

Entwicklung einer Methode zur Motorölalterungsuntersuchungen bei Diesel-PKW

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades Dr. rer. nat.
im Department Nachhaltigkeitswissenschaften,
Fakultät III, Umwelt und Technik
der Leuphana Universität Lüneburg

von

Melissa Koch

Lüneburg, September 2009

Die Arbeit wurde am Institut für Ökologie und Umweltchemie der Leuphana Universität Lüneburg und in der Aggregate Entwicklung der Volkswagen AG angefertigt.

Erstberichter: Prof. Dr. Wolfgang Ruck
Zweitberichter: Prof. Dr. Gerhard Petersen

Veröffentlichungen über den Inhalt der Arbeit sind nur nach vorheriger Genehmigung der Volkswagen AG zugelassen. Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

DANKSAGUNGEN

Wesentliche Teile der vorliegenden Arbeit entstanden während meiner Tätigkeit als Doktorandin in der Niedrigst- Emissions- Motoren und Abgasnachbehandlung (EADA) der Volkswagen AG in Wolfsburg. An dieser Stelle gilt mein besonderer Dank an Herrn Dr. rer. nat. Thomas Garbe für seine Unterstützung und die hilfreichen Anmerkungen während der Promotion.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ing. Wolfgang Ruck, sowohl für die Annahme der Arbeit, als auch für seine konstruktiven Ratschläge und Anregungen.

Der Volkswagen AG, namentlich Herrn Dr. Jens Hadler und Herrn Richard Dorenkamp, danke ich für die Bereitstellung der Arbeitsmittel sowie für die Möglichkeit, im Rahmen eines Doktorandenvertrages die notwendigen Arbeiten durchzuführen.

Den Kollegen der Entwicklung, des Zentrallabors und der Forschung danke ich für die freundliche Unterstützung und für die angenehme Zusammenarbeit. Ferner danke ich Hr. Dr. rer. nat. Rainer von Borstel für die ständige Unterstützung, Hilfsbereitschaft sowie für die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

In Deutschland möchte ich mich recht herzlich bei Familie Stöcks für die Hilfestellung während meines Aufenthalts im Ausland bei Hr. Dr. rer. nat. Flávio Benedito, Fr. Maru V. Guimarães und Hr. Dr. Marc Stehlin für die stetige Unterstützung und wertvolle Freundschaft bedanken.

In Brasilien gilt mein herzlicher Dank an meine Familie für die Überseekraft, an Hr. João Alvarez und Hr. Mauro Nakamura für die Hilfestellung bei der Anfertigung meiner Dissertation. Ein ganz besonderes Dankeschön geht an Leandro Cardoso de Andrade für seine Gesellschaft und die wertvolle Unterstützung.

Des Weiteren danke ich allen Freunden und Arbeitskollegen für die seelische Unterstützung während meiner Doktorandizeit.

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNGEN	I
INHALTSVERZEICHNIS	II
VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN.....	IV
VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN	VI
VERZEICHNIS DER TABELLEN	X
ZUSAMMENFASSUNG	XI
EINLEITUNG	1
1 STAND DES WISSENS.....	4
1.1 Weltweite Anforderungen an Fahrzeuge und Kraftstoffe	4
1.2 Dieselmotor und Dieselpartikelfilter.....	8
1.2.1 Grundlagen	8
1.2.2 Kraftstoffversorgung (Niederdrucksystem)	8
1.2.3 Schmierölversorgung.....	10
1.2.4 Dieselpartikelfilter	11
1.2.5 Problematik des Betriebes eines mit einem Dieselpartikelfilter ausgestatteten Fahrzeuges mit biodieselhaltigem Kraftstoff	13
1.3 Kraftstoffe.....	15
1.3.1 Dieselmotor	15
1.3.2 Biodiesel	15
1.3.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften des Dieselmotors und des Biodiesels und deren Einfluss auf das Fahrzeug.....	17
1.4 Motoröle	23
1.4.1 Grundöle	23
1.4.2 Additive	24
1.4.3 Betriebseinflüsse auf das Motoröl.....	31
1.5 Oxidation von Kohlenwasserstoffen.....	34

2 LABORUNTERSUCHUNGEN	40
2.1 <i>Untersuchungsdurchführung und verwendete Analyseverfahren</i>	40
2.1.1 Kraftstoffalterung und Alterungsprodukte mittels Rancimat-Methode.....	40
2.1.2 Motorölalterung mit Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel – Künstliche thermische Methoden.....	44
2.1.3 Analyseverfahren.....	51
2.2 <i>Ergebnisse und Auswertung</i>	54
2.2.1 Kraftstoffalterung	54
2.2.2 Motorölalterung.....	67
3 FLOTTENPROGRAMM – B20-MISCHKRAFTSTOFF	85
3.1 <i>Beschreibung des Flottenprogramms</i>	85
3.2 <i>Kraftstoff.....</i>	87
3.3 <i>Motoröl.....</i>	93
3.4 <i>Beurteilung von Kolbenablagerungen.....</i>	106
3.5 <i>Aggregateverhalten mit B20 Mischkraftstoff</i>	109
4 AUSBLICK.....	112
5 LITERATURVERZEICHNIS	113
6 ANHANG	117

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

Abkürzung	Bedeutung
2V	zwei Ventile je Zylinder
AGR	Abgasrückführung
AME	Altspeisefettmethylester
API	<i>Atmospheric-Pressure-Ionisation</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B5	Mischkraftstoff bestehend aus 5 Gew.-% Biodiesel und 95 Gew.-% Diesel
B20	Mischkraftstoff bestehend aus 20 Gew.-% Biodiesel und 80 Gew.-% Diesel
BBOOST	<i>Bio-Boost</i>
BHT	2,6-Di-tert.butyl-4-methyl-phenol
BWEE	Baumwolleethylester
CZ	Cetanzahl
CFPP	<i>Cold Filter Plugging Point</i>
CFR	<i>Coordinating Fuel Research</i>
DBPC	2.6-Di-tert.butyl-4-methyl-phenol
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DGMK	Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.
DK	Dieselmischkraftstoff
DPF	Dieselpartikelfilter
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EI	Elektronenstoßionisierung
EN	Europäische Norm
ESI	Elektronenspray-Ionisierung
EU	Europäische Union
FAL	Bundforschungsanhalt für Landwirtschaft
FAME	<i>Fatty Acid Methylester</i>
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GHG	<i>Green House Gas</i>
GPC	<i>Gel-Permeations-Chromatographie</i>
HC	Kohlenwasserstoff
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HDPE	Hochdruck-Polyethylen

Abkürzung	Bedeutung
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IP	Institute of Petroleum
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung
JAME	Jathrophaölmethylester
LINOLME	Linolsäuremethylester
LINOLENME	Linolensäuremethylester
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MHD	Malteser Hilfsdienst
MS	Massenspektrometer
N.N.	nicht nachweisbar
NEF	Notarzteinsatzfahrzeug
ÖLME	Ölsäuremethylester
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PANA	Phenyl-alpha-naphthylamine
PDA	Photodioden-Detektor
PDE	Pumpe-Düse-Einheit
PM	<i>Particulate Matter</i> (Partikel)
RME	Rapsmethylester
REE	Rapsethylester
RIEE	Rizinusethylester
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SAPS	Sulfat-Asche, Phosphor und Schwefel
SDI	Saug-Diesel
SEE	Sojaethylester
SME	Sojamethylester
TBN	<i>Total Base Number</i>
TDI	Turbo-Diesel
TL	Technische Lieferbedingungen
THW	Technisches Hilfswerk
VI	Viskositäts-Index
VT-Verhalten	Viskositäts-Temperatur-Verhalten
VW	Volkswagen

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

ABBILDUNG 1.1-1	ALLGEMEINE VERBRENNUNGSREAKTION	5
ABBILDUNG 1.2-1	ENERGIEUMSETZUNG DES VERBRENNUNGSMOTORS [BRAESS U. STEIFFERT, 2007] ..	8
ABBILDUNG 1.2-2	BEISPIEL FÜR DIE BESTANDTEILE DER KRAFTSTOFFVERSORGUNG (NIEDERDRUCK- UND EINSPRITZSYSTEM) FÜR 1,9 LITER TDI MOTOREN MIT PUMPE-DÜSEN- EINSPRITZSYSTEM [VOLKSWAGEN, 1998].....	9
ABBILDUNG 1.2-3	STATIONEN DER SCHMIERÖLVERSORGUNG [VOLKSWAGEN, 2000A].....	11
ABBILDUNG 1.2-4	SYSTEM MIT MOTORNAHEM PARTIKELFILTER [VOLKSWAGEN, 2005].....	12
ABBILDUNG 1.2-5	MESSTECHNIK ZUR STEUERUNG DER DPF-REGENERATION [VOLKSWAGEN, 2005]..	13
ABBILDUNG 1.2-6	SCHADRAUM ZWISCHEN DER OBEREN KOLBENRINGZONE UND DER ZYLINDERINNENWAND [VOLKSWAGEN, 2003].....	14
ABBILDUNG 1.3-1	UMESTERUNG VON RAPSÖL ZUR RAPSÖLMETHYLESTER	16
ABBILDUNG 1.3-2	MÖGLICHE VERÄNDERUNG DER KRAFTSTOFFEIGENSCHAFTEN DURCH ZUMISCHUNG MIT BIODIESEL [DGMK, 2006]	18
ABBILDUNG 1.3-3	ABHÄNGIGKEIT DES SCHMELZPUNKTES VON DER C-KETTENLÄNGE GESÄTTIGTER FETTSÄUREN [KÄB, 2001]	20
ABBILDUNG 1.3-4	SIEDELINIEN VERSCHIEDENER DIESELKRAFTSTOFFEN [GARBE, 2002].....	21
ABBILDUNG 1.3-5	BAKTERIENWACHSTUM IM B20-MISCHKRAFTSTOFF MIT 20 VOL.-% LEITUNGSWASSER [RUCK, 2009]	22
ABBILDUNG 1.3-6	VERGLEICH ZWISCHEN STARK (A) UND WENIG (B) BELASTETEN KRAFTSTOFFFILTERN	22
ABBILDUNG 1.4-1	AUFBAU EINES TYPISCHEN MOTORÖLES [CASTROL, 2005B]	23
ABBILDUNG 1.4-2	ÜBERSICHT ÜBER TYPISCHE VI-VERBESSERER [V. BASSHUYSEN U. SCHÄFER, 2004]	25
ABBILDUNG 1.4-3	EFFEKTIVES KNÄUELVOLUMEN [BARTZ, 1994]	26
ABBILDUNG 1.4-4	WIRKUNGSMECHANISMUS VON STERISCH GEHINDERTEN PHENOLEN [CASTROL, 2005B]	27
ABBILDUNG 1.4-5	ALKYLIERTE DIPHENYLAMINE ALS HYDROGEN-DONATOREN [RUDNICK, 2003]	28
ABBILDUNG 1.4-6	REAKTIONSMCHANISMUS DES ALKYLIERTEN DIPHENYLAMINS BEI TEMPERATUREN UNTERHALB VON 120 °C [RUDNICK, 2003]	28
ABBILDUNG 1.4-7	RESONANZSTRUKTUREN DES NITROXYL-RADIKALS [RUDNICK, 2003].....	29
ABBILDUNG 1.4-8	REAKTIONSMCHANISMUS DES ALKYLIERTEN DIPHENYLAMINS BEI TEMPERATUREN ÜBERHALB VON 120 °C [RUDNICK, 2003]	29
ABBILDUNG 1.4-9	ZINKDIALKYLDITHIOPHOSPHAT [V. BASSHUYSEN U. SCHÄFER, 2004].....	30
ABBILDUNG 1.4-10	TYPISCHE VERTRETER FÜR FILMBILDENDE METALLDESAKTIVATOREN [V. BASSHUYSEN U. SCHÄFER, 2004].....	31
ABBILDUNG 1.4-11	BETRIEBSTEMPERATURBEREICHE DES MOTORÖLES [BOHNER UND FISCHER, 2001]	31
ABBILDUNG 1.4-12	ANSAUGVORGANG DER ÖLPUMPE [VOLKSWAGEN, 2000B]	32
ABBILDUNG 1.4-13	KOLBEN MIT KOLBENBUCHSENLAGER [VOLKSWAGEN, 2002]	33
ABBILDUNG 1.5-1	ENTSTEHUNG VON OXIDATIONSPRODUKTE IN KRAFTSTOFFEN UND MOTORÖLEN	34
ABBILDUNG 1.5-2	DARSTELLUNG DER VERSCHIEDENEN OXIDATIONSSTUFEN DER KOHLENWASSERSTOFFE (OXIDATIONSZAHL IN BLAU)	34
ABBILDUNG 1.5-3	BEISPIEL VON OXIDATIONSREAKTION DER ALKENEN: EPOXIDIERUNG [HAUPTMANN, 1991]	37
ABBILDUNG 1.5-4	SPALTUNG VON HYDROPEROXIDEN DURCH METALLKATALYSATOREN [MÜLLER, 2002]	37

ABBILDUNG 1.5-5	MOLEKULARSTRUKTUR 9-OXONONANOMETHYLESTER.....	37
ABBILDUNG 1.5-6	MOLEKULARSTRUKTUR 3-OCTYL-OXIRAN-OCTADECANSÄUREMETHYLESTER	39
ABBILDUNG 1.5-7	HYDRATISIERUNG VON EPOXIDEN ZU EINER DIOL-BINDUNG.....	39
ABBILDUNG 2.1-1	REAKTIONSBLOCK, REAKTIONSGEFÄß UND MESSZELLE DER RANCIMAT	41
ABBILDUNG 2.1-2	BEISPIEL EINER RANCIMAT-KURVE MIT DARSTELLUNG DER ZWEI AUSWERTUNGSMÖGLICHKEITEN.....	41
ABBILDUNG 2.1-3	WÄRMESCHRANK-TEMPERATURPROGRAMM [SIEWERT, 2005]	47
ABBILDUNG 2.1-4	VERSUCHSAUFBAU DER MOTORÖLALTERUNGSUNTERSUCHUNG [SCHUMACHER, 2008].....	49
ABBILDUNG 2.1-5	TEMPERATURZYKLUS FÜR MOTORÖLALTERUNGSUNTERSUCHUNG	51
ABBILDUNG 2.2-1	ALTERUNGSKURVEN VON RME_1 BEI RANCIMAT-METHODE BIS 40 MS/CM UND 200 MS/CM (AUTOMATISCHE INDUKTIONSZEIT)	54
ABBILDUNG 2.2-2	INDUKTIONSZEIT UNTERSUCHTER RME-PROBEN	56
ABBILDUNG 2.2-3	INDUKTIONSZEIT DER RME-PROBEN IN FUNKTION DES GEWICHTETEN ARITHMETISCHEN MITTELS DER AUTOXIDATION.....	57
ABBILDUNG 2.2-4	FETTSÄUREZUSAMMENSETZUNG DER RME-PROBEN VOR, WÄHREND (40 MS/CM) UND NACH (200 MS/CM) RANCIMAT-METHODE.....	58
ABBILDUNG 2.2-5	FLÜCHTIGE ORGANISCHE SÄURE VON RME-PROBEN WÄHREND (40 MS/CM) UND AM ENDE (200 MS/CM) DES RANCIMAT-TESTS.....	58
ABBILDUNG 2.2-6	INDUKTIONSZEIT VON BIODIESEL-PROBEN AUS UNTERSCHIEDLICHEN ROHSTOFFEN UND REINEN UNGESÄTTIGTEN FAME.....	60
ABBILDUNG 2.2-7	INDUKTIONSZEIT DER FAME-PROBEN IN FUNKTION DES GEWICHTETEN ARITHMETISCHEN MITTELS DER AUTOXIDATION.....	61
ABBILDUNG 2.2-8	FETTSÄUREZUSAMMENSETZUNG DER FAME-PROBEN VOR UND NACH RANCIMAT- METHODE	62
ABBILDUNG 2.2-9	FLÜCHTIGE ORGANISCHE SÄURE VON BIODIESEL-PROBEN AUS UNTERSCHIEDLICHEN ROHSTOFFEN UND REINEN UNGESÄTTIGTEN FAME IN DER WASSERPHASE DER RANCIMAT-METHODE AM ENDE DES VERSUCHS (200 MS/CM) .	63
ABBILDUNG 2.2-10	KORRELATION ZWISCHEN INDUKTIONSZEIT UND FLÜCHTIGEN ORGANISCHEN SÄUREN	64
ABBILDUNG 2.2-11	INDUKTIONSZEIT VON RME, SME UND ÖLME BEI DER RANCIMAT METHODE OHNE UND MIT KUPFER.....	65
ABBILDUNG 2.2-12	INDUKTIONSZEIT VON ÖLME MIT WASSER.....	65
ABBILDUNG 2.2-13	CHROMATOGRAMME AUS LINOLME UND LINOLENME NACH DER ALTERUNG MITTELS RANCIMAT-METHODE	66
ABBILDUNG 2.2-14	ALTERUNGSPRODUKTE VON RME, JAME UND AME NACH DER RANCIMAT- METHODE	66
ABBILDUNG 2.2-15	ALTERUNGSPRODUKTE VON LINOL- UND LINOLENSÄUREMETHYLESTER NACH DER RANCIMAT-METHODE	67
ABBILDUNG 2.2-16	STARK VERLACKTER MOTORÖLRAUM DES DAUERLÄUFER-ZYLINDERKOPFES.....	68
ABBILDUNG 2.2-17	STARK MIT MOTORÖLKOHL BEHAFTETER KOLBEN DES ZERLEGTEN MOTORS	69
ABBILDUNG 2.2-18	KINEMATISCHE VISKOSITÄTEN DES MOTORÖLES A BEI 40 °C UND 100 °C.....	71
ABBILDUNG 2.2-19	KINEMATISCHE VISKOSITÄTEN DES MIT 0,5 GEW.-% WASSER VERSETZTEN MOTORÖL A BEI 40 °C UND 100 °C.....	71
ABBILDUNG 2.2-20	ABHÄNGIGKEIT DER ALKALISCHEN RESERVE DES MOTORÖLES A VOM FAME- MASSENANTEIL	73
ABBILDUNG 2.2-21	ABHÄNGIGKEIT DES KUPFER-MASSENANTEILS VON DER ZUSAMMENSETZUNG DER MOTORÖL A-PROBEN.....	74

ABBILDUNG 2.2-22	IR-SPEKTRENVERGLEICH DES MOTORÖLS A, DES ÖLS MIT FAME-, DK- UND WASSERZUSATZ, SOWIE DEREN ALTERUNGSPRODUKTE	76
ABBILDUNG 2.2-23	KORRELATION ZWISCHEN KRAFTSTOFF-GEHALT IM MOTORÖL B UND VISKOSITÄT BEI 40 °C.....	79
ABBILDUNG 2.2-24	ALKALISCHE RESERVE (TBN) DER MOTORÖLPROBEN B VOR („FRISCH“) UND NACH („ALT“) ALTERUNGSUNTERSUCHUNG IM WÄRMEBAD	80
ABBILDUNG 2.2-25	BILDUNG ORGANISCHER SÄUREN NACH MOTORÖLALTERUNG MIT VERSCHIEDENEN RME-SAATEN.....	81
ABBILDUNG 2.2-26	ABHÄNGIGKEIT DER TBN VON DER BILDUNG ORGANISCHER SÄUREN.....	81
ABBILDUNG 2.2-27	CHROMATOGRAMM-KURVE AUS GEALTERTEN MOTORÖL- UND SCHLAMMPROBEN....	82
ABBILDUNG 2.2-28	ÖLSCHLAMMBILDUNG DURCH VERSCHIEDENEN PARAMETER [SCHUMACHER, 2008].	83
ABBILDUNG 2.2-29	INNENSEITE DER NOCKENWELLE-LAGER VOR UND NACH ALTERUNG VON MOTORÖL, BIODIESEL UND DIESELKRAFTSTOFF [SCHUMACHER, 2008].....	83
ABBILDUNG 3.2-1	OXIDATIONSSTABILITÄT DER KRAFTSTOFFPROBEN IN DEN VIER JAHRESZEITEN.....	88
ABBILDUNG 3.2-2	OXIDATIONSSTABILITÄT UND GESAMTVERSCHMUTZUNG BEI VERSCHIEDENEN KRAFTSTOFFLIEFERUNGEN	89
ABBILDUNG 3.2-3	FAME-GEHALT DER KRAFTSTOFFPROBEN	90
ABBILDUNG 3.2-4	OXIDATIONSSTABILITÄT IN ABHÄNGIGKEIT VOM FAME-GEHALT	91
ABBILDUNG 3.2-5	EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE OXIDATIONSSTABILITÄT VON B20-MISCHKRAFTSTOFFEN DES FLOTTENPROGRAMMS.....	92
ABBILDUNG 3.3-1	KRAFTSTOFF-GEHALT (DK + FAME) IM MOTORÖL VON FAHRZEUGEN OHNE DPF MIT UNTERSCHIEDLICHEN FAHRPROFILIEN	94
ABBILDUNG 3.3-2	VISKOSITÄT BEI 40 °C DER MOTORÖLPROBEN VON FAHRZEUGEN OHNE DPF MIT UNTERSCHIEDLICHEN FAHRPROFILIEN.....	95
ABBILDUNG 3.3-3	TBN DER MOTORÖLPROBEN VON FAHRZEUGEN OHNE DPF MIT UNTERSCHIEDLICHEN FAHRPROFILIEN.....	96
ABBILDUNG 3.3-4	KRAFTSTOFF-GEHALT DER MOTORÖLPROBEN VON FAHRZEUGEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN FAHRPROFILIEN UND NACHRÜSTLÖSUNG BIS 100 TKM LAUFLEISTUNG.....	97
ABBILDUNG 3.3-5	KRAFTSTOFF-GEHALT DER MOTORÖLPROBEN VON FAHRZEUGEN (DAUERLÄUFER MIT ALLGEMEINEM LASTKOLLEKTIV) MIT NACHRÜSTLÖSUNG AB 100 TKM LAUFLEISTUNG.....	98
ABBILDUNG 3.3-6	GESAMTVERSCHMUTZUNG DER MOTORÖLPROBEN VON FAHRZEUGEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN FAHRPROFILIEN UND NACHRÜSTLÖSUNG	99
ABBILDUNG 3.3-7	KRAFTSTOFF-GEHALT DER MOTORÖLPROBEN VON SATD FAHRZEUGEN MIT SERIEN-DPF	100
ABBILDUNG 3.3-8	KRAFTSTOFF-GEHALT DER MOTORÖLPROBEN VON POLIZEI/FAHRSCHULE FAHRZEUGEN MIT SERIEN-DPF	101
ABBILDUNG 3.3-9	VISKOSITÄT BEI 40 °C UND 100 °C DER MOTORÖLPROBEN VON STADT FAHRZEUGEN MIT SERIEN-DPF	102
ABBILDUNG 3.3-10	VISKOSITÄT BEI 40 °C UND 100 °C DER MOTORÖLPROBEN VON POLIZEI- UND FAHRSCHUL-FAHRZEUGEN MIT SERIEN-DPF.....	102
ABBILDUNG 3.3-11	ALKALISCHE RESERVE (TBN) DER MOTORÖLPROBEN VON STADT FAHRZEUGEN MIT SERIEN-DPF.....	103
ABBILDUNG 3.3-12	KORRELATION ZWISCHEN KRAFTSTOFF-GEHALT UND VISKOSITÄT BEI 40 °C VON MOTORÖLPROBEN AUS LABORALTERUNGSTEST IM WÄRMEBAD (ABSCHNITT 2.1.2) UND FAHRZEUGEN MIT SERIEN-DPF SYSTEM.....	104
ABBILDUNG 3.4-1	ANALYSEERGEBNIS DER ABLAGERUNGEN IN DER 2. RINGNUT.....	106

ABBILDUNG 3.4-2	KOLBEN AUS FZG20 MIT STARKER ABLAGERUNG IN DEN RINGBEREICHEN ALLER KOLBEN.....	107
-----------------	---	-----

VERZEICHNIS DER TABELLEN

TABELLE 1	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER OXIDATIONSSTABILITÄT VON KRAFTSTOFFEN [KOCH, 2003]	2
TABELLE 1.1-1	WICHTIGE GEOGRAFISCHE EIGENSCHAFTEN FÜR DIE FAHRZEUGENTWICKLUNG.....	4
TABELLE 1.1-2	VERGLEICHUNG AUSGEWÄHLTER PARAMETER MEHRERER BIODIESELNORMEN [VOLKSWAGEN, 2007]	6
TABELLE 1.2-1	DIESELMOTORENSYSTEME UND ZUSAMMENHANG MIT AUSGEWÄHLTEN KRAFTSTOFFEIGENSCHAFTEN [GARBE, 2007]	8
TABELLE 1.3-1	NOMENKLATUR DER FETTSÄUREMETHYLESTERN [FLUKA, 2000].....	16
TABELLE 1.3-2	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN UNTERSCHIEDLICHER BIODIESELSORTEN [STRONG ET. AL., 2004, COSTA ET. AL., 2004]	17
TABELLE 1.3-3	MOTORKOMPONENTEN UND ANFORDERUNGEN AN DIESELKRAFTSTOFF [GARBE U. KOCH, 2006].....	17
TABELLE 1.3-4	SCHMELZPUNKTWERTE EINZELNEN FAMES [FLUKA, 2000]	19
TABELLE 1.5-1	FREIE RADIKALISCHE UND IONISCHE REAKTIONEN AN DER DOPPELBINDUNG [FRANKEL, 2005].....	35
TABELLE 1.5-2	RADIKALMECHANISMUS [FRANKEL, 2005]	36
TABELLE 2.1-1	ÜBERSICHT DER UNTERSUCHTEN KRAFTSTOFFE MITTELS RANCIMAT-METHODE	42
TABELLE 2.1-2	ÜBERBLICK ÜBER DIE FÜR DIE UNTERSUCHUNGEN RELEVANTEN PARAMETER DER VERWENDETEN MOTORÖLEN IM NICHT GEALTERTEN ZUSTAND.....	45
TABELLE 2.1-3	GC/MS-PARAMETER ZUR CHARAKTERISIERUNG DER ZIELKOMPONENTEN [MEININGHAUS U. KULLMER, 2005]	52
TABELLE 2.2-1	ZUSAMMENSETZUNG DER UNTERSUCHTEN RME-PROBEN [GEW.-%]	55
TABELLE 2.2-2	RELATIVE GESCHWINDIGKEIT DER AUTOOXIDATION VON ÖL-, LINOL- UND LINOLENSÄURE [GUNSTONE ET. AL., 1994] SOWIE RECHNUNGSBEISPIEL FÜR DIE RME_1-PROBE	56
TABELLE 2.2-3	FETTSÄUREZUSAMMENSETZUNG VOR DER ALTERUNG DURCH DIE RANCIMAT-METHODE [GEW.-%]	59
TABELLE 2.2-4	VERÄNDERUNG DES C18:02- UND C18:03-GEHALTES VON BIODIESEL PROBEN AUS UNTERSCHIEDLICHEN ROHSTOFFEN UND FAME NACH DER ALTERUNG DURCH DIE RANCIMAT-METHODE.....	62
TABELLE 2.2-5	AMA DAUERLAUFZYKLUS	68
TABELLE 2.2-6	RELEVANTE PARAMETER DER MOTORÖLANALYSE DES DPF-DAUERLÄUFERS.....	69
TABELLE 2.2-7	EIGENSCHAFTEN EINER MOTORÖLPROBEN DES FAHRZEUGES (ABSCHNITT 3.1.1) ALS INDIKATION FÜR DIE ENTWICKLUNG DER MOTORÖLALTERUNGSTEST IM WÄRMEBAD	77
TABELLE 2.2-8	ERGEBNISSE DER MOTORÖLALTERUNGSUNTERSUCHUNG OHNE LUFTSTROM	78
TABELLE 3.1-1	UNTERSUCHTEN PARAMETER DER BETRIEBSSTOFFPROBEN.....	85
TABELLE 3.1-2	ÜBERSICHT DER FAHRPROFILE	86
TABELLE 3.2-1	KRAFTSTOFFQUALITÄT DER VERWENDETEN B20-SORTEN IM VERGLEICH ZU B5	87
TABELLE 3.3-1	ANALYSIERTE METALLE IM MOTORÖL, DEREN HERKUNFT UND TOLERANZWERTE [ZICKMANN, 2008].....	95
TABELLE 3.3-2	LAUFLEISTUNG DER MIT DPF NACHGERÜSTETEN FAHRZEUGE	97
TABELLE 3.3-3	ERGEBNISSE VON DSC-ANALYSE AUSGEWÄHLTER MOTORÖLPROBEN	104
TABELLE 3.4-1	ZUSAMMENSETZUNG DER ABLAGERUNG IM ZYLINDERKOLBEN AUS FZG20.....	108
TABELLE 3.5-1	EMISSIONSTENDENZEN DER PARTIKEL, STICKOXIDE, KOHLENWASSERSTOFFE UND KOHLENMONOXID	110
TABELLE 3.5-2	LANGFRISTIGE WECHSELWIRKUNG VON B20 MISCHKRAFTSTOFF	111

ZUSAMMENFASSUNG

Schmierstoffe sind in der Aggregateentwicklung ein wesentliches Konstruktionselement. Ihre Auslegung und Performance bestimmen neben anderen Zielgrößen vor allem den Kraftstoffverbrauch und die Lebensdauer von Motoren und Getrieben wesentlich mit. Die Simulation der Wechselwirkung zwischen Kraftstoff, Motoröl, dem Triebwerk selbst und Abgastechnologie in Laboruntersuchungen ist eine Herausforderung für die Automobilindustrie und ihre Lieferanten.

Diese Arbeit stellt die Entwicklung einer Laboruntersuchung zur Alterung von Motorölen dar, die als künftiger Parameter für die Freigabennormen der Volkswagen AG dient. Dieses Verfahren wurde mittels eines Fahrzeugflottenprogrammes validiert, wie sich der erhöhte Biodieseleintrag in das Motoröl auf dessen Eigenschaften auswirkt.

Als erstes wurde die Alterung von reinen Kraftstoffen untersucht. Mit der Rancimat Methode [DIN EN 14112, 2003] wurde Biodiesel aus unterschiedlichen Rohstoffen bis hin zur reinen Linol- und Linolensäuremethylestern auf ihre Alterungsstabilität und -produkte untersucht. Die Alterungsreaktionen erfolgen mittels Autooxidation. Die Anzahl an Doppelbindungen und die Konzentration an ungesättigten Molekülen in der Probe verkürzen ihre Alterungsstabilität. Die Analyse der Säurebildung während und am Ende der Untersuchung zeigte, dass der Säure-Gehalt nicht mit der Induktionszeit der Probe proportional ist, sondern proportional zu der Rancimat Kurve verläuft. Durch die Autooxidation von Biodiesel entstehen Hydroperoxide und bei deren Zersetzung bilden sich verschiedene Verbindungsarten (Aldehyde, Epoxide und organische Säuren), die mit chromatographischen Methoden identifiziert wurden. Alle diese Alterungsprodukte im Kontakt mit Motoröl beeinflussen dessen Eigenschaften, wie die alkalische Reserve und die Oxidationsstabilität.

Daraus abgeleitet wurden für die Alterungsversuche Motoröle mit niedrigerem Gehalt an Sulfat-Asche, Phosphor und Schwefel (*low* SAPS) verwendet, da sie umweltfreundlicher und für Fahrzeuge mit Dieselpartikelfilter System zwingend sind. Aus den motorischen Rahmenbedingungen und der erhaltenen Motorenbewertung wurden die relevanten Parameter für die Simulation der Motorölalterung im Labor herausgearbeitet. Die Motoröle wurden in zwei Schritten im Labor untersucht (Motorölalterungstest im Wärmeschrank und im Wärmebad).

