

Polare Komponenten in Dieselkraftstoffen und ihre Auswirkungen auf die Belagsbildung in CR-Injektoren

JFRG/UFOP- WORKSHOP zur Polarität von Kraftstoffen, Berlin 19.06.2018

Dr. rer. nat. Ulrike Schümann
Dipl.-Chem. Silvia Berndt
Prof. Dr.-Ing. Bert Buchholz

Dipl.-Ing. René Junk
Dipl.-Ing. Thomas Sadlowski
M Sc. Matthias Nowotny

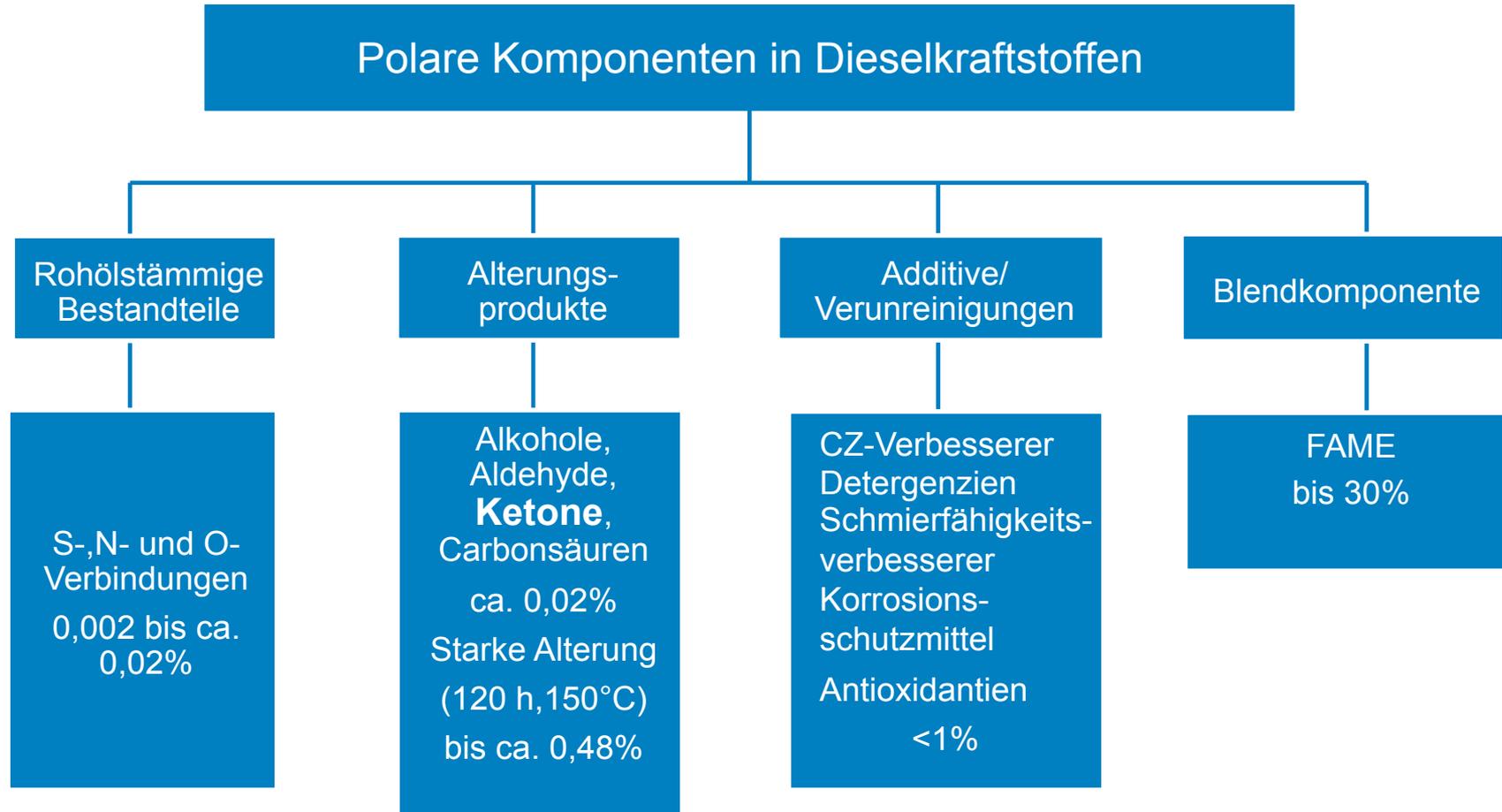
Das verwendete Laserscanning Mikroskop wurde aus Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) innerhalb des operationellen Programms 2014-2020 zur Förderung von Forschungskompetenzen an Hochschulen und außeruniversitären Einrichtungen für wissenschaftliche Geräte gefördert.



EUROPÄISCHE UNION
Europäischer Fonds für
Regionale Entwicklung

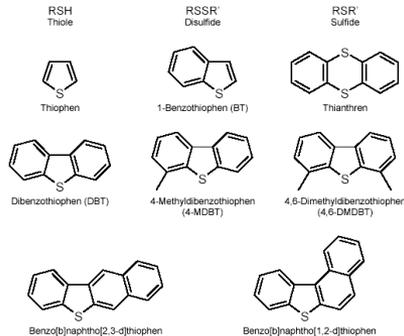
1. Einleitung
2. Experimenteller Aufbau - Diesel Deposit Formation Test (DDFT)
3. Ausgewählte Ergebnisse
4. Zusammenfassung

Herkunft polarer Komponenten

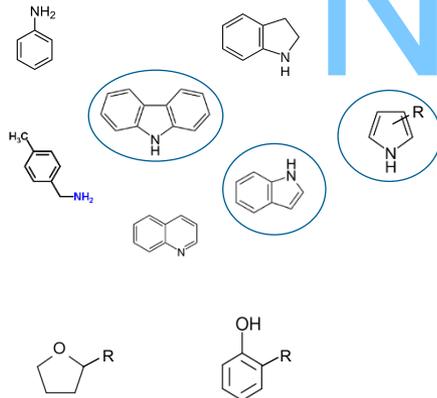


Polare Spurenkomponenten in Dieselkraftstoffen

S



N



O

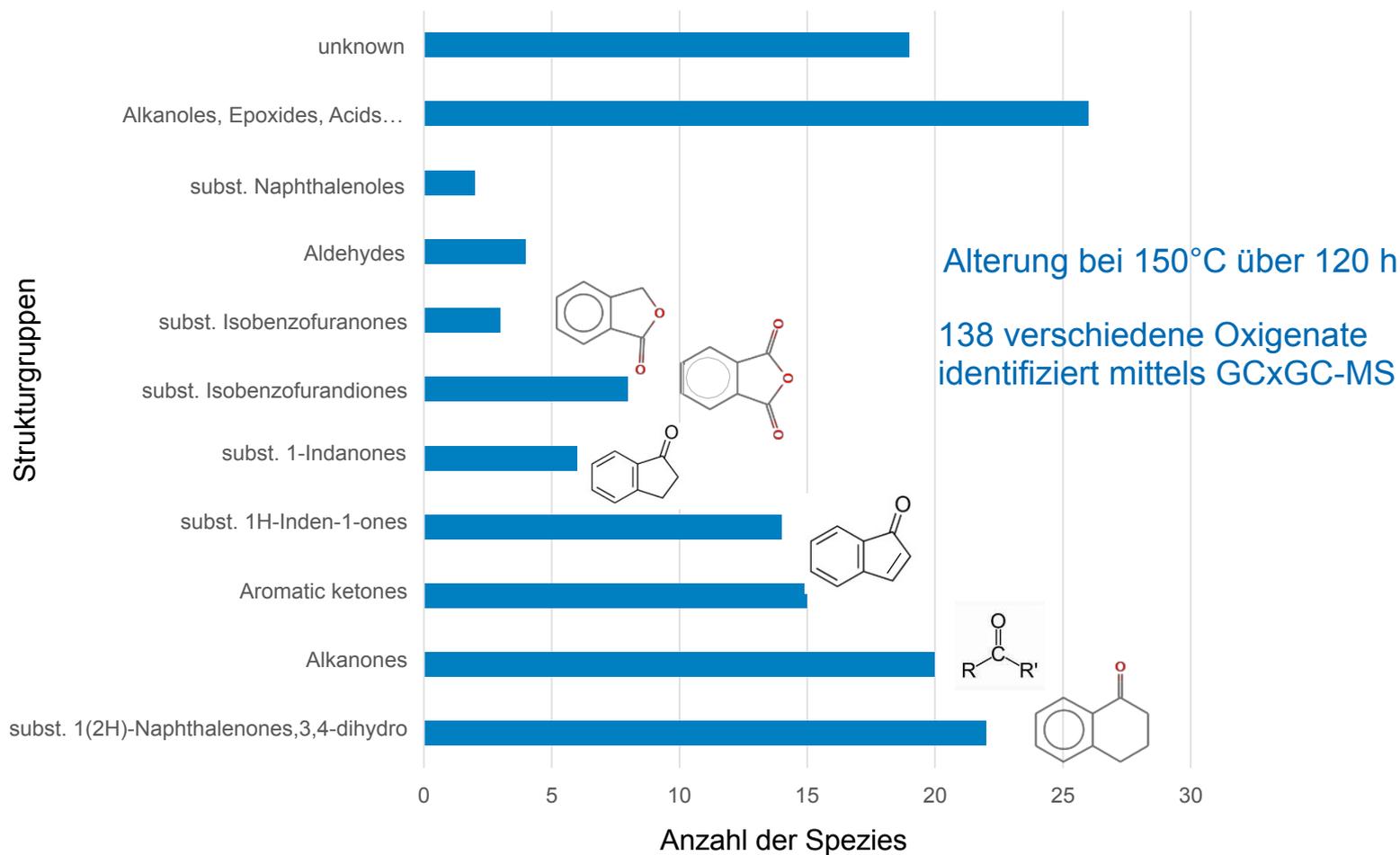
Polare Spezies in DK bestimmen wesentlich die Gebrauchseigenschaften

