Färbung um die Düsenöffnungen festzustellen.

Vergleich mit Nullprobe 1:

Es zeichnen sich erhöhte Trompetenbildung sowie eine unterschiedliche Färbung der Ablagerungen ab. Die Ablagerungsbildung auf der Oberfläche ist geringer ausgeprägt.

Vergleich mit Nullprobe 2:

Der Unterschied in der Färbung der Ablagerungen ist nicht so deutlich, die Trompetenbildung ist geringfügig stärker ausgeprägt. Die Ablagerungen wirken heller. Die Oberfläche ist ähnlich schwach mit Ablagerungen bedeckt.



Abbildung 57: Einspritzdüse des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A08

Nach einem Absinken der Abgastemperatur bis zu einer Laufzeit von ca. 9 h kam es zu einem sprunghaften Anstieg um ca. 5 K, wie in Abbildung 58 zu sehen. Ab einer Laufzeit von ca. 15 h bis zum Versuchsende stieg die Abgastemperatur von ca. 325 °C auf ca. 350 °C an. Die Verläufe von elektrischer Leistung und Kraftstoffverbrauch weisen hingegen keine Auffälligkeiten auf. Gleiches gilt für die Verläufe der restlichen Temperaturen.

Die Sprünge in der Abgastemperatur könnten mit dem Abplatzen von Ablagerungen in Verbindung stehen. Bei der optischen Befundung der Einspritzdüse zeigen sich jedoch keine Hinweise auf abgeplatzte Ablagerungen.

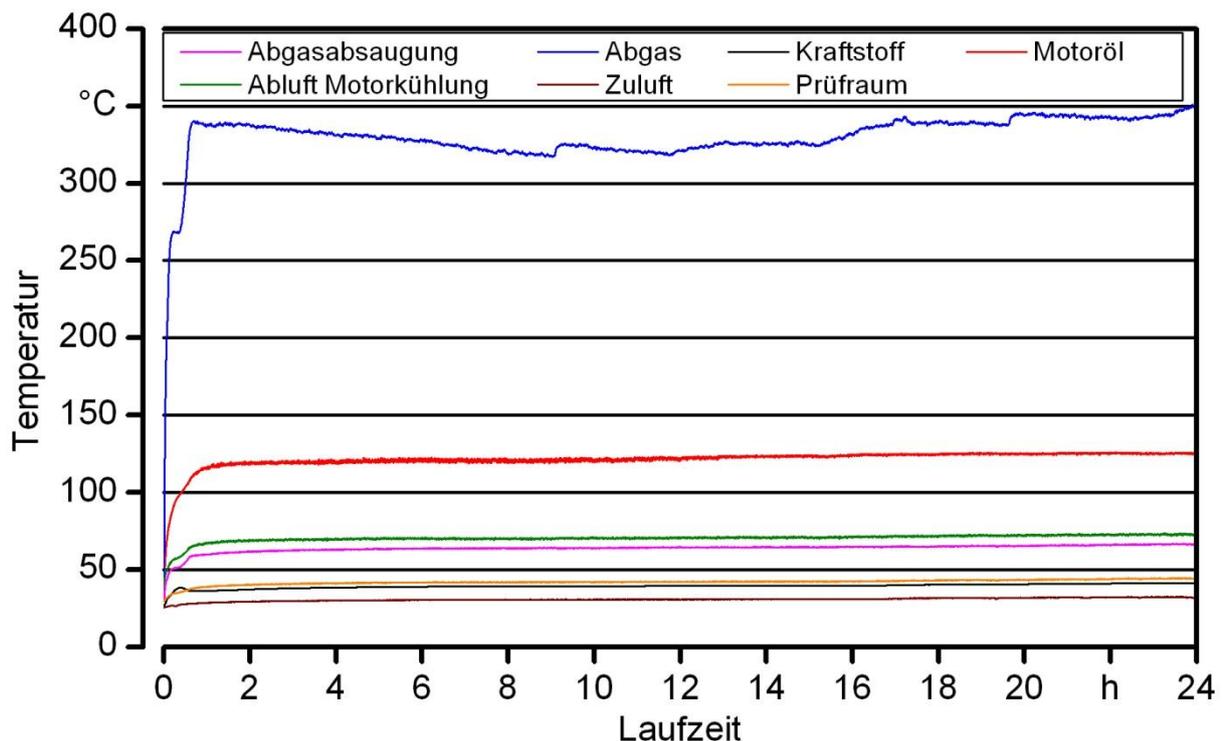


Abbildung 58: Temperaturen während des Versuchslaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A08

5.3.1.5 Zusammenfassung der Testläufe mit additiviertem Rapsölkraftstoff

In den Testläufen mit additivierten Kraftstoffen waren deutliche Unterschiede in Art und Konsistenz der Ablagerungen zu beobachten, eine Beurteilung des Ausmaßes der Ablagerungsbildung wurde durch die beschriebenen Unterschiede zwischen den Nullproben erschwert. Tabelle 31 führt daher den Vergleich mit beiden Nullproben einzeln auf.

Verglichen mit Nullprobe 1 trat bei allen weiteren Testläufen eine verstärkte Ablagerungsbildung am Düschenschaft auf, auch beim Testlauf mit Nullprobe 2. Im direkten Vergleich der Testläufe mit „Testlauf Nullprobe 2“ fällt die erhöhte Ablagerungsbildung am Schaft bei den Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen A03 und A04 negativ auf.

Den optisch geringsten Grad an Ablagerungen zeigen die Einspritzdüsen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen A07 und A08, die Bildung von Trompeten um die Düsenöffnungen ist bei A07 geringer ausgeprägt als bei A08. Zu beachten ist, dass die aufgenommene elektrische Leistung während des Testlaufs mit Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung A07 auf Grund eines Defekts der Leistungsabnahme niedriger lag. Ein Einfluss der geringeren Leistung auf die Ablagerungsbildung ist denkbar.

Auf Grund der nicht durchgeführten Wiederholungen der Messungen können die bisher aufgeführten Beobachtungen nicht mit weiteren Daten belegt werden.

Tabelle 31: Optische Befundung der Ablagerungsbildung auf den Einspritzdüsen

	Null- probe 1	Null- probe 2	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08
--	---------------------	---------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Grad an Ablagerungen

auf der Spitze	3	2	3	3	3	4	4	3	2	1
um die Düsen- öffnungen	3	3	3	3	3	4	4	3	2	3
am Schaft	1	3	3	3	4	4	3	3	3	4

Konsistenz der Ablagerungen

lackartig	✓			✓	✓		✓	✓	✓	✓
trocken		✓	✓			✓			✓	
ölig					✓		✓	✓	✓	✓
pulvrig			✓			✓			✓	
rissig, spröde		✓				✓				

Färbung der Ablagerungen auf Spitze und Schaft

schwarz	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
grau							✓		✓	✓
bräunlich		✓				✓	✓		✓	

Unterschiedliche Färbung der Ablagerungen um die Düsenöffnungen

kein Unterschied	✓			✓	✓		✓	(✓)	(✓)	
weiß			✓							(✓)
grau		✓	✓							(✓)
heller						✓				

Grad an Ablagerungen im Vergleich zu Nullprobe 1

auf der Spitze		+	0	0	0	+	+	—/0	—	—
um die Öffnungen		0	0	0	+	+	++	0	—	+
am Schaft		+	+	++	++	++	+	+	+	+

Grad an Ablagerungen im Vergleich zu Nullprobe 2

auf der Spitze	—		+	0	0	+	+	0	—	0
um die Öffnungen	0		0	+	0	+	+	0	—	+
am Schaft	—		0	0	+	+	0	0	0	0

Legende:	1 sehr gering	— — viel schwächer ausgeprägt	✓ zutreffend
	2 niedrig	— schwächer ausgeprägt	
	3 mittel	0 vergleichbar	
	4 hoch	+ stärker ausgeprägt	
	5 sehr hoch	++ viel stärker ausgeprägt	

5.3.2 Auswirkungen der Additivzugabe auf Prüfparameter der Norm DIN 51605

Die Ergebnisse der Überprüfung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen auf die Einhaltung der in Tabelle 1 der DIN 51605 geforderten Prüfparameter zeigt Tabelle 32. Die Mischungen der Additive A01, A02, A03 sowie A06 wurden nicht nochmals analysiert, da sie in der getesteten Konzentration ebenfalls für die Untersuchung der Zündwilligkeit eingesetzt wurden. Zum Vergleich ist daher die entsprechende Nullprobe (Charge I) mit angegeben. Die Durchführung der Testläufe zur Untersuchung der Ablagerungsbildung erfolgte bei allen acht Additiven mit Mischungen des Versuchskraftstoffs Charge III.

Bis auf die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs A05 hielten alle Mischungen die geforderten Grenzwerte aus Tabelle 1 der Norm ein, bei der Mischung des Additivs A05 wurde eine Überschreitung des Summengehalts an Calcium und Magnesium sowie der Gesamtverschmutzung festgestellt. Bei allen Additiven mit Ausnahme von A05 ist ein positiver Einfluss auf die Oxidationsstabilität der Mischungen festzustellen. Der Flammpunkt nach Pensky-Martens wird durch die Zugabe der Additive abgesenkt, liegt jedoch noch über dem Grenzwert. Ausnahme ist hier das Additiv A06, dessen Zugabe den Flammpunkt erhöht.

Tabelle 32: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Ablagerungsbildung

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
Charge I	920,0	284	34,92	37,4	111	1,8	16	1,163	6,7	8,2	16,5	507
A01	920,0	256	35,14	37,5	111	3,1	8	1,176	7,8	8,0	13,6	544
A02	920,0	238	35,09	37,3	111	1,3	6	1,180	7,1	8,1	15,5	547
A03	919,8	230	35,40	37,4	111	3,2	12	1,139	6,9	7,8	15,4	527
A06	920,1	309	34,96	37,3	111	1,9	9	1,165	7,4	7,1	12,3	555
Charge III	920,1	260	34,44	37	112	3,5	10	0,806	7,6	8,6	16,9	505
A04	920,3	241	34,51	37,0	113	2,5	7	0,801	9,0	8,3	15,8	455
A05	920,1	189	34,42	36,9	113	8,7	50	0,752	6,2	8,5	65,6	448
A07	920,2	227	34,55	37,3	113	3,7	25	0,827	11,6	8,4	16,9	471
A08	920,2	254	34,41	36,7	113	3,3	11	0,800	12,5	8,6	17,3	447

5.3.3 Wassergefährdungspotenzial der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen

Alle acht untersuchten Additive mit Ausnahme von A05 sind als Substanz der Wassergefährdungsklasse WGK2 eingestuft, das Additiv A05 ist der Wassergefährdungsklasse WGK3 zugeordnet ist. Eine Zumischung zu Rapsölkraftstoff fällt damit automatisch in die Wassergefährdungsklasse WGK2 oder höher, die Mischung ist damit nicht normgerecht.