Zunächst wurden Alterungstests mit Motorölen (teilweise mit Kraftstoff-Beimischungen) im Wärmeschrank durchgeführt. Das verwendete Temperaturprogramm im Wärmeschrank berücksichtigte Standzeiten in Form des in der Ölwanne vorherrschenden Temperaturbereiches, der das Motoröl während des motorischen Betriebes am längsten ausgesetzt ist. Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass es mit dieser Version des Simulationsprogrammes nicht möglich ist, die reale Motorölalterung durch eine thermische Alterung im Wärmeschrank

nachzustellen. Es birgt jedoch das Potenzial durch Modifikationen Realitätsnähe zu erreichen und würde somit eine kostengünstige Alternative zu den sehr kostenintensiven motorischen Motorölalterungstests sein.

Aus den Wärmeschrankalterungstest ergibt sich die Notwendigkeit einen Temperaturzyklus (hohe und niedrige Temperatur) zu übernehmen, der aber näher an die Fahrzeugsrealität sein sollte. Der Motorölalterungstest im Wärmebad berücksichtigte Temperaturen aus den heißesten Motorbereichen. Die verwendete Apparatur kann zur Bewertung von Motorölen unter Einfluss von verschiedenen Kraftstoffen genutzt werden. Sie kann außerdem Informationen über die Oxidationsstabilität der verwendeten Kraftstoffe geben, da sie gleichartige Parameter wie die Rancimat Methode darstellt und saure Oxidationsprodukte auffängt. Die Säurebildung stellt eine direkte Korrelation zur alkalischen Reserve dar und die Viskosität bei 40 °C zeigt eine direkte Korrelation zum Kraftstoffgehalt des Motoröles. Als Alterungsprodukt wurde auch Schlamm in kleinerer Menge erzeugt. Die Schlammbildung zeigte sich nur mit hoch konzentrierten, ungesättigten Biodieselpollen.

Validiert wurde der Alterungstest im Wärmebad anhand einer Fahrzeugflotte. Ein Flottenprogramm mit 40 Fahrzeugen, die während eines Jahres mit einem Mischkraftstoff aus 20 Vol.-% Biodiesel (FAME) und 80 Vol.-% Dieselkraftstoff (B20) betrieben wurden, unterstützte die Bewertung von Kraftstoff-, Motoröl- und Fahrzeugtechnologiewechselwirkungen.

Kraftstoffproben aus den Fahrzeugen und von Tankstellen wurden analysiert. Die Eigenschaft Oxidationsstabilität zeigte eine Abhängigkeit von zahlreichen Einflussfaktoren, wie Jahreszeit, Lagerungszeit in der Tankstelle, FAME-, Phosphor- und Zink-Gehalt. Der Mittelwert der Oxidationsstabilität nach Rancimat Methode bei 110 °C [DIN EN 14112, 2003] der 111 analysierten Kraftstoffproben liegt bei 23 h. Das niedrigste Ergebnis liegt jedoch bei 6 h Induktionszeit. Dies zeigt, dass auch bei normgerechtem Kraftstoff die Qualitätseigenschaften sehr variabel sein können.

Die Eigenschaften der Motorölproben wandelten sich nach Fahrprofil und Abgastechnologie der Fahrzeuge ab. Durch Kraftstoffeintrag wurde die Viskosität des Motoröles stark erniedrigt und die alkalische Reserve und Oxidationsstabilität wurden verbraucht. Ein Anteil von über 20 Gew.-% Kraftstoff wurde in Motorölproben aus Fahrzeugen mit Dieselpartikelfilter-System (DPF) gefunden. Dadurch können zahlreiche Probleme verursacht werden, wie Verkürzung des Ölwechselintervalls, erhöhter Verschleiß von Motorteilen bis – unter extremen Bedingungen - hin zum vollständigen Motorschaden. Analytische Untersuchungen von Kolbenablagerungen wiesen Biodiesel nach. Die Ablagerungen verursachten teilweise den Festsitz einzelner Kolbenringe, was zur Riefenbildung an den Zylinderlaufbahnen führte. Bei weiterer Laufleistung können Motorschäden nicht ausgeschlossen werden.

Nach diesen Ergebnissen kann eine B20-Freigabe für Fahrzeuge, die serienmässig über ein DPF-System verfügen, nicht empfohlen werden (technischer Stand 2006).

Die Simulation der Motorölalterung im Wärmebad zeigte Ergebnisse, die mit Motorölproben aus dem Flottenprogramm vergleichbar sind. Die Entstehung von Schlamm im Labor wurde nicht eindeutig nachgewiesen. Die Methode zeigt sich jedoch repräsentativ für eine Auswertung von Kraftstoff- und Motorölqualität. Damit wurde ein einfaches und günstiges Verfahren vorgestellt, mit dessen Hilfe der Einsatz von mehreren Testfahrzeugen eingespart werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Testprozedur zur Simulation von Alterungserscheinungen von kraftstoff-verunreinigten Motorölen erarbeitet. Diese unterscheidet sich von bisher eingesetzten Methoden dahingehend, dass sie auf die besonderen Randbedingungen des verbrennungsmotorischen Betriebes reflektiert (Konterminierung mit Kraftstoffen, Blow-By-Phänomene im Sinne von Gaseintrag u.ä.).

Diese neue Methode wurde statistisch abgesichert angewandt und ihre Praxistauglichkeit ohne Aufgabe des wissenschaftlichen Anspruchs nachgewiesen.

EINLEITUNG

Der Mensch hat seit alters her den Wunsch sich schneller, weiter und mit größeren Lasten bewegen zu können, als er mit eigener Muskelkraft dazu imstande wäre – und das möglichst ohne körperliche Anstrengung. Mit der Entwicklung des Automobils wurde das Verkehrsmittel geschaffen, das aufgrund seiner individuellen und flexiblen Einsetzbarkeit bis heute am meisten genutzt wird. Die Zahl der Automobile beträgt heute weltweit etwa 600 Millionen, wobei die Massen-Motorisierung einiger großer und vieler kleiner Länder noch gar nicht begonnen hat. Die Steigerung der Mobilität hat nicht nur Vorteile, sondern auch die Nachteile des Straßenverkehrs, insbesondere Ressourcen-Verbrauch, Unfallgefahren und Umweltwirkungen in Technik und Gesellschaft. [Braess u. Steiffert, 2007]

Die wirtschaftlichen und ökologischen Entwicklungsschwerpunkte, die direkt die Automobilindustrie betreffen, sind zu unterteilen in Schadstoffemissionen, Treibhausgase und Energie. All diese Aspekte werden bei fortschrittlichen Motorentwicklungen, Abgastechnologien und Biokraftstoffen berücksichtigt. Die Motorentwicklung betrachtet Motorkomponenten wie Motoröl, das langfristig seine Qualitätseigenschaften behalten soll. Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter (DPF) gehören zu den Abgastechnologien. Diese werden am besten ausgenutzt, wenn Motor und Kraftstoff aneinander angepasst sind. Die Entwicklung und Verwendung von Biokraftstoffen wird tendenziell weltweit steigen. Sie sollten Eigenschaften aufweisen, die zusammen mit der Motor- und Abgastechnologie zur Umweltschonung beitragen.

Die Wechselwirkung zwischen Motoröl, Abgastechnologie und Biodiesel wird hinsichtlich Oxidationsstabilität der Treib- und Schmierstoffe in dieser Arbeit untersucht. Eine verbesserte Motorölsorte für Dieselmotoren ist ein Motoröl mit niedrigerem Gehalt an Sulfat-Asche, Phosphor und Schwefel. Diese Motoröle sind für Fahrzeuge mit Oxidationskatalysator und DPF-System geeignet. Was den Kraftstoff angeht, so gilt es, für eine weltweite Verbreitung von Rohstoffen und Erhöhung der Biodieselverwendung zu sorgen. Dabei wird eine gründliche Untersuchung der Biodieseleigenschaften zur Anpassung an bestehende und künftige Normen bzw. Technologien erforderlich. Eine Herausforderung für die Automobilindustrie ist es, mehrere Kraftstoffsorten (mineralische und Biokraftstoffe) gleichzeitig optimal zu verwenden.

Alle Kraftstoffe, die weltweit auf dem Markt vorkommen, müssen fahrzeugmaterialverträglich sein. Das bedeutet z.B., dass organische Säuren und Schlämme aus der Kraftstoffalterung die Funktion der Motorkomponenten nicht behindern dürfen. Aufgrund der Emissionsgrenzen wird die Anzahl an Diesel-Pkws mit DPF-System in Europa höher. Dieses System erfordert einen Regenerationsmechanismus des DPF, wenn der Filter beladen ist. Damit fließt Kraftstoff in die Ölwanne des Motors und verdünnt das Motoröl. In dem Fall von Biodiesel ist es besonders kritisch, da sein Siedebereich bei ca. 300 °C liegt und sich

der Kraftstoff in der Ölwanne sammelt. Dies führt zu einer Verschlechterung der Motorölqualität und erfordert ein kürzeres Ölwechselintervall.

Die Oxidationsreaktionen von Kraftstoff und Motoröl entsprechen einer Reihe von Reaktionsmechanismen, die noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Zahlreiche Einflussfaktoren nehmen an den Alterungsreaktionen teil: Zusammensetzung der Probe, Temperatur, Luft, Metalle, Verbrennungsgase, Standzeit etc. Die Nachstellung der Realität aus dem Fahrzeug bei der Alterung von Treib- und Schmierstoffen mittels Laboruntersuchungen ist die Herausforderung dieser Arbeit. Durch Alterungsuntersuchungen über gezielte Biodieselsorten bis hin zu gezielten Versuchen mit Fahrzeugen aus einem Flottenprogramm werden reale Schadensbilder nachgestellt.

Kraftstoffe bestehen aus organischen Komponenten, die unter verschiedenen Bedingungen oxidieren können. Die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktionen, sowie die Art und Menge der Oxidationsprodukte hängen von der Kraftstoffzusammensetzung ab. Die offiziellen Methoden in Europa zur Untersuchung der Kraftstoffoxidationsstabilität sind EN 14112 [DIN EN 14112, 2003] für Biodiesel und EN 12205 [DIN EN ISO 12205, 1996] für Dieseldieselkraftstoff. Diese Verfahren unterscheiden sich im Methodenaufbau und der Ergebnisauswertung (Tabelle 1). Um ein einheitliches Verfahren zur Oxidationsstabilitätsuntersuchung von Kraftstoffen zu definieren, wurden weitere Hausmethoden entwickelt, wie die IP 306 mod. von Bosch [IP 306 modified, 2002]. Die Tabelle 1 zeigt die Prinzipien der Verfahren.

Tabelle 1 Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen [Koch, 2003]

	EN 14112	EN 12205	IP 306	IP 306 mod.
Medium	FAME	Dieseldieselkraftstoff	Mineralöl	Dieseldieselkraftstoff
Temperatur	110 °C	95 °C	120 °C	120 °C
Testdauer	-	16 h	48 h	16 h
Durchfluss	10 l/h Luft	3 l/h O ₂	1 l/h O ₂	1 l/h Luft
Ziel	Induktionszeit	anhaftende und filtrierbare unlösliche Stoffe	flüchtige und lösliche Säure; gesamter Schlamm	flüchtige und lösliche Säure; gesamter Schlamm

In dieser Arbeit wurde die EN 14112 für die Oxidationsstabilitätsbestimmung aller Kraftstoffproben verwendet. Das Verfahren wird Rancimat-Methode genannt und misst die Induktionszeit der Probe, d. h. die Zeit bis die Probe ausreichende flüchtige Oxidationsprodukte bildet um die Leitfähigkeit in der Messzelle zu steigern. Mittels Rancimat-Methode ist es möglich zu bestimmen, welche Oxidationsprodukte während des Testablaufs gebildet werden.

Die EN 12205 gilt für Dieseldieselkraftstoff nach EN 509 [DIN EN 590, 2004]. Durch Untersuchungen mit unterschiedlichen Diesel- und Mischkraftstoffen wurde bewiesen, dass diese Methode unzureichend für die Alterungsuntersuchung von

Kraftstoffen ist. Es wurden unterschiedliche Dieselkraftstoffqualitäten nicht erkannt. [Koch, 2003]

Die Methode IP 306 [IP 306,1994] wurde grundsätzlich für Mineralöl entwickelt und für Dieselkraftstoffe bei Bosch modifiziert. Die hohe Temperatur von 120 °C ist näher an der realen Temperatur, die man bei dem Kraftstoffeinspritzsystem erreicht und die Ergebnisse geben die diversen Kraftstoffqualitäten besser wieder [Koch, 2003]. Diese Methode wurde für die Entwicklung der Motorölalterungsuntersuchung als Referenz verwendet.

Die Motorölalterung hängt von den gleichen Einflussfaktoren wie die Kraftstoffalterung ab; aber der Motorölbetrieb umfasst zusätzlich die Scherung von Molekülen durch Reibung der Metallteile (mechanische Belastung) und die Kontamination von Verbrennungsgasen und Kraftstoff (chemische Belastung). Neue Motorölalterungsuntersuchungen wurden in dieser Arbeit entwickelt und ausgewertet. Eine Methode sollte die Realität des Motoröles in der Ölwanne nachstellen und die zweite, durch hohe Temperatur, in der Kolbenringzone.

Für künftige Fahrzeugfreigaben bei bestehenden Fahrzeugkonzepten wurde ein Flottenprogramm zur Untersuchung von Bauteilverträglichkeiten und Emissionen bei Verwendung von Mischkraftstoffen mit 40 Fahrzeugen aus unterschiedlichen Technologien durchgeführt. Der verwendete Kraftstoff war eine Mischung aus 20 Vol.-% Biodiesel in Dieselkraftstoff (B20). Die Kraftstoffalterung wurde unter verschiedenen Gesichtspunkten verfolgt und die Qualität des Motoröles in mehreren Schritten untersucht. Die Fahrzeugmotorölproben wurden als Referenz für die Entwicklung der Motorölalterungsuntersuchungen im Labor verwendet. Zur Unterstützung der Verträglichkeitsbeurteilung von B20-Mischkraftstoffen wurde am Ende des Flottenprogramms zwei Motoren zerlegt und hinsichtlich Ablagerung und mechanischer Veränderungen untersucht.

Die Erfassung der Kraftstoffalterung und der Alterungsprodukte unterstützt die Entwicklung einer neuen Motorölalterungsmethode, die auch den Kraftstoff als Einflussfaktor für die Verkürzung der Lebensdauer des Motoröles sieht. Damit werden Zeit und Kosten zur Überprüfung der Wechselwirkung von Kraftstoff, Motoröl und Technologie gespart. Das Ziel ist es, neue und robuste Parameter für künftige Normungsvorhaben zu entwickeln.

1 STAND DES WISSENS

1.1 Weltweite Anforderungen an Fahrzeuge und Kraftstoffe

Zahlreiche strenge Anforderungen für Fahrzeug- und Kraftstoffhersteller wirken parallel zur notwendigen Umweltschonung auf das Wachstum der Technologie von Motoren. Ökonomische, ökologische und soziale Aspekte müssen zusammen mit Kundenanforderungen berücksichtigt werden.

Die Anpassung der Fahrzeuge an Kraftstoffe und Gesetze unterschiedlicher Länder erweist sich als sehr anspruchsvoll. Um alle Ansprüche zu gewährleisten werden neben Kraftstoffqualitäten auch klimatische und geografische Eigenschaften der Märkte bewertet. Die Tabelle 1.1-1 stellt die berücksichtigte Eigenschaften und deren Einfluss auf dem Fahrzeug in Deutschland, Ukraine und Brasilien dar. In diesen Ländern wurden Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

Tabelle 1.1-1 Wichtige geografische Eigenschaften für die Fahrzeugentwicklung

Geografie		Einfluss [Andrade, 2007]	Deutschland [CIA, 2004]	Ukraine [CIA, 2004]	Brasilien [CIA, 2004]
Klima		Kaltstart, Heißstart, Filterierbarkeit	kalt, trockene Winter und Sommer	kalte Winter und warme Sommer	tropisch
Höhe	Höchster Punkt	Sauerstoff und Luftdruck für die Verbrennung	Zugspitze 2963 m	Hora Hoverla 2061 m	Pico da Neblina 3014 m
Wegequalität	Gesamt [km]		230735	169491	1724929
	Befestigt [km]	Fehler der Behandlung der Aussetzererkennung,	230735	163898	94871
	Unbefestigt [km]	Aufhängung	0 (1999)	5593 (2000)	1630058 (2000)

Aufgrund von Umweltaspekten, wie z. B. globale Erwärmung, Partikelemissionen und saurer Regen, werden die Anforderungen an mineralölbasierte Produkte ständig höher. Auf Seiten der Kraftstoffe werden verschiedene Parameter stärker limitiert. Die Verringerung des Schwefel- und Aromatengehaltes im Kraftstoff führt zu deutlich niedrigeren Emissionen und ist in vielen Ländern schon gesetzlich geregelt. Diese Ziele können u. a. mit der Einführung von Biokraftstoffen erreicht werden. Das bedeutet neue Anforderungen an die Entwicklung neuer Produkte bei Kraftstoff- und Automobilherstellern. Die Wirtschaftlichkeit der Nutzung neuer Kraftstoffe wird häufig diskutiert. In vielen Ländern werden sie subventioniert, da ihre Herstellung noch teuer ist. Soziale Aspekte hat die Einführung von Biokraftstoffen besonders in ärmeren Ländern, wo landwirtschaftliche Arbeitsplätze geschaffen werden können. Allerdings kann nicht angenommen werden, dass der Biokraftstoff auch umweltfreundlich ist, nur weil er aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wird.

Es müssen bei der Verwendung im Verbrennungsmotoren die gesetzlich limitierten und die wichtigsten nicht limitierten Abgaskomponenten sowie deren Auswirkung auf die Gesundheit betrachtet werden.

Das Wachstum im Transportsektor und die Notwendigkeit zur Minderung der Treibhausgasemission begründet eine Verschärfung der Abgasgrenzwerte. Um diese Grenzwerte einzuhalten werden sowohl die motorische Verbrennung als auch Kraftstoffeigenschaften verbessert. Der Weg, auf dem alle Kraftstoffe CO_2 produzieren, erfolgt anhand folgender grundsätzlichen Verbrennungsreaktion die in Abbildung 1.1-1 dargestellt ist.

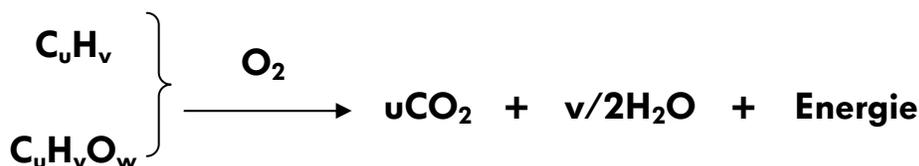


Abbildung 1.1-1 Allgemeine Verbrennungsreaktion

Wenn die Verbrennungsreaktion wie in Abbildung 1.1-1 nicht komplett stattfindet, entstehen unerwünschte Nebenprodukte der Verbrennung, wie z.B. CO und Ruß. Diese Produkte werden mittels Abgasnachbehandlungssystem (Oxidationskatalysator und Dieselpartikelfilter) weiter bis zu CO_2 oxidiert.

Der verbreitetste Biokraftstoff für Dieselmotoren ist der Biodiesel. Die Ressourcen für die Biodieselherstellung sind sehr unterschiedlich, aufgrund der unterschiedlichen landwirtschaftlichen Randbedingungen jeder Region (Anhang 6.1). Die hohe Anzahl von Biodieselsorten ist wichtig für die Flexibilität der Agrarwirtschaft, aber komplex für Automobilindustrie bzw. deren Lieferanten. Die Qualität der Kraftstoffe variiert sehr stark. Es unterscheiden sich z. B. die Oxidationsstabilität von Sojaölester im Vergleich zu Palmölester oder die Viskosität von Rizinusölester im Vergleich zu Rapsölester deutlich. Um diese und andere Parameter zu kontrollieren benötigt man Additive. Die Qualitätsgewährleistung der Kraftstoffe ist der entscheidende Punkt für die Freigabe eines neuen Biokraftstoffs.

Länder außerhalb der EU, die sich noch in der Einführungsphase von Biodiesel befinden, lassen wichtige Eigenschaften bei den Kraftstoffnormen unscharf um eigene Biodieselsorten zu nutzen. Etliche Beispiele werden mit der EN 14214 in der Tabelle 1.1-2 verglichen.

Die Kraftstoffanforderungen unterscheiden sich in vielen Regionen, wobei das Mischungsverhältnis Diesel/Biodiesel variieren kann. Entscheidend ist die Abstimmung der Fahrzeug- und Kraftstoffforderungen, um eine optimale umwelt- und kundenfreundliche Leistung zu erreichen.

Künftige Kraftstoffe werden aus unterschiedlichen Komponenten geblendet und mit Biodiesel zusammentreffen. Dazu gehören z.B.:

- Additive;
- Teilhydrierte Öle;
- Synthetischer Kraftstoff aus Erdgas (Markname Synfuel) und
- Synthetischer Kraftstoff aus Biomasse (Markname Sunfuel).

Die Wahl der Komponenten beeinflusst die Qualität und Technologieverträglichkeit des erhaltenen Kraftstoffes ebenso wie die GHG-Bilanz und die ökonomische Erzeugung. Biodiesel muss sich beständig weiterentwickeln um in diesen Wettbewerb zu bestehen.

Tabelle 1.1-2 Vergleich ausgewählter Parameter mehrerer Biodieselnormen [Volkswagen, 2007]

Land / Region	Norm / Jahr	Ester - Gehalt	Wasser Gehalt	Gesamtverschm. ¹⁾	Oxidationsstabilität	Schwefel-Gehalt	Ca + Mg Gehalt	Siede Temp.
		min. [Gew.-%]	max. [mg/kg]	max. [mg/kg]	min. [h]	max. [mg/kg]	max. [mg/kg]	max. [°C]
EU	EN 14214 / 2003	96,5	500	24	6	10	5	-
Brasilien	ANP 42 / 2004	angeben ³⁾	500 ²⁾	angeben ³⁾	6	angeben ³⁾	angeben ³⁾	360
Indien	IS 15607 / 2005	96,5	500	24	6	50	angeben ³⁾	-
Indonesien	SNI 04 - 7182 / 2006	96,5	500 ²⁾	-	-	100	-	360
Neuseeland	NZS 7500 / 2005	96,5	500	24	6	50	5	-
USA	ASTM D-6751 / 2006	-	500 ²⁾	-	3	15/500	5	360

¹⁾ Gesamtverschmutzung; ²⁾ Wasser und Rückstand; ³⁾ kein Grenzwert

Die Kraftstoffqualität stellt einen bedeutenden Anteil zur Emissionsminderung dar. Die wichtigste Forderung lautet dabei, den Kraftstoff schwefelfrei (< 10 mg/kg) zur Verfügung zu stellen. Dies ist besonders wichtig, um den Einsatz einer kontinuierlichen Rußoxidation verwirklichen zu können. NO_x-Reduktions-Systeme sind mit schwefelhaltigem Kraftstoff nach kurzer Laufzeit unwirksam. Der Schwefel-Gehalt beeinflusst aber nicht nur die Effizienz der Abgasnachbehandlungssysteme, sondern auch schon den Rußbildungsprozeß während der Verbrennung. Neben dem Schwefel-Gehalt hat der schwankende und hohe Polyaromaten-Gehalt von 0,5 – 2,5 Gew.-% im marktüblichen Dieseldieselkraftstoff eine erhebliche Streuung der Partikelemission zur Folge. Die Auslieferungsstabilität des Kraftstoffes bei niedrigem Polyaromaten-Gehalt ist deshalb erforderlich. Nach Untersuchungen der Diesel-Aggregateentwicklung von Volkswagen [Dorenkamp u. Düsterdiek, 2001] bewirkt eine Senkung des Polyaromatengehaltes auf 0,1 % eine deutliche Minderung der emittierten Partikelmasse. Mit der Erfüllung der Minimalanforderung:

- Schwefel-Gehalt < 10 mg/kg
- Polyaromaten-Gehalt < 0,1 Gew.-%
- Cetanzahl > 55

an den Dieseldieselkraftstoff ist die sofortige Absenkung der limitierten Emissionen für alle Dieselfahrzeuge ohne Einsatz weiterer Technik möglich. Gleichzeitig ließen sich

kraftstoffsparende und emissionsmindernde Technologien früher und effizienter einsetzen. [Dorenkamp u. Düsterdiek, 2001]

1.2 Dieselmotor und Dieselpartikelfilter

1.2.1 Grundlagen

Der Dieselmotor ist ein Verbrennungsmotor, bei dem in den Verbrennungsraum eingespritzter flüssiger Kraftstoff sich in der Luftladung entzündet, nachdem diese durch die Verdichtung auf eine ausreichend hohe Temperatur gebracht worden ist. [Braess u. Steiffert, 2007]

Verbrennungsmotoren sind grundsätzlich Energiewandler, die die im Kraftstoff vorhandene chemische Energie in mechanische Energie, d.h. Nutzarbeit und Wärme wandeln. Dabei wird die im Motor bei der Verbrennung freigesetzte Energie einem thermodynamischen Kreisprozess zugeführt und als Druck-Volumen-Arbeit genutzt. Die Energiebilanz des Wandlers lautet somit in Abbildung 1.2-1.

$$E \text{ Kraftstoff} + E \text{ Verbrennungsluft} + W \text{ Nutzarbeit} + \Sigma E \text{ Verlust} = 0$$

Abbildung 1.2-1 Energieumsetzung des Verbrennungsmotors [Braess u. Steiffert, 2007]

Aus wirtschaftlicher Sicht sind die Energieverluste gering zu halten. Dies genügt aber nicht mehr dem ökologischen Bedarf, wonach jede Entwicklung von Materie und Energie mit hohem Wirkungsgrad bei kleinstmöglicher Umweltbelastung zu erfolgen hat. [Braess u. Steiffert, 2007] Diese Forderung führt den einfachen Dieselmotor in ein komplexeres System über, das mit Kraftstoffeigenschaften harmonisieren muss (Tabelle 1.2-1).

Tabelle 1.2-1 Dieselmotorensysteme und Zusammenhang mit ausgewählten Kraftstoffeigenschaften [Garbe, 2007]

Dieselmotorkomponente	Kraftstoffeigenschaften
Einspritzung	Viskosität, Metall-Gehalt, Additive
Verbrennung	Siedelinie, Cetanzahl, Energie-Gehalt
Abgasrückführung	Siedelage, Cetanzahl, Biodiesel-Gehalt
Oxidationskatalysator	Schwefel-Gehalt, Phosphor-Gehalt, Cetanzahl
Dieselpartikelfilter	Schwefel-Gehalt, Biodiesel-Gehalt, Aschebildner
Stickoxid-Reduzierung	Schwefel-Gehalt, Phosphor-Gehalt

Die Tabelle 1.2-1 zeigt einen Überblick der Komplexität des Dieselmotors im Bezug auf einige Kraftstoff- und Motoröleigenschaften.

1.2.2 Kraftstoffversorgung (Niederdrucksystem)

Die Kraftstoffversorgung betrifft die Speicherung des benötigten Kraftstoffes, die Filtrierung und das Bereitstellen eines bestimmten Versorgungsdrucks der Einspritzanlage bei allen Betriebsbedingungen. [Bosch, 2004a] Der nicht zur Einspritzung benötigte Kraftstoff wird über die Rücklaufleitung im Zylinderkopf, einen Kraftstofftemperaturfühler und, bei einigen Anwendungen, einen Kraftstoffkühler in

den Kraftstoffbehälter zurückgefördert. [Volkswagen, 1998] Die Abbildung 1.2-2 stellt ein Beispiel der Bestandteile der Kraftstoffversorgung dar.

Die Kraftstoffbehälter speichern den Kraftstoff und sollen u. a. über Alterungsbeständigkeit verfügen. Sie unterscheidet sich grundsätzlich in Metall- und Kunststoff-Kraftstoffbehälter. Die Kunststoffankmaterialien wurden bis zu einem Hochdruck-Polyethylen (HDPE) entwickelt, welches so modifiziert wurde, das gegen den Einfluss von allen weltweiten handelsüblichen Kraftstoffen resistent ist. [TL 82417, 2004]

Die Betriebstemperatur kann zwischen -40 °C bis 80 °C mit einem Maximum von 90 °C bis 10 Stunden über die Fahrzeuglebensdauer liegen. [TL 82417, 2004] Hydroperoxide können aus der Kraftstoffalterung unter 100 °C entstehen und weiter reagieren. Das bedeutet, dass alleine die Temperatur im Kraftstofftank bestimmte Oxidationsreaktionen im Kraftstoff hervorrufen kann.

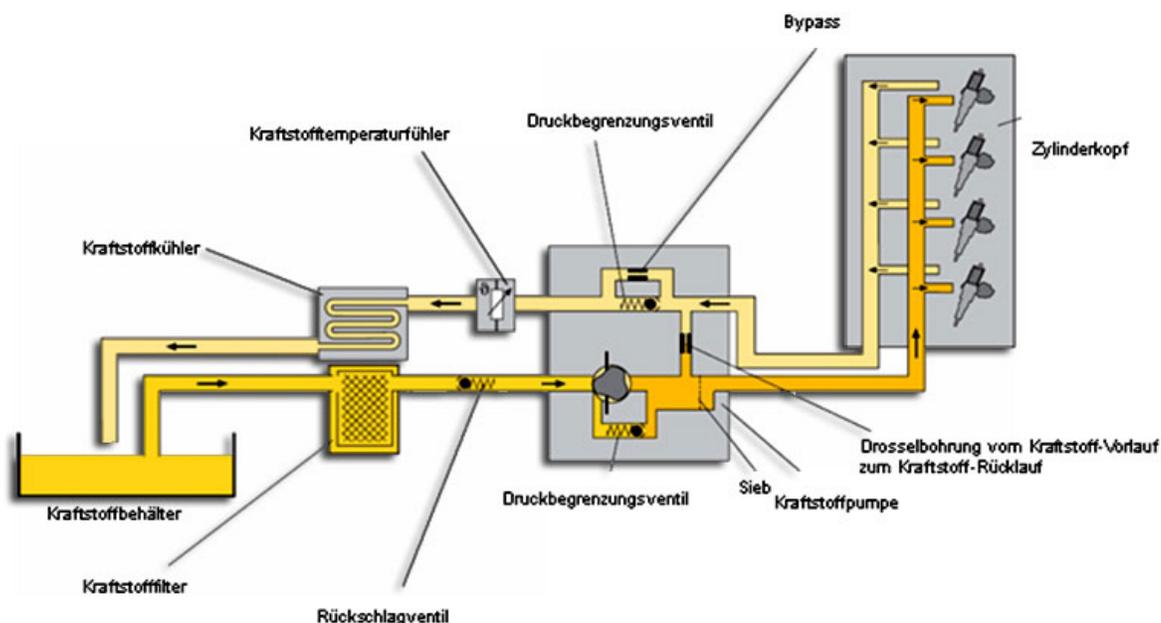


Abbildung 1.2-2 Beispiel für die Bestandteile der Kraftstoffversorgung (Niederdruck- und Einspritzsystem) für 1,9 Liter TDI Motoren mit Pumpe-Düsen-Einspritzsystem [Volkswagen, 1998]

Der Kraftstofffilter trennt Verunreinigungen vom Kraftstoff zur Minderung von Verschleiß und zur Erhaltung der Funktion von Bauteilen der Kraftstoffversorgung und des Motors. [Braess u. Steiffert, 2007] Die Kraftstoffpumpe saugt den Kraftstoff aus dem Kraftstoffbehälter an und fördert konstant die erforderliche Kraftstoffmenge (Einspritz- und Spülmenge) in Richtung der Hochdruck-Einspritzanlage (60 bis 200 l/h, 300 bis 700 kPa). [Bosch, 2004a] Der Kraftstoffkühler kühlt den rückfließenden Kraftstoff, um den Kraftstoffbehälter vor zu heißem Kraftstoff zu schützen. [Volkswagen, 1998]

1.2.3 Schmierölversorgung

Die Schmierölversorgung lässt sich anhand des in Abbildung 1.2-3 dargestellten 1,2- und 1,4 l VW TDI Motors mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem anschaulich erläutern.