- Schmierfähigkeit
- Quellvermögen für Dichtungsmaterialien
- **Oxidationsstabilität (Lagerstabilität)**
- **Thermische Stabilität**
- **Belagsbildungsneigung (oxidative Beläge)**

- Stickstoff-Heterozyklen und Sauerstoffspezies = Präkursoren für die Depositbildung in Einspritzsystemen
- Besonders schädlich in Bezug auf die Stabilität : Carbazole, Indole und Pyrrole [1]
- Moleküle mit schwachen O-H-, N-H- und / oder S-H-Bindungen, anfällig für die H-Atom-Abstraktion durch Peroxylradikale und Bildung von Ablagerungen

(1) 20) Quelle: Mushrush, G. W.; Beal, E. J.; Hardy, D. R.; Hughes, J. M. *Fuel Process. Technol.* **1999**, *61*, 197-210.

Oxidationsprodukte in forciert gealtertem Dieselkraftstoff (Winter-B0)



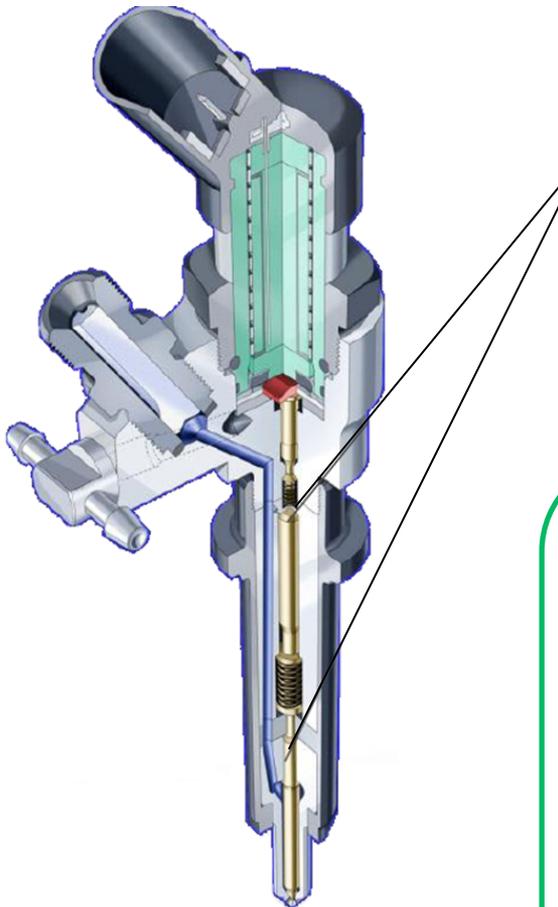
Typische Additive in Dieselkraftstoffen

Additiv	Typ	Empfohlene Dosierung [mg/kg]
Fließverbesserer (MDFI)*	Ethyl-Vinyl-Acetat Copolymere	250 – 500
Wax-Antisettling-Additiv* (WASA)	Carbonsäureamid Copolymere	150 - 250
Antioxidantien (AO) insb. bei FAME-Blends	Sterisch gehinderte Phenole	50 - 500
Schmierfähigkeitsverbesserer	Mono- und Dicarbonsäuren bzw. deren Ester	50 - 500
Detergenzien	Polyisobutylen succinimide	100 - 200
Ggf. Zündbeschleuniger	2-Ethylhexylnitrat	500 - 1200

*Winterqualitäten

Performance Additivpaket: Deposit control & Antischaum-Additive, Leitfähigkeitsverbesserer, ggf. Biozid

Interne Diesel Injektor Deposits (IDID)

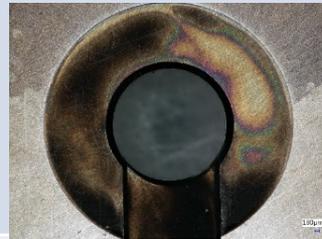
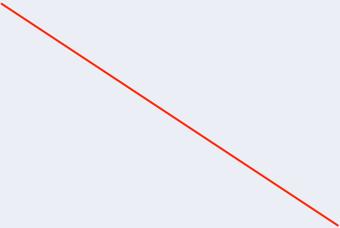
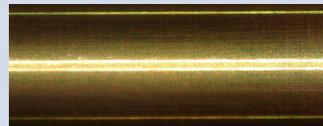
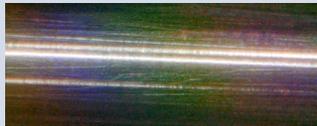


Besonders kritisch an bewegten Teilen des Injektors
(Ventilstange, Ventalnadel)

- Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von IDID
- Verständnis von Reaktionsmechanismen die zur Belagsbildung führen
- Identifikation reaktiver Spezies, die in die Belagsbildung involviert sind
- Ermittlung der Randbedingungen der Belagsbildung



- Entwicklung von Depositvermeidungsstrategien (kraftstoffseitig und konstruktiv) - [Projekt Kraftstoffveränderungen I bis III](#)
- Entwicklung von Methoden zur Früherkennung potentiell kritischer Kraftstoffzusammensetzungen oder Additivkombinationen - [Projekte JFTOT-Diesel I & II](#)
- Diesel Deposit Formation Tests an Biodiesel/Biodieselblends - [Projekt Belagsbildung und Belagsvermeidung Biodiesel](#)
- Untersuchung und Bewertung des Gehaltes polarer Spezies in Dieselkraftstoffen im Hinblick auf Ihre Neigung zur Ablagerungsbildung - [Projekt Polare Spezies in DK](#)

	Injektor Bauteil / Prüfkörper neu	Injektor Bauteil / Prüfkörper Oxidative Beläge	Injektor Bauteil / Prüfkörper Amid-Polymere	Injektor Bauteil / Prüfkörper Seifen
Prüfstandsversuch (192 h) Zwischenplatte Injektor - Continental				
Labortest (120 h) Prüfplättchentest Prüfkörper aus Edelstahl (1.4404) Projekt: Kraftstoffveränderungen III				
DDFT (2,5 h) Diesel Deposit Formation Test Prüfkörper Heizstäbe aus Aluminium Projekt: JFTOT-Diesel I & II				

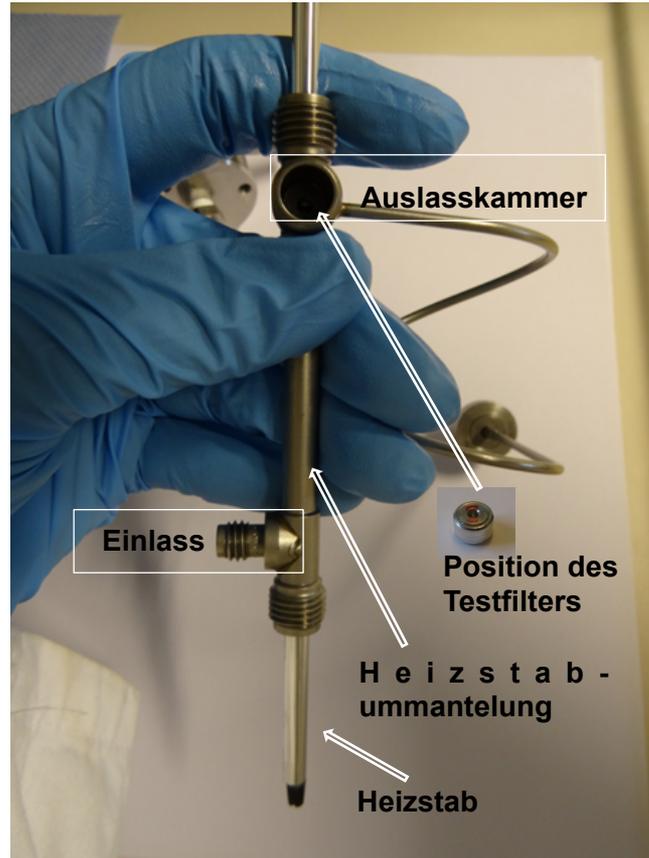
1. Einleitung
2. Experimenteller Aufbau Diesel Deposit Formation Test (DDFT)
3. Ausgewählte Ergebnisse
4. Zusammenfassung



JFTOT®MARK IV
(Quelle: PAC)



Testfilter
(Porengröße 17µm)