Die Mischungen der Additive A03 sowie A08 werden gemäß der Mischungsregel der VwVwS [29] der Wassergefährdungsklasse WGK1 zugeordnet, die empfohlene Konzentration des Additivs A08 liegt nur geringfügig oberhalb des laut VwVwS möglichen Grenzwerts. Ob eine geringer dosierte Mischung eine Wirkung hinsichtlich der Ablagerungsbildung zeigt, konnte im Rahmen der durchgeführten Versuche nicht überprüft werden.

Alle weiteren Mischungen werden als „nicht wassergefährdend“ eingestuft, Tabelle 33 zeigt eine Übersicht der Mischungen.

Tabelle 33: Einstufung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Ablagerungsbildung anhand des Wassergefährdungspotenzials (nach VwVwS)

Additiv	Einstufung der Wassergefährdung
A01	n. w.
A02	n. w.
A03	WGK1
A04	n. w.
A05	WGK2
A06	n. w.
A07	n. w.
A08	WGK1
n. w.	nicht wassergefährdend

5.3.4 Abschätzung des Einflusses der Additivzugabe auf Abgasnachbehandlungssysteme

Die Ergebnisse des Elementscreenings der ablagerungsmindernden Additive sind in Tabelle 34 gezeigt, als „<0,5“ gekennzeichnete Werte liegen unter der Nachweisgrenze. Der mit dieser Analysemethode nicht bestimmbare Schwefelgehalt wurde in den Analysen der Mischungen auf die Einhaltung der Norm DIN 51605 mit untersucht. Die Schwefelgehalte aller acht Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen lagen unterhalb des in DIN 51605 definierten Grenzwertes, mit Ausnahme des Additivs A05 lagen alle Werte auf ähnlichem Niveau.

Additiv A05 sticht mit einem extrem hohen Gehalt an Calcium sowie einem hohen Magnesiumgehalt heraus, was auch in der Analyse hinsichtlich der in der Norm DIN 51605 vorgeschriebenen Parameter zu bemerken war. Hier lag der Summengehalt Calcium und Magnesium weit über dem zulässigen Grenzwert. Zudem enthält dieses Additiv als einziges nachweisbare Mengen an Aluminium und Barium.

Wie bei den bereits beschriebenen Ergebnissen der Additive zur Verbesserung des Fließverhaltens und der Zündwilligkeit weisen einige der Ablagerungsminderer hohe Gehalte an Eisen und Silizium auf. Wie in Abschnitt 5.1.9 beschrieben, kann eine Beeinträchtigung der Wirkung von Abgasnachbehandlungssystemen daher nicht ausgeschlossen werden.

Die in einigen Additiven nachgewiesenen Gehalte an Kalium, Magnesium, Molybdän, Phosphor und Zink müssen bei der Zugabe dieser Additive näher untersucht werden, je nach Elementgehalt und Konzentration des Additivs könnten hier Beeinträchtigungen auftreten.

Tabelle 34: Elementgehalte der reinen Additive zur Beeinflussung der Ablagerungsbildung (Prüfmethode ICP-OES)

Gehalt in mg/kg	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08
Aluminium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3,5	<0,5	<0,5	<0,5
Barium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1	<0,5	<0,5	<0,5
Blei	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cadmium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Calcium	<0,5	<0,5	1,8	<0,5	17.000	1,8	11,2	3,7
Chrom	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Eisen	0,8	6,4	34,5	0,6	8,5	2.400	7,3	<0,5
Kalium	8	26,2	7	1,7	1,6	2,6	<0,5	1,6
Kupfer	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Magnesium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	41,2	20,2	1,7	0,7
Mangan	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	4	2,6	<0,5	<0,5
Molybdän	<0,5	3,9	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Natrium	5,5	2,7	<0,5	15,8	3,8	0,9	5	1,5
Nickel	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Phosphor	14,2	7,6	<0,5	1,3	<0,5	<0,5	<0,5	6,2
Silber	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Silizium	20,3	220	90	3,7	5,9	400	<0,5	270
Titan	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Vanadium	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Zink	1	2,8	1,3	<0,5	1,3	10,3	10,2	<0,5
Zinn	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

5.3.5 Zusammenfassung

Die Nutzung eines Motors, der nicht auf den Betrieb mit Rapsölkraftstoff angepasst ist, führt zu erhöhter Ablagerungsbildung auf der Einspritzdüse, wie die Ergebnisse der Testläufe belegen. Die Ablagerungsbildung konnte in den Testläufen auch nicht durch Zugabe von ablagerungsmindernden Additiven verhindert werden.

Wie im Stand des Wissens beschrieben, wird die Wirkung von Additiven auf die Ablagerungsbildung bei Dieselmotoren über motorische Testverfahren überprüft, die jedoch alle nicht für Rapsölkraftstoff geeignet sind. Daher wurde versucht, ein motorisches Testverfahren zu definieren, welches für die Untersuchung der Ablagerungsbildung von Rapsölkraftstoff verwendet werden kann. Voraussetzung für ein solches Testverfahren ist eine innerhalb des Testzeitraums auftretende signifikante Bildung von Ablagerungen bei Verwendung des reinen Kraftstoffes, die als Referenz für die Testläufe mit additiviertem Kraftstoff herangezogen wird. Die im Vorversuch aufgetretene Ablagerungsbildung nach einer Laufzeit von 25 h konnte in den Hauptversuchen ebenfalls beobachtet werden, hier war ein vergleichbarer Grad an Ablagerungen nach 24 h erreicht.

Nach den motorischen Testläufen war ein deutlich unterschiedlicher Grad an Ablagerungen auf der Einspritzdüse zu beobachten. Zudem zeigten sich Unterschiede in der Ausbildung von trompetenförmigen Ablagerungen um die Düsenöffnungen sowie am Schaft der Einspritzdüse. Variationen in der Konsistenz und Färbung der Ablagerungen konnten bei den meisten Testläufen beobachtet werden.

Zur Nutzung der Ergebnisse aus den motorischen Untersuchungen für den Praxisbetrieb sind weitere Testläufe nötig, in denen aufgetretene Fragestellungen näher untersucht werden. Der Einfluss der Temperatur der Zuluft, der für die unterschiedliche Ablagerungsbildung der beiden Nullproben sein könnte, ist näher zu betrachten. Eine Aussage bezüglich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erfordert zudem weitere Prüfstandsläufe.

Die Nutzung des Additivs A05 ist auf Grund der Wassergefährdung, der Nichteinhaltung der Anforderungen der Norm DIN 51605 und des extrem hohen Gehalts an Calcium nicht sinnvoll. Die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen A03 und A08 werden in der untersuchten Konzentration in Wassergefährdungsklasse 1 eingestuft, hier sollten niedrigere Konzentration untersucht werden, die als „nicht wassergefährdend“ gelten.

Beim Einsatz der Additive A01, A02, A06 sowie A07 ist auf die Gehalte an Calcium, Kalium, Phosphor oder Zink zu achten, die je nach Dosierung des Additivs zu Beeinträchtigungen der Wirksamkeit von Abgasnachbehandlungssystemen führen könnten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von Additiven zur Verbesserung der Kraftstoffeigenschaften ist bei fossilen Dieselmotoren üblich und notwendig, um den hohen Anforderungen an den Kraftstoff gerecht zu werden. Im Gegensatz dazu existieren bei Rapsölkraftstoff nur geringe Erfahrungen zur Additivzugabe, fast ausschließlich im Bereich der Beeinflussung der Oxidationsstabilität.

Ziel der Arbeiten ist es, die Möglichkeiten der Verbesserung

- des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen,
- der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff und
- der Bildung von Ablagerungen im Brennraum beim Betrieb mit Rapsölkraftstoff

durch Zugabe von Additiven, die für fossilen Dieselmotoren, Fettsäuremethylester oder Pflanzenöle verwendet werden, zu untersuchen.

Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen

Zur Untersuchung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen wurde eine Labor-Messmethode definiert, da keine der gängigen Messmethoden (z.B. Cloud Point CP, Pour Point PP, Cold Filter Plugging Point CFPP) für die Anwendung bei Rapsölkraftstoff geeignet erschien. Das Messverfahren beruht auf der Messung der dynamischen Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter. Die Temperatur der Probe wird während der Messung in definierten Kühl-, Heiz- und Stabilisierungsphasen von 20 °C auf -30 °C verändert. Anschließend wird die zu untersuchende Probe wieder auf die Ausgangstemperatur erwärmt. Für die Untersuchungen wurden zehn Additive von sieben verschiedenen Additivherstellern ausgewählt. Jedes Additiv wurde in drei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht, jeweils ausgehend von der Dosierungsempfehlung des Herstellers. Dabei wurde jede Messung dreifach durchgeführt. Die Beurteilung der Wirksamkeit erfolgt durch den Vergleich der gemittelten Messwerte der drei Einzelmessungen der dynamischen Viskosität der Probe mit den gemittelten Messwerten der drei Einzelmessungen des Versuchskraftstoffs ohne Additivzugabe.

Mit der entwickelten Messmethode ist es möglich, den Einfluss der Additivzugabe auf die dynamische Viskosität abzubilden. Die Messungen zeigten eine gute Übereinstimmung der drei Einzelmessungen. Dabei konnten deutliche Unterschiede zwischen den ausgewählten Additiven beobachtet werden, drei Additive mit hoher Wirksamkeit (K07, K03, K08) wurden identifiziert. Ebenfalls konnte der Einfluss der Additivkonzentration auf die dynamische Viskosität gezeigt werden. Auch hier war ein unterschiedlicher Einfluss je nach Additiv erkennbar.

Die ausgewählten Additive wurden hinsichtlich der Einhaltung der Anforderungen der Kraftstoffnorm DIN 51605 und der Wassergefährdung gemäß „Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe“ (VwVwS) untersucht und beurteilt. Zusätzlich wurden die Auswirkungen der Additivzugabe auf die Wirksamkeit von Abgasnachbehandlungssystemen abgeschätzt. Zwei der als wirksam eingestuften Additive können in geeigneter

Konzentration (K03 0,27 Vol.-%, K07 0,19 Vol.-%) die dynamische Viskosität von Rapsölkraftstoff deutlich beeinflussen, ohne sich negativ auf kraftstoffrelevante Eigenschaften, die Wassergefährdung oder die Wirksamkeit von Abgasnachbehandlungssystemen auszuwirken.

Die Ergebnisse des entwickelten Messverfahrens müssen noch auf die Anwendbarkeit in der Praxis validiert werden. Insbesondere die Auswirkungen der Additivzugabe auf das Betriebsverhalten eines Motors, auf die limitierten und nicht limitierten Abgaskomponenten oder den Kraftstoffverbrauch müssen in weiteren Untersuchungen näher betrachtet werden. Der Einsatz der Erfolg versprechenden Additive kann daher noch nicht uneingeschränkt empfohlen werden.