Im Ruhezustand ist das Motoröl zum größten Teil in der Ölwanne gesammelt. Startet man den Motor, so wird das Motoröl durch die Ölpumpe (eine Innenzahnradpumpe) angesaugt und durch ein Überdruckventil gefördert. Dieses verhindert, dass der Motor durch einen zu hohen Öldruck beschädigt wird. Im Anschluss wird eine Rückschlagklappe passiert, die vermeiden soll, dass das Motoröl bei Stillstand des Motors aus dem Zylinderkopf und dem Ölfilterhalter zurück in die Ölwanne läuft.

Der Ölfilter dient der Abtrennung fester Fremdstoffe, die eine bestimmte Korngröße überschreiten. Feste Fremdstoffe könnten sich ablagern und Ablagerungsfilme ausbilden, die eine lackartige Konsistenz aufweisen (Verlackung). An den Reibstellen können sie zudem zu erhöhtem Verschleiß führen. [Volkswagen, 2000a]

Das Kurzschlussventil öffnet bei verstopften Filter und sichert dadurch die Ölversorgung. Der Öldruckschalter gewährleistet, dass das Motoröl bei einem Ölfilterwechsel aus dem Ölfiltergehäuse in die Ölwanne abläuft. Das Öldruckventil regelt den Öldruck des Motors und öffnet, sobald der Öldruck den zulässigen Wert erreicht hat. Dieses wird in die nachfolgend genannten Kanäle und Komponenten eingespritzt:

- Kolbenkühlkanäle,
- Bohrungen im Motorblock,
- Nockenwellenlager,
- Pleuellager,
- Ringspalt zwischen Kolben und Zylinder, hier stellen die Ölabstreifringe gewissermaßen die obere Begrenzung dar,
- Kettenspanner,
- Ausgleichwelle,
- Ventilspielausgleichselemente,
- PDE's,
- Vakuumpumpe,
- Turbolader.

Im Anschluss fällt das Motoröl in die Ölwanne zurück und wird erneut angesaugt und gefördert. [Volkswagen, 2000a]

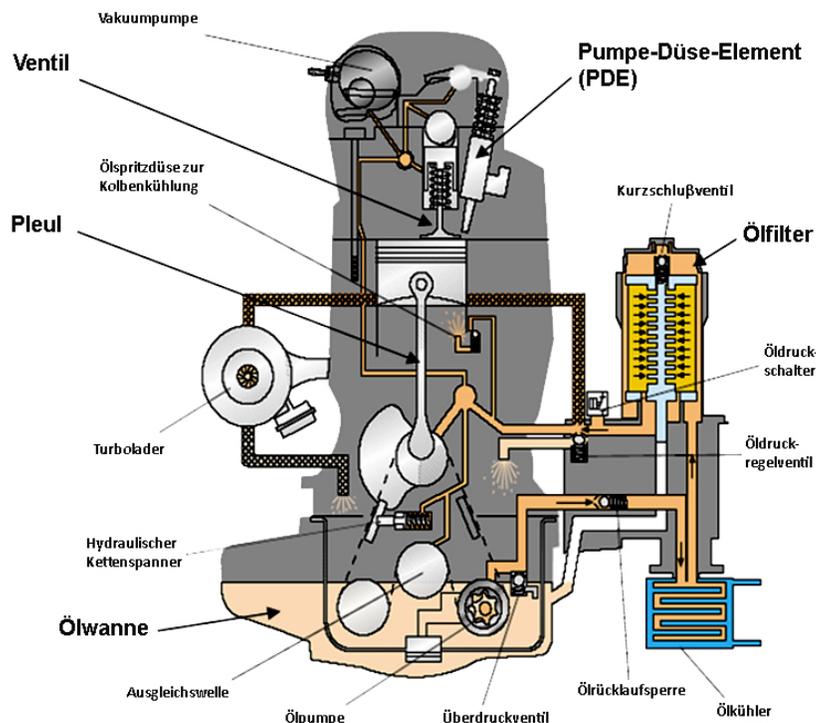


Abbildung 1.2-3 Stationen der Schmierölversorgung [Volkswagen, 2000a]

1.2.4 Dieselpartikelfilter

Die Volkswagen AG setzt in ihren Fahrzeugen auf ein System mit motornahem Partikelfilter, d.h., dass ein Dieselpartikelfilter (DPF) mit integriertem Oxidationskatalysator motornah im Abgassystem eingebaut wird (Abbildung 1.2-4).

Bei diesem Partikelfiltersystem können die Partikel ohne Zusatz eines Kraftstoffadditives verbrannt werden. Bei der Regeneration werden die im Partikelfilter gesammelten Partikel oxidiert. Der aktuelle Beladungszustand wird über den Strömungswiderstand des DPF ermittelt und dem Motorsteuergerät mitgeteilt. Eine regelmäßige Befreiung des DPF von den abgefangenen Rußpartikeln ist erforderlich, da einer Verstopfung und Beeinträchtigung der Funktionstüchtigkeit vorzubeugen ist. [Volkswagen, 2005]

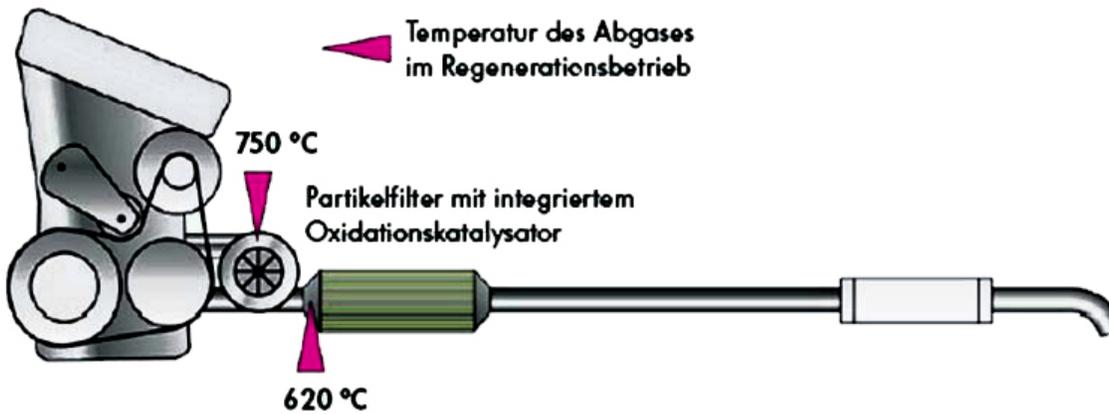


Abbildung 1.2-4 System mit motornahem Partikelfilter [Volkswagen, 2005]

Man unterscheidet zwischen der aktiven und passiven Regeneration. Bei der passiven Regeneration werden die Rußpartikeln, ohne Eingriff der Motorsteuerung, kontinuierlich oxidiert. Die motornah Position des Partikelfilters sorgt dafür, dass beispielsweise bei Autobahnbetrieb Abgastemperaturen von 350 °C bis 500 °C erreicht werden, welche es ermöglichen, dass die Rußpartikeln durch eine Reaktion mit Stickstoffdioxid zu Kohlendioxid und Stickstoff umgewandelt werden. Dieser schrittweise Vorgang geschieht langsam und kontinuierlich. [Volkswagen, 2005] Die passive Regeneration ist nur bei bestimmten Bauteilzuständen möglich und wird als Nachrüstlösung verwendet.

Die aktive Regeneration erfordert eine gezielte Anhebung der Abgastemperatur. Das Motorsteuergerät wertet kontinuierlich die Signale des Luftmassenmessers, der Temperaturegeber vor und nach dem DPF sowie des Drucksensors für das Abgas aus. Abbildung 1.2-5 zeigt den DPF samt den angesprochenen Messstellen. [Volkswagen, 2005]

Stellt das Steuergerät bei der Signalauswertung das Erreichen eines definierten Grenzwertes der Partikelbeladung im DPF fest, so wird die aktive Regeneration eingeleitet. Hierbei wird unter anderem die Haupteinspritzung mengenreduziert und es erfolgt eine Nacheinspritzung, bei der der Kraftstoff im Kolben nicht verbrennt, sondern lediglich verdampft. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden im DPF oxidiert und sorgen so für die zur Regeneration erforderliche Abgastemperatur. [Volkswagen, 2005]

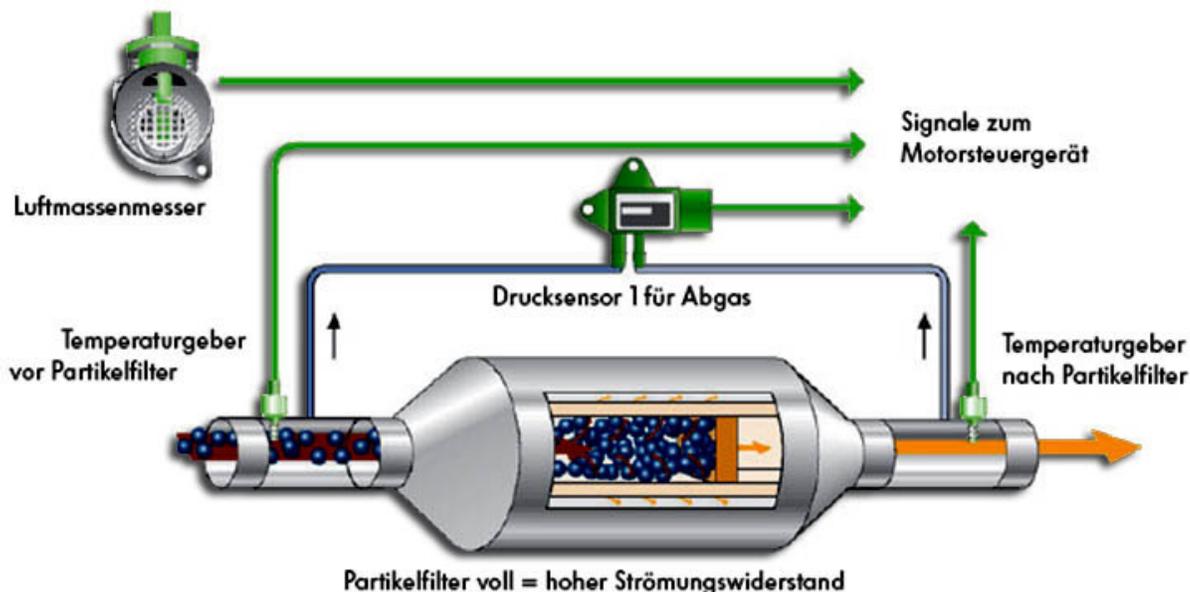


Abbildung 1.2-5 Messtechnik zur Steuerung der DPF-Regeneration [Volkswagen, 2005]

1.2.5 Problematik des Betriebes eines mit einem Dieselpartikelfilter ausgestatteten Fahrzeuges mit biodieselhaltigem Kraftstoff

Die bei der aktiven Regeneration vorgenommene Nacheinspritzung kann dazu führen, dass hochsiedende Kraftstoffbestandteile (z.B. Biodiesel) unvollständig verdampfen und sich an den Oberflächen ablagern. Durch die Kolbenbewegung kann an der Zylinderwand haftender unverbrannter Kraftstoff in das Motoröl gelangen.

Abbildung 1.2-6 zeigt den Schadraum, d.h. den Raum, der beim Verbrennungsablauf von der Flammenfront nur schlecht erreicht wird. Hier wird der Kraftstoff nur unvollständig verbrannt. [Volkswagen, 2003] Dieser Bereich ist prädestiniert für Ablagerungen hochsiedender Kraftstoffbestandteile.

Während des Betriebs wird das Motoröl erhitzt und darin gelöste Kraftstoffbestandteile können in die Gasphase übergehen. Im Gegensatz zu normalem Dieseldieselkraftstoff dampft der Biodiesel, aufgrund seiner höheren Siedetemperatur, in geringerem Maße aus und verbleibt im Motoröl. Dieses führt zu einer Motorölverdünnung, die eine Schädigung des Motors zur Folge haben kann. [Volkswagen, 2005; Volkswagen, 2003]

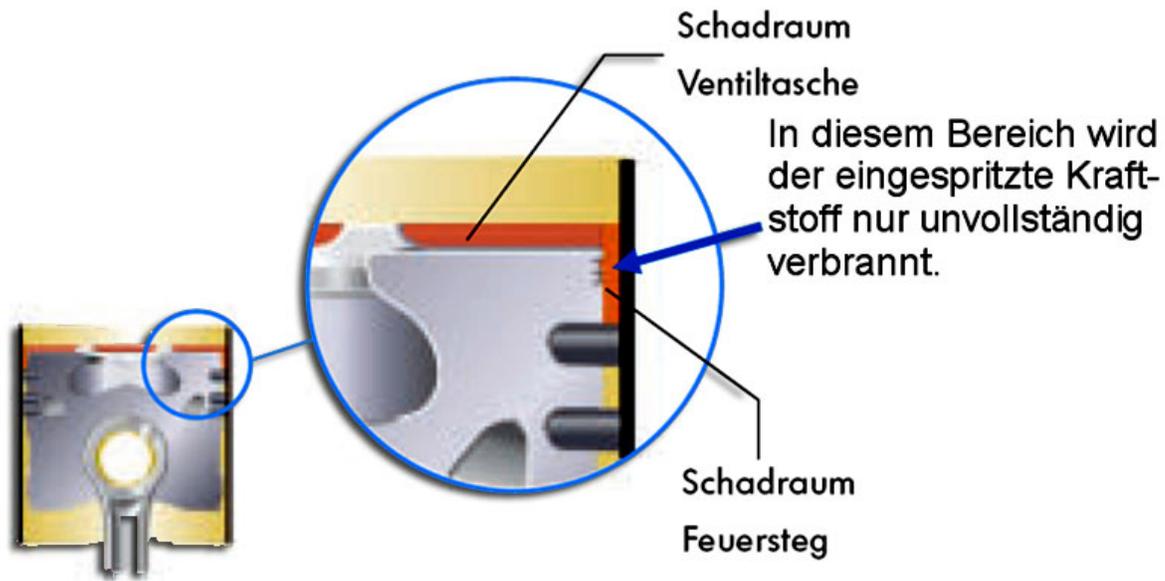


Abbildung 1.2-6 Schadraum zwischen der oberen Kolbenringzone und der Zylinderinnenwand [Volkswagen, 2003]

1.3 Kraftstoffe

1.3.1 Dieselkraftstoff

Dieselmotoren sind einer der drei wichtigeren Transportkraftstoffe – Otto-, Diesel- und Jetkraftstoff – für das Mobilitätswachstum in der Welt. Aufgrund der Eigenschaft des Dieselmotors mit besserem thermischen Wirkungsgrad im Vergleich zu Ottomotoren, ist mit einer Erhöhung des Bedarfs und der Nutzung von Dieselmotoren zu rechnen. Aufgrund dieser Bedarfserhöhung und verstärkter Bemühungen um die Kraftstoffspezifikationen zur Reduzierung der Abgase ergab sich eine weltweite Verstärkung in der Chemie des Dieselmotors. [Song et. al., 2000]

Dieselmotoren sind schwer entflammbare Gemische von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Der Siedebereich kann zwischen 170 °C und 360 °C liegen. Ihre Zusammensetzung ist uneinheitlich und hängt besonders von der Herstellungsmethode, aber auch von der Herkunft des als Rohstoff verwendeten Erdöls ab. Die Dichte bei 15 °C liegt im Minimalfall bei 780 kg/m³ bei synthetischem Kraftstoff aus Biomasse [Alleman und McCornick, 2003], zwischen 800 kg/m³ und 830 kg/m³ bei Schweden Diesel [Garbe, 2002] und zwischen 820 kg/m³ und 845 kg/m³ nach DIN EN 590 [DIN EN 590, 2004]. Die Zusammensetzung des Dieselmotors besteht wesentlich aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Hauptkomponenten sind Alkane und aromatische Verbindungen, als Nebenbestandteile kommen Olefine sowie Naphthene vor. [Garbe, 2002] Die Menge jeder Komponente wird je nach Bedarf, Wetter und Jahreszeit variiert. Im Winter werden mehr Komponenten mit niedrigerem Siedepunkt verwendet und im Sommer ist es umgekehrt. Langkettige Alkane mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül bilden den Hauptteil der Paraffine in Dieselmotoren. Der Siedepunkt von Dekan (C₁₀H₂₂) ist 174 °C und von Eicosan (C₂₀H₄₂) ist 344 °C. Langkettige Paraffine haben eine hohe Cetanzahl und bewirken eine gute Verbrennungsleistung. Andererseits weisen die hoch siedenden n-Alkane einen hohen cloud point und schlechte Kältefließfähigkeit auf. [Song et. al., 2000] Als Maß für die Entzündungsneigung von Dieselmotoren dient die Cetanzahl. Hexadecan (auch Cetan genannt) wird eine Cetanzahl von 100 zugeordnet. Alpha-Methylnaphthalin hat eine Cetanzahl gleich null. Dieselmotoren nach DIN EN 590 [DIN EN 590, 2004] muss eine Cetanzahl von mindestens von 51 aufweisen.

1.3.2 Biodiesel

Die Umwandlung von Pflanzenöl in Kraftstoff für moderne Dieselmotoren kann nach einer einfachen chemischen Reaktion erfolgen. Durch Umesterung von Pflanzenöl mit Alkohol (üblicherweise Methanol oder Ethanol) resultieren kürzeren Moleküle, die ähnliche Eigenschaften wie Dieselmotoren aufweisen. Pflanzenöle bestehen aus Triglyceriden, der Verbindung des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit jeweils drei Fettsäuremolekülen. Diese Triglyceride werden mit Alkohol zum Biodiesel umgesetzt (Abbildung 1.3-1). Dabei entsteht neben dem Biodiesel auch Glycerin, das als chemischer Grundstoff vielfältige Anwendungen findet. [BASF, 2008] Für die

Umesterung werden Katalysatoren benötigt um die Spaltung der Triglyceride zu ermöglichen.

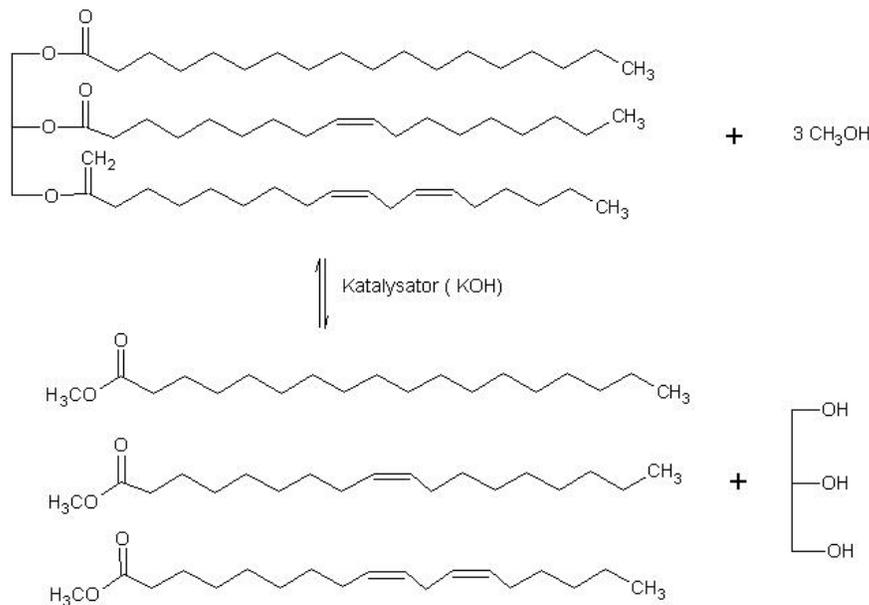


Abbildung 1.3-1 Umesterung von Rapsöl zur Rapsölmethylester

Rapsmethylester (RME) und Sojamethylester (SME) werden insbesondere in Europa bzw. USA als alternative Kraftstoffe eingesetzt, aber auch auf tierischen Fetten basierende Säureester (Rindertalg) werden verwendet. In Europa und in den USA sind Zumischung von bis 5 Vol.-% bzw. 20 Vol.-% von FAME in normalem Dieselmotorkraftstoff erlaubt bzw. üblich. [Garbe u. Koch, 2006]

Tabelle 1.3-1 führt die Fettsäuremethylester auf, die in unterschiedlichen Biodieseln als Hauptbestandteile gefunden werden können. Die Tabelle enthält zudem die in DIN EN 14331 verwendete Nomenklatur. Des Weiteren enthalten Biodiesel noch Spuren anderer Komponenten (z. B. freie Fettsäuren, weitere FAME, Glyceride, Methanol).

Tabelle 1.3-1 Nomenklatur der Fettsäuremethylestern [Fluka, 2000]

Zahl der C-Atome und der Doppelbindungen	Chemische Bezeichnung	Trivialname
14:00	Tetradecansäuremethylester	Myristinsäuremethylester
16:00	Hexadecansäuremethylester	Palmitinsäuremethylester
16:01	cis-9-Hexadecansäuremethylester	Palmitoleinsäuremethylester
18:00	Octadecansäuremethylester	Stearinsäuremethylester
18:01	cis-9-Octadecansäuremethylester	Ölsäuremethylester
18:02	cis,cis-9,12-Octadecadiensäuremethylester	Linolsäuremethylester
18:03	cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatriensäuremethylester	α -Linolensäuremethylester
20:00	Eicosansäuremethylester	Arachinsäuremethylester
20:01	cis-11-Eicosensäuremethylester	Gondoesäuremethylester

Die Eigenschaften von Biodiesel werden von der Menge jeder einzelnen FAME-Komponente in der Mischung beeinflusst. Das Fettsäuremuster (Kettenlänge, Doppelbindungen) und Sauerstoff-Gehalt unterscheidet sich nach Saat des Öles. Die Tabelle 1.3-2 stellt Beispiele dar.

Tabelle 1.3-2 Physikalisch-chemische Eigenschaften unterschiedlicher Biodieselsorten [Strong et. al., 2004, Costa et. al., 2004]

Eigenschaft	Einheit	RME	SME	REE	SEE	RIEE	BWEE
Cetanzahl		52,9	50,9	64,9	48,2		57,5
Flammpunkt	[°C]	170	131	185	160	208	184
Dichte bei 15 °C	[kg/m³]	883	885	876	881	919*	875*
Viskosität bei 40 °C	[mm²/s]	4,8	4,1	6,2	4,4	21,6*	6,0*
CFPP	[°C]	3,6	-4,4			-30	-3
Destillation							
50 Vol.-%	[°C]	344	336		336	301	340
90 Vol.-%	[°C]	348	340		344	318	342

*Dichte bei 20 °C und Viskosität bei 37,8 °C

Rizinusölethylester weicht in den aufgelisteten Eigenschaften von den anderen Kraftstoffen ab. Ursache dafür kann die Hydroxyl-Gruppe sein.

1.3.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften des Dieselkraftstoffs und des Biodiesels und deren Einfluss auf das Fahrzeug

Eine Darstellung der Zusammenhänge zwischen Kraftstoff im Chemielabor und Kraftstoff im Fahrzeug wird in der Tabelle 1.3-3 zusammengefasst. Mehrere Kraftstoffeigenschaften müssen betrachtet werden um sein Verhalten am Fahrzeug grundsätzlich zu verstehen.

Tabelle 1.3-3 Motorkomponenten und Anforderungen an Dieselkraftstoff [Garbe u. Koch, 2006]

Grundmotor und Tanksystem	Einspritzsystem	Verbrennungsprozess	Abgasnachbehandlung
sauberer Kraftstoff; gute Schmierfähigkeit; niedriger Metall-Gehalt; niedrige Säurezahl; gute Oxidationsstabilität.	keine Buntmetalle; niedriger Silicium-Gehalt; gute Oxidationsstabilität; fortgeschrittenes Additivpaket; enges Viskositätsband.	gute Verdampfung; gute Zündfähigkeit (Cetanzahl); enge Toleranzen bei Energieinhalt und Dichte; niedriger Polyaromaten-Gehalt (Tri+); niedriger Schwefel-Gehalt; definierter Sauerstoff-Gehalt (Biokraftstoff).	niedriger Schwefel-Gehalt; niedriger Phosphor-Gehalt; niedriger Metall-Gehalt; hoher Energie-Gehalt.

Die wichtigsten Kenngrößen für diese Arbeit sind Oxidationsstabilität und Biodiesel-Gehalt. Weitere Parameter weisen auch einen Zusammenhang mit dem Verhalten der Kraftstoffe im Fahrzeug bezüglich Oxidationsstabilität bzw. Alterungsreaktionen und Alterungsprodukte auf: Metall-, Wasser- und Schwefel-Gehalt, Gesamtverschmutzung, Siedebereich und Kälteverhalten.

FAME-Gehalt

Der Anteil von Biodiesel in Dieselkraftstoff wirkt auf alle Kenngrößen der Kraftstoffe, insbesondere Oxidationsstabilität, Dichte, Siedebereich, Viskosität und Kälteverhalten. Ändert man diese Eigenschaften, sieht man den Effekt auf Leistung, Emission, Verkokung, Filterverstopfung, Korrosion und Motoröalterung. Die Abbildung 1.3-2 zeigt Kraftstoffeigenschaften von reinem Dieselkraftstoff, B5- und B20-Mischkraftstoff aus einer DGMK-Studie. [DGMK, 2006]

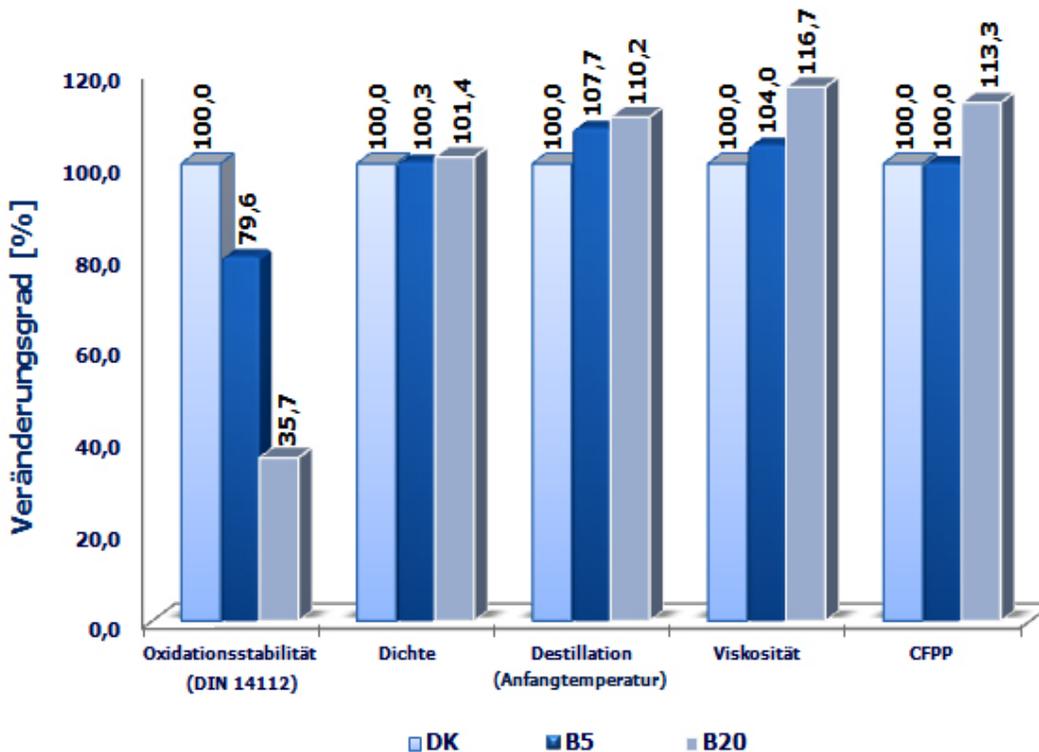


Abbildung 1.3-2 Mögliche Veränderung der Kraftstoffeigenschaften durch Zumischung mit Biodiesel [DGMK, 2006]

Gesamtverschmutzung

Unter der Gesamtverschmutzung versteht man die Summe von ungelösten Fremdstoffen im Kraftstoff, wie Sand, Rost, ungelöste organische Bestandteile und Alterungspolymere. Vor allem die sehr harten, in mineralischem Staub vorkommenden Silikate sind für das präzise gefertigte Hochdrucksystem schädlich. Schon ein Bruchteil des zulässigen Gesamtwertes dieser harten Partikel lösen Erosiv- und Abrasiv-Verschleiß aus (z. B. am Sitz von Magnetventilen). Dies führt

dort zu Undichtigkeiten, die ein Absinken des Einspritzdrucks und der Motorleistung bzw. Zunahme der Motorpartikelemissionen zur Folge haben. [Bosch, 2004a] Die Verschmutzungen können bei Dieselmotorkonzepten zum Verschleiß und Ausfall der Komponenten des Einspritzsystems führen.

Kaltfließverhalten

Es beschreibt die Fließfähigkeit und Filtergängigkeit von Dieselkraftstoff und ist im wesentlichen durch den Cold Filter Plugging Point definiert. [v. Basshuysen u. Schäfer, 2008]

Wirtschaftliche Kraftstoffherstellung und ausreichende Zündwilligkeit der Kraftstoffe erfordern auch im Winter den Einsatz paraffinischer Komponenten mit der Tendenz zur Paraffinausscheidung bei niedrigen Temperaturen. Durch Additive werden die Paraffinkristalle verkleinert, so dass sie größtenteils die im Fahrzeug verwendeten Filter passieren. Die eingesetzten Additive sind an die verwendeten Kraftstoffe angepasst, so dass entsprechend dem Profil der verwendeten Paraffine im Temperaturbereich unterhalb des Cloudpoints eine angepasste Additivverfügbarkeit im Kraftstoff vorhanden ist. [v. Basshuysen u. Schäfer, 2008]

Fettsäureestern von naturbelassenen Pflanzenöl weisen ein schlechtes Kälteverhalten auf. Die Schmelzpunkte der Hauptkomponenten von Biodiesel sind in Tabelle 1.3-4 aufgelistet. Ein weiteres Problem beim Kaltstart ist, dass leichtflüchtige Verbindungen, die beim Dieselkraftstoff den Kaltstart erleichtern, im Biodiesel praktisch nicht vorhanden sind.

Tabelle 1.3-4 Schmelzwertwerte einzelnen FAMES [Fluka, 2000]

Trivialname	Formelgewicht [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]
Palmitinsäuremethylester	270	32 - 34
Palmitoleinsäuremethylester	268	-0,5 bis 0,5
Stearinsäuremethylester	299	40 - 42
Ölsäuremethylester	296	-20
Linolsäuremethylester	294	-35
α -Linolensäuremethylester	292	-25
Arachinsäuremethylester	327	46 - 51
Gondoesäuremethylester	325	-15

Die Schmelztemperatur reiner Komponente hängt von der Kettenlänge und der Anzahl der Doppelbindungen ab. Das ist auf die sp^2 Orbitale der Doppelbindungen zurückzuführen, die eine Streckung des Moleküles hervorruft und die Kristallisation der Fettsäuremethylester erschwert.