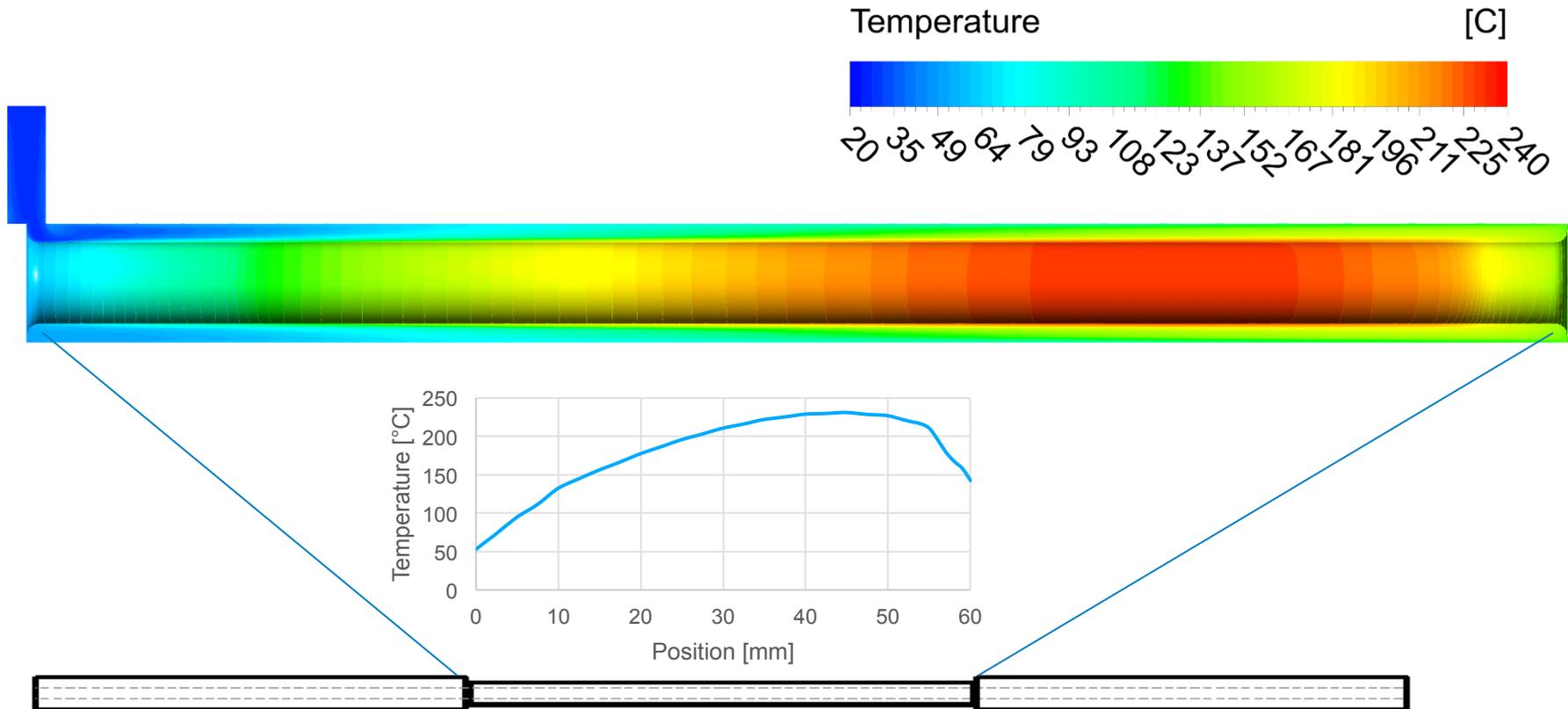
Messsystem



Aluminium-Heizstab nach Test mit oxidativen Belägen

Temperaturgradient Heizstäbe

Ergebnisse: Set Point Temperatur 240 °C

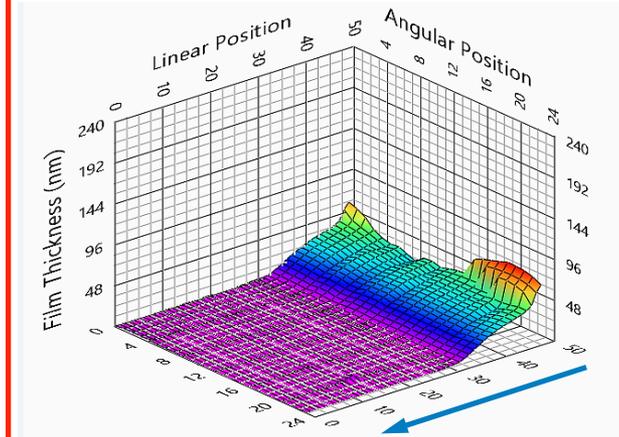


DDFT Report

Labor-Nr.: 7777
Test Nr.: 600
Heizstab Nr.: 16H77027

Resultat:
Deposit Volume: 0,004 mm³
Max Thickness: 69,5 nm
Max dp Value: 142,2 mmHg

3D-Oberflächenprofile



Differenzdruck DDFT

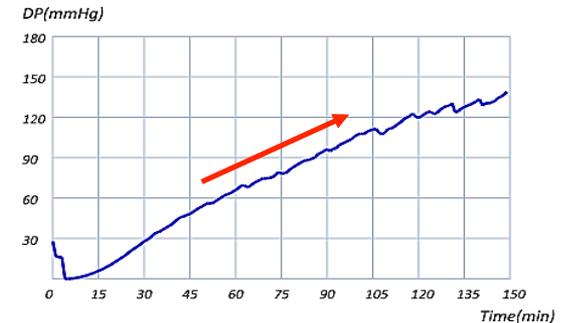
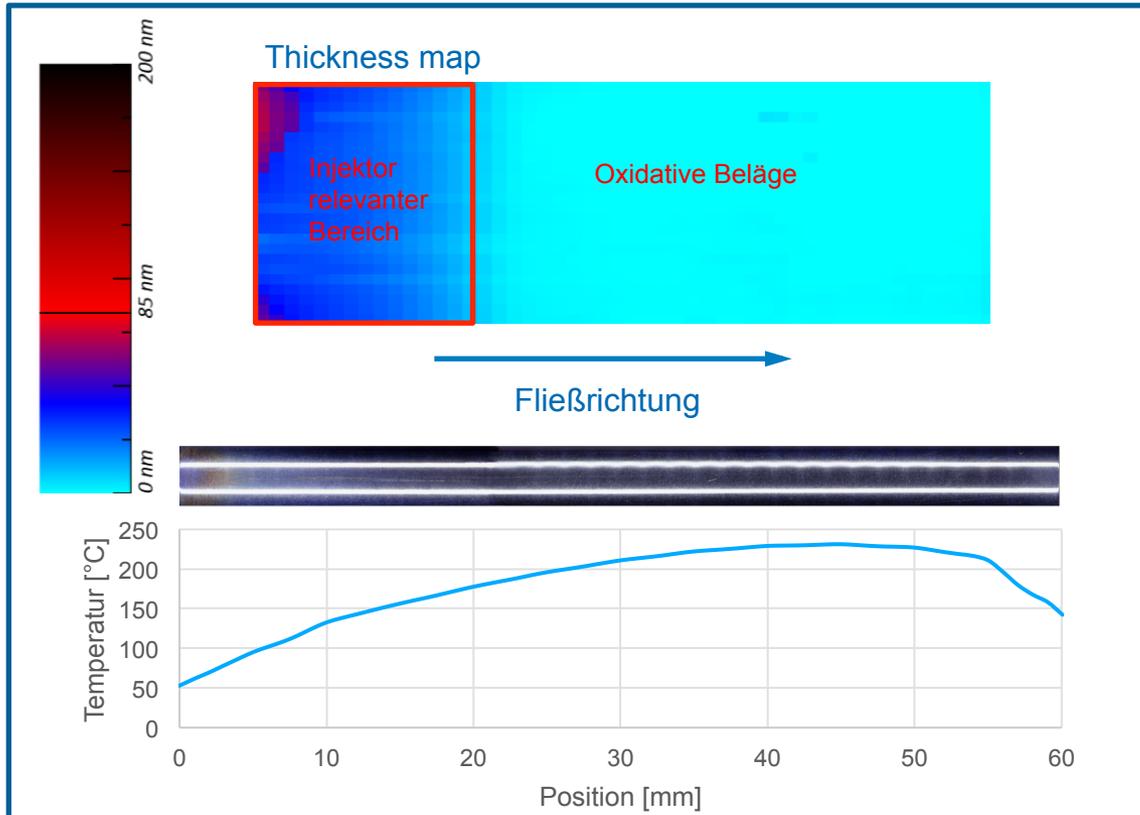