Zündwilligkeit

Die Untersuchung der Wirksamkeit der Additive auf die Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff wird mit einem Messgerät des Typs „Fuel Ignition Tester“ durchgeführt, der bereits zuvor erfolgreich für Untersuchungen bei Rapsölkraftstoff eingesetzt worden war. Das Messprinzip basiert auf einzelnen Kraftstoffeinspritzungen in eine Brennkammer mit konstantem Volumen und der Messung der Änderung von Temperatur und Druck, wodurch der Zündverzögerung bestimmt werden kann. Die Beurteilung der Wirksamkeit der Additive erfolgt durch den Vergleich der Zündverzögerung einer Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung mit dem Zündverzögerung des nicht additivierten Versuchskraftstoffs.

Für die Untersuchungen wurden 13 Additive ausgewählt, die in jeweils fünf verschiedenen Konzentrationen untersucht werden. Als Ausgangskonzentration dient dabei die Dosierungsempfehlung des Additivherstellers. Die Ergebnisse der drei Einzelmessungen pro untersuchter Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung werden mittels statistischer Methoden auf signifikante Unterschiede sowohl zum nicht additivierten Versuchskraftstoff als auch zu den anderen untersuchten Konzentrationen des Additivs überprüft. Als Grundlage für die Beurteilung der Wirksamkeit dient der Vergleich der Zündverzögerung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit dem Zündverzögerung von Rapsölkraftstoff ohne Additive.

Der Einfluss der Additivzugabe auf den Zündverzögerung kann mit dem verwendeten Messgerät nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen bei fünf Additiven signifikant geringere Zündverzögerung im Vergleich zur Nullprobe. Neben der Wirksamkeit wird bei der abschließenden Beurteilung auch der Einfluss auf weitere kraftstoffrelevante Eigenschaften wie die Einhaltung der Kraftstoffnorm DIN 51605 und die Einstufung der Wassergefährdung gemäß „Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe“ berücksichtigt. Zudem wird der Einfluss der Additive auf die Wirksamkeit von Abgasnachbehandlungsanlagen mit bewertet. Der Einsatz der Additive Z09 und Z13 für weitere Versuche erscheint auch unter Beachtung dieser Aspekte als aussichtsreich.

Zum jetzigen Zeitpunkt kann noch keine Empfehlung für den Einsatz der Erfolg versprechenden Additive ausgesprochen werden, da die Ergebnisse des entwickelten Messverfahrens noch auf die Anwendbarkeit in der Praxis überprüft werden müssen. Durch die starke Beeinflussung des Verbrennungsvorgangs durch die Einflussnahme auf den

Zündverzug ist es notwendig, die Auswirkungen der Additivzugabe auf das Betriebsverhalten eines Motors, auf die limitierten und nicht limitierten Abgaskomponenten oder den Kraftstoffverbrauch in weiteren Untersuchungen eingehender zu betrachten.

Ablagerungsbildung

Die Untersuchung der Ablagerungsbildung bei Kraftstoffen kann im Gegensatz zu den beiden anderen Zielgrößen nicht mittels einer Labormethode beurteilt werden. Hierzu sind motorische Untersuchungen nötig. In einer umfangreichen Literaturrecherche nach existierenden motorischen Prüfverfahren konnte kein für Rapsölkraftstoff erprobtes Testverfahren gefunden werden. Aus diesem Grund wurde versucht, ein solches Testverfahren zu definieren.

Der Nachweis der Wirksamkeit eines Additivs erfolgt bei motorischen Testverfahren durch den Vergleich mit einer Variante ohne Additiv, die im gewählten Testzyklus eine deutliche Ablagerungsbildung zeigt. Die Auswahl der Testbedingungen basiert meist auf Erfahrungen aus der Praxis, bei welchen Einsatzbedingungen mit verstärkter Ablagerungsbildung gerechnet werden muss. Vor Beginn der Hauptversuche wurde daher ein Testlauf mit einem klein-volumigen 1-Zylinder-Dieselmotor (Hatz 1D41) vorgenommen, der nicht an den Betrieb mit Rapsölkraftstoff angepasst ist. Ziel war es, die zum Erreichen einer signifikanten Ablagerungsbildung nötigen Bedingungen zu ermitteln. Es konnte ein signifikantes Maß an Ablagerungen beim Betrieb mit reinem Rapsölkraftstoff beobachtet werden. Auch nach einer Laufzeit von 144 h zeigte sich jedoch kein Einfluss der starken Ablagerungsbildung auf die motorischen Betriebsparameter.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Vorversuches wurden die Testbedingungen für die Hauptversuche abgeleitet. Kernstück der Testmethode sind Dauerläufe über eine Laufzeit von 24 h an dem bereits im Vorversuch verwendeten Prüfmotor. Die Beurteilung der Wirksamkeit der acht Additive erfolgt über die optische Befundung der Ablagerungsbildung auf der Einspritzdüse und den Vergleich zur Referenzvariante ohne Additivzugabe. Im Rahmen des Vorhabens konnte lediglich eine Einfachbestimmung jeder Probe durchgeführt werden.

Bei der optischen Befundung zeigt sich ein unterschiedlich starker Einfluss der Additivzugabe auf Art und Ausmaß der Ablagerungsbildung. Eine Korrelation der Ablagerungsbildung mit den aufgezeichneten Temperaturen und Betriebsparametern war nicht zu erkennen.

Bedingt durch die unterschiedliche Konsistenz der Ablagerungen fällt die Bewertung der Wirksamkeit der Additive schwer, deutliche Unterschiede im Ausmaß der Ablagerungsbildung auf der Düsen Spitze und um die Düsenöffnungen waren nicht zu erkennen. Da der Prozess des Ablagerungsaufbaus im Brennraum nicht kontinuierlich verläuft und es sporadisch zur Verringerung der Ablagerung durch z. B. thermisch bedingte Abplatzungen kommen kann, stellt der Zustand der Einspritzdüse am Ende des Versuches eine Momentaufnahme dar. Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Additive ist es daher nötig, weitere Testläufe durchzuführen.

Ausblick

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen müssen auf die Anwendbarkeit in der Praxis überprüft werden, bevor Aussagen hierzu möglich sind. Dazu sollten die Auswirkungen der ausgewählten Additive auf den motorischen Betrieb durch den Einsatz eines additivierten Rapsölkraftstoffs in Prüfstands- und Feldversuchen intensiver betrachtet werden. Vorrangig ist hier die Untersuchung der Wirksamkeit im motorischen Betrieb. Daneben sind vor allem die Auswirkungen auf z. B. Kraftstoffverbrauch, Leistung, Emissionsverhalten, Ablagerungsbildung sowie die Wechselwirkung des additivierten Kraftstoffs mit Abgasnachbehandlungssystemen und Motoröl von Interesse.

Im Rahmen eines Langzeitlagerversuchs sollte die Lagerstabilität von Mischungen Erfolg versprechender Additive mit dem Versuchskraftstoff untersucht werden. Zielgrößen sind die Wirksamkeit der Additive in Abhängigkeit der Lagerung sowie Änderungen weiterer qualitätsbestimmender Parameter.

Quellenverzeichnis

- [1] ALLARD, L. N.; HOLE, N. J.; WEBSTER, G. D.; RYAN III, T. W.; OTT, D.; BEREKSZASZY, A.; FAIRBRIDGE, C. W.; COOLEY, J.; MITCHELL, K.; RICHARDSON, E. K.; ELLIOT, N. G.; RICHEARD, D. J. (1997): Diesel Fuel Ignition Quality as Determined in the Ignition Quality Tester (IQT) - Part II. In: SAE International (Hrsg.): International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, May 1997, Dearborn, MI, USA, Session: Diesel Fuel Performance & Additives. Warrendale, PA, USA: SAE International, SAE Technical Paper Series, Nr. 971636, S. 45-54
- [2] ALLARD, L. N.; WEBSTER, G. D.; HOLE, N. J.; RYAN III, T. W.; OTT, D.; FAIRBRIDGE, C. W. (1996): Diesel Fuel Ignition Quality as Determined in the Ignition Quality Tester (IQT). Warrendale, PA, USA: SAE International, SAE Technical Paper Series, Nr. 961182, S. 1-5
- [3] ALLARD, L. N.; WEBSTER, G. D.; RYAN III, T. W.; BAKER, G.; BEREKSZASZY, A.; FAIRBRIDGE, C. W.; ECKER, A.; RATH, J. (1999): Analysis of the Ignition Behaviour of the ASTM D-613 Primary Reference Fuels and Full Boiling Range Diesel Fuels in the Ignition Quality Tester (IQT). Part III. Warrendale, PA, USA: SAE International, SAE Technical Paper Series, Nr. 1999-01-3591, S. 125-132
- [4] ALLARD, L. N.; WEBSTER, G. D.; RYAN III, T. W.; MATHEASUS, A. C.; BAKER, G.; BEREKSZASZY, A.; READ, H.; MORTIMER, K.; JONES, G. (2001): Diesel Fuel Ignition Quality as Determined in the Ignition Quality Tester (IQT). Part IV. Warrendale, PA, USA: SAE International, SAE Technical Paper Series, Nr. 2001-01-3527, S. 119-127
- [5] ASTM INTERNATIONAL (2003): ASTM D 4539: Standard Test Method for Filterability of Diesel Fuels by Low-Temperature Flow Test (LTFT). West Conshohocken, PA, USA: ASTM, 6 Seiten
- [6] ASTM INTERNATIONAL (2004): D 6890 - 04 Designation - Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber. West Conshohocken: ASTM, 15 Seiten
- [7] ASTM INTERNATIONAL (2008): ASTM D 613 - Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. West Conshohocken, PA, USA: ASTM, 16 Seiten
- [8] ASTM INTERNATIONAL (2009): ASTM D 2500: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, USA: ASTM, 4 Seiten
- [9] ASTM INTERNATIONAL (2009): ASTM D 97: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, USA: ASTM, 10 Seiten
- [10] ATTENBERGER, A.; REMMELE, E. (2003): Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff. Berichte aus dem TFZ, Nr. 6. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 82 Seiten
- [11] AUERBACH, U. (2003): Der Einsatz von Pflanzenölen und FAME als Dieselkraftstoff. Untersuchungen zur Oxidationsstabilität und Zündeigenschaften. Diplomarbeit. Isny: Fachhochschule, 62 Seiten