Die Darstellung in Abbildung 1.3-3 zeigt, wie mit steigender Kettenlänge die Schmelztemperatur steigt. Biodiesel aus Raps kann ohne Winteradditiv einen CFPP-Wert von -10 °C besitzen und übertrifft somit den Sommer-Dieselmotorkraftstoff. Das gilt allerdings nicht für Biodiesel aus Palm, der über 40 Gew.-% Palmitinsäuremethylester (Schmelzpunkt zwischen 32 °C und 34 °C , Tabelle 1.3-4) enthält.

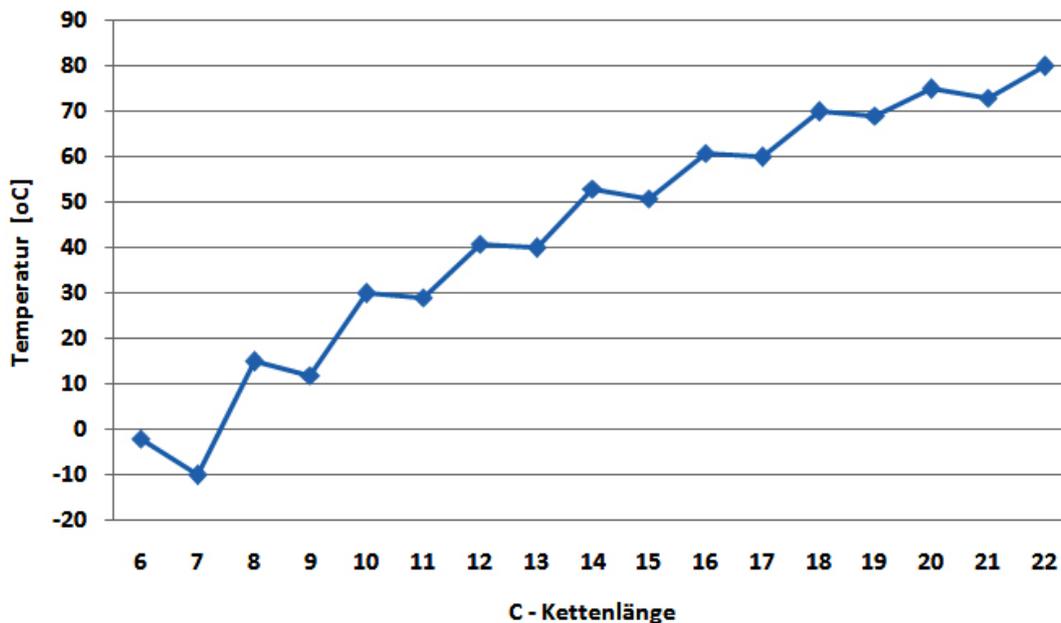


Abbildung 1.3-3 Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der C-Kettenlänge gesättigter Fettsäuren [Käb, 2001]

Metall-Gehalt

Metalle können ursprünglich Nebenprodukte der Kraftstoffherstellung sein, oder durch Verschleiß bestimmter Fahrzeugteilen erzeugt werden, oder aus Motorölspuren kommen. Sie dienen als Reaktionskatalysatoren und haben eine große Einflussnahme auf:

- Oxidationsstabilität der Betriebs- und Schmierstoffen (Cu und Fe) [Müller, 2002]
- Düse-Verkokung (Cu und Zn) [Schütte, 2006]

Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität ist ein Kennwert, der den Alterungszustand parallel zur Lagerfähigkeit von Kraftstoffen beschreibt. Bei der Lagerung von Kraftstoffen können Oxidationsvorgänge einsetzen, die zur Bildung von Säuren und unlöslicher Verbindungen führen. Dadurch können Korrosion, Filterverstopfung und Motorölalterung hervorgerufen werden.

Schwefel-Gehalt

Schwefel ist in chemisch gebundener Form im Rohöl und somit auch im Kraftstoff in unterschiedlicher Höhe enthalten. Aus Umweltschutzgründen sind schwefelarme Kraftstoffe zu empfehlen, d. h. Dieselmotorkraftstoffe mit einem Schwefelanteil von max. 10 mg/kg [Daimler, 2004], was in Europa gesetzlich vorgeschrieben ist. Biodiesel enthält nahezu keinen Schwefel. Der Schwefelanteil im Dieselmotorkraftstoff wird bei der Verbrennung in Schwefeldioxid (SO_2), Schwefeltrioxid (SO_3) und schwefelige

Säuren/Schwefelsäure umgewandelt. Dieses wirkt sich auf Korrosion und die Abgasemissionen aus.

Siedebereich

Der Siedebereich ist der Temperaturbereich unter Normbedingungen, bei welchem der Kraftstoff verdampft (s. Abbildung 1.3-4). Dieser steht in Abhängigkeit zur stofflichen Zusammensetzung des Kraftstoffs. [DIN EN 590, 2004] Zunehmende Kettenlängen erhöhen die Siedetemperatur. [Pischinger, 2002]

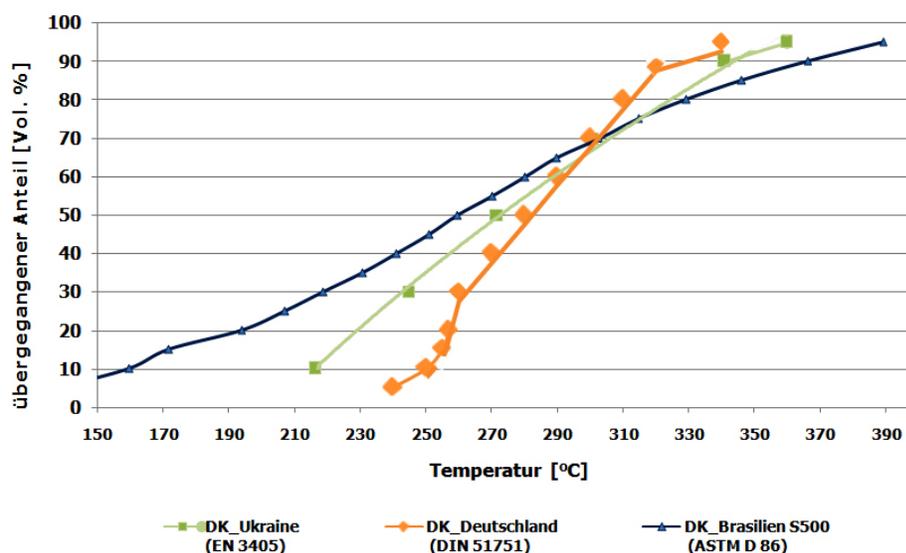


Abbildung 1.3-4 Siedelinien verschiedener Dieselkraftstoffen [Garbe, 2002]

Niedrige Siedebereiche führen zu einem kältegeeigneten Kraftstoff, gleichzeitig werden aber die Zündwilligkeit und die Schmiereigenschaften herabgesetzt. Die meisten Moleküle der aktuellsten Biodieselsorten bestehen aus 19 Kohlenstoffatomen und deren Siedeverlauf bei normaler Atmosphäre (100 kPa) liegt regelmäßig über 300 °C.

Wasser-Gehalt

Wasser ist die größte Kraftstoffkontaminationsquelle. Dieselkraftstoff kann temperaturabhängig z. B. von 25 °C bis 60 °C einen Wasser-Gehalt von 50 mg/kg bis 200 mg/kg in Lösung aufnehmen. [Bosch, 2004a] Biodiesel kann aus der Herstellung Wasser enthalten und ist hygroskopisch aufgrund des polaren Teils der Moleküle (Ester-Gruppe). Gelöstes Wasser schadet dem Einspritzsystem nicht [Bosch, 2004a], aber reagiert mit Additiven des Motoröles und verkürzt das Ölwechselintervall. [Siewert, 2005] Freies Wasser, das nicht mehr gelöst werden kann, kann schon in geringer Konzentration und nach kurzer Zeit Schäden an kraftstoffgeschmierten Einspritzpumpen hervorrufen.

Wasser ist auch ein Medium, das Bakterienwachstum im Kraftstoff fördert (Abbildung 1.3-5).

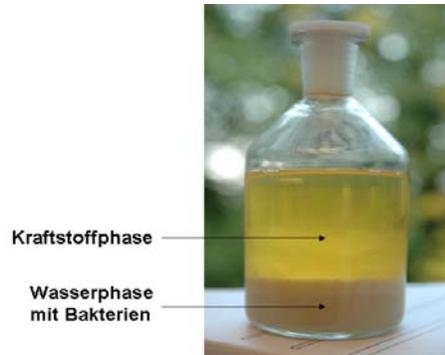


Abbildung 1.3-5 Bakterienwachstum im B20-Mischkraftstoff mit 20 Vol.-% Leitungswasser [Ruck, 2009]

Der Effekt von Bakterien im Kraftstoff kann eine Filterverstopfung hervorrufen, wie in Abbildung 1.3-6 (A) gezeigt.



A



B

Abbildung 1.3-6 Vergleich zwischen stark (A) und wenig (B) belasteten Kraftstofffiltern

Bei Filter A zeigt sich eine optische starke Belastung. Die Oberfläche ist mit einer Art „Schleim“ überzogen und deutet auf Bakterien sowie Wasser hin. Der Filter B scheint optisch nicht belastet zu sein. Auf dem Filter lassen sich Ablagerungen von Sand erkennen. Der Filter B stellt eine niedrigere Belastung dar. [Toral, 2007]

1.4 Motoröle

Mineralische Öle allein können die modernen Anforderungen an Motoröle nicht mehr erfüllen. Die Qualität des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens, sowie die Alterungsbeständigkeit, lässt sich durch Änderung der Herstellungsverfahren nur im begrenzten Maße steigern. Dieses hat zur Folge, dass die mineralischen Öle nur noch als Grundöl fungieren. Für spezielle Anwendungszwecke, z. B. extreme thermische Beanspruchung, wird das mineralisch Öl teilweise oder vollständig durch synthetische Komponenten ersetzt. Diese sind die halbsynthetische bzw. vollsynthetischen Ölen. [Castrol, 2005a]

Zur Erfüllung der herkömmlichen Anforderungen werden dem Grundöl Additive zugefügt. Deren Aufgabe ist die bereits vorhandene Eigenschaften des Öles zu verbessern oder ihm nicht vorhandene verleihen. [Castrol, 2005a] Abbildung 1.4-1 ist zu entnehmen, welchen Anteil die betrachteten Additive am Motoröl haben.

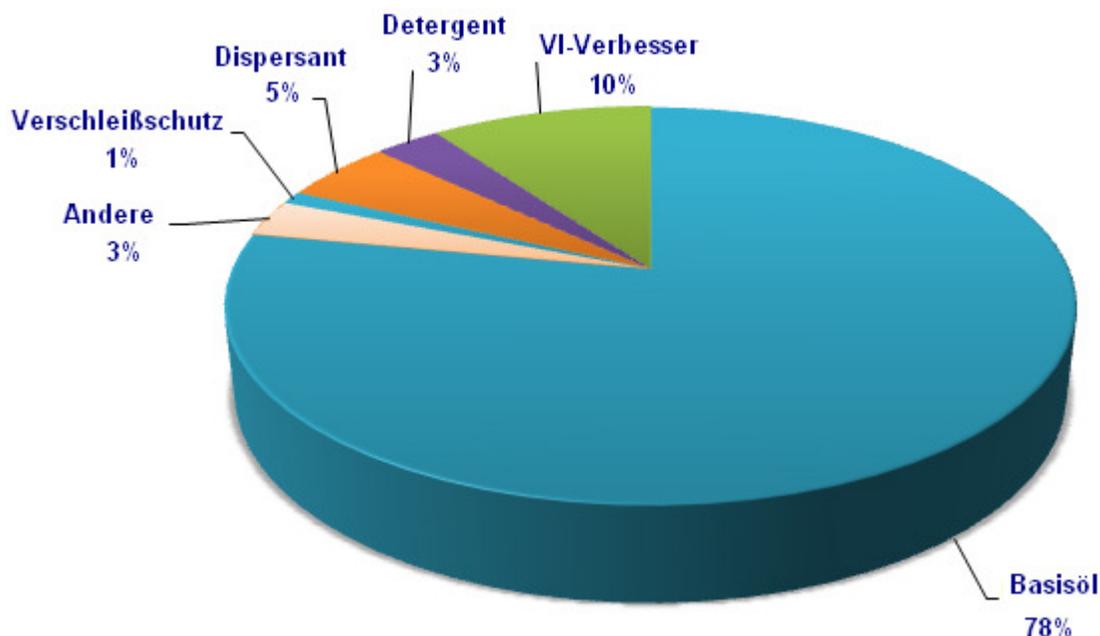


Abbildung 1.4-1 Aufbau eines typischen Motoröles [Castrol, 2005b]

1.4.1 Grundöle

Grundöle sind die Ausgangsprodukte für die Herstellung von Schmierölen. Sie lassen sich in mineralische, synthetische und auf pflanzlichen Ölen basierende Grundöle unterteilen. [OETG, 2005; Motul, 2005; Scharr, 2005; Aral, 2005a]

Die große Vorteile, die die synthetischen Grundöle gegenüber den mineralischen besitzen sind [Castrol, 2005a]:

- höher Filmstärke (hohe Viskosität bei hohen Temperaturen) – besserer Verschleißschutz (Lager, Kolbenringe, Ventiltrieb);

- enthält keine instabilen Komponenten – bessere Oxidations- und thermische Stabilität;
- weniger Viskositätsindex-Verbesserer nötig – verbesserte Scherstabilität;
- geringe Flüchtigkeit und niedriger Verdampfungsverlust – weniger Ölverbrauch;
- sehr gutes Tieftemperaturverhalten – wichtig für verbesserten Kaltstart und schnelle Durchölung der Motoren bzw. weniger Verschleiß;
- Treibstoffverbrauchssenkung ohne höheren Ölverbrauch - niedrig viskose Öle (vor allem 0W und 5W) führen zu deutlich geringerer Reibung im Motor;
- höhere thermische Widerstandsfähigkeit, d.h. weniger anfällig für Schmutzablagerungen – bessere Motorsauberkeit und verlängerte Ölwechselintervalle.

1.4.2 Additive

Additive beeinflussen physikalische Eigenschaften der Grundöle oder wirken chemisch auf diese ein und erweitern somit die Anwendungsbreiten des Öles. Einem Grundöl wird jedoch nicht nur ein Additiv, sondern es werden gleich mehrere Additive zugemischt. Hierbei darf nicht übersehen werden, dass sich diese Wirkstoffe nicht nur untereinander in ihren Wirkungsweisen unterstützen, sondern auch negativ beeinflussen können, so dass bei der Gewichtung der angestrebten Eigenschaften Kompromisse eingegangen werden müssen. Mehrdosierungen oder zusätzliche Additive, die die negativen Beeinflussungen kompensieren sollen, können die Folge sein. Multipurpose Additive engen die Möglichkeit der gegenseitigen Störung einzelner Zusätze ein und sind erstrebenswert. [OETG, 2005]

Betrachtete Additivtypen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Additive betrachtet, die maßgeblichen Einfluss auf die Fragestellung Dieselkraftstoff/Biodiesel-Eintrag haben:

- Viskositäts-Index-Verbesserer – Aufgrund der Motorölverdünnung (Abschnitt 1.2.5) und
- Antioxidantien – Aufgrund der Oxidationsstabilität der Kohlenwasserstoffe (Abschnitt 1.5).

Viskositäts-Index-Verbesserer

Verbraucher fordern Motoröle, die durch lange Wechselintervalle und Ganzjahrestaughlichkeit aufwarten. Dem zur Folge müssen Motoröle bei niedrigen Temperaturen ein störungsfreies Starten des Motors gewährleisten, bei hohen Temperaturen eine ausreichende Viskosität für eine einwandfreie Schmierung und eine gute Abdichtung zwischen Kolben und Zylinder bieten. Auch ist eine Stabilität bezüglich auftretender Scherbeanspruchung erforderlich. Diesbezüglich soll im Folgenden das rheologische Verhalten des Motoröles näher betrachtet werden. [Röben, 2001]

VI-Verbesserer gehören zu der Additiv-Gruppe, die physikalische Schmierstoffeigenschaften verändert. Sie sollen das Viskositäts-Temperaturverhalten des Grundöles verbessern, d.h. die Schmierung und den

Betrieb des mechanischen Systems auch bei stark variierenden Betriebsbedingungen oder Außentemperaturen gewährleisten. Bei tiefen Temperaturen muss das Öl noch gut pumpbar sein, bei hohen Temperaturen aber noch ausreichend viskos sein, um eine ausreichende Schmierung zu gewährleisten. Das Wunschadditiv, das bei hohen Temperaturen viskositätserhöhend und bei niedrigen Temperaturen viskositätssenkend wirkt existiert jedoch noch nicht, so dass das Problem anders angegangen wird. Man legt ein Grundöl mit zu geringer Viskosität zugrunde und fügt diesem Komponenten zu, die als Verdickungsmittel fungieren. Diese dicken bei hohen Temperaturen stärker ein als bei tiefen und erzielen somit das gewünschte Ergebnis. Als Verdickungsmittel eignen sich alle Produkte, die in dem zu verbessernden Öl löslich sind, das gewünschte Verhältnis der Verdickungswirkung bei hohen und tiefen Temperaturen erzielen lässt, thermisch stabil und mit weiteren Zusatzstoffen verträglich sind. [Bartz, 1994] Als VI-Verbesserer werden Polymere eingesetzt. Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die Gruppe 1 basiert auf polymerisierbaren Kohlenwasserstoffen. Beispiele sind Ethylen, Propylen, Isobuten, Butadien und Styrol. Zur Gruppe 2 zählen Produkte von Ester-Polymerisationen und Mischpolymerisate von Estern mit polaren Gruppen. Zu den betrachteten Estern zählen unter anderem die der Acryl-, Fumar- oder Maleinsäure. [Castrol, 2005b]

Typische Vertreter der VI-Verbesserer sind die in Abbildung 1.4-2 dargestellten Verbindungen.

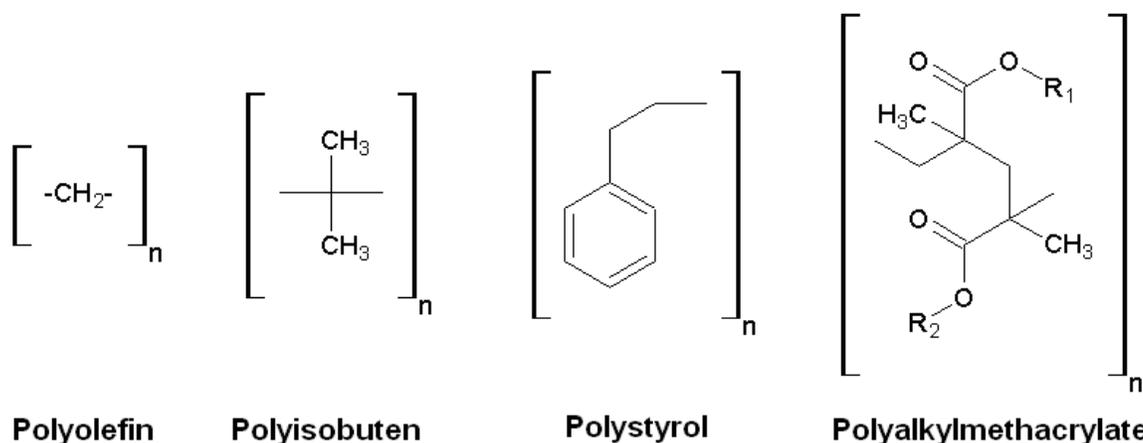


Abbildung 1.4-2 Übersicht über typische VI-Verbesserer [v. Basshuysen u. Schäfer, 2004]

Man kann sich VI-Verbesserer als lange polymeren Fadenmolekülen vorstellen, die bei einer niedrigen Öltemperatur stark zusammengeknäuelte und kaum gelöst sind. In diesem Zustand, siehe Abbildung 1.4-3 wirken sie nur in geringem Maße viskositätserhöhend. [Castrol, 2005b]

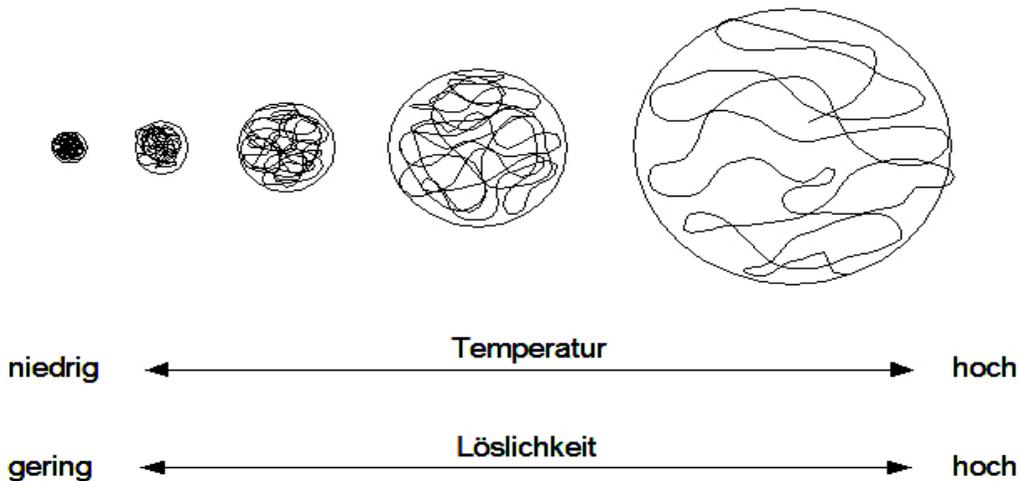


Abbildung 1.4-3 Effektives Knäuelvolumen [Bartz, 1994]

Mit zunehmender Öltemperatur nimmt auch die Löslichkeit zu. Ebenso setzt die Entknäuelung ein, die eine Volumenerhöhung mit sich zieht. Diese bewirkt die gewünschte Öleindickung. [Castrol, 2005b] Derart große Moleküle verformen sich jedoch bei Belastung durch Druck und Scherung, welches eine Veränderung ihres Viskositätseinflusses mit sich bringt. Bei sehr starker Scher- und Temperaturbeanspruchung, beispielsweise zwischen Kolben und Zylinderwand, kann es zu einer Spaltung der Polymermoleküle kommen. Dieses hat einen irreversiblen Viskositätsverlust zur Folge. Der VI steigt an. [Bartz, 1974] Grob gesehen gibt es zwei Stabilitätsklassen. Zum einen VI-Verbesserer die, wie bereits angedeutet, einen „permanentem Scherverlust“ mit sich ziehen, d.h. die ursprüngliche SAE-Spannweite kann unter Umständen nicht gehalten werden, und zum anderen VI-Verbesserer, die zu *Stay in Grade* Ölen führen. Diese Öle bleiben selbst unter härtesten Betriebsbedingungen in der ursprünglichen SAE-Spannweite. [Castrol, 2005b] Neben diesen monofunktionalen VI-Verbesserern gibt es noch bifunktionelle, die zusätzlich eine Pourpoint-Erniedrigung bewirken, und trifunktionelle, welche darüber hinaus auch eine Dispergierwirkung aufweisen. [Aral, 2005b] Grundsätzlich ist zu sagen, dass die VI-Verbesserer dazu führen, dass das Motoröl nicht mehr newtonsch reagiert, sondern stark auf Scherung anspricht und in die Gruppe der strukturviskosen Flüssigkeiten einzuordnen ist. Das von VW derzeit bevorzugte SAE 5W30 darf z. B. bei - 25 °C eine dynamische Viskosität von 3500 mPas nicht überschreiten und muss bei - 30 °C noch pumpbar sein. Gleichzeitig wird für 100 °C mindestens die kinematische Viskosität von 9,3 mm²/s gefordert. [Bosch, 2002]

Antioxidantien

Schmieröle sind beim motorischen Betrieb hohen Temperaturen, Sauerstoff und den verschiedensten Metallen ausgesetzt. Diese Faktoren führen zu Veränderungen des Motoröles, die als Oxidation oder Alterung bezeichnet werden. Oxidationsprodukte sind Säuren und lack-, harz- sowie schlammartige Ablagerungen, die zum größten Teil nicht öllöslich sind. Der Alterungsprozess wird näherungsweise durch einen Radikalkettenmechanismus dargestellt, welcher als Autoxidation bezeichnet wird. Indem man dem Grundöl Additive zugibt, die die Autoxidation einleitenden Alkyl- und

Peroxid-Radikale abfangen, gebildete Hydroperoxide zersetzen oder an katalytisch wirkenden Metallen einen Film ausbilden, der den Kontakt zum Motoröl unterbricht, kann man den Alterungsprozess verlangsamen. Sind die Antioxidantien aufgebraucht, so nimmt die Geschwindigkeit der Alterung stark zu. Die Hauptklassen öllöslicher organischer und organometallischer Antioxidantien sind Schwefel-, Phosphor-, Schwefel-Phosphor-Verbindungen, aromatische Amine, sterisch gehinderte Phenole, organische Zink-, Kupfer- und Molybdänverbindungen sowie metallorganische Erdalkali-Verbindungen. [Rudnick, 2003] Dem Wirkungsmechanismus nach unterteilt man sie im Allgemeinen in drei Gruppen:

- Primäre Antioxidantien → kettenabbrechend, Radikalfänger
- Sekundäre Antioxidantien → Hydroperoxid zersetzend, Synergisten
- Metalldesaktivatoren

Primäre Antioxidantien

Primäre Antioxidantien sind meist sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre aromatische Amine. Der Wirkungsmechanismus primärer Antioxidantien soll am Beispiel von sterisch gehinderten Phenolen im Sinne eines Radikalfängers anhand des Schemas für 2,6-Di-tert.butyl-4-methyl-phenol, auch als BHT oder DBPC bekannt, verdeutlicht werden (Abbildung 1.4-4). [Castrol, 2005b]

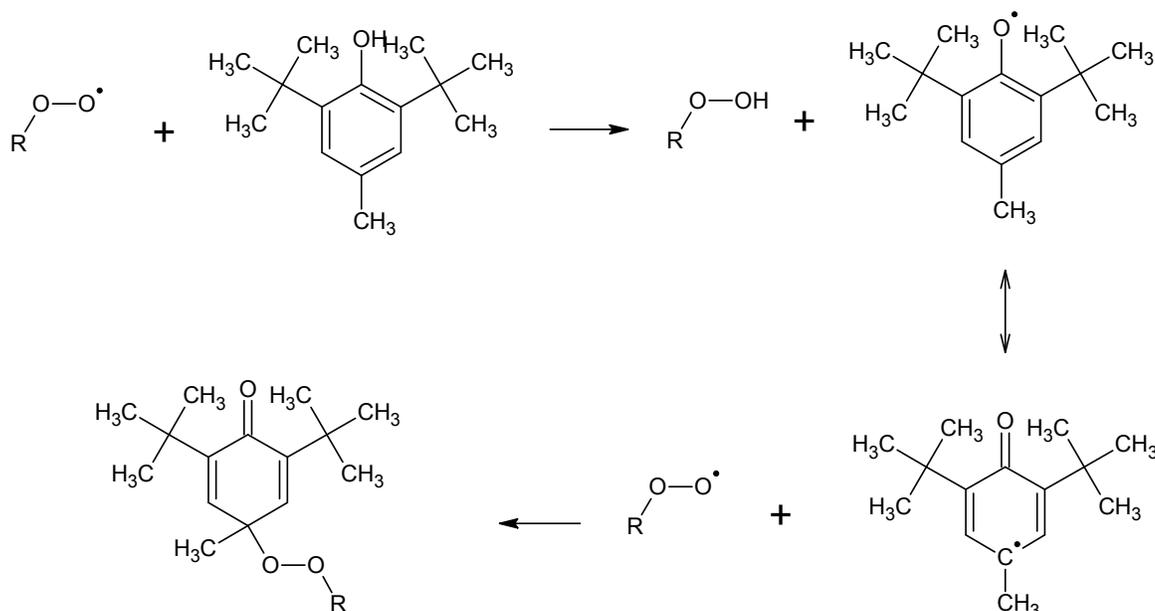


Abbildung 1.4-4 Wirkungsmechanismus von sterisch gehinderten Phenolen [Castrol, 2005b]

BHT fängt die Peroxid-Radikale (R· und ROO·) durch Wasserstoffübertragung ab. Hierbei bilden sich Inhibitorradikale, die relativ energiearm sind. Sie reagieren nach Resonanzstabilisierung durch Dimerisation oder Vernichtung eines weiteren Peroxidradikals zu inerten Verbindungen weiter. [Castrol, 2005b]

Aktuell werden auch vermehrt alkylierte PANA-Derivate oder alkylierte Diphenylamine verwendet. Diphenylamine fungieren als Hydrogen-Donatoren. Die

Hydrogen-Akzeptoren stellen in diesem Fall die Alkyl-, Alkyl-Peroxy- und Alkoxy-Radikale dar (Abbildung 1.4-5). [Rudnick, 2003]

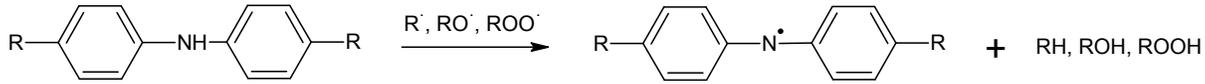


Abbildung 1.4-5 Alkylierte Diphenylamine als Hydrogen-Donatoren [Rudnick, 2003]

In Gegenwart von hohen Alkyl-Peroxy-Radikal-Konzentrationen reagieren die Diphenylamine entsprechend der Reaktion in Abbildung 1.4-5 zu Aminyl-Radikalen und Alkyl-Hydroperoxiden. Bei Temperaturen unterhalb von 120 °C kommt es zu dem in Abbildung 1.4-6 dargestellten Reaktionsmechanismus. [Rudnick, 2003]

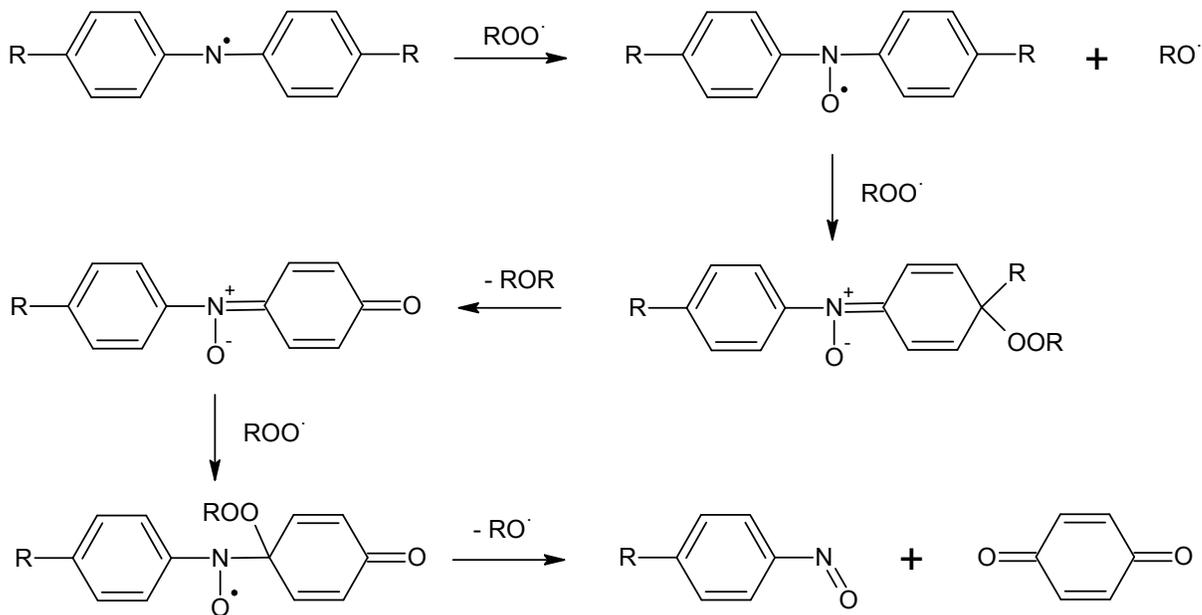


Abbildung 1.4-6 Reaktionsmechanismus des alkylierten Diphenylamins bei Temperaturen unterhalb von 120 °C [Rudnick, 2003]