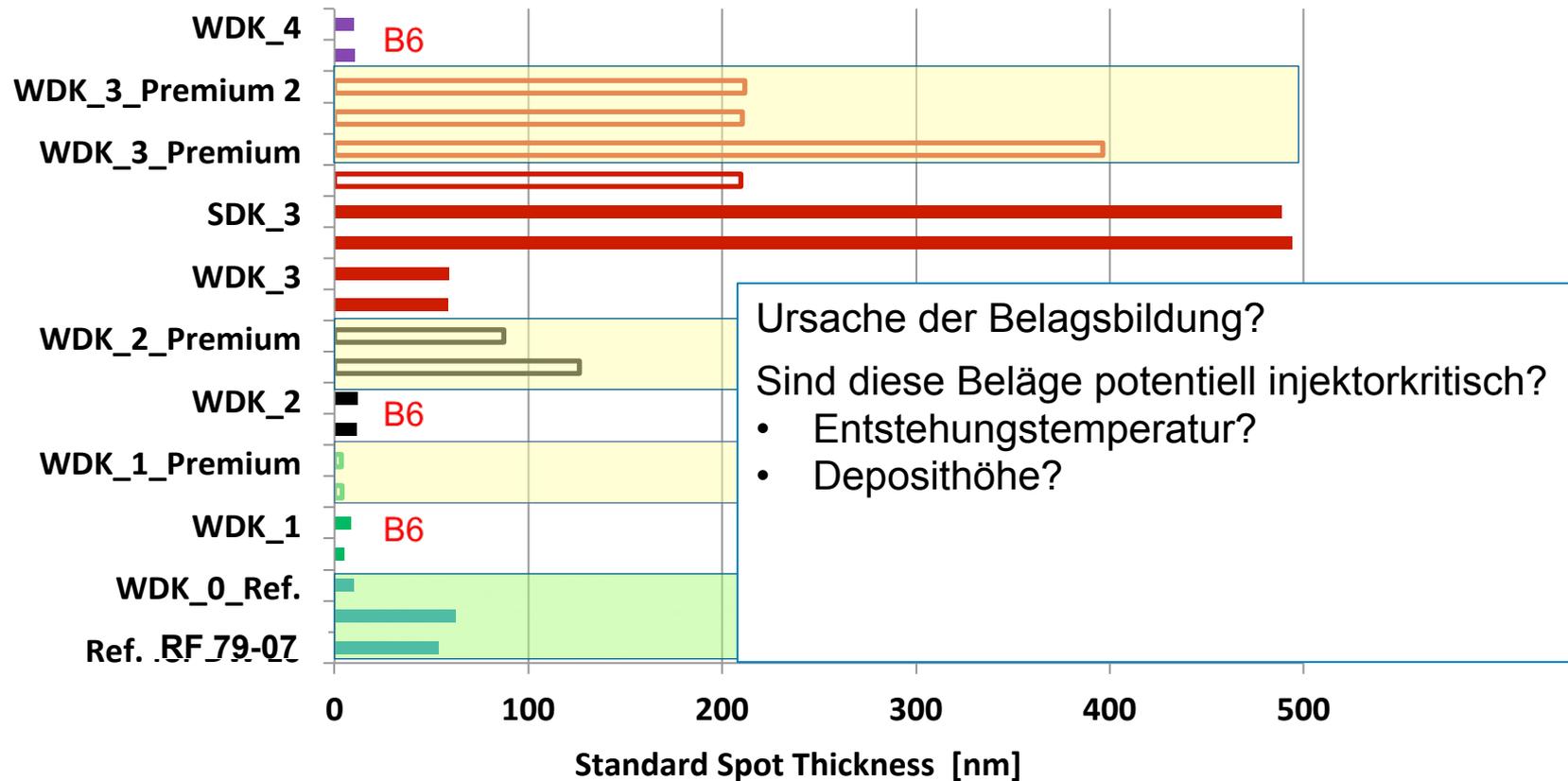
Figure 2. JFTOT DP Plot.



1. Einleitung
2. Experimenteller Aufbau Diesel Deposit Formation Test (DDFT)
3. Ausgewählte Ergebnisse
4. Zusammenfassung

Diesel Deposit Formation Tests an kommerziellen Dieselkraftstoffen

Ablagerungstests an Stichproben kommerzieller Dieselkraftstoffe (Raum Rostock)



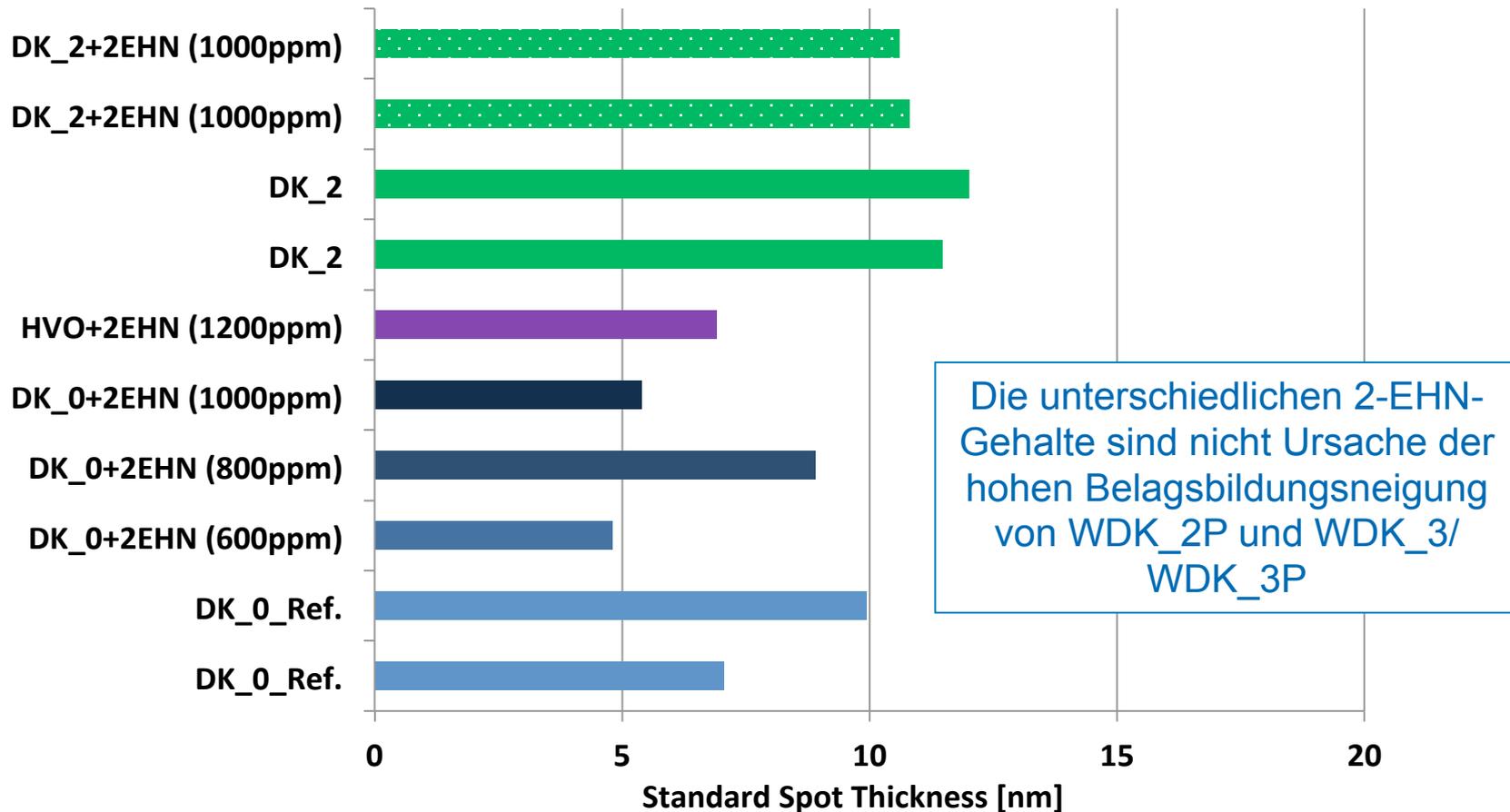
Zum gegenwärtigen Kenntnisstand ist unklar, inwiefern der Diesel Deposit Formation Test mit Problemen im Feld korreliert.

Ablagerungstests an Stichproben kommerzieller Dieseldieselkraftstoffe (Raum Rostock) - Kraftstoffeigenschaften

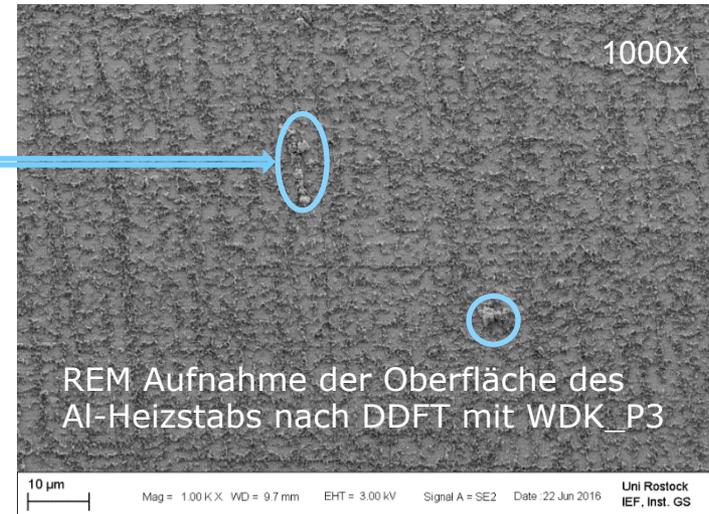
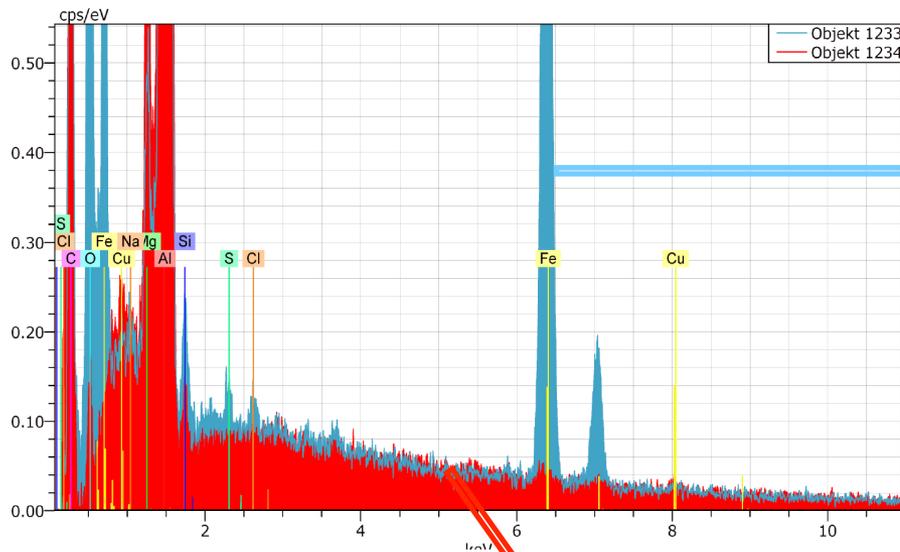
Parameter	Prüfnorm	Einheit	Labor- Nr.: 8203	Labor-Nr. 8661	Labor- Nr.: 8386	Labor- Nr.: 8387	Labor- Nr.: 8388	Labor- Nr.: 8389	Labor- Nr.: 8391	Labor-Nr.: 8390	Labor-Nr.: 8480	Labor-Nr.: 8577	Labor-Nr.: 8418
			WDK_0	RF 79-07	WDK_1	WDK_P1	WDK_2	WDK_P2	WDK_3	WDK_P3	SDK_3	WDK_P3 2	WDK_4
Säurezahl	ASTM D 664	mg KOH/g	0,09	0,13	0,08	0,08	0,08	0,04	0,06	0,08	0,03	0,05	0,09
Oxidation- stabilität 110°C	EN 15751	h	(39,3)	(34,0)	51,8	(36,2)	52,1	(84,7)	37,7	(14,2)	20,8	(10,6)	31,2
FAME- gehalt	DIN EN 14078	% (m/m)	<0,1	<0,1	5,6	0,88	5,8	<0,1	<0,1	0,55	1,42	<0,1	6,3
CFPP	EN 116	°C	-25	-22	-16	-30	-19	-21	-25	-21	-2	-25	-19
Na	DIN EN 16476	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	DIN EN 16476	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,10	0,17	0,13	0,25	<0,1
Si	DIN EN 16476	mg/kg	<0,1	<0,1	0,22	0,51	<0,1	<0,1	0,17	0,14	0,10	0,40	<0,1
2-EHN	QSAA- CHR-030	mg/kg	211	n.b.	165	1058	169	1161	919	1210	n.b.	n.b.	n.b.