- [12] BAHL, B. (2006): Verbesserung der Oxidationsstabilität und des Kältefließverhaltens von Rapsölkraftstoff durch Zusatz von Additiven. Diplomarbeit. Rostock: Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung für Analytische, Technische und Umweltchemie, 76 Seiten
- [13] BAHL, B.; SCHÜMANN, U. (2008): Additivierung von Rapsölkraftstoff zur Verbesserung der Oxidationsstabilität. Einflussfaktoren, ökologische Unbedenklichkeit und Applikation. Rostock: Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, 29 Seiten
- [14] BALDWIN, J. D. C.; KLIMKOWSKI, H.; KEESEY, M. A. (1982): Fuel Additives for Vegetable Oil-Fueled Compression Ignition Engines. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Vegetable Oil Fuels; Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels; August 2-4, 1982, Fargo, North Dakota, St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 224-229
- [15] BARANESCU, R. A.; LUSCO, J. J. (1982): Performance Curability and Low Temperature Evaluation of Sunflower Oil as a Diesel Fuel Extender. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Vegetable Oil Fuels; Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels; August 2-4, 1982, Fargo, North Dakota, St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 312-328
- [16] BARBOUR, R.; ARTERS, D.; DIETZ, J.; MACDUFF, M.; PANESAR, A.; QUIGLEY, R. (2007): Diesel Detergent Additive Responses in Modern, High-Speed, Direct-Injection, Light-Duty Engines. In: SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN, INC. (JSAE) (Hrsg.): JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, July 23-27, Kyoto, Japan. Kyoto, Japan: Society of Automotive Engineers of Japan, Inc. (JSAE), S. 509-519
- [17] BARON, U. (2005): Additivierung von Kraftstoffen unter dem Aspekt von Umweltschutz und Qualitätsverbesserung. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2005: 5th International Colloquium, January 12-13, 2005, Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 649-659, ISBN 3-924813-59-0
- [18] BARON, U.; KUCK, K. (2003): Anforderungen heutiger Pkw-Dieselfahrzeuge an die Kältefestigkeit des Kraftstoffs. Mineralöltechnik, Jg. 48, Nr. 1, S. 1-20
- [19] BASSHUYSEN, R. VAN; SCHÄFER, F. (2004): Lexikon Motorentchnik - Die Verbrennung von A-Z. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 1078 Seiten
- [20] BECK, C. M.; POLATI, E. S.; HILL, J. D. (1999): The Development of a DI Nozzle Fouling Test on a European Heavy Duty Engine. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 1999 - 2nd International Colloquium, 20-21 January, 1999, Technische Akademie Esslingen. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 149-156, ISBN 3-924813-41-8
- [21] BECKER, K. (1973): Der Einfluß von Zündbeschleunigern auf Zündwilligkeit und Klopfestigkeit von leichten Kohlenwasserstoffen im Verbrennungsmotor. Von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Hannover zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur genehmigte Dissertation. Hannover: Technische Universität, 181 Seiten

- [22] BHATTI, N.; CAPROTTI, R.; BALFOUR, G. (2011): Benefits of Diesel Detergency in Modern Diesel Fuel Injection Systems. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2011 - Conventional and Future Energy for Automobiles. 8th International Colloquium, January 19-20, 2011, Technische Akademie Esslingen, Proceedings. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 199-206, ISBN 3-924813-86-8
- [23] BIRGEL, A.; LADOMMANTOS, N.; ALEIFERIS, P.; ZÜLCH, S.; MILOVANOVIC, N.; LAFON, V.; ORLOVIC, A.; LACEY, P. RICHARDS, P. (2008): Deposit Formation in the Holes of Diesel Injector Nozzles. A Critical Review. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting, Rosemont, Illinois, October 6-9, 2008, Session: Performance of Fuels and Additives for CI Engines (Part 1 of 2). SAE Technical Paper Series, Nr. 2008-01-2383. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 1-14
- [24] BIRKNER, C. M. (1995): Untersuchung der Eignung von Pflanzenölen als Kraftstoff für Dieselmotoren und Vorstellung eines neuen Pflanzenöl-Motor-Konzeptes. Kaiserslautern: Mainz Fotodruck GmbH, 148 Seiten
- [25] BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLABELLA, L.; TAGLIABUE, S.; TOSO, G. (2003): Biodiesel stability under commercial storage conditions over one. Eur. J. Lipid Sci. Technol., Jg. 105, Nr. 12, S. 735-742
- [26] BORN, C. (2001): Schadstoffreduzierung am DI-Dieselmotor durch Emulsionseinspritzung. Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. Aachen: Eigenverlag, 155 Seiten
- [27] BRAUN, D. E.; STEPHENSON, K. Q. (1982): Alternative Fuel Blends and Diesel Engine Tests. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Vegetable Oil Fuels; Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels; August 2-4, 1982, Fargo, North Dakota, St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 294-302
- [28] BREINESBERGER, J. (2009): Erfahrungen beim Rapsölbetrieb im österreichischen 35-Traktoren-Programm. In: KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT E. V. (KTBL) (Hrsg.): Die Landwirtschaft als Energieerzeuger. KTBL-Vortragstagung vom 4. bis 5. Mai 2009 in Osnabrück. KTBL-Schrift, Nr. 476. Darmstadt: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V. (KTBL), S. 243-253, ISBN 978-3-939371-85-4
- [29] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (2005): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen. (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS) vom 17. Mai 1999 (BAnz. Nr. 98a vom 29. Mai 1999), Änderung vom 27. Juli 2005 (BAnz Nr. 142a vom 30. Juli 2005) eingearbeitet. Fassung vom 27.07.2005, gültig ab:01.08.2005. Berlin: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 4 Seiten
- [30] CAPROTTI, R.; BREAKSPEAR, A.; GRAUPNER, O.; KLAUA, T. (2005): Detergency Requirements of Future Diesel Injection Systems. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): Powertrain & Fluid Systems, Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, USA, October 24-27, 2005. SAE Technical Paper Series, Nr. 2005-01-3901. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 1-11

- [31] CAPROTTI, R.; BREAKSPEAR, A.; GRAUPNER, O.; KLAUA, T.; KOHNEN, O. (2006): Diesel Injector Deposits Potential in Future Fueling Systems. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): Powertrain & Fluid Systems, Conference & Exhibition, Toronto, Canada, October 16-19, 2006. SAE Technical Paper, Nr. 2006-01-3359. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 1-9
- [32] CAPROTTI, R.; BREAKSPEAR, A.; GRAUPNER, O.; KLAUA, T.; KOHNEN, O. (2007): Beyond 2008. The Challenges for Diesel Detergency. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2007 - 6th International Colloquium, January 10-11, 2007, Esslingen. Esslingen: TAE, S. 585-592, ISBN 3-924813-67-1
- [33] CAPROTTI, R.; BREAKSPEAR, A.; KLAUA, T.; WEILAND, P.; GRAUPNER, O.; BITTNER, M. (2007): RME Behaviour in Current and Future Diesel Fuel FIE's. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): Powertrain & Fluid Systems, Conference & Exhibition, Rosemont, Illinois, October 29 - November 1, 2007. Warrendale, PA, USA: SAE Technical Paper, Nr. 2007-01-3982, S. 1-9
- [34] CAPROTTI, R.; FOWLER, W. J.; LEPPERHOFF, G.; HOUBEN, M. (1993): Diesel Additive Technology Effects on Injector Hole Erosion/Corrosion, Injector Fouling and Particulate Traps. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, October 1993, Philadelphia, PA, USA. Technical Paper, Nr. 932739. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 119-131
- [35] CHIU, C.-W.; SCHUMACHER, L. G.; SUPPES, G. J. (2004): Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass & Bioenergy*, Jg. 27, Nr. 5, S. 485-491
- [36] CLAAR, K. G.; BLYTHE, G. H.; POCINKI, S. B. (1993): SAE Technical Paper 932738 Diesel Fuel Properties and Additive Effects on DI injector Deposit Formation. In: SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) (Hrsg.): International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, October 1993, Philadelphia, PA, USA, Proceedings. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 105-117
- [37] DATSCHEFSKI, G.; RICKEARD, D. (1993): Diesel Fuel Ignition Quality Measurement by a Constant Volume Combustion Test. *ISAE-Papers*, S. 1-6
- [38] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1982): DIN ISO 3016 1982-10: Mineral-ölerzeugnisse; Bestimmung des Pourpoints. Berlin: Beuth, 1982
- [39] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1994): DIN EN 23015 - 1994-05 - Mineral-ölerzeugnisse; Bestimmung des Cloudpoints (ISO 3015:1992) Deutsche Fassung EN 23015:1994. Berlin: Beuth-Verlag, s. p.
- [40] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1996): DIN 51773 Bestimmung der Zündwilligkeit (Cetanzahl) von Dieselkraftstoffen mit dem BASF-Prüfmotor: Prüfung flüssiger Kraftstoffe. März 1996. Berlin: Beuth Verlag, 3 Seiten
- [41] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1998): DIN EN 116 1998-01: Dieselkraftstoffe und Haushaltheizöle - Bestimmung des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit; Deutsche Fassung EN 116:1997. Berlin: Beuth, s. p.
- [42] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1998): DIN ISO 3046-1 Hubkolben-Verbrennungsmotoren - Anforderungen - Teil 1: Normbezugsbedingungen, Angaben über Leistung, Kraftstoff- und Schmierölverbrauch und Prüfungen (ISO 3046-1:1995), Januar 1998. Berlin: Beuth Verlag, 24 Seiten

- [43] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e. V. (1999): DIN EN ISO 5165 Bestimmung der Zündwilligkeit von Dieselmotoren: Cetan-Verfahren mit dem CFR-Motor. Mineralölzeugnisse. Deutsche Fassung EN ISO 5165:1998. Mai 1999. Berlin: Beuth Verlag, 13 Seiten
- [44] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e. V. (2006): DIN V 51605 Kraftstoffe für pflanzenölaugliche Motoren: Rapsölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren. Juli 2006. Berlin: Beuth, 12 Seiten
- [45] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e. V. (2007): DIN EN 15195 Flüssige Mineralölzeugnisse - Bestimmung des Zündverzugs und der abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) von Kraftstoffen aus Mitteldestillaten in einer Verbrennungskammer mit konstantem Volumen: Deutsche Fassung EN 15195:2007, August 2007. Berlin: Beuth, 24 Seiten
- [46] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e. V. (2010): DIN 51605 Kraftstoffe für pflanzenölaugliche Motoren - Rapsölkraftstoff. Anforderungen und Prüfverfahren. September 2010. Berlin: Beuth, 16 Seiten
- [47] DÖRMER, W. (1997): Zusammenhang zwischen Kennwerten von Dieselmotoren und der Fahrbarkeitsgrenze von Fahrzeugen mit Dieselmotoren. DGMK-Forschungsbericht, Nr. 520. Hamburg: DGMK, 34 Seiten, ISBN 3-931850-24-2
- [48] DUNN, R. O. (1998): Improving the low-temperature operability of biodiesel. In: Kopez, H.; Weber, T.; Palz, W.; Chartier, P.; Ferrero, G. L. (Hrsg.): Biomass for Energy and Industry. Proceedings of the International Conference Würzburg, Germany, 8-11 June 1998, Rimpf, Deutschland: C.A.R.M.E.N., S. 556-559
- [49] DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. (1995): Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. Journal of the American Oil Chemists' Society, Jg. 72, Nr. 8, S. 895-904
- [50] DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. (1996): Low-Temperature Filterability Properties of Alternative Diesel Fuels from Vegetable Oils. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources. Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference from 15-17 September 1996 in Nashville, Tennessee, First edition, Michigan: Eigenverlag, S. 95-103
- [51] DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. (2000): Low-Temperature Phase Behavior of Vegetable Oil/Co-solvent Blends as Alternative Diesel Fuel. Journal of the American Oil Chemists' Society, Jg. 77, Nr. 12, S. 1315-1323
- [52] DUNN, R. O.; SHOCKLEY, M. W.; BAGBY, M. O. (1996): Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. Journal of the American Oil Chemists' Society, Jg. 73, Nr. 12, S. 1719-1728
- [53] EL-GAMAL, I. M.; ATTA, A. M.; AL-SABBAGH, A. M. (1997): Polymeric Structures as Cold Flow Improvers for Waxy Residual Fuel Oil. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels - 1st International Colloquium 16-17 January 1997, Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 187-201