Hierbei reagiert das Aminyl-Radikal mit einem zweiten Alkyl-Peroxy-Radikal zu einem Nitroxyl- und einem Alkoxy-Radikal. Das Nitroxyl-Radikal ist resonanzstabilisiert. Abbildung 1.4-7 zeigt die drei Resonanz-Strukturen. [Rudnick, 2003]

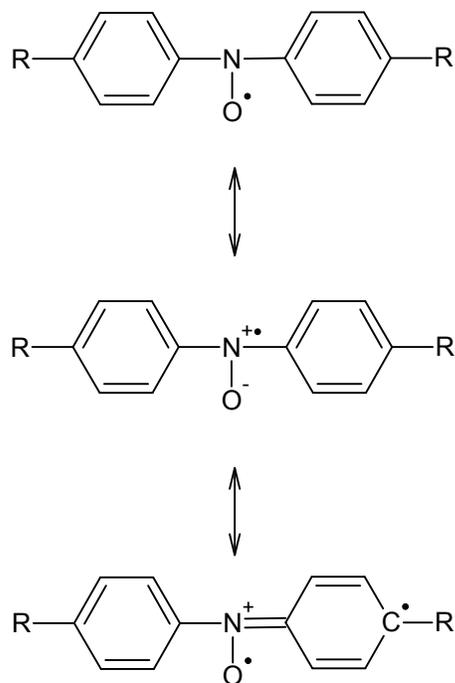


Abbildung 1.4-7 Resonanzstrukturen des Nitroxyl-Radikals [Rudnick, 2003]

Im nächsten Schritt reagiert das Nitroxyl-Radikal mit einem dritten Alkyl-Peroxy-Radikal zu einem Nitroxyl-Peroxid-Komplex, welcher anschließend ein Nitroxyl-Cyclohexadienon bildet. Ein viertes Alkyl-Peroxy-Radikal wird vom Nitroxyl-Cyclohexadienon gebunden und führt somit zur Bildung des Nitroxyl-Cyclohexadienon-Peroxids. Dieses dissoziiert zu 1,4-Benzoquinon und einem alkylierten Nitrosobenzol. Bei Temperaturen oberhalb von 120 °C ist es möglich, dass das Nitroxyl-Radikal mit einem sekundären Alkyl-Radikal zu einem N-sec-Alkoxy-Diphenylamin-Intermediat reagiert und sich zu einem Keton und einem alkylierten Diphenylamin umformiert (Abbildung 1.4-8). Dieser Regenerationsprozess kann sich als stöchiometrisch effizient erweisen. [Rudnick, 2003]

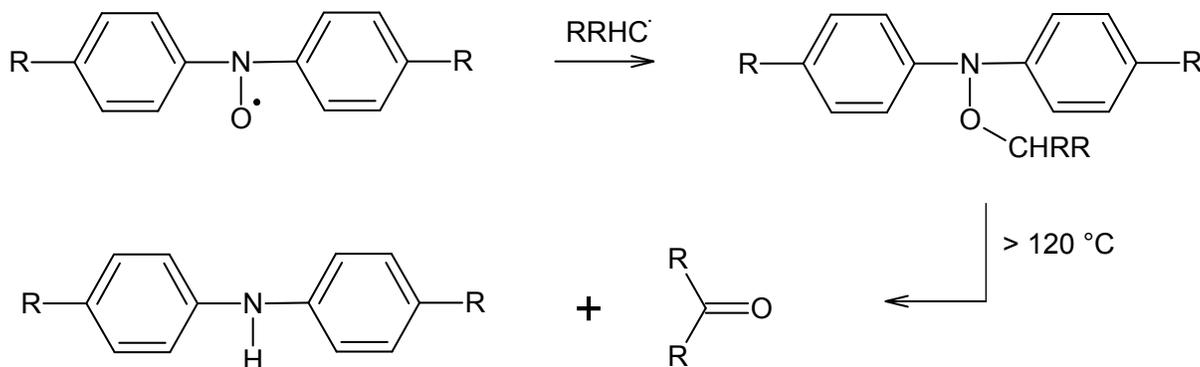
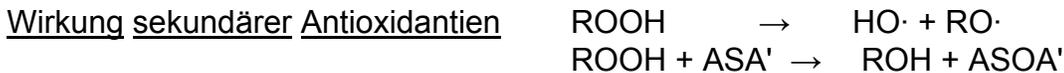


Abbildung 1.4-8 Reaktionsmechanismus des alkylierten Diphenylamins bei Temperaturen überhalb von 120 °C [Rudnick, 2003]

Sekundäre Antioxidantien

Sekundäre Antioxidantien enthalten meistens in niedrigen Wertigkeitsstufen Schwefel und/oder Phosphor. Sie zersetzen gemäß den nachfolgend dargestellten Reaktionsgleichungen die im Verlauf der Öloxidation gebildeten Hydroperoxide, welche andernfalls zu weiteren Kettenreaktionen führen würden. [v. Basshuysen u. Schäfer, 2004]



Bei den verwendeten Symbolen handelt es sich um:

- R = Rest des Ölmoleküls
- A,A' = Reste des Antioxidants
- = Radikal

Auch bei Temperaturen von über 150 °C sind sie noch wirksam. [v. Basshuysen u. Schäfer, 2004; Castrol, 2005b] Der bekannteste Vertreter ist das Zinkdialkyldithiophosphat (Abbildung 1.4-9) [v. Basshuysen u. Schäfer, 2004]

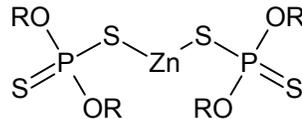


Abbildung 1.4-9 Zinkdialkyldithiophosphat [v. Basshuysen u. Schäfer, 2004]

Neben den unzersetzten Ausgangskomponenten wirken auch die thermischen und hydrolytischen Zersetzungsprodukte als Oxidationsinhibitoren. [Castrol, 2005b] Neben der Wirkung als Antioxidantien verfügt diese Gruppe auch über Verschleißschutzeigenschaften. Solange Antioxidantien in kleinsten Mengen vorhanden sind, ist ihre Wirkung gegeben. Sind sie verbraucht, so beginnt das Öl sehr schnell zu altern. [v. Basshuysen u. Schäfer, 2004]

Metalldesaktivatoren

Metalldesaktivatoren dienen der Unterbindung des katalytischen Einflusses auf Oxidation und Korrosion und wirken so der Motorölalterung entgegen. Sie können auf zwei verschiedene Arten wirken. Zum einen als Chelatbildner, indem sie die Metallionen im Öl umschließen, so dass sie keine oder nur noch unwesentliche katalytische Aktivität im Oxidationsablauf haben. Zum anderen als Filmbildner, indem sie einen Schutzfilm auf der Metalloberfläche bzw. auf Abriebflächen bilden, welcher sowohl den Übertritt von Metallionen ins Öl als auch den korrosiven Angriff auf Metalloberflächen durch Sauerstoff bzw. Ölalterungsprodukte verhindert. [Aral, 2005b] Typische Vertreter für filmbildende Metalldesaktivatoren sind in Abbildung 1.4-10 dargestellt.

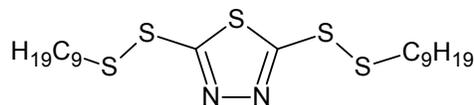
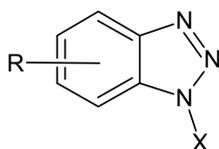


Abbildung 1.4-10 Typische Vertreter für filmbildende Metalldesaktivatoren [v. Basshuysen u. Schäfer, 2004]

1.4.3 Betriebseinflüsse auf das Motoröl

Das Motoröl unterliegt starken thermischen, mechanischen und chemischen Belastungen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Thermische Belastung

Thermisch ist das Motoröl Temperaturen von etwa -40 °C in der Ölwanne bis zu 300 °C in der Kolbenringzone aufgeladener Motoren ausgesetzt. [Castrol, 2005b] Abbildung 1.4-11 gibt einen Überblick über einzelne Öl-Temperaturzonen während des Betriebes.

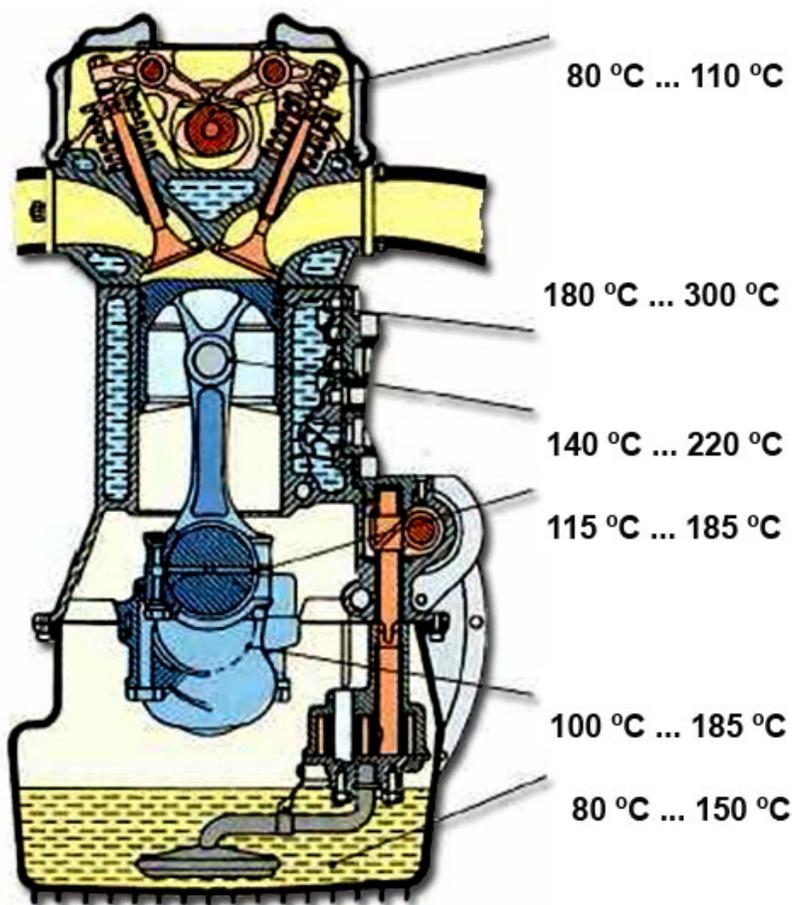


Abbildung 1.4-11 Betriebstemperaturbereiche des Motoröles [Bohner und Fischer, 2001]

In einem Schmieröl treten bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff Veränderungen auf. Diese werden als Oxidation oder Alterung bezeichnet. Ein als Autoxidation bezeichneter Prozess, soll den Alterungsprozess in Form eines Radikalkettenmechanismus beschreiben. Die Autoxidation wird durch eine Induktionszeit eingeleitet, in der Veränderungen am Schmierstoff nur sehr langsam und im geringen Maße wahrnehmbar sind. Im Anschluss nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit merklich zu. Es bilden sich saure Oxidationsprodukte und bei fortschreitender Alterung kann es zu Ablagerungen öllöslicher Kondensate und Polymerisate kommen. Der genaue Startmechanismus ist noch nicht eindeutig geklärt. Es wird angenommen, dass das primäre Alkylradikal ($R\cdot$) durch Wärmeaufnahme und mechanische Beanspruchung oder durch katalytische Wirkung von Kupferionen gebildet wird. [Castrol, 2005b]

Mechanische Belastung

Das Öl wird während des Motorbetriebes durch Fördervorgänge und in Folge der Flüssigkeitsreibung mechanisch beansprucht. Die Ölpumpe, eine Innenzahnpumpe, stellt während des Fördervorganges die erste mechanische Einflussgröße dar, denn beim Fördervorgang, wird das Öl ständig in einem engen Spalt zwischen den Zähnen des Innen- und Außenläufers geschert (Abbildung 1.4-12).

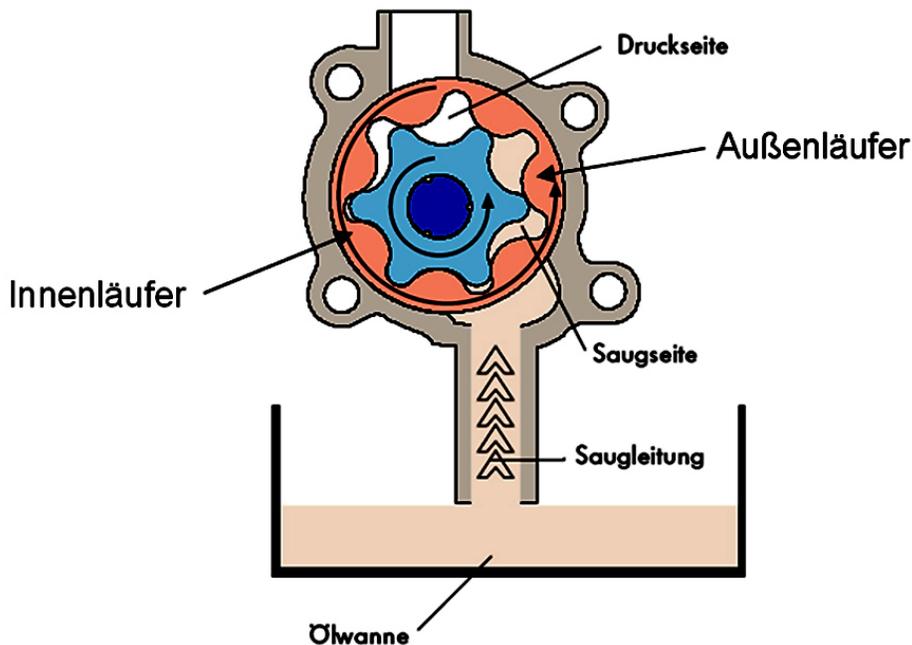


Abbildung 1.4-12 Ansaugvorgang der Ölpumpe [Volkswagen, 2000b]

Mit bis zu 12 bar wird das Öl anschließend in die Pleuel-, Nocken- und Kurbelwellenlager und durch enge Bohrungen in den Motorblock und in den Kolbenkopf eingespritzt. Hierdurch entstehen zum einen sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten und zum anderen starke Schergefälle, die die länger-kettigen Moleküle des Öles, besonders die öllöslichen Polymere der VI-Verbesserer und aschefreien Detergentien, zerstören und den Anteil kurz-kettiger

erhöhen. Dieses hat eine Viskositätsveränderung zur Folge, denn kurzkettige Moleküle führen zu einem Viskositätsabfall. Der Aufbau der erforderlichen Schmierfilmschichtdicken wird schwieriger. [Bartz, 1974] Überlagert werden kann der Effekt der Viskositätsabnahme durch die Öleindickung in Folge der Ölalterung, dem Eintrag fester Fremdstoffe und Verschleiß in Folge von temporärer Fest- und Mischreibung. Ist die Sputter-Schicht der, mit dem Motoröl im direkten Kontakt stehenden, Lager durch Abrieb abgetragen, so ist die Kupferlegierung freigelegt und kann Reaktionen mit angrenzenden Materialien und/oder Medien eingehen. [Volkswagen, 2002] Ein Beispiel sind Messingbuchsen die der Verstärkung der Kolbenaugen dienen (Abbildung 1.4-13).

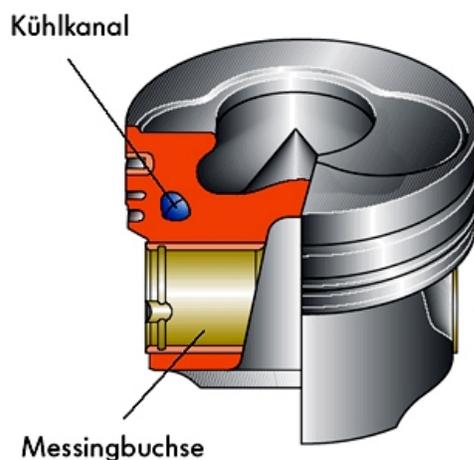


Abbildung 1.4-13 Kolben mit Pleuellager [Volkswagen, 2002]

Chemische Belastungen

Beim betrachteten Dieselmotor befinden sich im Verbrennungsraum Kraftstoff, Luft und Schwefel. Zusätzlich sind Sauerstoff, Stickoxide, ein großer Teil oxidierten Schmieröles, Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefeltrioxid (SO_3), sowie mit Wasser gebildete schwefelige Säure oder Schwefelsäure gegenwärtig. [Bartz, 1994] Die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser im Ölraum führt zur Oxidation die im bereits betrachteten Abschnitt 1.4.3 Thermische Belastung erläutert wurde. Die schwefelige Säure oder Schwefelsäure kann zu starken Korrosionserscheinungen führen, sobald die alkalische Reserve des Motoröles verbraucht ist.

1.5 Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Die Kraftstoff- und Motorölalterung ist der oxidative Abbau der Komponenten mit stofflicher Veränderung. Die Abbildung 1.5-1 zeigt schematisch die Oxidation von Kraftstoffen und Motorölen. Die Endprodukte Säure und Polymere können mehreren Probleme verursachen. Die sauren Verbindungen führen zu Korrosion, Verschleiß und Rückstandsbildung im Motor. Die Polymere führen zu Verstopfung des Kraftstofffilters oder Kolbenringverklebung und werden nicht komplett verbrannt. Daraus folgt eine schlechte Motorleistung und Verkokung.

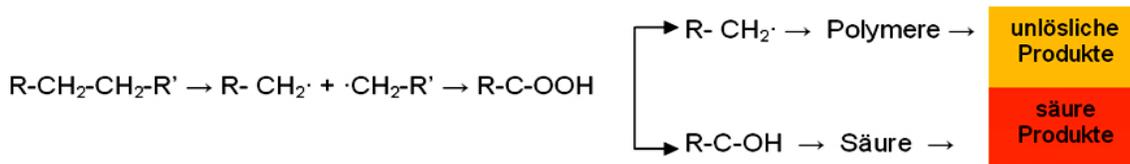


Abbildung 1.5-1 Entstehung von Oxidationsprodukte in Kraftstoffen und Motorölen

Allgemeines

Die Oxidation des Kohlenstoffes in organischen Verbindungen verläuft über mehrere Oxidationsstufe. In Motorölen verläuft diese Reaktion selten vollständig bis hin zu CO_2 , mit Ausnahme in der Verbrennung. In der Abbildung 1.5-2 ist die schrittweise Oxidation einfacher Kohlenwasserstoffe und die Steigerung der Oxidationstufen des Kohlenstoffs gezeigt. [Müller, 2002]

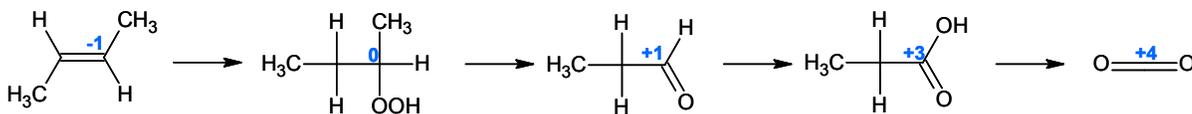


Abbildung 1.5-2 Darstellung der verschiedenen Oxidationsstufen der Kohlenwasserstoffe (Oxidationszahl in Blau)

Die organischen Reaktionen an den Doppelbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Olefine) können durch den Mechanismus für die Bildung von heterolytischen Ionen oder homolytischen radikalischen Intermediären beschrieben werden. Die freie Radikale und Ionen zeigen ein stark unterschiedliches charakteristisches Verhalten und können in der Tabelle 1.5-1 zusammengefasst werden. [Frankel, 2005]

Tabelle 1.5-1 Freie radikalische und ionische Reaktionen an der Doppelbindung [Frankel, 2005]

Eigenschaft	freie radikalische Reaktionen	ionische Reaktionen
i.	katalysiert durch Licht, Hitze, andere freie Radikale und Peroxide.	unbeeinflusst durch Licht, freie Radikale und Peroxide; offen katalysiert von Säuren und Laugen.
ii.	verhindert durch Antioxidantien (Radikale Akzeptoren reagieren mit anderen freien Radikalen).	unbeeinflusst durch Radikale Akzeptoren oder Antioxidantien
iii.	Verfahren in Dampfphase oder nicht polaren Lösungsmitteln.	selten läuft es in Dampfphase; stark beeinflusst von Lösungsmitteln.
iv.	autokatalytisch und haben eine Induktionszeit.	folgt erster oder zweiter Ordnung der Kinetik.
Beispiele	freie radikalische Transformationen beinhalten Oxidation, am meisten Polymerisation und fotochemische Reaktionen. Reaktionen verwenden Peroxide als Katalysator.	Reaktionen mit ionischen Zwischenprodukten umfassen alkalische Isomerisation, Hydrolyse und Saponifikation.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane und Cycloalkane) gehen bevorzugt radikalische Substitutionsreaktionen ein. Es handelt sich durchweg um Folgereaktionen, an deren Ablauf Radikale beteiligt sind. Die Hauptursache dafür sind die großen Bindungsenergien der C-H-Bindungen (um $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Deswegen ist das HOMO (*highest occupied molecular orbital*) ein sehr tief liegendes σ -MO und das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) ein entsprechend hoch liegendes σ^* -MO. Beide sind für ein angreifendes Reagenz schwer erreichbar. Eine weitere Ursache besteht darin, dass gesättigte Kohlenwasserstoffe nur die unpolaren oder schwach polaren C-C- und C-H-Bindungen enthalten, so dass die Coulomb-Wechsel-Wirkung beim Angriff ionischer Reagenzien verschwindend gering ist. Auch Verbindungen, die neben anderen Strukturelementen gesättigte C-Atome enthalten, z. B. Propen und Toluol, sind radikalischen Substitutionsreaktionen zugänglich. [Hauptmann, 1991] Die Oxidation von Kraftstoffen und Motorölen erhält sich als eine Reaktion der freien Radikale, mit einer Induktionsperiode, mit den Funktionen einer autokatalytischen Kettenreaktion und mit Hydroperoxiden als Zwischenprodukte. Metalle, wie Kupfer und Eisen wirken in der Regel prooxidativ, aber ohne die Produktzusammensetzung zu verändern. [Klemchuk, 2003]

Aromatische sowie schwefelhaltige Stoffen wirken in mehreren Kraftstoffen und Motorölen als natürliche Antioxidantien. [Klemchuk, 2003]

Radikalkettenreaktion

Die Autoxidation von Kohlenwasserstoffen erfolgt über einen Radikalkettenmechanismus. Angefangen mit der Bildung von freien Radikalen, die üblicherweise wenig selektiv sind, bildet die Radikalkettenreaktion einer Vielzahl von

verschiedenen Verbindungen. Die Radikalkettenreaktion unterteilt sich in Kettenstart, Kettenfortpflanzung, Kettenverzweigung und Kettenabbruch.

Der in der Tabelle 1.5-2 dargestellte Radikalmechanismus ist eine bildliche Darstellung der Autoxidation von Kohlenwasserstoffen. Bei Kraftstoffen und Motorölen ist unmöglich den Verlauf der Oxidation vorauszusagen, da eine große Anzahl an Reaktionsmöglichkeiten, Kettenverzweigungen und Umlagerungen besteht und die Bildung verschiedener Produkte zur Folge hat.

Tabelle 1.5-2 Radikalmechanismus [Frankel, 2005]

Kettenstart	$RH \rightarrow R\cdot$	(I)
Kettenfortpflanzung	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$	(I)
	$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$	(II)
Kettenverzweigung	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$	(III)
	$RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$	(IV)
	$\cdot OH + RH \rightarrow H_2O + R\cdot$	(V)
Kettenabbruch	$2 R\cdot \rightarrow R-R$	(VI)
	$R\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR$	(VII)
	$2ROO\cdot \rightarrow ROOR + O_2$	(VIII)

Die Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Pflanzenölen wird nicht immer durch hohe Temperatur beschleunigt, aber der Mechanismus der Radikalreaktion ändert sich aufgrund der Minderung des Sauerstoffgehalts (O_2) in erhitzten Ölen. Unter hoher Temperatur ist der Sauerstoffgehalt niedrig. Die Radikale im Kettenstart werden wegen der Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Sauerstoff stabiler. Der Kettenabbruch tritt stärker in den Vordergrund, weil die Alkylradikale zu Produkten mit hohem Molekulargewicht kondensieren, die stabiler sind. Die Hydroperoxide der Reaktion (III) existieren unter 100 °C nur in Übergang und zersetzen sich schnell in multiple flüchtige und nicht flüchtige Produkte. [Frankel, 2005] Zwei Mechanismen wurden für die thermische Oxidation von ungesättigten Ölen postuliert:

- 1) thermische Zersetzung via freie Radikale, wenn ungesättigte Öle kontinuierlich unter hoher Temperatur erhitzt werden.
- 2) Induzierte Zersetzung via Hydroperoxyde, wenn ungesättigte Öle wiederkehrend erhitzt werden.

Bei niedrigen Temperaturen akkumulieren sich die Hydroperoxide im Öl und leisten einen starken Beitrag zur Zersetzung der Öle wenn sie wieder erhitzt werden. Die wiederkehrende Erhitzung von ungesättigten Ölen wirkt zerstörender als die kontinuierliche Erhitzung. Der genaue Mechanismus der Zersetzung des Öles ist noch nicht bekannt, aufgrund der Komplexität der Reaktionen der Produkte. [Frankel, 2005]

In der Abbildung 1.5-3 ist es zu erkennen, dass bereits die schrittweise Oxidation einfacher Kohlenwasserstoffe eine Vielzahl möglicher Oxidationsprodukte hervorbringt.

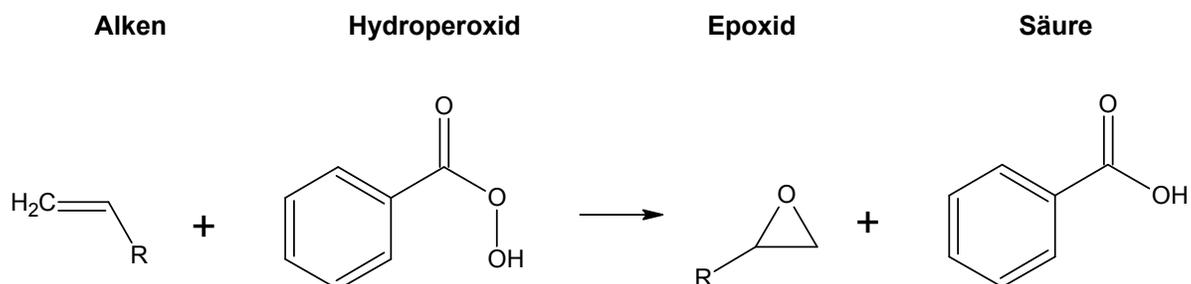


Abbildung 1.5-3 Beispiel von Oxidationsreaktion der Alkenen: Epoxidierung [Hauptmann, 1991]

Metalle, wie Kupfer, Kobalt, Eisen und Mangan in gelöster Form, z. B. in Form von Stearaten oder Naphthenaten, katalysieren die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase und verkürzen die Länge der Induktionsperiode, ohne dass sie auf das Maximum der Oxidationsrate einen Einfluss besitzen.

Die Geschwindigkeitserhöhung der autokatalytischen Oxidation durch Metallionen entsteht daraus, dass sie Peroxyde in freie Radikale zersetzen können. Als Beispiel ist in Abbildung 1.5-4 die autokatalytische Oxidation durch Metallionen des Kupfers gezeigt, wobei alle Metalle mit mehreren Oxidationsstufen als Katalysator der Reaktion dienen können. Das Ende der Induktionsperiode fällt meistens mit einem Wechsel der Wertigkeit des Metallions von einer niedrigeren zur höheren Oxidationsstufe zusammen. [Müller, 2002]

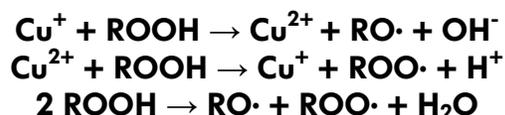


Abbildung 1.5-4 Spaltung von Hydroperoxiden durch Metallkatalysatoren [Müller, 2002]

Alterungsprodukte

Zahlreiche Alterungsprodukte werden durch Oxidation von ungesättigten Fettsäuremolekülen gebildet, z. B. das 9-Oxononanomethylester (Abbildung 1.5-5) entsteht durch den Bruch der Hydroperoxide aus Öl-, Linol- und Linolensäuremethylester.

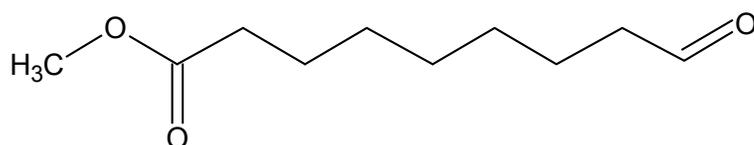
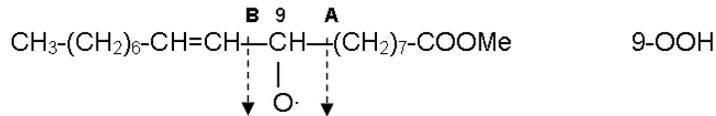


Abbildung 1.5-5 Molekularstruktur 9-Oxononanomethylester

Verschiedene Fettsäuremethylester bilden an unterschiedliche Positionen im Molekül Hydroperoxide und damit Sollbruchstellen. An einer Sollbruchstelle können

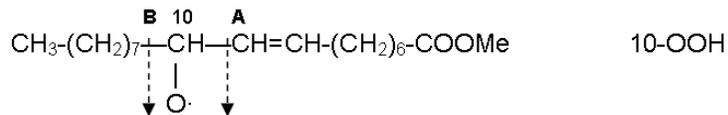
verschiedene Alterungsprodukte entstehen, wie folgende Beispiele zeigen [Frankel, 2005]:

- Bruchprodukte der Autooxidation von Ölsäuremethylester Hydroperoxid



Bruch A: 2-Decenal + Octansäuremethylester

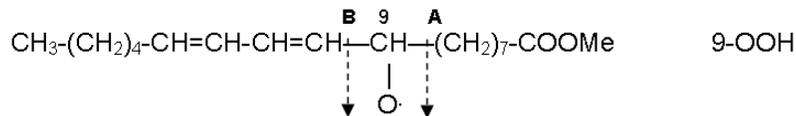
Bruch B: Nonanal + 9-Oxononanomethylester



Bruch A: Nonanal + 9-Oxononanomethylester

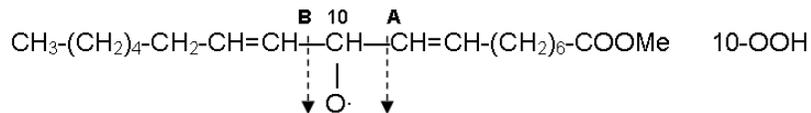
Bruch B: n-Octan + 10-Oxo-9-undecenomethylester

- Bruchprodukte der Autooxidation von Linolsäuremethylester Hydroperoxid



Bruch A: 2,4-Decadienal + Octansäuremethylester

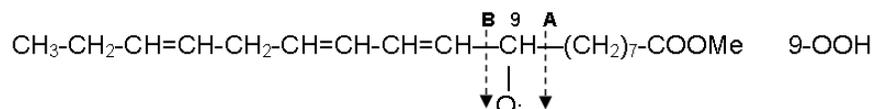
Bruch B: 3-Nonenal + 9-Oxononanomethylester



Bruch A: 3-Nonenal + 9-oxononanomethylester

Bruch B: 2-Octene + 2-Octen-1-ol + 10-Oxo-8-decenomethylester

- Bruchprodukte der Autooxidation von Linolensäuremethylester Hydroperoxid



Bruch A: 2,4,7-Decatrenal + Octansäuremethylester

Bruch B: 3,9-Nonadienal + 9-Oxononanomethylester

Zur Entstehung der Epoxide 3-Octyl-oxiran-octadecansäuremethylester (Abbildung 1.5-6) kann es durch die Reaktion von Ölsäuremethylester und Hydroperoxiden kommen.