Diesel Deposit Formation Tests an DK mit 2-EHN-Zusatz

Schichtdicken von DKs mit unterschiedlichen 2-EHN-Zusätzen



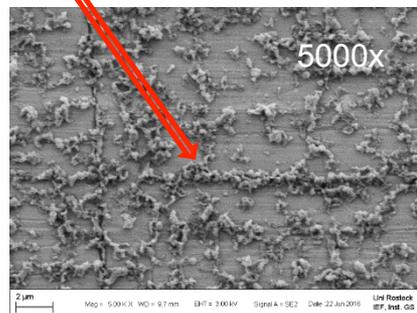
REM-EDX-Untersuchungen der Beläge



EDX-Analyse der Beläge von WDK_3P

Elemente in den hellen Partikeln: Fe, Si, O, S, Cl

Elemente in den dunklen Partikeln: C, O



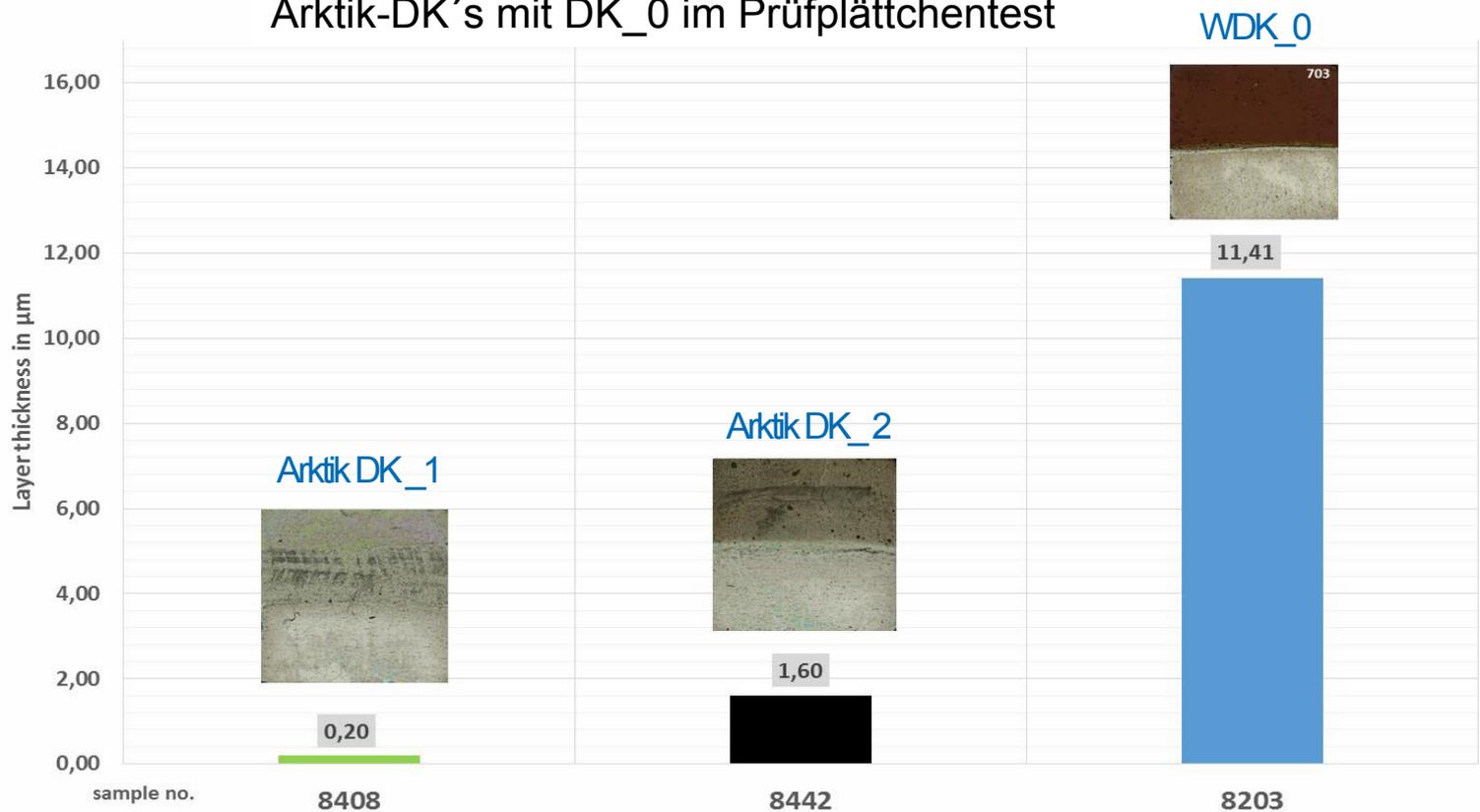
Cu ist nicht Bestandteil der Beläge sondern forciert als Initiator die Kraftstoffautoxidation.

Es handelt sich um oxidative Beläge. Dies bestätigen auch Ergebnisse der FTIR-Mikroskopie.