- [54] EMBERGER, P.; SCHREIBER, K.; THUNEKE, K., REMMELE, E.; PICKEL, P. (2011): Influence of Ignition Improvers in Vegetable Oil Fuel on the Emission Characteristics of Vegetable Oil Compatible Tractors. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2011 - Conventional and Future Energy for Automobiles. 8th International Colloquium, January 19-20, 2011, Technische Akademie Esslingen, Proceedings. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 529-536, ISBN 3-924813-86-8
- [55] EUROPEAN AUTOMOBILE MANUFACTURERS ASSOCIATION (ACEA); Alliance of Automobile Manufacturers (ALLIANCE); Engine Manufacturers (EMA); Japan Automobile Manufacturers Association (JAMA) (2006): Worldwide Fuel Charter. September 2006. Fourth Edition. Brussels: ACEA, 52 Seiten
- [56] FISKAA, G.; WHITE, M. (1994): A new instrument for analysing the ignition and combustion properties for fuel oils. In: JONES, M. H. (Hrsg.): Condition monitoring '94: proceedings of an International Conference on Condition Monitoring held at University of Wales, Swansea, U. K., March 21-25, 1994. Swansea, England: Pineridge Press, S. 786-795, ISBN 0906674832
- [57] FREEDMAN, B.; BAGBY, M. O.; CALLAHAN, T. J.; RYAN III, T. W. (1990): Cetane Numbers of Fatty Esters, Fatty Alcohols and Triglycerides Determined in a Constant Volume Combustion Bomb. Warrendale, PA, USA: SAE Technical Paper Series, Nr. 900343, S. 1-9
- [58] FULS, J. (1983): The Sunflower Option to a Diesel Fuel Substitute. In: SOUTH AFRICAN INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS. (Hrsg.): Proceedings of the S.A.I.C.h.E. evening symposium "Diesel Fuel for S. A. - Some Answers", June 29, 1983. North Riding, South Africa: S.A.I.C.h.E. S. 1-19
- [59] GALLANT, T. R.; CUSANO, C. M.; GRAY, J. T.; STRETE, N. M. (1991): Cummins L 10 Injector Depositing Test to Evaluate Diesel Fuel Quality. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): International Fuels and Lubricants, Meeting and Exposition, Toronto, Canada, October 7-10, 1991. SAE Technical Paper, Nr. 912331. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 1-16
- [60] GOERING, C. E.; DAUGHERTY, M. J. (1982): Energy Accounting for Eleven Vegetable Oil Fuels. Transactions of the ASAE, Jg. 25, Nr. 5, S. 1209-1215
- [61] GOERING, C. E.; SCHWAB, A. W.; CAMPION, R. M.; PRYDE, E. H. (1982): Evaluation of Soybean Oil-Aqueous Ethanol Microemulsions for Diesel Engines. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Vegetable Oil Fuels; Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels; August 2-4, 1982, Fargo, North Dakota, St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 279-286
- [62] GOERING, C. E.; SCHWAB, A. W.; DAUGHERTY, M. J.; PRYDE, E. H.; HEAKIN, A. J. (1982): Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils. Transactions of the ASAE, Jg. 25, Nr. 6, S. 1472-1483
- [63] GRAUPNER, O.; KLAUA, T.; CAPROTTI, R.; BREAKSPEAR, A.; SCHIK, A.; ROUFF, C. (2005): Injector Deposit Test for Modern Diesel Engines. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels - 5th International Colloquium, January 12-13, 2005. Proceedings. Esslingen: Technische Akademie, S. 157-162, ISBN 978-3924813598

- [64] GREUTER, E.; ZIMA, S.; HOFFMANN, W. (2006): Motorschäden. Schäden an Verbrennungsmotoren und deren Ursachen. Vogel-Fachbuch, 3., überarb. Aufl. Würzburg: Vogel Buchverlag, 571 Seiten, ISBN 987-3-8343-3056-7
- [65] HABEREDER, T.; RIBEAUD, M.; BAJPAI, V.; HOF, M. (2009): Formulierungsstrategien für aschearme Motorenöle. Vortrag gehalten auf der Technischen Arbeitstagung Hohenheim, 17.-18. März 2009 in Stuttgart. Mineralöltechnik, Jg. 54, Nr. 7, S. 1-24
- [66] HARRINGTON, K. J. (1986): Chemical and Physical Properties of Vegetable Oil Esters and their Effect on Diesel Fuel Performance. Biomass, Jg. 9, Nr. 1, S. 1-17
- [67] HASSEL, E.; PRESCHER, K.; BERNDT, S.; FLÜGGE, E.; GOLISCH, J.; HARKNER, W.; SCHÜMANN, U.; SY, G.; WICHMANN, V. (2005): Praxiseinsatz von serienmäßigen neuen rapsöltauglichen Traktoren. Abschlussbericht über die Begleitforschung zum Demonstrationsobjekt, Aktenzeichen: 00 NR 200, Teil 1. Rostock: Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Universität Rostock, 107 Seiten
- [68] HAWTHORNE, M.; ANDRÉ, M. (2007): Characteristic Vehicle Operation for Fuel and Additive Test Development. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2007 - 6th International Colloquium, January 10-11, 2007, Esslingen. Esslingen: TAE, S. 613-624, ISBN 3-924813-67-1
- [69] HEMMERLEIN, N.; KORTE, V.; RICHTER, H. (1991): Rapsöl als Kraftstoff für Dieselmotoren. In: SCHARMER, K. (HRSG.): Biokraftstoffe für Dieselmotoren - Stand der Technik, Erfahrungen aus Versuchs- und Demonstrationsprogrammen, Zukunftsaussichten für Dieselkraftstoffe aus Pflanzenöl, Ostfildern (Nellingen): Technische Akademie Esslingen, S. 1-22
- [70] HUBMANN, A. (1989): Rapsöl - ein alternatives Basisöl für Schmierstoffe. Mineralöltechnik, Nr. 10,
- [71] INGENDO, A. (2007): Improvement of Storage Stability of Biodiesel with Baynox® and Baynox® plus. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2007 - 6th International Colloquium, January 10-11, 2007, Esslingen. Esslingen: TAE, S. 583-584, ISBN 3-924813-67-1
- [72] JOHNSTON, R. R. M.; HARRINGTON, K. J. (1983): Rapid Ignition Quality Testing. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, AGRICULTURAL RESEARCH SERVICE, NORTHERN AGRICULTURAL ENERGY CENTER. (Hrsg.): Vegetable Oil as Diesel Fuel - Seminar III: energy for production agriculture, Proceedings Peoria, IL: Northern Agricultural Energy Center, Agricultural Reviews and Manuals, ARM-NC, Nr. 28, S. 130-138, ISSN 0193-3787
- [73] JOSHI, H.; MOSER, B. R.; SHAH, S. N.; MADALIKA, A.; WALKER, T. (2010): Improvement of fuel properties of cottonseed oil methyl esters with commercial additives. European Journal of Lipid Science and Technology, Jg. 112, Nr. 7, S. 802-809
- [74] JUNGBLUTH, H.; HORNIG, M.; LOHMANN, G. (1997): Optimierung von Heizölf Feuerungsanlagen durch Additive. Mineralöltechnik, Jg. 42, Nr. 11, S. 1-24
- [75] KAZANCEV, K.; MAKAREVICIENE, V.; PAULAUSKAS, V.; JANULIS, P. (2006): Cold flow properties of fuel mixtures containing biodiesel derived from animal fatty waste. European Journal of Lipid Science and Technology, Jg. 108, Nr. 9, S. 753-758

- [76] KELLER, D.; BOEHNCKE, A.; MANGELSDORF, I. (1999): Zusammenstellung und Bewertung der bekannten Daten über relevante Mineraloel-Additive und ihre Verbrennungsprodukte. Forschungsbericht UBA FuE-Vorhaben 29644836. Umweltbundesamt Forschungsbericht, Nr. 99-136. Hannover: Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, 130 Seiten
- [77] KERN, P.; KLIMCZAK, M.; LUCAS, M.; DÖRING, A.; CLAUS, P. (2009): Entwicklung einer Technologieplattform zur Untersuchung der chemischen Vergiftung von NH₃-SCR- und NO-Oxidationskatalysatoren mit kombinatorischen und rationalen Mitteln. Chemie Ingenieur Technik, Jg. 81, Nr. 3, S. 289-296
- [78] KLAISSE, M.; SCHREINER, K. (2008): Standardisation of 1st generation biofuels. Investigating the effect of ash-forming fuel elements of rape seed oil in combustion chamber and exhaust aftertreatment system. In: SCHMID, J.; GRIMM, H.-P.; HELM, P.; GRASSI, A. (Hrsg.): 16th European Biomass Conference & Exhibition - from research to industry and markets. Proceedings of the International Conference held in Valencia, Spain, 2-6 June 2008. Florence, Italy: ETA-Florence Renewable Energies, S. 2031-2034, ISBN 978-88-89407-58-1
- [79] KLAISSE, M.; SCHREINER, K.; FAULSTICH, M. (2006): Verifizierung ausgewählter Rapsölkraftstoffkennwerte aus der DIN V 51605 hinsichtlich ihrer motorischen Relevanz. In: OSTBAYERISCHES TECHNOLOGIE-TRANSFER-INSTITUT E. V. (OTTI) (Hrsg.): 15. OTTI-Symposium BIOENERGIE - Festbrennstoffe, Flüssigkraftstoffe, Biogas, 23.-24. November 2006, Kloster Banz, Bad Staffelstein. Regensburg: OTTI, S. 218-225
- [80] KLAISSE, M.; SCHREINER, K.; FAULSTICH, M. (2007): Untersuchung der Phosphor-, Kalzium- und Magnesium-Grenzwerte der V DIN 51605 hinsichtlich ihrer Relevanz für rapsölbetriebene Klein-BHKW. In: OSTBAYERISCHES TECHNOLOGIE-TRANSFER-INSTITUT E. V. (OTTI) (Hrsg.): 16. OTTI-Symposium BIOENERGIE - Festbrennstoffe, Flüssigkraftstoffe, Biogas, 23.-24. November 2007, Kloster Banz, Bad Staffelstein. Tagungsband. Regensburg: OTTI, S. 144-150
- [81] KLAISSE, M.; SCHREINER, K.; FAULSTICH, M.; SCHIEDER, D. (2007): Einfluss der Kraftstoffqualität auf das Betriebsverhalten von rapsölbetriebenen BHKW. Vortragsfolien. In: REECO GMBH (Hrsg.): 1. Pflanzenöl-BHKW-Forum, 27. September 2007, RENEXPO, Augsburg. Reutlingen: REECO GmbH , S. 1-26
- [82] KNOTHE, G. (2002): Einfluss der Struktur von Fettsäurealkylestern auf die Kraftstoffigenschaften des Biodiesels. In: MUNACK, A.; KRAHL, J. (Hrsg.): Biodiesel - Potenziale, Umweltwirkungen, Praxiserfahrungen. Beiträge zu der Fachtagung am 16./17. September 2002 in Braunschweig. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft, Nr. 239. Braunschweig: Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), S. 123-131, ISBN 3-933140-62-5
- [83] KNOTHE, G.; BAGBY, M. O.; RYAN, T. W. (1996): The Influence of Various Oxygenated Compounds on the Cetane Number of Fatty Acids and Esters. In: ASAE (Hrsg.): Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources. Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference from 15-17 September 1996 in Nashville, Tennessee, First edition, Michigan: Eigenverlag, S. 54-58
- [84] KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; SHOCKLEY, M. W.; BAGBY, M. O. (2000): Synthesis and Characterization of Some Long-Chain Diesters with Branched or Bulky Moieties. Journal of the American Oil Chemists' Society, Jg. 77, Nr. 8, S. 865-871