Aromatengehalte

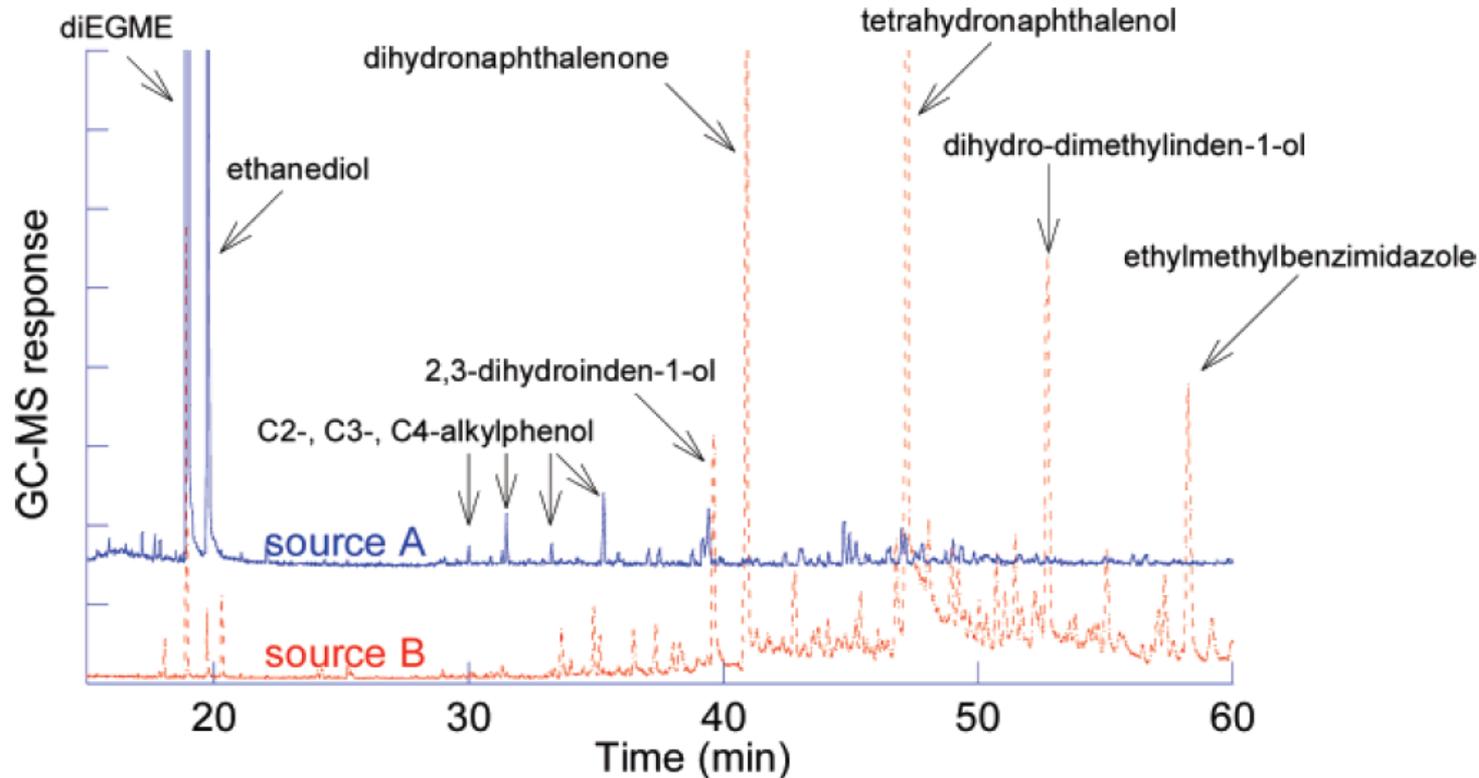
Parameter	Prüfnorm	Einheit	Labor- Nr.: 8203 WDK_0	Labor-Nr. 8661 RF 79-07	Labor- Nr.: 8386 WDK_1	Labor- Nr.: 8387 WDK_P1	Labor- Nr.: 8388 WDK_2	Labor- Nr.: 8389 WDK_P2	Labor- Nr.: 8391 WDK_3	Labor-Nr.: 8390 WDK_P3	Labor-Nr.: 8308 Arctic_DK_1
Mono- aromaten	DIN EN 12916	mg/kg	21,7	n.b.	15,4	19,7	15,7	13	20,4	18,1	11,7 (GCxGS MS 8,4)
Di- aromaten	DIN EN 12916	mg/kg	2,3	n.b.	1,7	1,1	1,9	1,1	2,6	2,1	0,3 (GCxGS MS 0,5)
Tri- aromaten	DIN EN 12916	mg/kg	0,3	n.b.	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	<0,1 (GCxGS MS <0,01)

Vergleich der Belagsbildungsneigung von zwei Arktik-DK's mit DK_0 im Prüfplättchentest



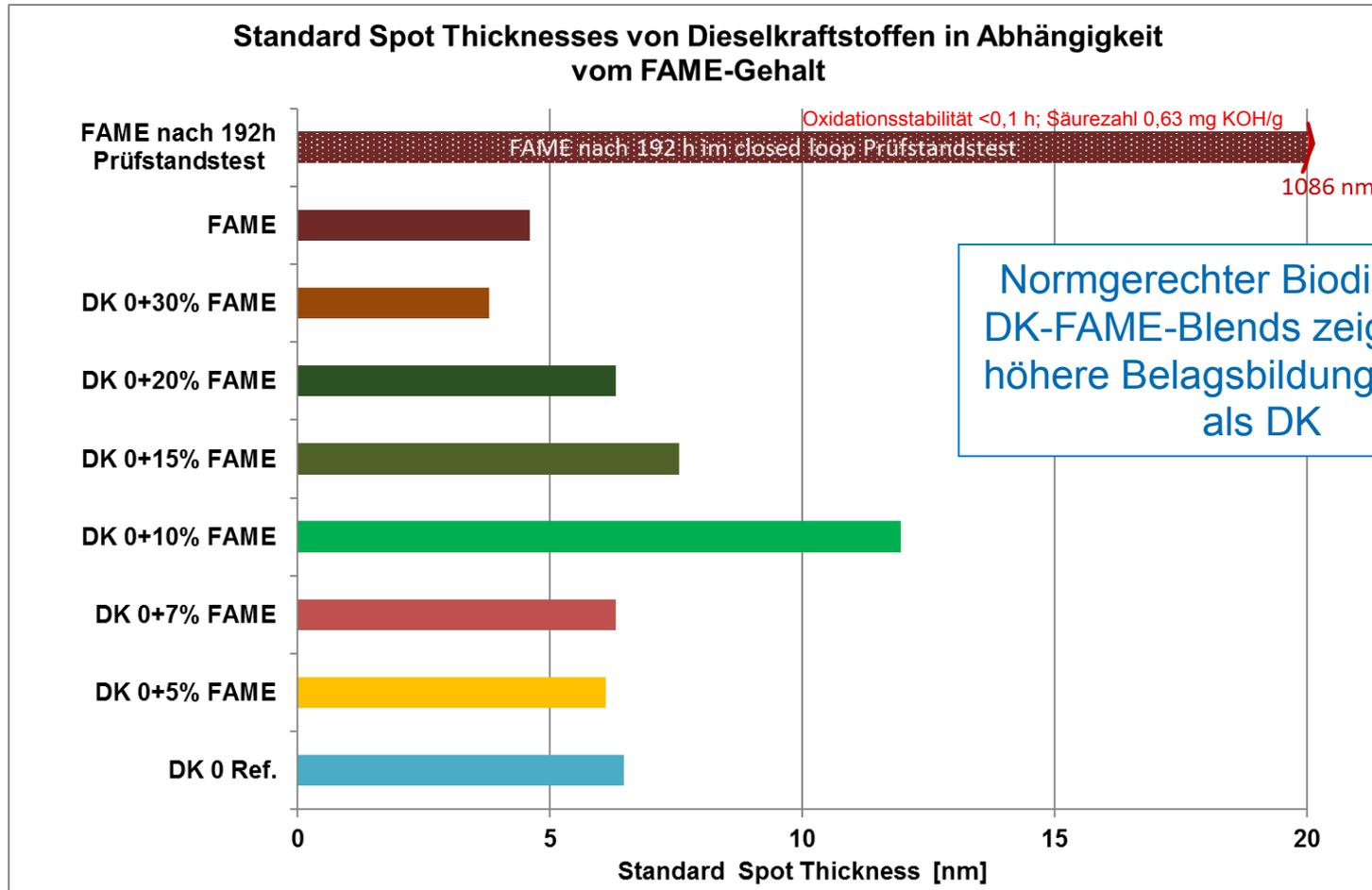
Zum gegenwärtigen Kenntnisstand ist unklar, inwiefern der Prüfplättchentest mit Problemen im Feld korreliert.

Polare Komponenten als Fingerabdruck von Kraftstoffen

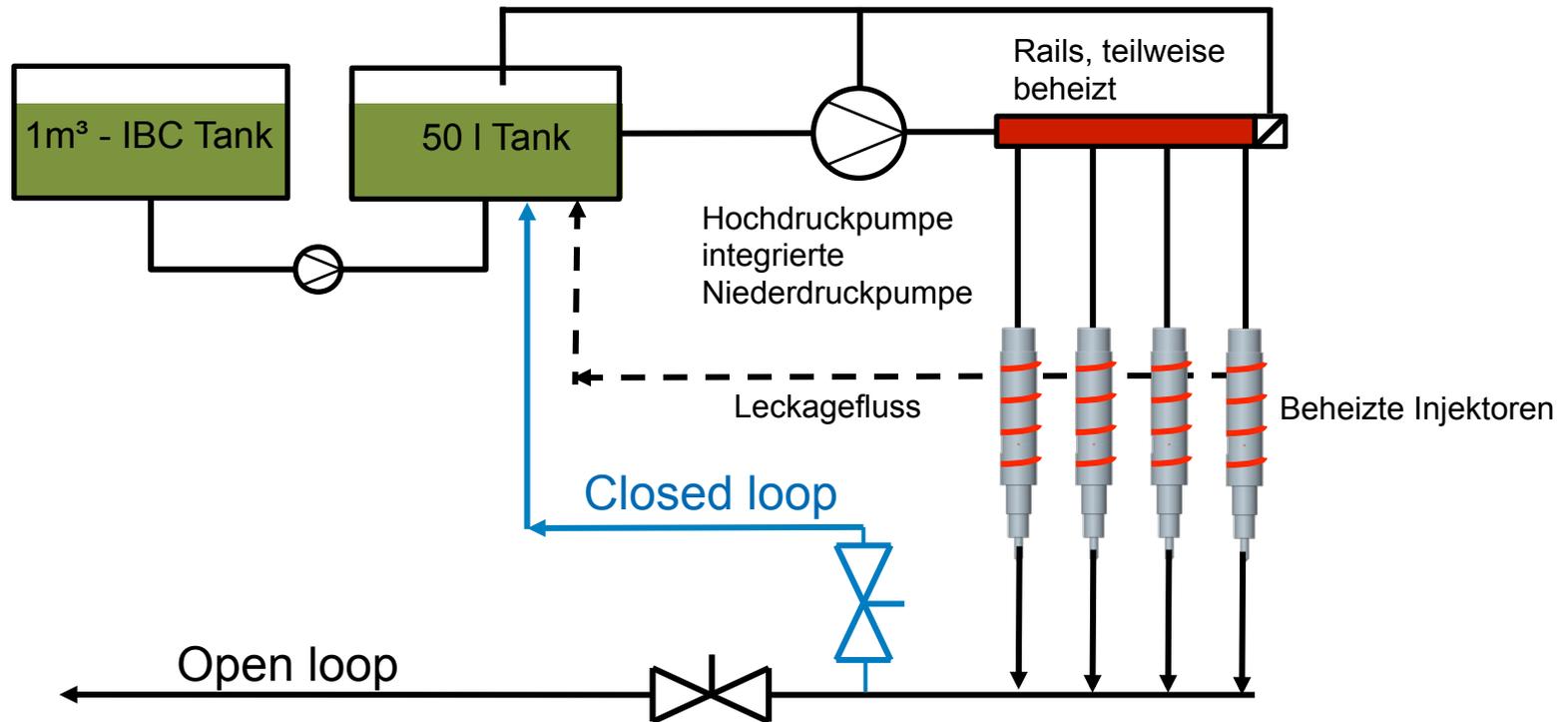


Overlay GC MS Chromatogramme zweier Jetfuels mit der gleichen Identifikationsnummer:
blau Quelle A und rot Quelle B

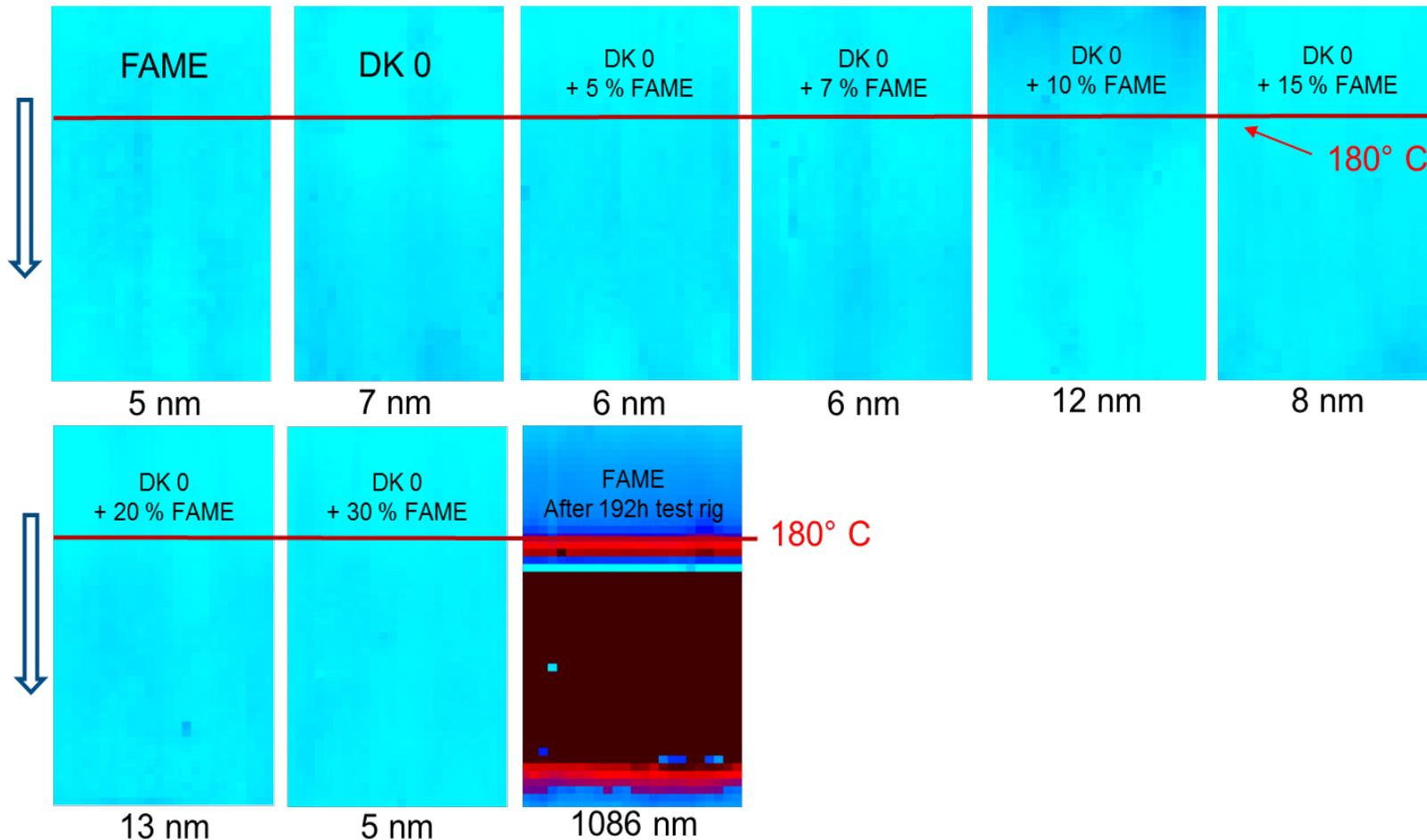
Diesel Deposit Formation Tests an Biodiesel und Biodieselblends



Tests unter motornahen Bedingungen am Einpritzprüfstand

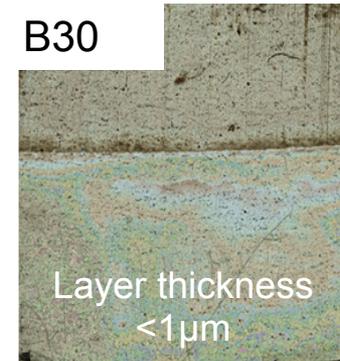
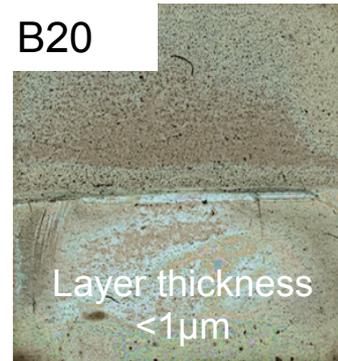
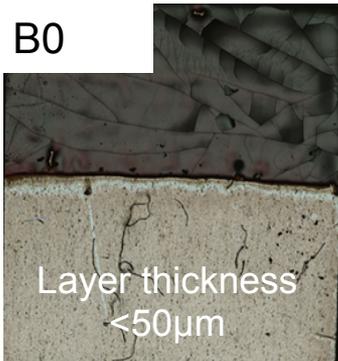


Diesel Deposit Formation Tests an Biodiesel und Biodieselblends

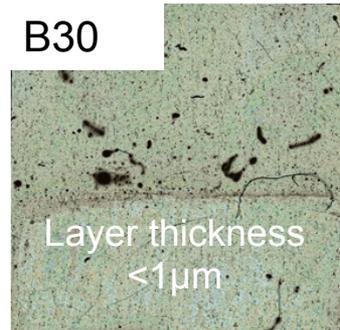
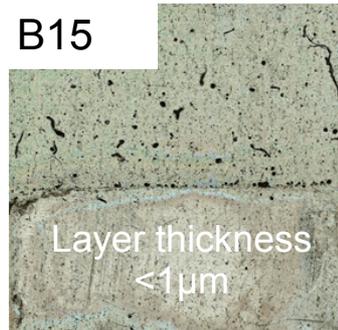
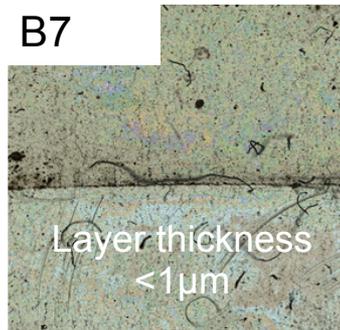


Prüfplättchentest mit FAME-Blends

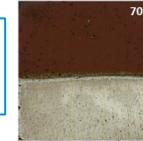
DK/FAME Blends



HVO/FAME Blends



Schichtdicke WDK_0
Ø 11,4 µm



Alterungszeit: 120 h

Schichtdicke WDK_0
+ 7% RME <0,1 µm



Alterungszeit: 120 h

Erhöhte
Alterungszeit: 192 h
Abnahme der
Schichtdicke mit
steigendem FAME-
Gehalt

ca. dreifache
Alterungszeit: 384h
Keine Beläge!

Zum gegenwärtigen Kenntnisstand ist unklar, inwiefern der Prüfplättchentest mit Problemen im Feld korreliert.