- [85] KNOTHE, G.; MATHEAUS, A. C.; RYAN, T. W. (2002): Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel*, Jg. 2003, Nr. 82, S. 971-975
- [86] KOCSIS, Z.; HOLLÓ, A.; HANCSÓK, J.; SZIRMAI, L.; RESOFSZKI, G. (2003): Detergents for Diesel Fuels to Improve Air Quality and Fuel Economy at Lower Operating Costs. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): *Fuels 2003 - 4th International Colloquium*, January 15-16, 2003, Technische Akademie Esslingen. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 273-276, ISBN 3-924813-51-5
- [87] KRÜMMLING, N. (1997): Bestimmung der Cetanzahl von alternativen und konstruierten Kraftstoffen in einem Direkteinspritzdieselmotor. Abschlußbericht Forschungsvorhaben Nr. 707/95. Roßlau: WTZ Roßlau, 29 Seiten
- [88] LEEDHAM, A.; CAPROTTI, R.; GRAUPNER, O.; KLAUA, T. (2004): Impact of Fuel Additives on Diesel Injector Deposits. In: INTERNATIONAL SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) (Hrsg.): *Diesel Particulate Systems, Engines and Components, and Performance Additives 2004*, SAE International Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition, Tampa, US, October 25-28, 2004. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 25-30, ISBN 0-7680-1520-0
- [89] LI, H.; LEA-LANGTON, A.; BILLER, P.; ANDREWS, G. E.; HADAVI, S.; CHARLTON, A.; RICHARDS, P. (2009): SAE Technical Paper 2009-01-2642 Effect of Multifunctional Fuel Additive Package on Fuel Injector Deposit, Combustion and Emissions using Pure Rape Seed Oil for a DI Diesel. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Jg. 2, Nr. 2, S. 54-65
- [90] MACDUFF, M.; BARBOUR, R.; ARTERS, D.; DIETZ, J.; PANASAR, A.; QUIGLEY, R. (2007): Diesel Detergent Additive Responses in Modern High Speed Direct Injection Light Duty Engines. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): *Fuels 2007 - 6th International Colloquium*, January 10-11, 2007, Esslingen. Esslingen: TAE, S. 573-582, ISBN 3-924813-67-1
- [91] MAURER, K. (2003): Motorprüflauf mit Rapsöl-Diesel-Mischungen. Schlussbericht. Auftraggeber: Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V., Hofplatz 1, 18276 Gülzow, Förderkennzeichen: FNR 22026800. Stuttgart: Universität Hohenheim, Landesanstalt für landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen, 54 Seiten
- [92] MEIERHOFER, T. (2006): Untersuchungen zur Eignung verschiedener Pflanzenöle als Kraftstoff in pflanzenöлтаuglichen BHKW. Diplomarbeit. Fachhochschule Amberg-Weiden, Fachbereich Maschinenbau/Umwelttechnik. Amberg: 157 Seiten
- [93] MING, T. C.; RAMLI, N.; LYE, O.T.; SAID, M.; KASIM, Z. (2005): Strategies for decreasing the pour point and cloud point of palm oil products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Jg. 107, Nr. 7-8, S. 505-512
- [94] MOLLENHAUER, K. (1997): *Handbuch - Dieselmotoren*. 1. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, 1029 Seiten
- [95] NIERHAUVE, B. (1998): Additivierung von Kraftstoffen unter dem Aspekt von Umweltschutz und Qualitätsverbesserung. In: NIERHAUVE, B. (Hrsg.): *9. Vortrag anlässlich des Lehrganges "Kraftstoffe und ihre Anwendung in Otto- und Dieselmotoren" vom 14.-15. Mai 1998 in Ostfildern*, 1. Aufl., Esslingen: Technische Akademie Esslingen, S. 1-19 + 7 Anhang
- [96] NIERHAUVE, B. (2000): Neue Herausforderungen an konventionelle Kraftstoffe zum Beginn des neuen Jahrtausends. *Mineralöltechnik*, Jg. 45, Nr. 6, S. 24

- [97] O'BRIEN, D. P. (2001): A Study into Improved Cetane Rating Methods for Biodiesel, and a Comparative Analysis of Mineral and Vegetable Based Fuels for Vehicle Applications. Submitted in part fulfilment of the requirements for the award of Bachelor of Mechanical Engineering. Limerick, Ireland: University of Limerick, 63 Seiten
- [98] OMEIS, J.; HARPERSCHIED, M.; SCHUYLENBURG, V. (2003): Motorenöle im Zielkonflikt zwischen motorischer Performance und geringer Kontamination von Abgasnachbehandlungssystemen. In: FÖRDERKREIS ABGASNACHBEHANDLUNGSTECHNOLOGIEN FÜR DIESELMOTOREN E. V. (Hrsg.): Herausforderung - Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren, Dresden: Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e.V., S. 109-120
- [99] PAESLER, H.; LANGE, W.; REGLITZKY, A.; GAIRING, M. (1997): Additiv-Technologie für Dieselkraftstoffe unverzichtbar für moderne Dieselmotoren. Mineralöltechnik, Jg. 42, Nr. 4, S. 1-24
- [100] PANESAR, A.; MARTENS, A.; JANSEN, L.; LAL, S.; RAY, D.; TWILLEY, M. (2000): SAE Technical Paper 2000-01-1921 - Development of a New Peugeot Xud9 10-Hour Cyclic Test to Evaluate the Nozzle Coking Propensity of Diesel Fuels. In: COORDINATING EUROPEAN COUNCIL (CEC) AND SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) (Hrsg.): CEC/SAE Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, June 19-22, 2000, Le Palais Des Congres, Paris, France; Session: Diesel Performance & Additives (C&D). Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 217-224
- [101] PETERSON, C. L.; WAGNER, G. L.; AULD, D. L. (1983): Vegetable Oil Substitutes for Diesel Fuel. Transactions of the ASAE, Jg. 26, Nr. 2,
- [102] PISCHINGER, S.; SCHNITZLER, J.; WIARTALLA, A.; SCHOLZ, V. (2003): Untersuchungen zum Einsatz eines NOx-Speicherkatalysators im Pkw-Dieselmotor. MTZ Motor-technische Zeitschrift, Jg. 64, Nr. 3, S. 214-222
- [103] QUICK, GR; WILSON, B. T.; WOODMORE, P. J. (1982): Injector-Fouling Propensity of Certain Vegetable Oils and Derivatives as Fuels for Diesel Engines. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Vegetable Oil Fuels; Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels; August 2-4, 1982, Fargo, North Dakota, St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 239-246
- [104] QUIGLEY, R.; BARBOUR, R. H. (2004): SAE Technical Paper 2004-01-1859 - Biodiesel Quality Improvement with Additive Treatment. In: SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) (Hrsg.): SAE Fuels & Lubricants Meeting & Exhibition, June 8-10, 2004, Pierre Baudis Congress Center, Session: Alternative Diesel - Performance & Additives (Part A &B). Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 9-13
- [105] QUIGLEY, R.; BARBOUR, R.; FAHEY, E.; ARTERS, D. C.; WETZEL, W.; RAY, J. (2011): A Study of the Internal Diesel Injector Deposit Phenomenon. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2011 - Conventional and Future Energy for Automobiles. 8th International Colloquium, January 19-20, 2011, Technische Akademie Esslingen, Proceedings. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 565-578, ISBN 3-924813-86-8
- [106] QUIGLEY, R.; BARBOUR, R.; MARSHALL, G. (2007): Trace Materials Contamination on Diesel Fuels. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2007 - 6th International Colloquium, January 10-11, 2007, Esslingen. Esslingen: TAE, S. 143-152, ISBN 3-924813-67-1