DDFT mit seifenbildenden Komponenten

- Referenz Dieselkraftstoffe für den DW10C Test:
 - RF 79-07 (Referenzkraftstoff – ohne Effekt im Motortest)
 - RF 79-07 + 0,5 ppm Na + 10 ppm DDSA (Referenzkraftstoff mit Seifenbildnern)

Test-No.	Na (mg/kg)	Dodeceny succinic-acid (mg/kg)	DP (mmHg)	Time to 25 mmHg (min)
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	0,5	10	0	0
4	0,5	10	0	0
5	3	20	250,1	52,8
6	3	20	246,6	49,8

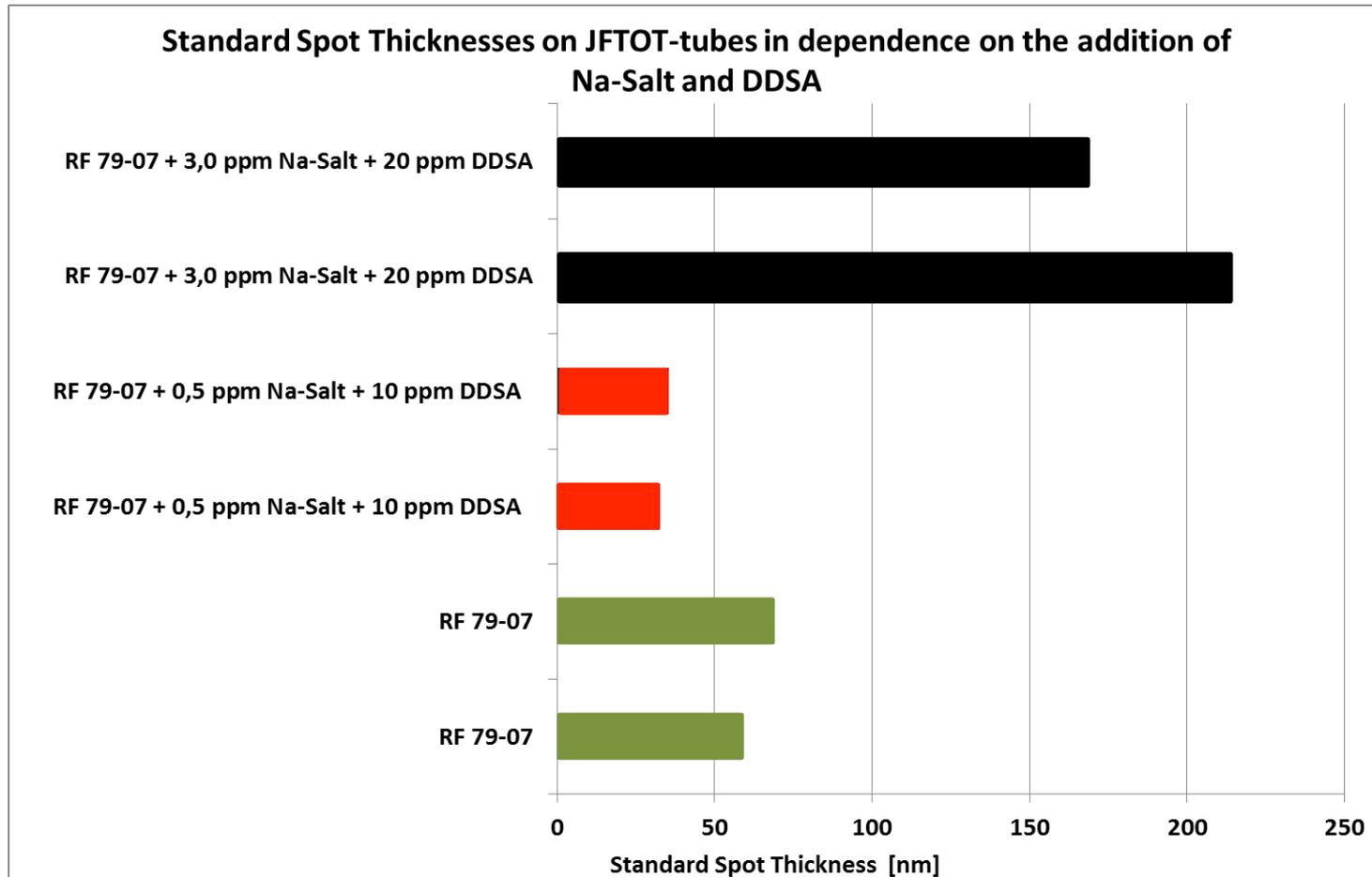
Keine Einschränkungen im DW10C-Test

Kaltstartprobleme und Leistungsabfall im DW10C-Test

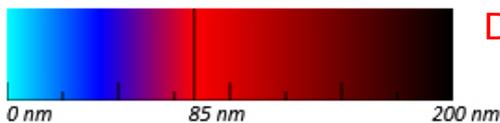
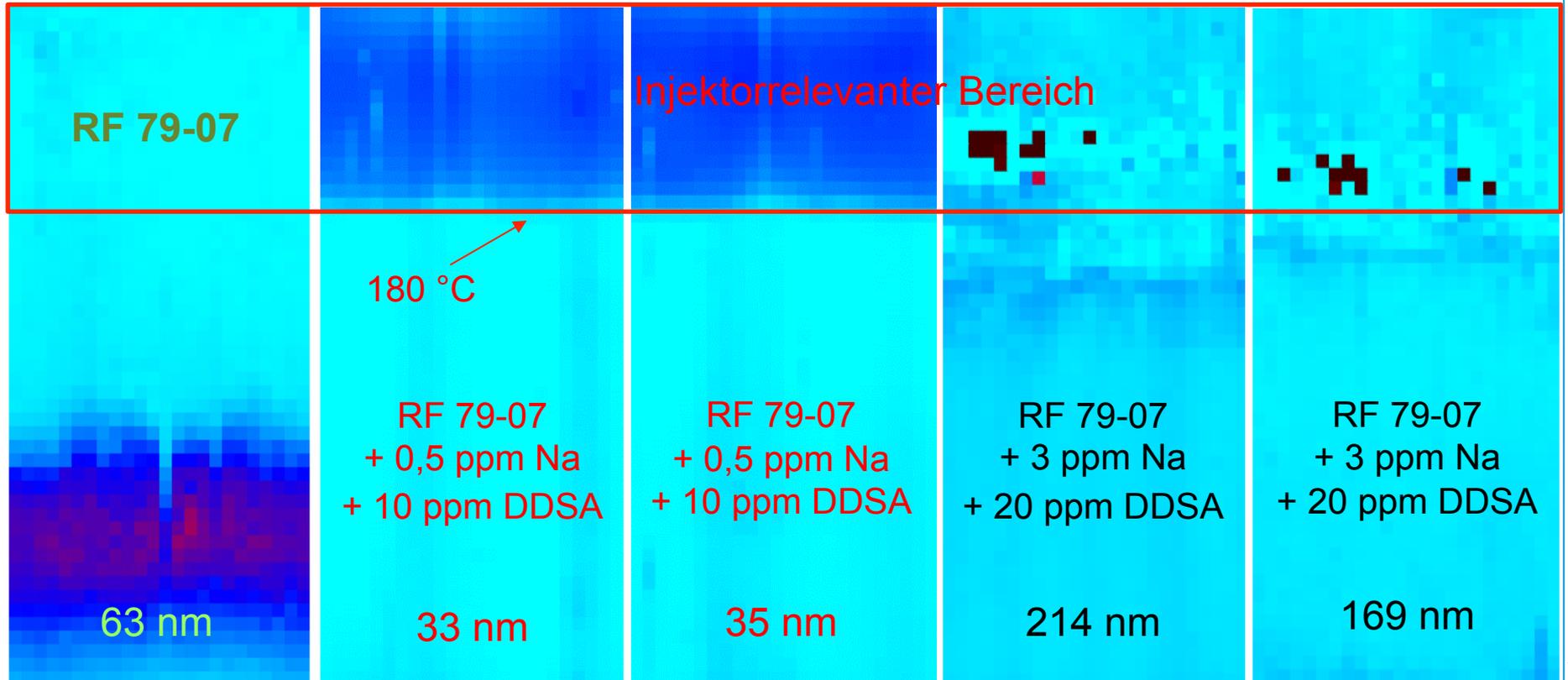
Verschärfte Bedingungen

DDSA - Dodeceny succinic acid

Belagsbildungsneigung von DW10C Referenzkraftstoffen - Standard spot thickness



Belagsbildungsneigung von DW10C Referenzkraftstoffen - Vergleich der Ellipsometer Thickness maps



DDSA - Dodeceny succinic acid

1. Einleitung
2. Experimenteller Aufbau Diesel Deposit Formation Test (DDFT)
3. Ausgewählte Ergebnisse
4. Zusammenfassung

- **Polare Komponenten in Dieselkraftstoffen haben entscheidenden Einfluss auf die Belagsbildung in Einspritzkomponenten.**
- **Normgerechter Biodiesel** nach EN 14214 und seine Blends mit DK tragen nach bisherigen Erkenntnissen zu einer Minderung der Belagsbildung bei (Lösevermögen für polare Beläge aus der Kraftstoffoxidation).
- **Stark gealterter Biodiesel** führt zu starker Belagsbildung.
- **HVO Blends mit Biodiesel** neigen nicht zur Belagsbildung.
- **Polare Additive** können sich unterschiedlich auf die Belagsbildung auswirken.
- **2-EHN** beeinflusst die Belagsbildung im Ablagerungstest nicht.
- **DDSA** (Dodecenylnsuccinic acid) als Korrosionsinhibitor bildet in Gegenwart von Na-Salzen injektorkritische Beläge (Seifen).
- **Polare Spurenkomponenten in DK** wie z.B. Indole fördern die Kraftstoffoxidation und damit die Bildung oxidativer Ablagerungen.
- **Oxidative Beläge entstehen jedoch meist bei Temperaturen, die im Inneren von Einspritzkomponenten bisher nicht relevant sind** (Langzeiteffekte/Quereinflüsse auf andere Belagstypen müssen noch untersucht werden).
- **Derzeit wird geprüft, wie sinnvoll/aussagekräftig ein Parameter „Polare Komponenten“ bzw. „Ablagerungsneigung“ für Dieselkraftstoffe wäre und ob dieser mit der Belagsbildung in Einspritzkomponenten korreliert.**

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Für die Förderung und organisatorische Unterstützung von Projekten zur Untersuchung der Belagsbildungsneigung von Kraftstoffen gilt unser Dank dem BMEL/der FNR, der FVV, der Ufop, der AGQM, der AIF sowie der DGMK.