- [107] QUIGLEY, R.; BARBOUR, R.; PANESAR, A.; ARTERS, D. V. (2009): A Review of Fuel and Additive Performance in the New CEC F-98-08 DW10 Injector Fouling Test. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2009 - Mineral Oil Based and Alternative Fuels, 7th International Colloquium, January 14-15, 2009, Technische Akademie Esslingen. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 307-314, ISBN 3-924813-75-2
- [108] RADDATZ, J. H.; HAYCOCK, R. F. (1996): Kraftstoffadditive und ihre Umwelt. Vortrag, gehalten auf der technischen Arbeitstagung Hohenheim, am 28. März 1995. Mineralöltechnik, Jg. 41, Nr. 1, S. 1-22
- [109] RATHBAUER, J.; KRAMMER, K.; KRIECHBAUM, T.; PRANKL, H.; BREINESBERGER, J. (2008): Rapsöl als Treibstoffalternative in der Landwirtschaft. BMLFUW-LE. 1.3.2/0037-II/1/2006, Forschungsprojekt 1337, Oktober 2003 bis September 2006, Projektverlängerung bis September 2008. Anhang Band I, Anhang Band II, Anhang Band III, Abschlussbericht. Wieselburg ; St. Pölten: HBLFA Francisco Josephinum; BLT Biomass, Logistic, Technology; AGRAR PLUS GmbH, 1078 Seiten
- [110] READING, K. (1996): A Study of the Clean-Up Activity of a High-Performance Diesel Fuel Detergent in IDI Engines. Warrendale, PA, USA: SAE International, SAE Technical Paper, Nr. 961942, S. 1-7
- [111] READING, K.; ROBERTS, D. D.; EVANS, T. M. (1991): The Effects of Fuel Detergents on Nozzle Fouling and Emissions in IDI Diesel Engines. In: SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) (Hrsg.): International Fuels and Lubricants, Meeting and Exposition, Toronto, Canada, October 7-10, 1991, Proceedings. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 1-8
- [112] REMMELE, E. (2002): Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff - Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten. Dissertation. Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI (VDI-MEG), Nr. 400. Technische Universität München, Lehrstuhl für Landtechnik, Department für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung. München: Technische Universität, 194 Seiten
- [113] REMMELE, E.; THUNEKE, K.; WIDMANN, B.; WILHARM, T.; SCHÖN, H. (2000): Begleitforschung zur Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff für pflanzenölaugliche Dieselmotoren in Fahrzeugen und BHKW - Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. Gelbes Heft, Nr. 69. München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 217 Seiten
- [114] REYNOLDS, E. G. (1986): SAE Technical Paper 861409 A Procedure for the Assessment of Pintle Injector Nozzle Blockage (Nozzle Coking) in Indirect Injection Diesel Engines. In: SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) (Hrsg.): Passenger Car Meeting & Exposition, Dearborn, Michigan, September 22-25, 1986, Proceedings. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 1-21
- [115] RHEINISCH-WESTFÄLISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE AACHEN (2001): Sonderforschungsbereich 224 "Motorische Verbrennung". Abschlussbericht. Aachen: Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (VKA) der Rheinisch-Westfälischen Technische Hochschule Aachen, 729 Seiten

- [116] RICHTER, K.; GOTRE, W.; BARBOUR, R.; KUDLICH, W.; KNITTEL, S. (2005): Fuel Detergent Benefits in Modern Heavy Duty Diesel Vehicles Operating on S-Free Diesel. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2005 - 5th International Colloquium, January 12-13, 2005, Technische Akademie Esslingen. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 113-120, ISBN 3-924813-59-0
- [117] ROHR, F.; GRIßTEDE, I.; GÖBEL, U.; MÜLLER, W. (2008): Dauerhaltbarkeit von NOx-Nachbehandlungssystemen für Dieselmotoren. MTZ - Motortechnische Zeitschrift, Jg. 69, Nr. 3, S. 212-219
- [118] RUß, G.; FLIERL, R.; KAIRIES, D. (2005): Katalysatorvergiftung von Ottomotoren durch Motorenöl. MTZ - Motortechnische Zeitschrift, Jg. 66, Nr. 6, S. 496-504
- [119] RUSSELL, T. J.; BATT, R. J.; MULQUEEN, S. M. (2001): The Effect of Diesel Fuel Additives on Engine Performance. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2001 - 3rd International Colloquium, Januar 17-18, 2001, Technische Akademie Esslingen. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 333-340, ISBN 3-924813-45-0
- [120] RYAN, T. W.; DODGE, L. G.; CALLAHAN, T. J. (1984): The Effects of Vegetable Oil Properties on Injection and Combustion in Two Different Diesel Engines. Journal of the American Oil Chemists' Society, Jg. 61, Nr. 10, S. 1610-1621
- [121] RYAN, T. W.; STAPPER, B. (1987): Diesel Fuel Ignition Quality as Determined in a Constant Volume Bomb. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, February 23-27, 1987. SAE Technical Paper, Nr. 870586. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 1-16
- [122] SCHÜMANN, U.; RICHTER, B. (2010): Langzeitstudie über den Einsatz von Antioxidantien an Rapsölkraftstoff in der Praxis. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Projektlaufzeit: 01.04.2007 bis 31.12.2009. Rostock: Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, 34 Seiten
- [123] SCHWAHN, H.; BECKER, R.; GÜNTHER, W.; POSSELT, D.; SCHMIDT, H. (1997): Untersuchungen im Motorenprüfstand der BASF AG zum Einfluß neuer Additiv-Komponenten auf Einlaßsystemsaußerkeit und Brennraumablagerungen. Mineralöltechnik, Jg. 42, Nr. 9, S. 1-11
- [124] SENGENS, H. P. M.; OLSEN, R. E. (1997): Performance Tests for Diesel Injector Fouling, Fuel Foaming, and Related Functional Benefits. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels - 1st International Colloquium January 16-17, 1997, Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 57-69
- [125] SKLORZ, M.; SCHNELLE-KREIS, J.; GOTTLIEB, A.; KÜHNERL, N.; SCHMID, B. (2004): Schlussbericht: Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogasverbrennungsmotoren. Stand: Oktober 2004. Materialien - Umwelt & Entwicklung Bayern, Nr. 182. München: Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, 70 Seiten
- [126] SORIANO, N. U.; MIGO, V. P.; SATO, K.; MATSUMURA, M. (2005): Crystallization behavior of neat biodiesel and biodiesel treated with ozonized vegetable oil. European Journal of Lipid Science and Technology, Jg. 107, Nr. 9, S. 689-696
- [127] TANG, J.; PISCHINGER, S.; GRÜTERING, U.; KECK, J. (2008): Einflüsse auf die Belagsbildung bei Einspritzdüsen von Dieselmotoren mit Direkteinspritzung. MTZ - Motortechnische Zeitschrift, Jg. 69, Nr. 9, S. 754-761

- [128] THE COORDINATING EUROPEAN COUNCIL (CEC) (2008): CEC F-98-08 (S) Direct Injection, Common Rail Diesel Engine Nozzle Coking Test. Issue 3, Release Date: 03 November 2008. Brussels, Belgium: CEC Office, s. p.
- [129] THE COORDINATING EUROPEAN COUNCIL (CEC) (2009): CEC F-23-01 Procedure for Diesel Engine Injector Nozzle Coking Test (PSA XUD9A/L 1.9 Litre 4 Cylinder indirect injection diesel engine). Issue 20, Release Date: 07 May 2009. Brussels, Belgium: CEC Office, s. p.
- [130] THUNEKE, K.; GASSNER, T.; EMBERGER, P.; REMMELE, E. (2009): Untersuchungen zum Einsatz rapsölbetriebener Traktoren beim Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell. Berichte aus dem TFZ, Nr. 17. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 183 Seiten
- [131] ULLMANN, J.; GEDULDIG, M.; STUTZENBERGER, H.; CAPROTTI, R.; BALFOUR, G. (2008): Investigation into the Formation and Prevention of Internal Diesel Injector Deposits. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): Diesel Fuel Injection and Sprays, 2008 World Congress, Detroit, Michigan, April 14-17, 2008. SAE Technical Paper Series, Nr. 2008-01-0926. Warrendale, PA, USA: SAE International, S. 1-12
- [132] VAN GERPEN, J. (1996): Cetane Number Testing of Biodiesel. In: American Society of Agricultural Engineers (Hrsg.): Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources. Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference from 15-17 September 1996 in Nashville, Tennessee. first edition, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 197-206
- [133] WALT, A. N. VAN DER; HUGO, F. J. C. (1982): Attempts to Prevent Injector Coking with Sunflower Oil by Engine Modifications and fuel Additives. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Vegetable Oil Fuels; Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels; August 2-4, 1982, Fargo, North Dakota, St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 230-238
- [134] WEIDMANN, K. (1994): Einsatz von rapsölstämmigen Kraftstoffen in Dieselmotoren. In: DRECHSLER, W. (Hrsg.): 1. Internationales Kraftstoff-Kolloquium, 26.-27. September 1994, Berlin, Schriftenreihe „Praxis-Forum“, Nr. 14. Tagungsband. Berlin: TCI Technik + Kommunikation, S. 151-172
- [135] WIDMANN, B. A.; APFELBECK, R.; GESSNER, B. H.; PONTIUS, P. (1992): Verwendung von Rapsöl zu Motorentreibstoff und als Heizölersatz in technischer und umweltbezogener Hinsicht. Gesamtbericht. Gelbes Heft, Nr. 40. München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 650 Seiten
- [136] WIDMANN, B. A.; KAISER, T.; BRAND, D. (1994): Technische Eignung von naturbelas- senem, nicht additiviertem Rapsöl für den Einsatz als Sägekettenöl. Abschlußbe- richt zum Forschungsvorhaben für das Bayerische Staatsministerium für Landes- entwicklung und Umweltfragen, Stand: 01. Dezember 1994. Freising u. München: Landtechnik Weihenstephan u. Institut für Energie- und Umwelttechnik, 61 Seiten
- [137] WÖRGETTER, M. (1991): Kraftstofftechnische Eigenschaften von Rapsölmethylester. In: WÖRGETTER, M.; SCHROTTMAIER, J. (Hrsg.): Pilotprojekt Biodiesel Teil 2, For- schungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik, Wieselburg, Heft Nr. 26. Wie- selburg/Erlauf: Eigenverlag, S. XI/1-XI/33

- [138] WÖRGETTER, M.; PRANKL, H.; RATHBAUER, J.; BACOVSKY, D. (2006): Local and Innovative Biodiesel. Final Report of the ALTHENER project No. 4./1030/C/02-22. Research Report, Nr. 47. Wieselburg: HBLFA Francisco Josephinum / BLT Biomass - Logistics - Technology, 68 Seiten, ISBN 3-902451-02-05

Anhang

Anhang 1: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit in 3-facher Ausgangskonzentration

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
Null	920	214	34,78	37,2	110	2,5	18	1,187	6,3	7,9	15	547
Z01	919,5	212	34,11	37	111	3,6	8	1,186	6,1	7,8	14,8	549
Z02	919,8	158	34,5	37,1	111	1,6	17	1,183	5,3	7,8	14,8	553
Z03	920,6	182	34,56	37,3	112	2,3	4	1,177	4,9	7,9	14,9	556
Z04	919,9	216	34,54	37,2	112	2,6	47**	1,18	9,8	7,5	10,2	550
Z05	921,2	134	31,37	37,1	112	2,3	6	1,155	6,1	7,5	14,1	534
Z06	919,8	206	34,4	37,1	112	2,1	5	1,187	6,3	7,9	14,8	547
Z07	919,6	198,5	36,05/ 36,03*	37,4	111	6,4	19	1,163	7,5	7,4	14	463
Z08	920,2	176	34,06	37	112	2,2	65**	1,174	6,1	7,3	12,8	552
Z09	920,3	176	33,98	37,2	112	2	20	1,184	6,1	7,8	14,8	542
Z10	920,1	206	34,59	37,4	112	1,7	14	1,184	6,1	8	15	530
Z11	919,8	38	26,89	36,6	112	2,7	22	1,107	6,1	7,4	14,2	586
Z12	919,1	81,5	26,58	37,7	110	5,8	8	1,089	2,0 / 2,1*	7,5	13,1	744
Z13	920,2	194	34,36	37	112	2,3	17	1,181	6,1	7,7	14,9	544

* Wiederholungsmessung **Trotz erhöhter Gesamtverschmutzung als normgerecht betrachtet, s. Abschnitt 4.6

Anhang 2: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit in Messreihe 5

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
Null	920,1	271	34,80	37,2	112	1,6	62**	1,180	6,2	8,0	15,4	534
Z01	917,1	48	31,40	36,9	112	<1	18	1,154	5,5	7,7	14,7	540
Z02	918,9	138	33,26	37,3	111	3,5	20	1,154	2,6	7,7	14,7	533
Z05	920,1	212	34,51	37,3	112	3,5	33**	1,182	5,9	7,9	14,9	536
Z07	920,0	232	34,88	37,2	112	2,9	23	1,189	6,2	7,9	15,0	532
Z09	921,5	132	31,00	36,9	112	2,1	5	1,141	6,1	7,7	14,7	522
Z11	920,0	180	34,50	37	112	2,5	19	1,179	6,1	7,9	15,1	539
Z12	920,0	216	34,62	37,2	112	3,1	5	1,180	5,4	8,0	15,0	534

** Trotz erhöhter Gesamtverschmutzung als normgerecht betrachtet, s. Abschnitt 4.6

Anhang 3: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit in 0,5-facher Ausgangskonzentration

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
Null	920,1	269	34,78	37,2	112	3,0	7	1,186	5,8	8,1	15,5	522
Z12	919,9	128	33,44	37,2	112	4,1	11	1,174	4,5	7,9	14,8	574

Anhang 4: Analysewerte der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zur Untersuchung der Zündwilligkeit in 2-facher Ausgangskonzentration

Prüfparameter	Dichte bei 15 °C	Flammpunkt nach P.-M.	Kin. Viskosität bei 40 °C	Heizwert, unterer	Iodzahl	Schwefelgehalt	Gesamtverschmutzung	Säurezahl	Oxidationsstabilität	Phosphorgehalt	Summengehalt Ca/Mg	Wassergehalt
Einheit	kg/m ³	°C	mm ² /s	MJ/kg	g Iod/100g	mg/kg	mg/kg	mg KOH/g	h	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Grenzwert	910,0 - 925,0	min. 101	max. 36,0	min. 36,0	max. 125	max. 10	max. 24	max. 2,0	min. 6,0	max. 12	max. 20	max. 750
Null	920,0	254	34,76	37,2	111	3,0	12	1,187	6,1	8,0	15,5	525
Z07	919,7	210	35,62	37,1	112	5,0	54**	1,183	6,6	7,7	14,5	533
Z12	919,3	97	29,14	37,4	111	5,5	61	1,147	3,0	7,3	13,1	750

** Trotz erhöhter Gesamtverschmutzung als normgerecht betrachtet, s. Abschnitt 4.6

Anhang 5: Messwerte der Vollastkurven bei einer Drehzahl von 3.000 min⁻¹

Datum		Drehzahl	Drehmoment	Leistung	Leistung nach ISO 3046	eff. Mitteldruck	Stoppzeit	Einspritzmenge	Einspritzmenge	Spez. Kraftstoffverbr.	Änderung spez. Kraftstoffverbrauch Limit: 10%	Luftdruck	Luftfeuchte	Ansaugtemp.	Öltemperatur Tauchstab	Öldruck	Abgastemp. I	Rauchwert nach Bosch	
15.09.09	Motorwerte- vergleich	3.000	15,8	5,0	5,0	4,81		20,6	17,1	309		983	23,8	18,9	108,3	5,4	469	2,7	
16.10.09		3.000	15,7	4,9	4,9	4,78	1,62	20,6	17,1	312,4		982	26	19,3	122,6	5,5	494	2,5	
19.10.09		3.000	15	4,7	4,7	4,57	1,65	20,2	17,8	340,7		983	26	19,6	120,3	5,2	471	1,0	
19.10.09		3.000	15,0	4,7	4,7	4,57	1,65	20,2	17,8	354,9	0,00	983	26,0	19,6	120,3	5,2	471	1,0	
20.10.09		3.000	15,7	4,9	4,9	4,78	1,55	21,4	18,9	359,2	1,22	975	20,0	19,4	118,7	5,2	531	1,0*	
21.10.09		3.000	15,2	4,8	4,8	4,63	1,57	21,2	18,7	367,6	3,57	972	26,2	19,2	119,7	5,2	549	2,2	
22.10.09		Versuchslauf (Vorversuch) Düse Nr. 2	3.000	15,2	4,8	4,9	4,63	1,56	21,4	18,9	371,1	4,55	964	31,3	19,7	100,2	5,3	545	2,6
23.10.09			3.000	15,7	4,9	4,9	4,78	1,54	21,6	19,0	362,6	2,16	971	30,1	19,9	119,0	5,1	544	1,9
26.10.09			3.000	15,9	5,0	5,0	4,82	1,54	21,6	19,0	357,7	0,78	981	37,6	19,0	120,0	5,1	546	1,8
27.10.09			3.000	16,3	5,1	5,1	4,96	1,53	21,9	19,3	355,6	0,18	984	38,0	19,4	119,0	5,2	542	1,5
28.10.09	3.000		16,1	5,1	5,1	4,90	1,54	21,6	19,0	350,7	-1,20	984	36,2	21,5	116,9	5,2	542	1,8	
29.10.09	Versuchslauf (Vorversuch) Düse Nr. 1	3.000	16,4	5,2	5,2	4,98	1,54	21,6	19,0	343,9	0,00	982	33,1	19,7	118,1	5,1	548	1,7	
30.10.09		3.000	16,4	5,1	5,1	4,97	1,53	21,8	19,2	353,9	2,90	989	32,5	19,5	119,0	5,2	544	1,5	
10.11.09		3.000	16,5	5,2	5,2	5,01	1,52	21,9	19,3	348,7	1,39	973	26,1	19,7	122,0	5,1	557	1,5	
11.11.09	3.000	16,3	5,1	5,1	4,95	1,52	21,9	19,3	355,6	3,38	970	29,8	20,0	117,2	5,2	554	2,5		

* Der Rauchwert konnte auf Grund eines defekten Messgeräts am 20.10.2009 nicht gemessen werden.

Anhang 6: Messwerte der Vollastkurven bei einer Drehzahl von 2.900 min⁻¹

Datum	Drehzahl	Drehmoment	Leistung	Leistung nach ISO 3046	eff. Mitteldruck	Stopzeit	Einspritzmenge	Einspritzmenge	Spez. Kraftstoffverbr.	Änderung spez. Kraftstoffverbrauch Limit: 10%	Luftdruck	Luftfeuchte	Ansaugtemp.	Öltemperatur Tauchstab	Öldruck	Abgastemp. I	Rauchwert nach Bosch
19.10.09	2.900	16,7	5,1	0,0	5,08	1,56	22,1	19,5	348,8	0,00	983	26,1	19,5	122,4	5,2	505	1,4
20.10.09	2.900	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
21.10.09	2.900	15,9	4,8	4,9	4,84	1,58	21,8	19,2	361,7	3,70	972	22,6	19,6	118	5,1	549	2,3
22.10.09	2.900	15,9	4,8	4,9	4,84	1,59	21,6	19,0	358,0	2,66	964	30,1	20,1	108	5,3	546	2,8
23.10.09	2.900	16,4	5,0	5,0	4,99	1,57	21,9	19,3	351,9	0,91	971	31,6	19,8	121	5,1	544	2,0
26.10.09	2.900	16,5	5,0	5,0	4,82	1,57	22,0	19,4	352,2	0,97	981	40,1	19,0	120,6	5,1	543	1,9
27.10.09	2.900	16,8	5,1	5,1	5,11	1,56	22,1	19,5	346,8	-0,56	984	35,7	19,4	119,6	5,1	542	1,8
28.10.09	2.900	16,5	5,0	5,0	5,02	1,58	21,9	19,3	350,6	0,51	984	35,8	21,5	119	5,0	540	2,0
29.10.09	2.900	16,8	5,1	5,1	5,11	1,57	22,0	19,4	345,3	0,00	984	29,4	20,3	120,5	5,1	543	1,8
30.10.09	2.900	17,1	5,2	5,2	5,20	1,55	22,3	19,6	343,2	-0,59	989	32,6	19,8	120,8	5,2	543	1,6
10.11.09	2.900	16,9	5,1	5,1	5,13	1,56	22,1	19,5	346,8	0,45	973	26,3	19,7	123,5	5,1	554	1,8
11.11.09	2.900	17,0	5,2	5,2	5,17	1,55	22,2	19,6	341,7	-1,03	971	26,5	20,5	120,9	5,1	554	2,2

* Am 20.10.2009 konnten auf Grund eines technischen Defekts keine Messwerte bei 2.900 min⁻¹ aufgezeichnet werden.

Berichte im Rahmen dieser Schriftenreihe

Berichte aus dem TFZ:

1	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Projektphase 1: Erhebung der Ölqualität und Umfrage in der Praxis
2	Erprobung der Brennwerttechnik bei häuslichen Holzhackschnitzelheizungen mit Sekundärwärmetauscher
3	Daten und Fakten zur dezentralen Ölgewinnung in Deutschland
4	Untersuchungen zum Feinstaubausstoß von Holzcentralheizungsanlagen kleiner Leistung
5	Qualität von kaltgepresstem Rapsöl als Speiseöl und Festlegung eines Qualitätsstandards
6	Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff
7	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren
8	Wärmegewinnung aus Biomasse – Begleitmaterialien zur Informationsveranstaltung
9	Maize as Energy Crop for Combustion – Agricultural Optimisation of Fuel Supply
10	Staubemissionen aus Holzfeuerungen – Einflussfaktoren und Bestimmungsmethoden
11	Rationelle Scheitholzbereitstellungsverfahren
12	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Technologische Untersuchungen und Erarbeitung von Qualitätssicherungsmaßnahmen
13	Getreidekörner als Brennstoff für Kleinfeuerungen - Technische Möglichkeiten und Umwelteffekte –
14	Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsöl- und Dieselmotorkraftstoff betriebenen Traktors
15	Befragung von Betreibern dezentraler Ölsaatenverarbeitungsanlagen
16	Schnellbestimmung des Wassergehaltes im Holzsplit
17	Untersuchungen zum Einsatz rapsölbetriebener Traktoren beim Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell
18	Miscanthus als nachwachsender Rohstoff – Ergebnisse aus bayerischen Forschungsarbeiten
19	Miscanthus: Anbau und Nutzung – Informationen für die Praxis
20	Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung

21	Kleine Biomassefeuerungen – Markt Betrachtungen, Betriebsdaten, Kosten und Wirtschaftlichkeit
22	Partikelemissionen aus Kleinf Feuerungen für Holz und Ansätze für Minderungsmaßnahmen
23	Bewertung kostengünstiger Staubabscheider für Einzelfeuerstätten und Zentralheizungskessel
24	Charakterisierung von Holzbriketts
25	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit