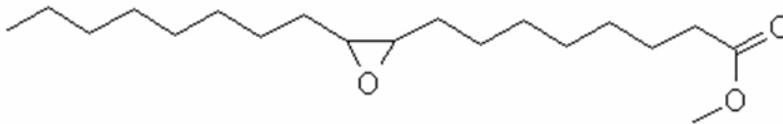


Abbildung 1.5-6 Molekularstruktur 3-Octyl-oxiran-octadecansäuremethylester

Epoxide reagieren leicht mit Nucleophilen, sodass aus epoxidierten Fetten eine Vielzahl von Folgeprodukten entsteht. Beispielsweise, wie in Abbildung 1.5-7 dargestellt, führt die Reaktion mit Wasser unter Ringöffnung zu einem Diol.

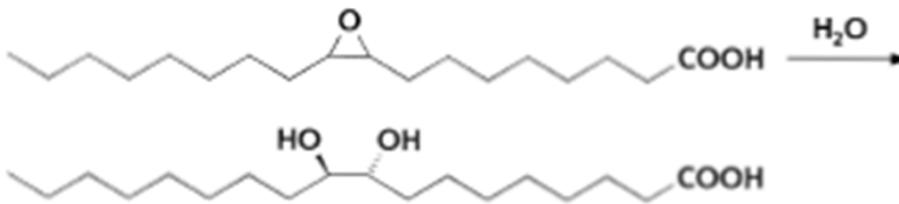


Abbildung 1.5-7 Hydratisierung von Epoxiden zu einer Diol-Bindung

2 LABORUNTERSUCHUNGEN

2.1 Untersuchungsdurchführung und verwendete Analyseverfahren

Die Entwicklung eines neuen Verfahrens für die Charakterisierung der Kraftstoffe nach Langlauf war auf Oxidationsreaktionen und deren Produkte ausgerichtet. Als Erstes wurde die Säurebildung und der Fettsäureabbau über die Rancimat-Methode [DIN EN 14112, 2003] untersucht. Mit dem Besitz der Ergebnisse der Kraftstoffalterung wurde schrittweise eine Labormethode entwickelt, die eine Aussage über das Oxidationsvermögen sowohl von Kraftstoffen als auch Motorölen ermöglicht. Diese Methode wird in diesem Abschnitt als Motorölalterung im Wärmebad dargestellt und strebt eine Simulation der Motorölalterung mit Eintrag von Kraftstoffen im Fahrzeuglanglauf an.

2.1.1 Kraftstoffalterung und Alterungsprodukte mittels Rancimat-Methode

Prinzip der Rancimat-Methode

Die Rancimat-Methode misst die Zeit zwischen dem Beginn der Messung und dem Zeitpunkt, an dem die Bildung von Oxidationsprodukten zu wachsen beginnt. Diese Zeit wird als Induktionszeit mit der Einheit Stunden [h] erfasst.

Durch die auf 110 °C erhitzte Probe wird ein gereinigter Luftstrom von 10 l/h geleitet. Die während des Oxidationsprozesses freigesetzten leichtflüchtigen Produkte werden zusammen mit der Luft in eine Messzelle mit 50 ml destilliertem Wasser überführt, die eine Elektrode zur Messung der Leitfähigkeit enthält. Die Elektrode ist mit einer Mess- und Aufzeichnungseinrichtung verbunden. Das Ende der Induktionsperiode wird durch einen schnellen Anstieg der Leitfähigkeit deutlich angezeigt. Dieser Anstieg wird durch die Dissoziation flüchtiger kurzkettigen organischen Säuren verursacht, die während des Oxidationsprozesses erzeugt und im Wasser absorbiert werden (Abbildung 2.1-1). [DIN EN 14112, 2003] Die Messung endet bei einer Leitfähigkeit von 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Die Auswertung der Induktionszeit kann automatisch (durch Verwendung des Maximums der 2. Ableitung der Kurve) oder manuell (durch passende Tangente an die leicht und schnell ansteigenden Teile der Kurve) durchgeführt werden (Abbildung 2.1-2). Die automatische Auswertung kann bei B20-Mischkraftstoffen zu Fehlberechnungen führen. Um eine einheitliche Auswertungsmethode in dieser Arbeit zu gewährleisten wurde die manuelle Berechnung durch passende Tangenten eingesetzt.

Die manuelle Berechnung nach DIN 14112 erfolgt zuerst mit Anlegung einer passenden Tangente an den ersten, leicht ansteigenden Teil der Kurve. Danach wird die optimal passende Tangente an den oberen Teil des schnell ansteigenden Teils der Kurve angelegt. Die Oxidationsbeständigkeit wird durch Ablesen der Zeit an dem

Punkt, an dem sich beide Linien schneiden (die Induktionsperiode), bestimmt (Abbildung 2.1-12). [DIN EN 14112, 2003]

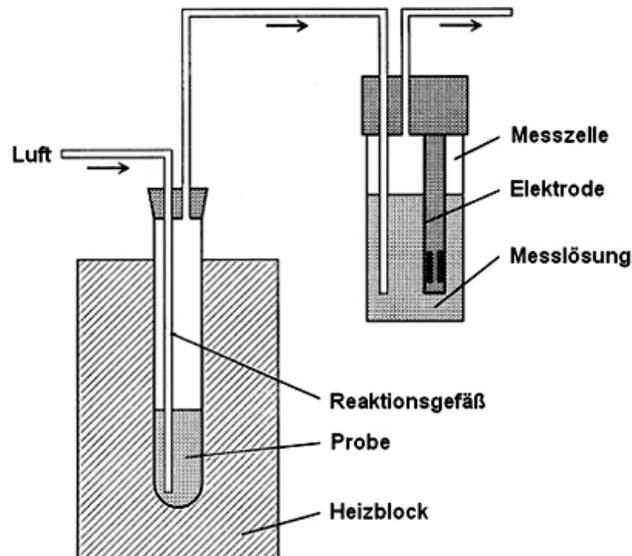


Abbildung 2.1-1 Reaktionsblock, Reaktionsgefäß und Messzelle der Rancimat

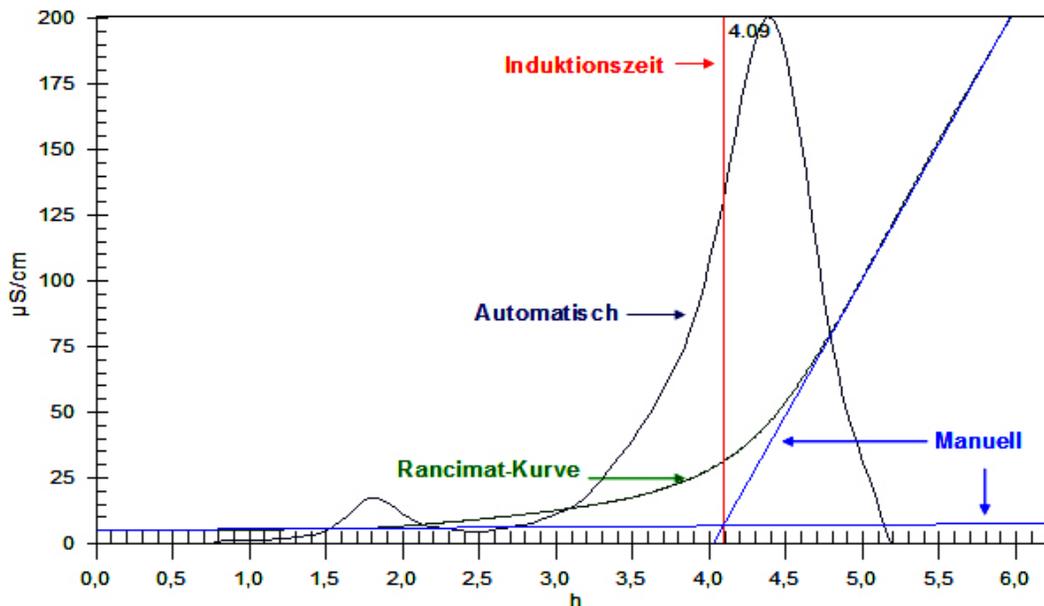


Abbildung 2.1-2 Beispiel einer Rancimat-Kurve mit Darstellung der zwei Auswertungsmöglichkeiten

Reagenzien und Materialien

- Molekularsieb, Porengröße 0,3 mm;
- destilliertes Wasser;
- Aceton;
- Isopropanol.

Proben

Die Proben wurden aus unterschiedlichen Rapssaaten (RME_1 bis RME_7), Sojasaaten (SME_1 und SME_2) und weitere Quellen untersucht. Die dargestellten Kraftstoffproben in der Tabelle 2.1-1 wurden teilweise vor, während (bei 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und nach der Alterung in der Rancimat-Methode mit GC/MS analysiert. Damit war es möglich, Unterschiede der Fettsäurezusammensetzungen zu ermitteln und daraus die Oxidationsstabilität herzuleiten.

Tabelle 2.1-1 Übersicht der untersuchten Kraftstoffe mittels Rancimat-Methode

Probe	Probebezeichnung	GC/MS Analyse		
		vor	während	nach
Rapsölmethylester	RME_1	x		x
Rapsölmethylester	RME_2	x	x	x
Rapsölmethylester mit Kupfer	RME_2+Cu			
Rapsölmethylester	RME_3	x	x	x
Rapsölmethylester	RME_4	x	x	
Rapsölmethylester	RME_5	x	x	x
Rapsölmethylester	RME_6	x	x	x
Rapsölmethylester	RME_7	x		x
Sojaölmethylester	SME_1	x		x
Sojaölmethylester	SME_2			
Sojaölmethylester mit Kupfer	SME_2+Cu			
Altspeiseölmethylester	AME	x		x
Jatrophaölmethylester	JAME	x		x
Bio-Boost	BBOOST	x		x
Ölsäuremethylester	ÖLME	x		x
Ölsäuremethylester mit Wasser	ÖLME+H ₂ O			
Ölsäuremethylester mit Kupfer	ÖLME+Cu			
Linolsäuremethylester	LINOLME	x		x
Linolensäuremethylester	LINOLENME	x		x

Die Kraftstoffproben mit Kupfer oder Wasser wurden untersucht, um den Einfluss dieser Kontamination auf die Oxidationsstabilität zu bestimmen.

Probenahme

Die Probenahme erfolgt nach DIN EN 14112. [DIN EN 14112, 2003]

Durchführung

Die Vorbereitung wurde nach DIN EN 14112 mit einem zusätzlichen Schritt durchgeführt: Die Reaktionsgläser mit dem Glasstab und Wasserbecher wurden sowohl leer als auch mit Kraftstoffprobe bzw. destillierten Wasser gewogen, um die genaue Menge von Kraftstoff und Wasser vor dem Start der Messung zu

dokumentieren. Diese Information wird für die quantitative Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren und des Abbaus von Fettsäureestern benötigt.

Bei jedem untersuchten Kraftstoff wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Für die Untersuchung wurden von B100 3,00 g ($\pm 0,01$ g) und von B20 5,00 g ($\pm 0,01$ g) verwendet. Ein Teil der Proben wurde in zwei Stufen untersucht. In der ersten Stufe wurde die Messung bis 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ durchgeführt und in der zweiten Stufe bis zum regulären Ende. Die Entscheidung, Proben bei 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu analysieren, betrifft eine Phase zu Beginn der sichtbaren Alterungskurve in der Rancimat-Methode.

Am Ende des Versuches wurde abgewartet, bis die Gefäße auf Raumtemperatur abgekühlt waren, und danach zurück gewogen. Die gealterten Kraftstoffproben wurden homogenisiert, in ein Probengefäß pipettiert, und mittels GC/MS untersucht. Die Wasserphase wurde ebenfalls gewogen und mittels HPLC der Gehalt organischer Säuren bestimmt (s. Abschnitt 2.1.3).

Die Reaktions- und Belüftungsgefäße wurden nach dem Versuchsablauf mit Aceton gespült und entsorgt. Nach Messungen von Diesel/Biodiesel Mischungen wurden die Silikonschläuche auch entsorgt, da die Reinigung besonders aufwendig war.

Die Kunststoffteile und Bechergläser wurden zuerst mit Isopropanol gespült, danach mit heißem Wasser und Laborwaschmittel gereinigt und mit Leitungs- und destilliertem Wasser gespült. Die Trocknung wurde bei 90 °C für mindestens 12 Stunden durchgeführt.

Die Durchführung mit Proben, die keine reinen Biodiesel Kraftstoffe waren, wurde mit folgender Besonderheit durchgeführt:

- Linol- und Linolensäuremethylester: die zur Verfügung stehende Menge in reinem Zustand war nicht ausreichend für die Rancimat-Methode. Aufgrund dessen wurde 1 g dieser Komponenten in 2 g Dodecan gelöst. Dodecan zeigt keinen Einfluss auf die Oxidationsreaktion von FAME. Die quantitative Bestimmung der Alterungsprodukte wurde für die eingewogene Menge von Linol- und Linolensäuremethylester berechnet;
- Biodiesel mit Kupfer: kleine Kupferstücke wurden gewogen (ca. 0,03 g/g Probe) und im Reagenzglas zusammen mit der Probe gealtert;
- Ölsäuremethylester mit Wasser: destilliertes Wasser wurde in Ölsäuremethylester in drei unterschiedlichen Konzentrationen (100 $\mu\text{g}/\text{g}$, 500 $\mu\text{g}/\text{g}$ und 1000 $\mu\text{g}/\text{g}$) zugegeben.

Nach der Alterung wurden die Kraftstoffproben mit GC/MS analysiert und gezielt auf den Fettsäureabbau überprüft. In der wässrigen Phase wurden die kurzkettigen organischen Säuren mittels HPLC bestimmt.

2.1.2 Motorölalterung mit Dieselkraftstoff und Biodiesel – Künstliche thermische Methoden

Prinzip der Methoden

Die Simulation einer Alterung von Motoröl wurde in einem Wärmeschrank bzw. Wärmebad durchgeführt. Dazu wurden Gemische aus Motoröl und bekannte Alterungseinflussfaktoren (Biodiesel, Dieselkraftstoff, Wasser, Kupfer und Luft) hergestellt. [Müller, 2002; Schumacher, 2008] Um die Reaktionszeit zu verkürzen, wurden die in Reaktionsgläser bzw. Waschflaschen gefüllten Gemische einem Thermostress unterzogen. Thermostress bedeutet in diesem Fall, dass ein Temperaturprogramm aufgestellt wurde, das den realen Temperaturverlauf des Motoröles im Motor nachstellen soll. Bei der ersten künstlichen thermischen Motorölalterung handelt es sich um eine reine thermische Alterung, da das Motorölgemisch weder mechanisch noch durch die Zufuhr von Verbrennungsgasen, Sauerstoff oder Ruß belastet wird. Die zweite Methode erfolgt mit dem zusätzlichen Einfluss von synthetischer Luft.

Die Entwicklung dieser neuen Simulationsmethoden der Motorölalterung zielten auf zwei Fahrzeugbetriebsmodelle:

- Motorölalterung mittels Wärmeschrank (Modell Ölwanne) und
- Motorölalterung mittels Wärmebad (Modell maximale Temperatur).

Wird der Motor betrieben, so steigt die Motoröltemperatur im normalen Betrieb auf etwa 135 °C im Ölsumpf (Ölwanne) an. Dieses ist auch die Temperatur, der das Motoröl im Versuch am längsten ausgesetzt ist. Der verwendete Wärmeschrank ließ allerdings lediglich eine maximale Temperatur von 120 °C zu, sodass an diesem Punkt eine Abweichung von realen Bedingungen zu verzeichnen ist. Bei der Methode mit Wärmebad wurde bis zu 200 °C gearbeitet, da das Motoröl in der Kolbenringzone kurzzeitig deutlich höhere Temperaturen annehmen kann.

Beide Methoden wurden parallel mit Fahrzeugtests durchgeführt, um die Realität des Verhaltens des Motoröles so präzise wie möglich nachzustellen. Die Untersuchung mit dem Wärmeschrank wurde mit den Daten eines Dauerlauffahrzeuges verglichen. Bei dem Verfahren mit dem Wärmebad wurden die Proben nach Ergebnissen des Flottenprogramms gemischt und gealtert.

Es wurde bei Motoröluntersuchungen zwei unterschiedliche Motoröle, die beide der Norm VW 507 00, SAE 5W30, ACEA A3/B4-04 entsprechen, verwendet. Zur Unterscheidung wurden die Motoröle mit „A“ und „B“ bezeichnet. Das Motoröl A wurde bei dem Dauerläufer (Abschnitt 2.2.2) und Motorölalterung mittels Wärmeschrank verwendet. Das Motoröl B wurde bei dem Flottenprogramm (Abschnitt 3) und Motorölalterung mittels Wärmebad verwendet. Die relevante Eigenschaften der verwendeten Motorölen in dieser Arbeit sind in der Tabelle 2.1-2 dargestellt.

Tabelle 2.1-2 Überblick über die für die Untersuchungen relevanten Parameter der verwendeten Motorölen im nicht gealterten Zustand

Parameter	Einheit	Methode	Motoröl	
			A	B
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	DIN 51562	69,3	73,4
Viskosität bei 100 °C	mm ² /s	DIN 51562	11,5	11,9
TBN	mg KOH/g	ISO 3771	5,8	6,0
RME	Gew.-%	(GC/MS)	0	0
DK	Gew.-%	(GC/MS)	0	0
Additiv-Paket				
Kalzium	Gew.-%	DIN 51399-1	0,13	0,15
Magnesium	Gew.-%	DIN 51399-1	0,0010	0,0005
Phosphor	Gew.-%	DIN 51363-3	0,06	0,06
Schwefel	Gew.-%	DIN 51400-10	0,08	0,17
Zink	Gew.-%	DIN 51399-1	0,06	0,06

Die Proben wurden auf die Veränderung folgenden Parameter untersucht:

- Viskosität bei 40 °C und 100 °C;
- Alkalische Reserve (total base number (TBN));
- Wasser-Gehalt und qualitative Veränderungen im IR-Spektrum;
- Kraftstoff-Gehalt;
- Massenanteil an gelöstem Kupfer.

Bei dem Verfahren mittels Wärmebad wurde das Wasser in der Waschflasche auf organische Säuren mittels HPLC untersucht, die sich im Laufe des Alterungsprozesses gebildet haben.

Motorölalterungstest im Wärmeschrank

Reagenzien und Materialien

Die untersuchten Proben wurden aus mehreren Komponenten zusammengestellt. Die Auswahl der Komponenten sollte folgende Aspekte berücksichtigen:

- Verwendung von frischem Motoröl A und Kraftstoffen;
- Zu Vergleichszwecken wurde eine Untersuchungsreihe mit motorisch eingesetztem Motoröl und genormtem RME angesetzt;
- RME als biogene Kraftstoffsorte, die meist verbreitete Biodieselsorte in Europa;
- Einfluss von Dieselkraftstoffeintrag gleichzeitig betrachten;
- Betrachtung von Fremdstoffeintrag.

Nach diesen Kriterien wurden folgende Reagenzien ausgewählt:

- Motoröl A (Tabelle 2.1-2)
- Kraftstoffe

- Rapsmethylester (eine Charge nach DIN EN 14112);
- Dieseldieselkraftstoff (eine Charge nach DIN EN 590).
- Weitere Reagenzien
 - Leitungswasser;
 - Kupferrohr.

Reaktionslösungen

Folgende Proben wurden neu und nach Alterung ohne Kupfer, mit Kupfer und mit Kupfer und Wasser untersucht:

- Motoröl A
- Motoröl A + 2,5 Vol.-% RME
- Motoröl A + 5,0 Vol.-% RME
- Motoröl A + 7,5 Vol.-% RME
- Motoröl A + 10,0 Vol.-% RME
- Motoröl A + 20,0 Vol.-% RME
- Motoröl A + 20,0 Vol.-% RME + 9,0 DK

Materialien

- Glasflaschen;
- Aluminiumfolie;
- Explosionsgeschützter Wärmeschrank.

Vorbereitung der Messung

Die Proben wurden in Glasflaschen gefüllt und mit Aluminiumfolie verschlossen um das Entweichen leicht flüchtiger Komponenten zu ermöglichen. Diese Verschlussmöglichkeit verhindert einen starken Druckaufbau, welcher beim Verschließen mit einem Schraubverschluss entstehen kann und unter Umständen die Flasche zerstört.

Kupfer: Zur Schaffung einer größeren Reaktionsoberfläche und des direkten Kontaktes mit der wasserhaltigen schwereren Phase wurde Kupferrohrstücke verwendet.

Wasser: Zur Eingrenzung des Versuchsumfanges wurde der Massenanteil des Wassers mit 0,5 Gew.-% konstant gesetzt. Dieser Wert stellt einen realen vertretbaren mittleren Wassereintrag in das Motoröl dar.

Durchführung

Die Versuchsdauer betrug 22 Tage. Dies lehnt sich an ein bereits existierendes Temperaturprogramm zur künstlichen thermischen Alterung von biogenen Kraftstoffen an, das mit 80 °C und über 21 Tage durchgeführt wird. 21 Tage werden hier als mittlere Verweilzeit des Kraftstoffes im Tank und 80 °C als repräsentative

Maximaltemperatur betrachtet. [Bartz, 1994] Der Temperaturverlauf für den Wärmeschrank ist in Abbildung 2.1-3 dargestellt.

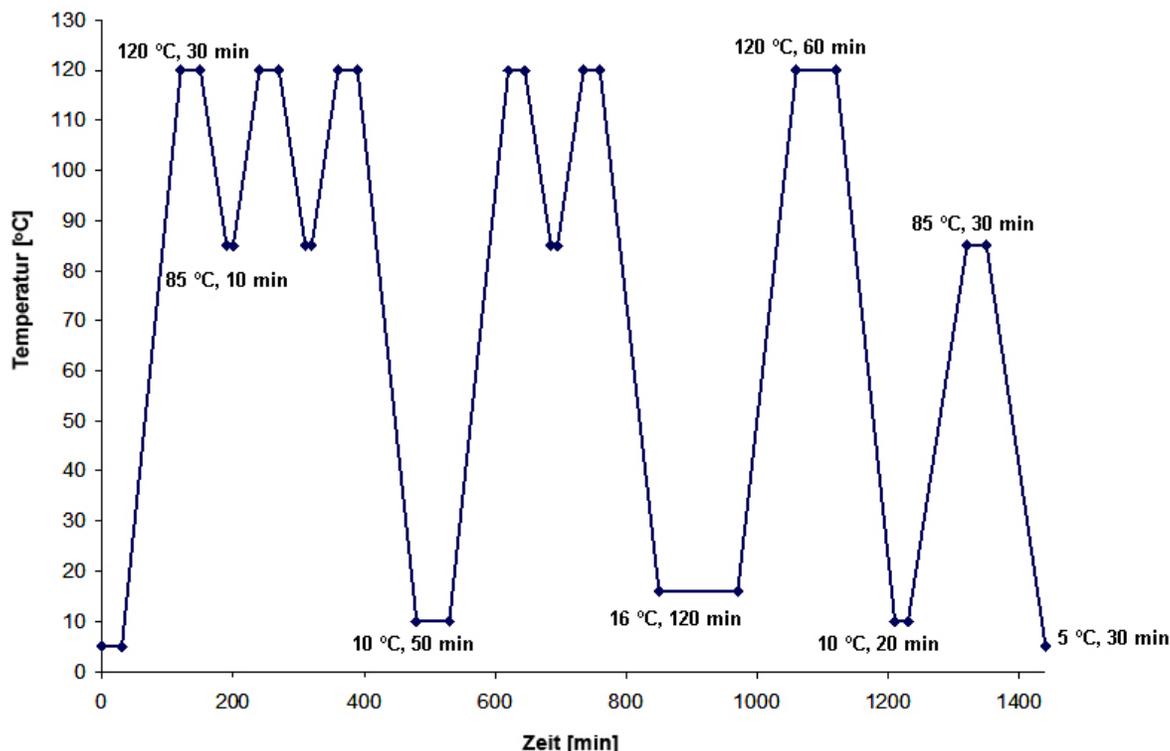


Abbildung 2.1-3 Wärmeschrank-Temperaturprogramm [Siewert, 2005]

Die Erwärmung des gesamten in der Ölwanne befindlichen Motoröles von + 5 °C auf 120 °C erfolgt sehr langsam. Mit dem Durchlauf des Motoröles durch den Motorölkreislauf steigt dessen Temperatur an. Gelangt es am Ende in die Ölwanne, so trifft es auf ein großes Ölvolumen geringerer Temperatur. Es erfolgt die Wärmeübertragung vom Motoröl höherer Temperatur zum Motoröl niedrigerer Temperatur und die Gesamtemperatur steigt nur geringfügig an. Folglich muss das gesamte Motoröl mehrmals den Motorölkreislauf durchlaufen, um die Betriebstemperatur von 120 °C zu erreichen.

Die beiden letzten Blöcke dienen dazu, dass das Motoröl der jeweiligen Temperatur über einen längeren Zeitraum ausgesetzt ist, sodass bei dieser Temperatur stattfindende Reaktionen weiter fortschreiten können.

Insgesamt erstreckt sich das Temperaturprogramm über 24 h und kann kontinuierlich betrieben werden, da Start- und Endtemperatur identisch sind.

Motorölalterungstest im Wärmebad

Dieses Verfahren stellt die Bedingungen bei maximaler Temperatur im Motor (am Kolbenring) besser als das Wärmeschrankverfahren dar. In die Entwicklung sind die

Ergebnisse des Flottenprogramms und der Messungen im Wärmeschrank eingeflossen.

Reagenzien und Materialien

Der Motorölalterungstest im Wärmebad benötigt folgende technische Geräte, Labormaterialien, Betriebsstoffe und Reagenzien:

Technische Geräte

- Temperaturregler LAUDA Ultra-Thermostate R400
- Wärmebad
- Kühlbad
- Volumenstrommessgerät

Labormaterialien

- Waschflaschen 1,0 l, Aufsätze mit großen Fritten (Reaktionsgefäße)
- Waschflaschen 100 ml, Aufsätze mit Fritten (Auffanggefäße)
- Synthetische Luft (80 % N₂, 20 % O₂)
- Silikonschlauch
- Silikonöl
- Schlauchklemmen
- Destilliertes Wasser
- n-Hexan
- Dichlormethan
- Methanol

Reagenzien

Jede geprüfte Probe enthält eine Mischung aus Motoröl, Dieselkraftstoff und Biodiesel. Die notwendige Menge für diese Apparatur entspricht 200 ml Probe. Die Reagenzien werden in folgendem Verhältnis gemischt:

- 75 Vol.-% Motoröl
- 5 Vol.-% Dieselkraftstoff
- 20 Vol.-% Biodiesel

Als Motoröl wurde ein 5W30, VW 507 00 verwendet. In Tabelle 2.1-2 werden die wichtigen Eigenschaften des Motoröles für diese Arbeit unter Motoröl B dargestellt.

Als Dieselkraftstoff wurde Euro 4 Referenz Diesel (FAME-Gehalt < 0,1 Vol.-%) verwendet.

Die folgenden Biodieselproben wurden für die Versuche verwendet (s. Tabelle 2.1-1):

RME_1
RME_3

RME_4
RME_6
RME_7

Auffanglösung

25 ml destilliertes Wasser

Vorbereitung der Messung und Durchführung

Die Untersuchung wurde nach dem Versuchsaufbau in Abbildung 2.1-4 durchgeführt.

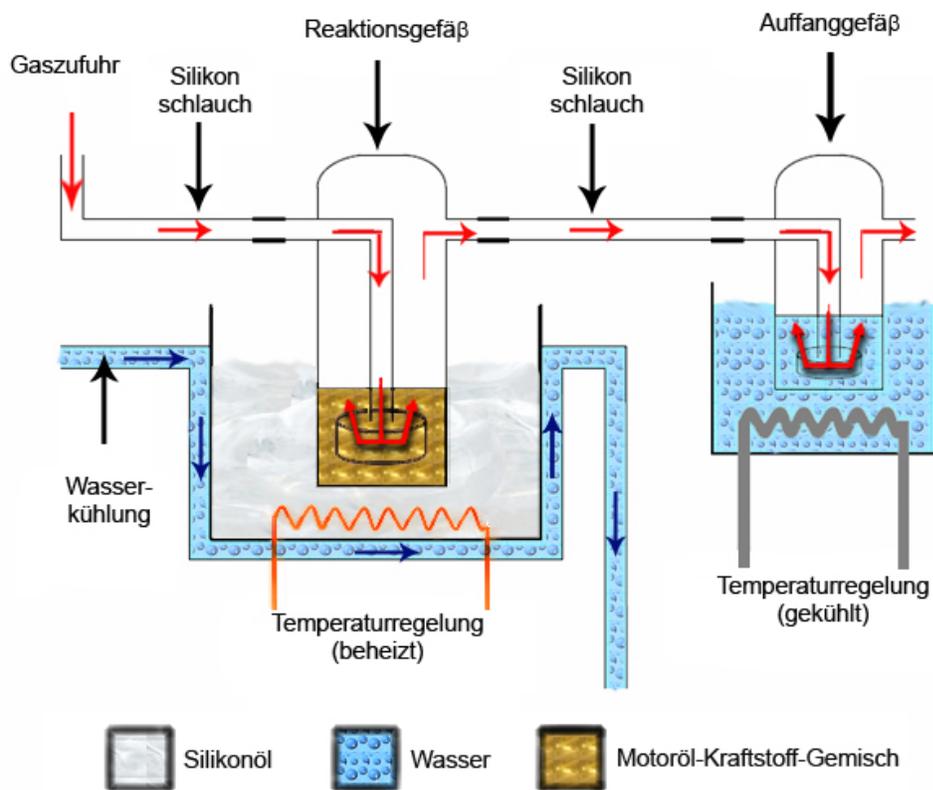


Abbildung 2.1-4 Versuchsaufbau der Motoröllerungsuntersuchung [Schumacher, 2008]

Reaktionslösung

Die Mischung 75 Vol.-% Motoröl, 20 Vol.-% Biodiesel und 5 Vol.-% Dieselkraftstoff wurde drei Minuten kräftig geschüttelt und 30 ml Proben für die ersten Analysen entnommen (Viskosität, Kraftstoffgehalt, TBN). Anschließend wurden 200 ml in das Reaktionsgefäß gefüllt.

Die Waschflaschen wurden fest verschlossen und mit Schliffsicherung gesichert. Alle Flaschen wurden über dem Wärmebad positioniert (nicht im Kontakt mit dem Öl).

Die Anschlüsse für synthetische Luft und Waschflaschen mit der Auffanglösung wurden hergestellt.

Auffanglösung

Das destillierte Wasser wurde in die Waschflasche gegeben. Diese wurde mit dem Einsatz verschlossen, mit einer Schliffsicherung gesichert und mit dem korrelierenden Reaktionsgefäß durch einen Silikonschlauch verbunden. Die Flaschen wurden in einem Kühlbad mit Wasser auf ca. 15 °C temperiert. Unabhängig vom Versuchsaufbau wurde eine fünfte Waschflasche mit destilliertem Wasser als Blindwertprobe aufgestellt. Die Auffangprodukte, organische Säure, wurden mittels HPLC analysiert.

Weitere Parameter

Der Volumenstrom für die synthetische Luft wurde auf ca. 400 ml/min eingeregelt. Der Luftstrom wurde erst ab dem dritten Versuch aufgebaut, um die Alterung zu katalysieren und Schlamm zu erzeugen.

In dem Versuch wurden jeweils 4 Proben parallel gealtert.

Die Temperatur wurde nach motorischen Bedingungen, wie folgt gewählt:

- 130 °C – Temperatur in der Ölwanne (Abbildung 1.4-11)
- 180 °C und 200 °C – Temperatur am Motor (Abbildung 1.4-11)

Die maximale Temperatur im Motor (ca. 300 °C) [Bartz, 1994] wird nur für einen sehr kurzen Zeitraum erreicht. Dies lässt sich mit den gegebenen Versuch nicht nachstellen. Der Temperaturzyklus des Versuchs ist in Abbildung 2.1-5 dargestellt. Es wurde an fünf aufeinander folgenden Tagen durchgeführt.

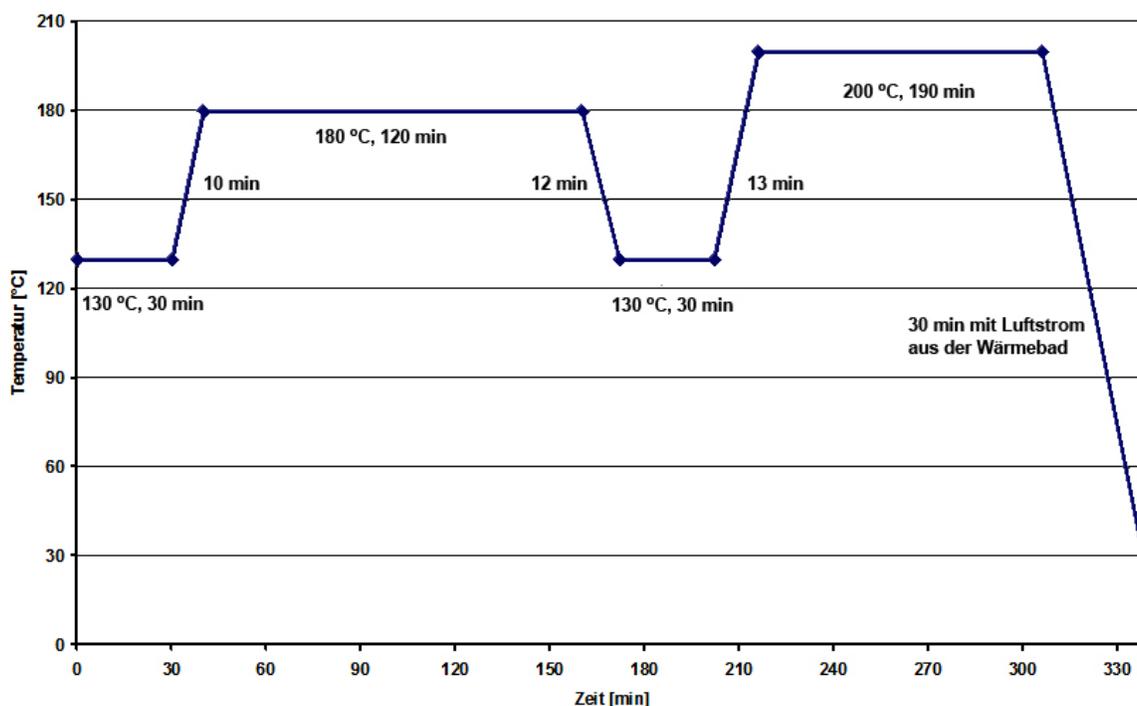


Abbildung 2.1-5 Temperaturzyklus für Motorölalterungsuntersuchung

Reinigung

Die Reaktionsgefäße wurden mehrfach mit n-Hexan und DCM im Ultraschallbad gereinigt. Die Waschflaschen wurden mit Dichlormethan und Methanol gereinigt und die Verbindungsschläuche entsorgt.

2.1.3 Analyseverfahren

Die Elementanalyse erfolgt mittels optischen Emissions-Spektrometern mit induktiv gekoppeltem Plasma der Firma Perkin Elmer Optima 2000DV (sequentiell) und Optima 5300DV (simultan) unter Anlehnung an folgende DIN-Normen:

- DIN 51396-1 Bestimmung von Abriebelementen;
- DIN 51399-1 Bestimmung von Additivelementen und Verunreinigungen;
- DIN 51391-3 Bestimmung von Additivelementen;
- DIN 51400-10 Bestimmung des Schwefel-Gehaltes;
- DIN 51363-3 Bestimmung des Phosphor-Gehaltes.

Die qualitative und quantitative Bestimmung von FAME aus reinem Biodiesel oder als Gemischt mit mineralischem Dieselkraftstoff und/oder Motoröl erfolgt mittels GC/MS Analyse. Die Proben wurden im Verhältnis 1:10 in Diethylether verdünnt und wie folgt, mittels GC/MS analysiert. [Meininghaus u. Kullmer, 2005]:

- GC: Agilent 6890
- MS: Agilent 5973
- GC-Trennsäule: HP5-ms, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm

- Trägergas: Helium 6.0
- Fluss: 1 ml/min
- Probenaufgabe: 0,2 µl split 1:100
- Injektor-Temperatur: 330 °C
- Ofenprogramm: 3 min 50 °C, 5 °C/min 350°C, 5 min
- MS im Scanmodus (m/z = 40-400)

Die Quantifizierung erfolgte nach der externen Standardmethode. Die charakteristischen Massenspuren der einzelnen Verbindungen wurden ermittelt und zur Quantifizierung herangezogen. Die Summe dieser Verbindungen wurde als 100 % gesetzt.

In Tabelle 2.1-3 sind die zur Quantifizierung verwendeten Massenfragmente sowie die zur Identifizierung verwendeten Massenfragmente und die Retentionszeiten der Methylester aufgeführt.

Tabelle 2.1-3 GC/MS-Parameter zur Charakterisierung der Zielkomponenten [Meininghaus u. Kullmer, 2005]

C-Kettenlänge : Zahl der Doppelbindung	Molmasse	Target Ion (Quantifiz.)	Qualifizier Ion	Retentionszeit [min]
16:00	270	270	239, 143, 355	34,05
16:01	268	236	194, 268, 152	33,63
18:00	298	298	199, 143, 87	37,91
18:01	296	264	296, 222, 180	37,42
18:02	294	294	263, 220, 109	37,31
18:03	292	292	261, 236, 149	37,4
20:00	326	326	283, 143, 87	41,44
20:01	324	324	292, 250, 208	41,02
22:00	354	354	311, 143, 87	44,71
22:01	352	320	278, 236, 352	44,28

Die Gehalt an kurzkettigen organischen Säuren (Ameisen-, Essig- und Propionsäure) aus der Wasserphase wurde mittels HPLC/SEC mit Leitfähigkeitsdetektion bestimmt [AA.EZM/I.48.01, 2005]:

- Trennsäule: ICsep ICE-ORH-801, 30 x 6,5 mm mit ICsep-Vorsäule, 10 x 6,5 mm Vorsäule, 10 x 4 mm
- Säulentemperatur: 40 °C
- Injektion: 50 µl
- Flow: 0,9 ml/min, isokratisch
- Laufmittel: 0,001 n H₂SO₄
- Detektor: Leitfähigkeitsdetektor

Die Quantifizierung der einzelnen Verbindungen erfolgt nach der externen Standardmethode.

Mittels Infrarot Spektroskopie wurde die Alterung von Motorölproben untersucht. Die Methode wird nach DIN 51453 mit einer 100 µm Zink-Selenit Küvette durchgeführt. Die Parameter des IR-Gerätes sind 16 Scans, Wellenzahl 4000 – 400 cm⁻¹ und die angewendete Auswertung mittels Blackman-Harris 3.

Die Bestimmung der Gesamtverschmutzung Analyse erfolgt nach EN 12662 für Dieselkraftstoffe und nach CEC L-82-A-97 für Motoröle. Dieses entspricht einem UV/VIS Verfahren, bei dem die Probe in n-Heptan verdünnt wird und die Basenlinien bei 500 nm ausgewertet wird. Die TBN und kinematische Viskosität von Motorölen werden nach DIN ISO 3771 und DIN 51562-1 untersucht.

Die Differentialrasterkalorimetrie (DSC) ist eine isotherme Analyse, die die Oxidationsstabilität von gebrauchten Motorölen bestimmt. Zunächst wird bei 210 °C gemessen. Eine Induktionszeit kleiner als 10 Minuten bedeutet, dass das Motoröl bei der Temperatur nicht oxidationsstabil ist. Eine neue Messung bei niedrigerer Temperatur (190 °C oder 170 °C) erfolgt.

2.2 Ergebnisse und Auswertung

2.2.1 Kraftstoffalterung

Die Kraftstoffalterungsuntersuchung wurde mit Biodieselproben und reinen Fettsäuremethylester durchgeführt (Tabelle 2.1-1). Das Ziel ist zunächst, einen Zusammenhang zwischen Biodieselszusammensetzung, Oxidationsstabilität und Oxidationsprodukten zu erkennen.

RME aus unterschiedlichen Rapssaaten

Die erste Darstellung der Kraftstoffalterung zeigt eine Untersuchung von sechs Biodieselsorten, die aus unterschiedlichen Rapssaaten gewonnen wurden. Einige sind bereits auf dem deutschen Markt anzutreffen, andere wiederum befinden sich noch im Entwicklungsprozess. Diese Kraftstoffproben wurden für Tests mit der Rancimat-Methode und die folgende Motorölalterungsuntersuchung (Abschnitt 2.2.2) verwendet.

Bei der Rancimat-Methode wurden die RME-Proben vor, während ($40 \mu\text{S}/\text{cm}$) und am Ende ($200 \mu\text{S}/\text{cm}$) der Tests analysiert. Die Abbildung 2.2-1 zeigt als Beispiel die Alterungskurven der Probe RME_1, die bei $40 \mu\text{S}/\text{cm}$ und $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ gestoppt und chromatografisch analysiert wurde.

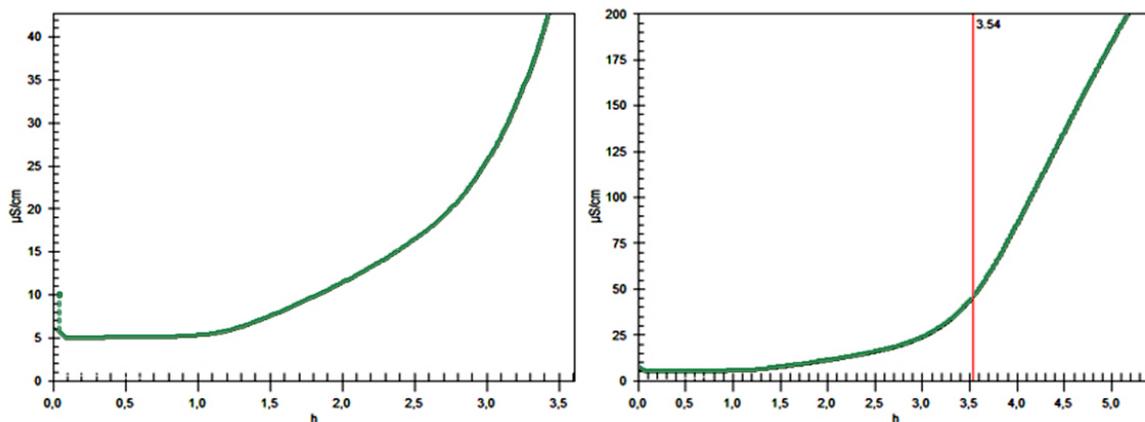


Abbildung 2.2-1 Alterungskurven von RME_1 bei Rancimat-Methode bis $40 \mu\text{S}/\text{cm}$ und $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ (automatische Induktionszeit)

Die relative Zusammensetzung der untersuchten RME-Proben vor der Alterung mittels Rancimat-Methode wird in der Tabelle 2.2-1 gezeigt.

Tabelle 2.2-1 Zusammensetzung der untersuchten RME-Proben [Gew.-%]

C-Kettenlänge : Zahl der Doppelbindung	RME_1	RME_3	RME_4	RME_5	RME_6	RME_7
16:00	5,8	4,9	3,6	4,1	3,8	3,2
16:01	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
18:00	1,9	1,8	1,6	1,8	2,2	1,8
18:01	56,8	61,7	63,6	65,3	77,5	83,3
18:02	23,2	18,7	27,9	24,0	11,4	8,0
18:03	9,1	10,9	1,5	3,1	3,0	1,9
20:00	0,6	0,5	0,4	0,5	0,6	0,4
20:01	1,5	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1
22:00	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
22:01	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Die Besonderheit der untersuchten RME-Proben liegt an der quantitativen Variation der ungesättigten C18:01-, C18:02- und C18:03-Moleküle. Der Vergleich dieser Kraftstoffe zeigt den höchsten Unterschied von 26,5 % beim Ölsäuremethylester (C18:01). Beim Linolsäuremethylester (C18:02) beträgt sie 19,9 % und beim Linolensäuremethylester (C18:03) 9,4 %. Folgende Ergebnisse zeigen, wie bedeutsam der Gehalt von C18:01, C18:02 und C18:03 für die Oxidationsstabilität sein kann. Der Anteil der gesättigten Fettsäuremethylester weicht zwischen den unterschiedlichen Proben nicht stark ab.

Die Induktionszeiten der untersuchten RME-Proben sind der Abbildung 2.2-2 zu entnehmen. Die Grafik veranschaulicht, dass bei der Hälfte der sechs Proben die Induktionszeit über dem Grenzwert nach DIN EN 14214 [DIN EN 14214, 2003] lag. Im Anhang 6.2 sind die Rancimat-Kurven dargestellt.

Die Probe RME_1 enthält am meisten mehrfach ungesättigte Fettsäuremethylester und weist nach der Rancimat-Methode die kleinste Alterungsstabilität auf. Obwohl die Probe RME_3 praktisch die gleiche Menge an C18:02 und C18:03 enthält wie die Probe RME_4, ist die Induktionszeit von RME_3 im Vergleich zu RME_4 niedriger. Der Grund dafür ist der C18:03-Gehalt, der bei RME_3 zehnfach höher ist als bei RME_4.

Beim Vergleich der Alterungsstabilität zwischen RME_5 und RME_6 wurde bei der Probe RME_5 aufgrund der Zusammensetzung eine niedrigere Induktionszeit erwartet. Der Mittelwert der Ergebnisse beider Proben ist 6,8 h, aber der Fehlerindikator von RME_5 ist deutlich höher als bei RME_6. Dies lässt die Interpretationsmöglichkeit für unterschiedliche Alterungsstabilität offen, die jedoch mittels Rancimat nicht eindeutig bestimmt werden kann.

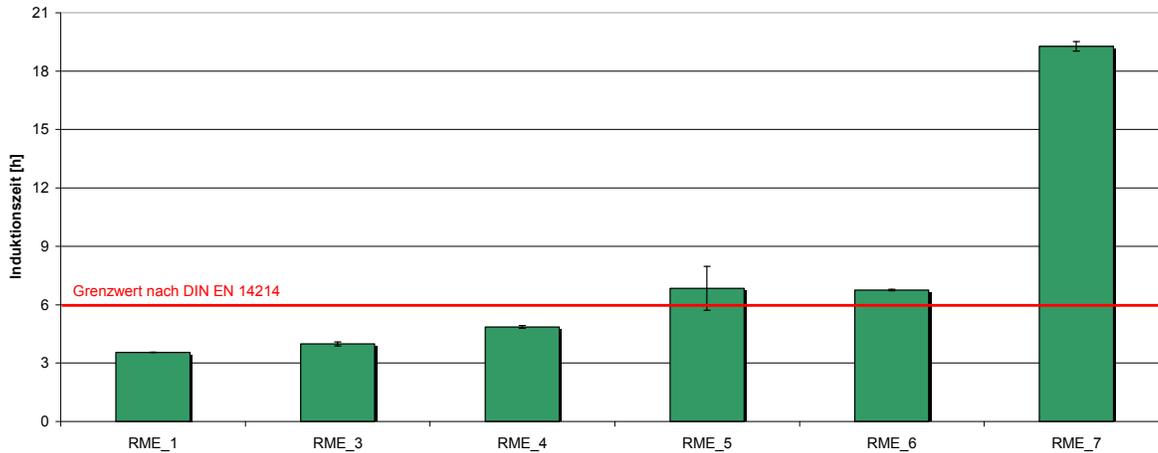


Abbildung 2.2-2 Induktionszeit untersuchter RME-Proben

Die Probe RME_7 enthält den kleinsten Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuremethylester aller untersuchten Rapssaaten. Diese Zusammensetzung (Tabelle 2.2-1) führt dazu, dass RME_7 die beste Alterungsstabilität mit einer Induktionszeit von 19 h ohne Zugabe von Antioxidantien hat.

Die Tabelle 2.2-2 stellt die relative Geschwindigkeit der Autooxidation von Öl-, Linol- und Linolensäure [Gunstone *et. al.*, 1994] sowie eine Beispielrechnung für die Probe RME_1 dar. Die Kinetik der Oxidationsreaktionen der mehrfach ungesättigten Fettsäuren zeigt zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit, je höher die Anzahl an Doppelbindungen im Molekül ist.

Tabelle 2.2-2 Relative Geschwindigkeit der Autooxidation von Öl-, Linol- und Linolensäure [Gunstone *et. al.*, 1994] sowie Rechnungsbeispiel für die RME_1-Probe

Prozess	C18:01	C18:02	C18:03
Relative Geschwindigkeit Autoxidation [Gunstone <i>et. al.</i> , 1994]	1	27	77
Relative Anteil RME_1-Probe vor Alterung	56,85	23,18	9,06
Gewichtetes arithm. Mittel Autoxidation =	$\frac{((56,85 \cdot 1) + (23,18 \cdot 27) + (9,06 \cdot 77))}{(56,85 + 23,18 + 9,06)} = 15,494$		

Die Abbildung 2.2-3 zeigt, wie die Theorie der Fettsäurenkinetik mit dem Biodiesel und der Rancimat-Methode in Verbindung gebracht werden kann. Es wurde eine Korrelationskurve zwischen der Kinetik der Autoxidation und der Induktionszeit untersuchter RME-Proben gebildet.

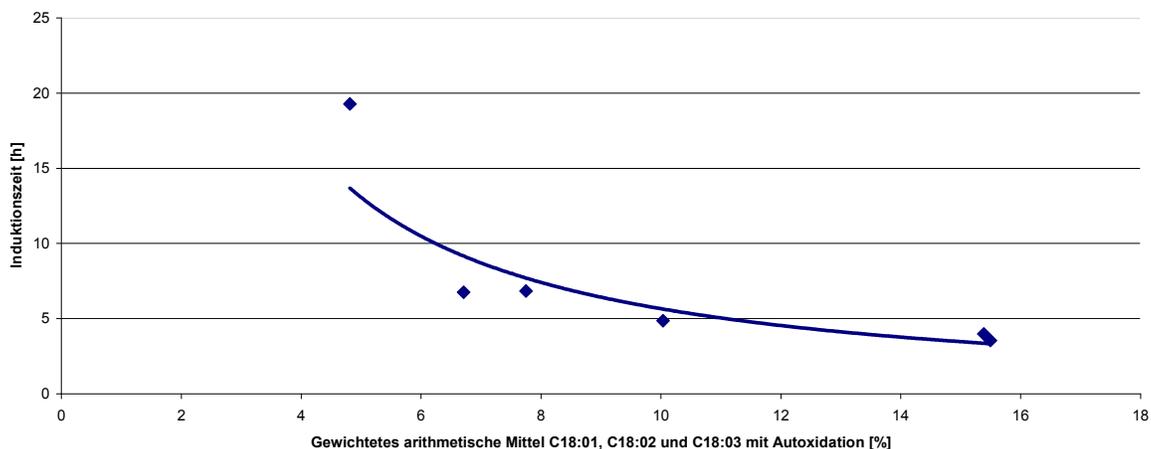


Abbildung 2.2-3 Induktionszeit der RME-Proben in Funktion des gewichteten arithmetischen Mittels der Autoxidation

Wie im Abschnitt 1.5 (Radikalkettenreaktion) beschrieben, läuft die Alterung nach einer Autoxidation anhand von Radikalreaktionen ab. Das Rancimat-Verfahren fördert grundsätzlich solche Radikalreaktionen, da die Methode bei hoher Temperatur und Existenz von Sauerstoff durchgeführt wird. Der Abbildung 2.2-3 ist zu entnehmen, in wieweit sich die Induktionszeiten der Rancimat-Methode mit dem Anteil an ungesättigten Komponenten korrelieren. Es ist zu beachten, dass nur die drei Hauptkomponenten (C18:01, C18:02 und C18:03) von RME in dieser Auswertung betrachtet wurden. Man erkennt so den eindeutigen Einfluss der ungesättigten Moleküle auf die Kraftstoffalterung.

Die Fettsäurezusammensetzung der untersuchten RME-Proben variiert stark während der Alterungsreaktion. Die Abbildung 2.2-4 stellt die praktischen Ergebnisse dar. Die Analysen bei $40 \mu\text{S}/\text{cm}$ zeigen, dass die ungesättigten Komponenten zuerst abgebaut werden. Der proportionelle Vergleich zwischen Linol- (C18:02) und Linolensäuremethylester (C18:03) zeigt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei Linolensäuremethylester. Es ist aus der Abbildung 2.2-5 ebenfalls ersichtlich, dass, je geringer der Anteil an C18:02 oder C18:03 im Biodiesel ist, desto schneller werden diese Komponenten proportionell abgebaut.

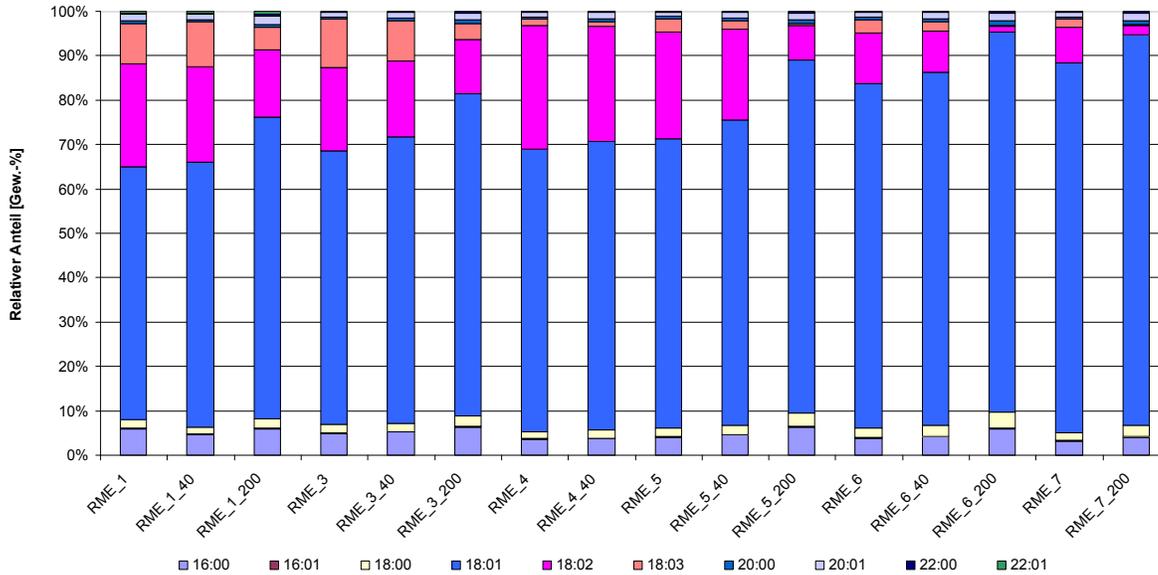


Abbildung 2.2-4 Fettsäurezusammensetzung der RME-Proben vor, während (40 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und nach (200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) Rancimat-Methode

Bei der verwendeten Methode werden nur die kalibrierten Fettsäuremethylester, die häufigsten FAME der bekannten Biodiesel-Sorten (siehe Tabelle 2.1-3), analysiert. Der Vorteil dieser Auswertungsmethode ist, dass die Moleküle, die nicht identifizierbar sind, keinen direkten Einfluss auf die Ergebnisse haben. Da C18:02 und C18:03 am schnellsten in der Rancimat-Methode zersetzt werden, nimmt ihr Gehalt in der relativen Zusammensetzung ab. Dagegen erhöht sich der Gehalt der anderen betrachteten Moleküle, einschließlich des C18:01, am Ende des Versuchs.

Die quantitative Untersuchung von organischen Säuren wurde aufgrund ihrer Korrosionseigenschaften und sauren Wirkung auf das Motoröl durchgeführt (Abschnitt 2.2.2). Die Abbildung 2.2-5 stellt den Gehalt an Ameisen-, Essig- und Propionsäure in der Wasserphase der Rancimat-Methode dar.

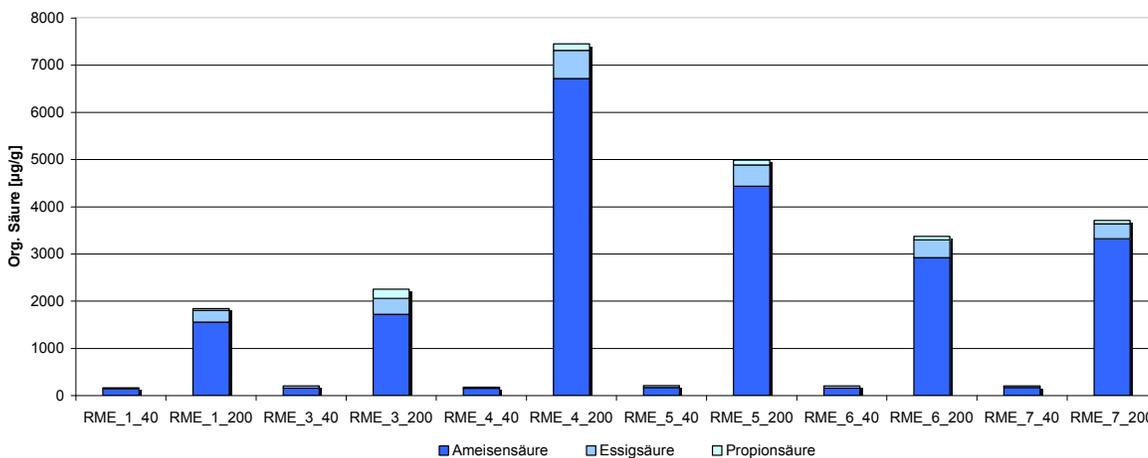


Abbildung 2.2-5 Flüchtige organische Säure von RME-Proben während (40 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und am Ende (200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) des Rancimat-Tests

Der Anteil an flüchtigen organischen Säuren bei 40 µS/cm liegt bei allen untersuchten RME-Proben im gleichen Bereich. Einen signifikanten Unterschied erkennt man nur am Ende des Tests. Es wird keine direkte Korrelation zur Induktionszeit festgestellt, dennoch muss ein andere Parameter beachtet werden: die Art der Rancimat-Kurve (dargestellt im Anhang 6.2). Die Probe RME_4 zeigt eine Rancimat-Kurve, die acht Stunden nach der Induktionszeit auf 200 µS/cm gestiegen ist. Die Probe RME_3, die eine ähnliche Induktionszeit aufweist, erreicht diesen Wert schon zwei Stunden nach der Induktionszeit. Dieses unterschiedliche Verhalten ist im Wesentlichen auf Phänomene der elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen und wurde in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Weitere Biodiesel-Sorten

Die Fettsäurezusammensetzung des Biodiesel aus unterschiedlichen Rohstoffen ist in der Tabelle 2.2-3 dargestellt. Die wichtigsten Aspekte sind zum Einen die Anzahl an ungesättigten Komponenten und zum Anderen die Verhältnisse zwischen ein-, zwei- und dreifachen Doppelbindungen im Molekül.

Tabelle 2.2-3 Fettsäurezusammensetzung vor der Alterung durch die Rancimat-Methode [Gew.-%]

C-Kettenl. : Zahl der Doppelb.	RME_1	SME_1	JAME	AME	BBOOST	ÖLME*	LINOL- ME	LINO- LENME
16:00	5,8	8,1	15,1	23,5	0,0	6,0	0,0	0,0
16:01	0,4	0,0	0,6	0,7	0,0		0,0	0,0
18:00	1,9	5,3	8,9	6,3	0,0		0,0	0,0
18:01	56,8	27,0	39,0	48,8	46,2	70,0	0,0	0,0
18:02	23,2	57,8	30,5	18,2	53,8	10,0	99,0	0,0
18:03	9,1	1,8	0,0	2,0	0,0		0,0	99,0
20:00	0,6	0,0	0,0	0,3	0,0		0,0	0,0
20:01	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0
22:00	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0		0,0	0,0
22:01	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0

* Summe anderer FAME = 14,0 Gew.-%

SME weist den größten Anteil an C18:02 und relativ wenig C16:00 in seiner Zusammensetzung auf. JAME enthält fast 70 Gew.-% ungesättigte Komponenten und der Rest besteht aus C16:00 und C18:00. Ähnliche Eigenschaften findet man beim AME, wo ca. 30 Gew.-% des Kraftstoffes aus gesättigten Komponenten ist. BBOOST ist ein Produkt aus Sojaöl. Durch die GC/MS-Analyse wurden nur Öl- und Linolsäuremethylester darin gefunden. Weitere Eigenschaften des BBOOST sind im Anhang 6.3 dargestellt.

Die Abbildung 2.2-6 zeigt den Mittelwert der Induktionszeit unterschiedlicher Proben, der durch eine Doppelbestimmung errechnet wurde.

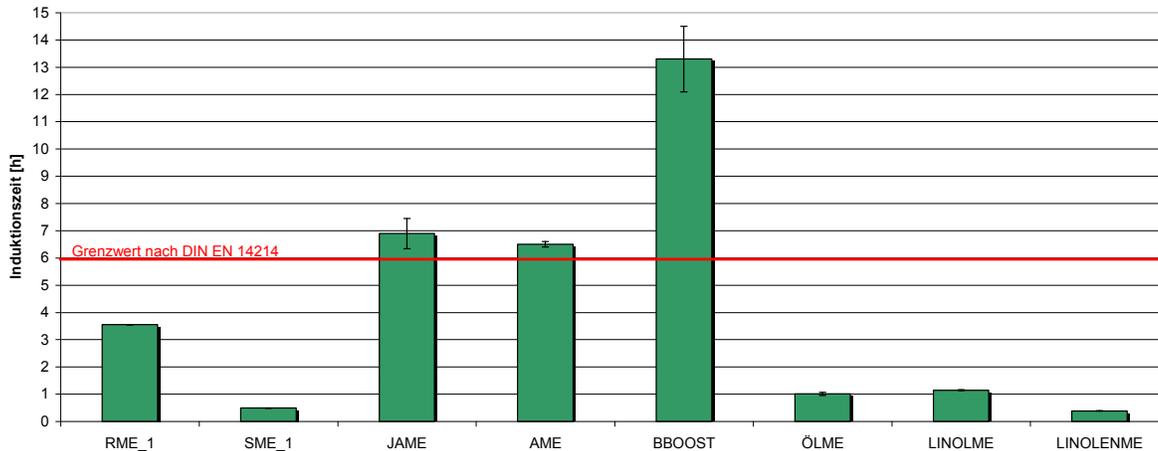


Abbildung 2.2-6 Induktionszeit von Biodiesel-Proben aus unterschiedlichen Rohstoffen und reinen ungesättigten FAME

Aus Abbildung 2.2-6 ist zu entnehmen, dass die Kraftstoffalterung sich indirekt proportional zur Induktionszeit verhält. Biodiesel aus Raps zeigt sich oxidationsbeständiger als Biodiesel aus Soja, da SME mehr als 57 Gew.-% und RME ca. 23 Gew.-% Linolsäuremethylester enthält. Die Proben RME_1 und SME_1 enthalten keine Antioxidanten additiviert. Aufgrund dessen liegen die Ergebnisse der Induktionszeit dieser Kraftstoffe unter dem nach DIN EN 14214 geforderten Grenzwert von mindestens sechs Stunden.

Die gute Oxidationsstabilität verdanken JAME und AME ihrem hohen Anteil an C16:00 und dem Fehlen dreifach ungesättigter Bestandteile. Nach Zusammensetzung (Tabelle 2.2-3) wäre eine bessere Oxidationsstabilität von AME als von JAME zu erwarten, jedoch besteht AME aus bereits vorgealtertem Öl. Daher enthält dieser Kraftstoff schon vor der Alterung Oxidationsprodukte, wie Hydroperoxide.

BBOOST wurde mittels GC/MS analysiert und es wurde kein BHT als Antioxidant gefunden. Da die Induktionszeit von BBOOST über 13 h liegt, enthält dieser Kraftstoff möglicherweise andere Antioxidantien, die nicht durch die verwendete GC/MS-Methode bestimmt wurden.

Die Induktionszeiten der zwei aus Einzelverbindungen bestehenden FAME-Proben waren sehr niedrig. ÖLME konnte bei diesem Vergleich nicht als Einzelverbindung betrachtet werden, da es eine Reinheit von 70 Gew.-% aufweist.

Die Induktionszeiten von reinem ÖLME und LINOLME sind höher als von SME_1. Eine mögliche Erklärung ist, dass SME_1 schon gealtert war, weil die Probe vor Beginn der Messung mehrere Monate gelagert wurde.

Entsprechend der in Abbildung 2.2-3 dargestellten Korrelation zwischen dem gewichteten arithmetischen Mittel der Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxidation und der Induktionszeit kann gezeigt werden, dass dieser Bezug generalisiert werden

kann. In der folgenden Abbildung 2.2-7 ist der Zusammenhang für die untersuchten Proben dargestellt.

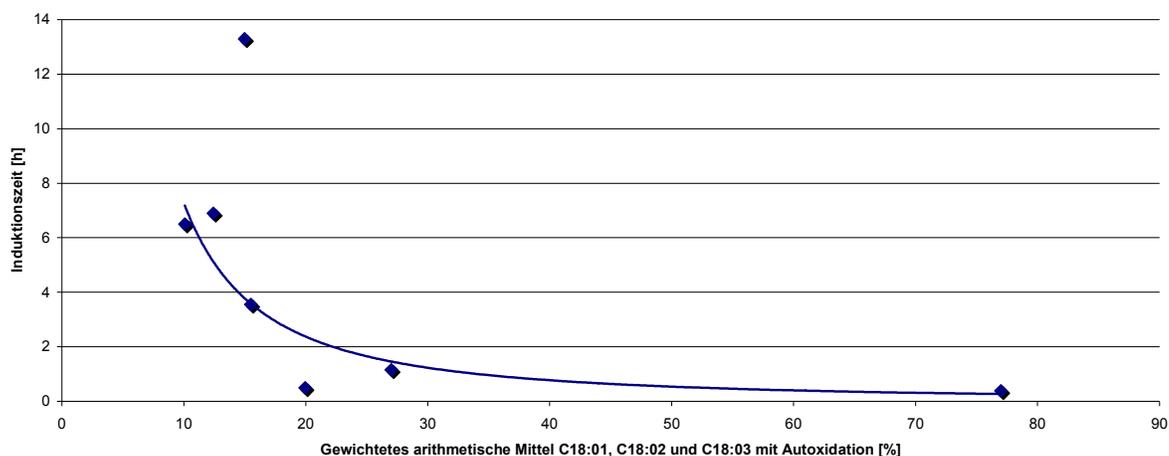


Abbildung 2.2-7 Induktionszeit der FAME-Proben in Funktion des gewichteten arithmetischen Mittels der Autoxidation

Die Korrelationskurve aus der Abbildung 2.2-7 zeigt ähnliche Ergebnisse, wenn sie mit der aus Abbildung 2.2-3 verglichen wird. Diesen Zusammenhang erkennt man aus Proben mit ca. 10 % bis 15 % ungesättigten C18-Bestandteilen (berechnet aus dem gewichteten arithmetischen Mittel mit Autoxidation), wobei die Induktionszeit zwischen 4 h bis 6 h liegt. Dieses zeigt, wie sich die Theorie der Autoxidation mit der Alterung mittels Rancimat-Methode beweisen lässt. Damit könnte man bei Kenntnis des ungesättigten FAME-Gehaltes die Induktionszeiten mittels Rancimat-Methode abschätzen.

Die Abbildung 2.2-8 zeigt die Fettsäurezusammensetzung der untersuchten Biodieselproben vor und nach der Alterung im Rancimat. Die quantitative Bestimmung der FAME-Muster zeigt den gleichen Trend wie bei den RME-Proben, Mehrfach ungesättigte Verbindungen werden bevorzugt abgebaut.

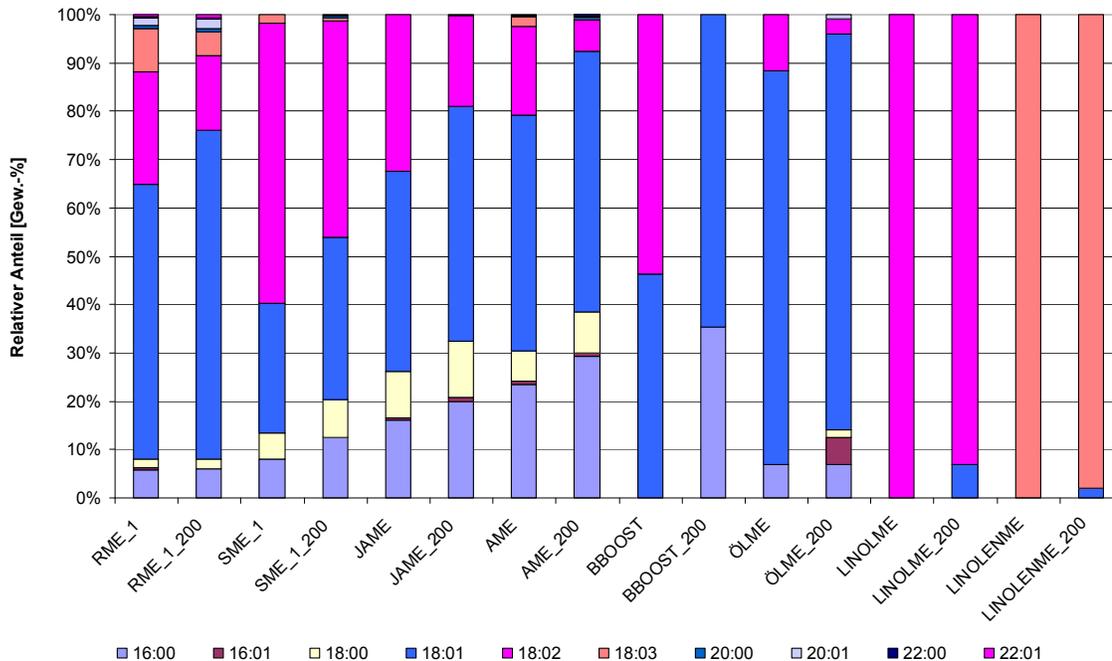


Abbildung 2.2-8 Fettsäurezusammensetzung der FAME-Proben vor und nach Rancimat-Methode

Die Kraftstoffproben SME_1, JAME und AME zeigen eine gute Übereinstimmung mit RME. Die Abnahme von C18:02 und C18:03 erfolgt gleichzeitig mit der Zunahme von C18:01 und C18:00. Die BBOOST-Probe zeigt eine außergewöhnliche Zusammensetzung, da bei der GC/MS-Analyse nur zwei FAME-Moleküle identifiziert wurden. Bei dieser Probe kommt es zu einem kompletten Abbau von C18:02 und einem Auftreten von C16:00.

Die Fettsäuremuster der Proben aus Öl-, Linol- und Linolensäuremethylester unterscheiden sich am Ende der Rancimat-Alterung deutlich von den Anfangsmustern. Besonders wichtig ist das Auftreten von C18:01 nach der Alterung von Linol- und Linolensäuremethylester. Die Reaktionen und Mechanismen, um dieses Phänomen zu verstehen sind noch nicht aufgeklärt.

Die Variationen beim Abbau von C18:02 und C18:03 werden in der Tabelle 2.2-4 präsentiert.

Tabelle 2.2-4 Veränderung des C18:02- und C18:03-Gehaltes von Biodiesel Proben aus unterschiedlichen Rohstoffen und FAME nach der Alterung durch die Rancimat-Methode

	C18:02 Inhalt [Gew.-%]		C18:03 Inhalt [Gew.-%]		Abbau [%]	
	Neu	200 µS/cm	Neu	200 µS/cm	C18:02	C18:03
RME_1	23,2	15,3	9,1	4,9	33,9	45,7
SME_1	57,8	44,9	1,8	0,5	22,4	71,2
JAME	30,5	14,4	0,0	0,0	52,9	0,0
AME	18,2	6,5	2,0	0,0	64,4	100,0
BBOOST	53,8	0,0	0,0	0,0	100,0	0,00
LINOLME	99,0	93,0	0,0	0,0	6,0	0,0
LINOLENME	0,0	0,0	99,0	98,1	0,0	0,9

Der Tabelle 2.2-4 ist zu entnehmen, dass ein stärkerer Abbau von C18:03 als C18:02 stattfindet.

Bei der Alterung von LINOLME und LINOLENME entstehen mehr kurz-kettige organische Säuren, als bei den anderen Proben. Eine Erklärung dafür ist, dass bei Proben mit mehreren Komponenten eine Vielzahl verschiedener polarer Reaktionsprodukte entstehen, die zur Leitfähigkeit beitragen. Die Abbildung 2.2-9 zeigt diese Affirmation anhand der quantitativen Ergebnisse kurz-kettiger organischer Säuren.

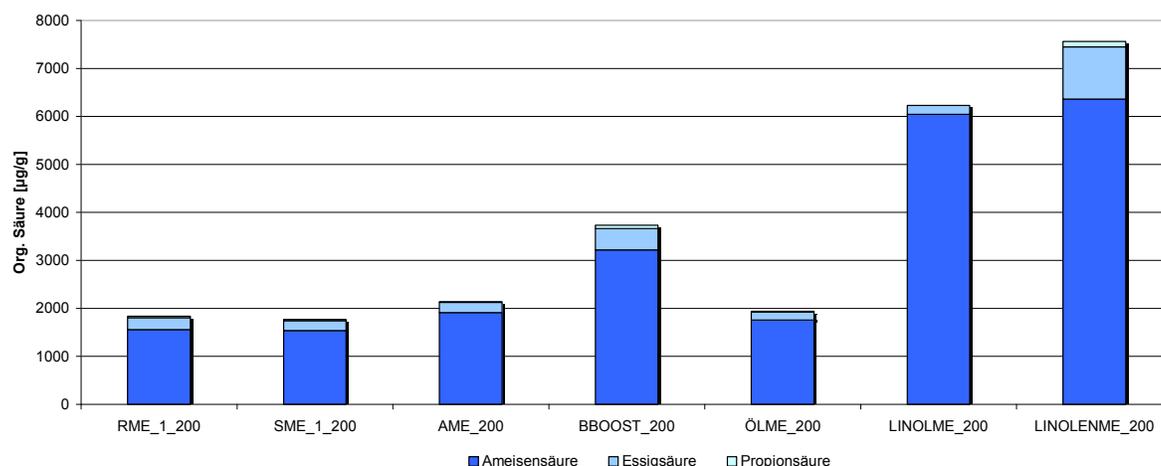


Abbildung 2.2-9 Flüchtige organische Säure von Biodiesel-Proben aus unterschiedlichen Rohstoffen und reinen ungesättigten FAME in der Wasserphase der Rancimat-Methode am Ende des Versuchs (200 µS/cm)

Die Abbildung 2.2-9 zeigt erneut die Schwierigkeit, einen Trend bei der Säurebildung zu bestimmen, wie schon bei der Abbildung 2.2-5 (organische Säure von RME-Proben). Der entstandene Anteil an Ameisen-, Essig- und Propionsäure weicht bei RME_1 und SME_1 nicht stark voneinander ab, obwohl ihre Zusammensetzungen und Induktionszeiten unterschiedlich sind. Das Gleiche erkennt man bei AME und ÖLME. Die Säurebildung hängt vom Oxidationsmechanismus der FAME ab. Die chemischen Reaktionen sind noch nicht vollständig nachvollziehbar.

Besonders hohe Messwerte findet man bei LINOLME und LINOLENME, wo die Menge der organischen Säuren über 6000 µg/g bzw. 7000 µg/g liegt. Diese Proben wurden in Dodecan gelöst und aus dem unpolaren Lösemittel können polaren organischen Säuren einfacher aus dem Reaktionsglas in das Wassergefäß flüchten.

Die Abbildung 2.2-10 stellt Ergebnisse der Induktionszeit in Funktion der erzeugten flüchtigen organischen Säuren dar.

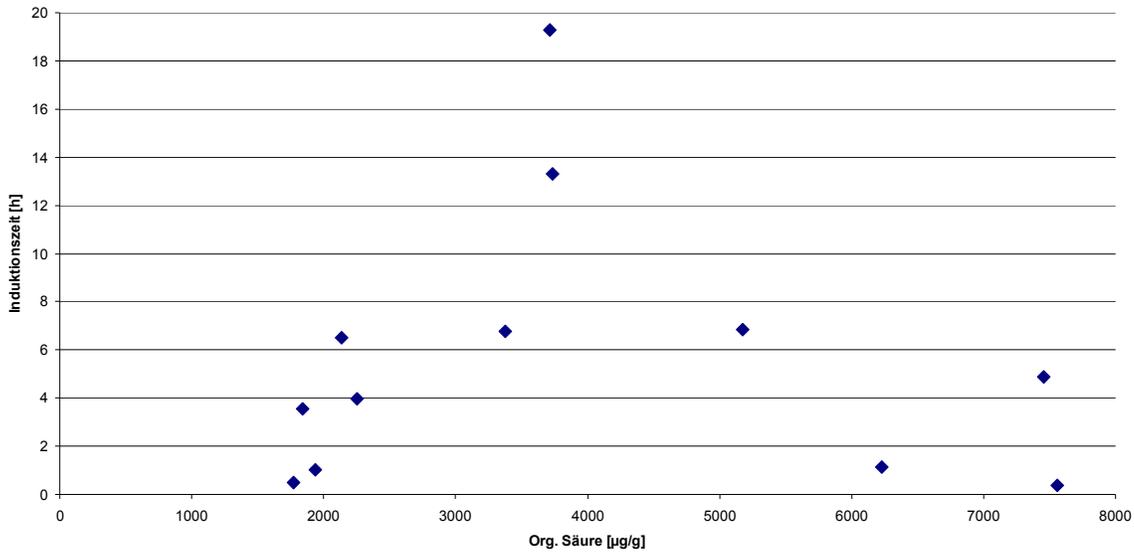


Abbildung 2.2-10 Korrelation zwischen Induktionszeit und flüchtigen organischen Säuren

Der Abbildung 2.2-10 ist zu entnehmen, dass es zwischen der Induktionszeit und der Säureentwicklung (Ameisen-, Essig- und Propionsäure) keinen direkten Zusammenhang gibt. Das bedeutet, dass nicht alleine die drei untersuchten organische Säuren die Leitfähigkeit der wässrigen Lösung im Rancimat beeinflussen.

Die Rancimat-Alterung wurde weiterhin an ausgewählten Proben mit Kupferzugabe im Reaktionsgefäß durchgeführt, um dessen Einfluß auf die Alterung zu untersuchen. Es wurden die drei Proben RME, SME und ÖLME ausgewählt. Bei den beiden Ersten handelt es sich um die am häufigsten verwendeten Biodiesel-Rohstoffe der Welt (Raps und Soja). Sie unterscheiden sich besonders stark in ihrer Zusammensetzung von C18:01, C18:02 und C18:03. ÖLME enthält 70 Gew.-% C18:01, ein einfach ungesättigtes Molekül, das mit Kupfer unter Rancimat-Bedingungen das Verhalten dieser Hauptkomponente zeigt. Die Abbildung 2.2-11 zeigt die Induktionszeit mit den höchsten und niedrigsten Werten der untersuchten Proben.

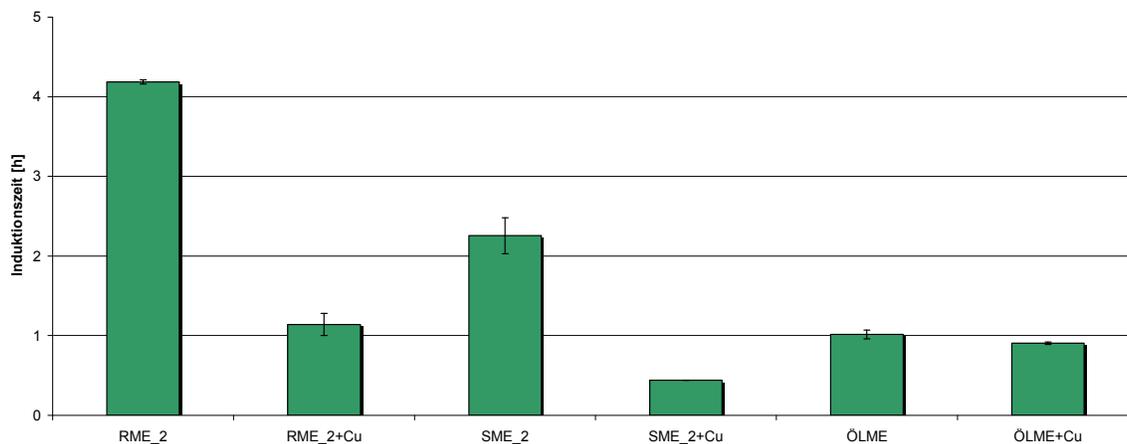


Abbildung 2.2-11 Induktionszeit von RME, SME und ÖLME bei der Rancimat Methode ohne und mit Kupfer

Kupfer zeigt einen starken Einfluss auf die Induktionszeit bei RME und SME. ÖLME wird kaum beeinflusst. Das kann auf die mehrfach ungesättigter FAME in RME und SME zurückzuführen sein.

Eine weitere Untersuchung anhand der Rancimat-Methode erfolgte mit Emulsionen aus Wasser und ÖLME. Es wurde destilliertes Wasser in den drei folgenden Konzentrationen in mit ÖLME gefüllte Reaktionsgläser gegeben: 100 mg/kg, 500 mg/kg und 1000 mg/kg. Die Induktionszeiten der gemessenen Emulsionen sind in der Abbildung 2.2-12 aufgeführt.

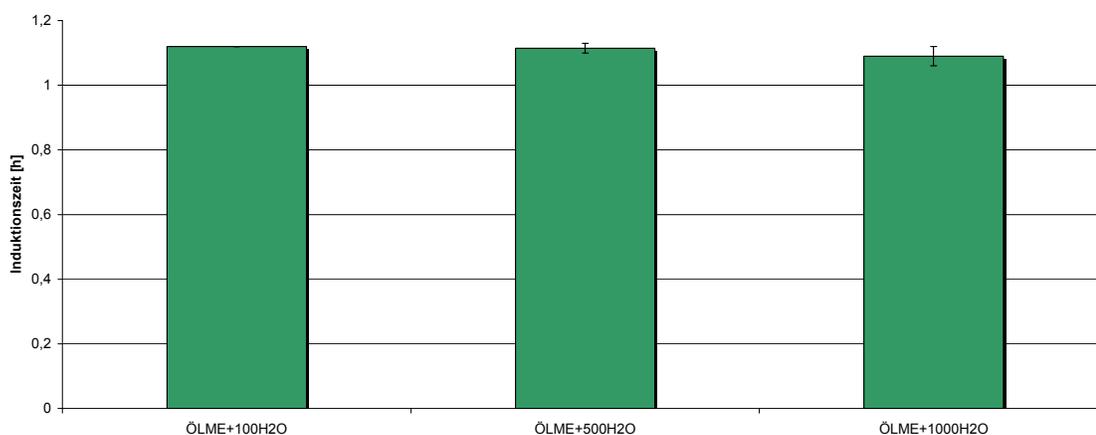


Abbildung 2.2-12 Induktionszeit von ÖLME mit Wasser

Tendenziell zeigt sich eine Verkürzung der Induktionszeit mit zunehmenden Wassergehalt in der Probe.

Alterungsprodukte

Die GC/MS-Analyse ermöglicht die Bestimmung von Alterungsprodukten. Die Abbildung 2.2-13 stellt die sich überlappenden Chromatogramme von LINOLME

(schwarze Kurve) und LINOLENME (blaue Kurve) nach der Alterung durch die Rancimat- Methode dar.

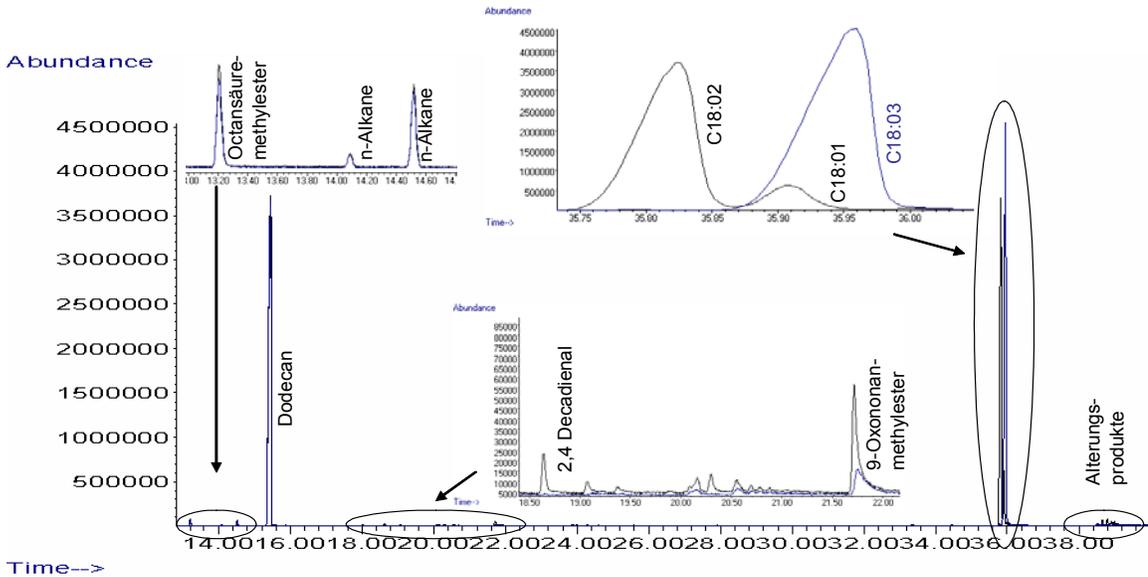


Abbildung 2.2-13 Chromatogramme aus LINOLME und LINOLENME nach der Alterung mittels Rancimat-Methode

Die Biodieselpollen wiesen zwei wichtige Verbindungsarten auf: Aldehyde und Epoxide. Die quantitative Auswertung wurde auf die gesamte Chromatogrammfläche hin proportionell vorgenommen. Die Abbildung 2.2-14 stellt den Anteil an 9-Oxononanomethylester und 3-Octyl-oxiran-octadecansäuremethylester nach der Alterung von RME, JAME und AME durch die Rancimat-Methode dar.

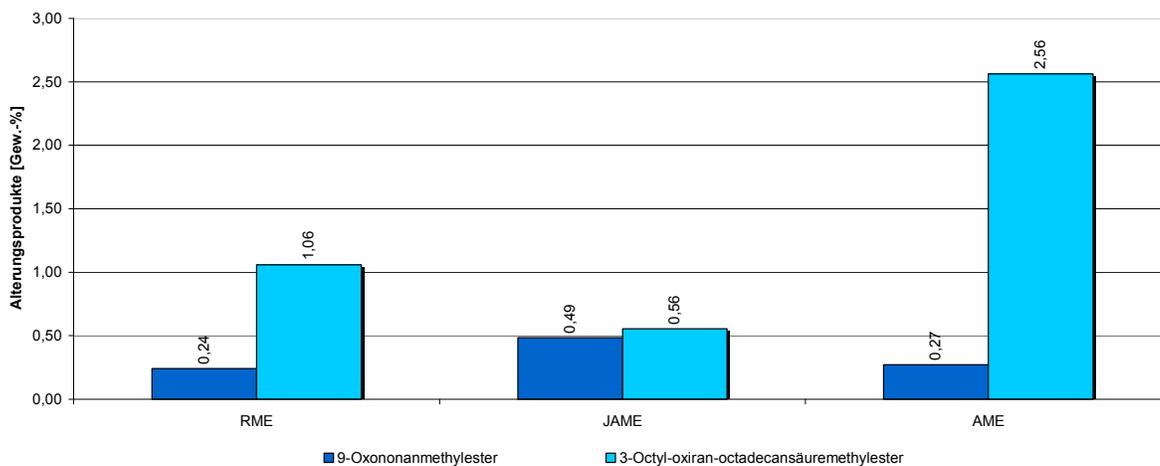


Abbildung 2.2-14 Alterungsprodukte von RME, JAME und AME nach der Rancimat-Methode

Die Biodieselpollenprobe JAME enthält den größten Anteil an Linolsäuremethylester und erzeugt am meisten Aldehyde, während AME am wenigsten Linolsäuremethylester enthält und einen niedrigeren Gehalt an 9-Oxononanomethylester aufweist.

Die GC/MS-Analyse der Linol- und Linolensäuremethylesterproben nach der Alterung mit der Rancimat-Methode zeigt eine Reihe von Komponenten, die als Produkte der Alterungsreaktion entstanden sein können. Die quantitative Bestimmung wurde bei einigen Verbindungen durchgeführt. Sie sind in Abbildung 2.2-15 dargestellt.

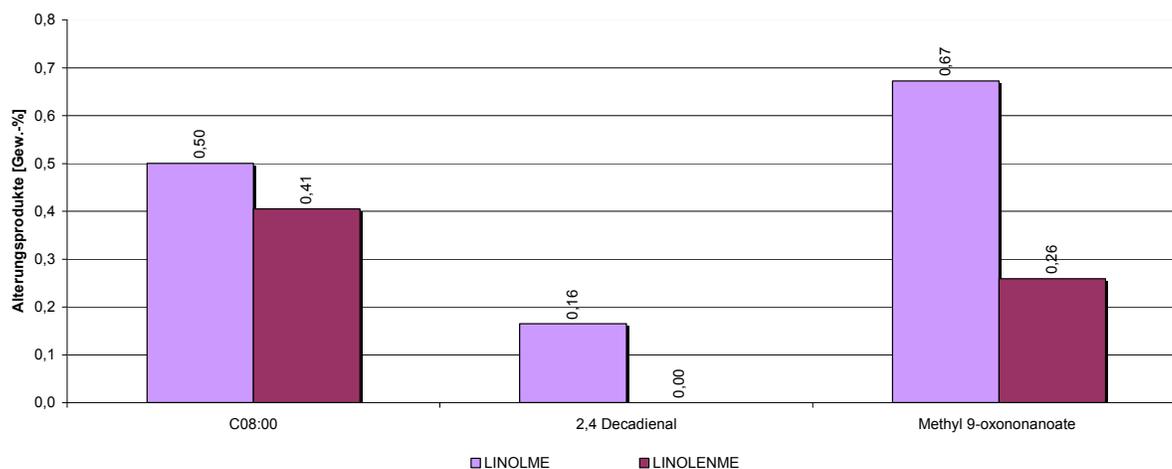


Abbildung 2.2-15 Alterungsprodukte von Linol- und Linolensäuremethylester nach der Rancimat-Methode

Die Abbildung 2.2-15 stellt die Bildung von Octansäuremethylester (C08:00) und 9-Oxononanomethylester dar, Produkte von Hydroperoxiden aus Linol- und Linolensäuremethylester. Das Produkt 2,4-Decadienal (Abschnitt 1.5 Alterungsprodukte) entstand in der Autoxidation von Linolsäuremethylester, wie im Abschnitt 1.5 Alterungsprodukte, dargestellt.

Bei der Rancimat-Methode wurden keine Oxirane in der Auffanglösung mittels GC/MS nach der Alterung von reinem Linol- und Linolensäuremethylester gefunden.

2.2.2 Motorölalterung

Die Motorölalterung wird in diesem Abschnitt in drei Teilen dargestellt. Als Erstes wird gezeigt, welche Auswirkung ein gealtertes Motoröl mit Biodiesel auf den Motor haben kann (Motorzerlegung eines DPF-Fahrzeuges). Als nächstes werden die Ergebnisse der Motorölalterung im Wärmeschrank zusammen mit weiteren Faktoren, wie Kraftstoff, Kupfer und Wasser diskutiert. Der letzte Teil ist die Darstellung der Motorölalterung im Wärmebad, die Entwicklung des Verfahrens und der Zusammenhang mit dem Fahrzeugbetrieb.

Fahrzeugbetrieb

Zur Klärung des Eintragverhaltens von Biodiesel in das Motoröl beim Betrieb eines DPF-Fahrzeuges mit biodieselhaltigem Kraftstoff und dessen Auswirkungen auf die Motoröleigenschaften wurde ein Fahrzeug mit Serien-Dieselpartikelfilter System und B20-Mischkraftstoff auf einem Dauerlaufprüfstand betrieben.

Bei dem Dauerlaufprogramm handelte es sich um einen gezielten Partikelemissions-Dauerlauf, der als Zulassungs-Dauerlaufprogramm fungiert. Die Tabelle 2.2-5 stellt ausgewählte Betriebspunkte des Zyklus dar.

Tabelle 2.2-5 AMA Dauerlaufzyklus

Stützpunkt Nr.	Motordrehzahl [l/min]	Belastungsmoment [Nm]
1	1790	39
2	1830	28
3	2140	20
4	1950	34
5	1870	40
6	1420	35

Der Motor des Dauerlauffahrzeuges war aus der Serie PL 47 DPF, EU IV, der mit dem Motoröl A, SAE 5W30, VW 507 00 [VW 507 00, 2004], geschmiert wurde. Der verwendete Kraftstoff war ein Mischkraftstoff aus 80 Vol.-% Dieselkraftstoff und 20 Vol.-% RME, die Laufzeit betrug 45000 km.

Der Motor des DPF-Fahrzeuges wurde nach Dauerlaufende zerlegt und analysiert. Während des Betriebes wurden keine Auffälligkeiten, beispielsweise ein erhöhter Motorölverbrauch, beobachtet. Die Analyse des zerlegten Motors zeigte jedoch, dass es zu lackartigen Ablagerungen im gesamten Motorölraum gekommen war. Abbildung 2.2-16 zeigt dieses am Beispiel des Zylinderkopffölraumes.

Die Kolben wiesen ein gleichmäßiges Tragbild und weder Fressspuren noch Riefen, jedoch eine starke Motorölkohlebildung bis unter den Motorölabstreifring auf. Die Kolbenringe waren freigängig, die Ringnuten jedoch verschmutzt. Der Motorölabstreifring war komplett mit Motorölkohle zugesetzt und in seiner Funktion stark eingeschränkt (Abbildung 2.2-17).



Abbildung 2.2-16 Stark verlackter Motorölraum des Dauerläufer-Zylinderkopfes

Die Aufnahmen des Kolbens und des Zylinderkopfölräume (siehe heißeste Stelle des Motors in Abbildung 1.4-11) zeigen, dass es beim Betrieb eines DPF-Fahrzeuges mit Biodiesel-Mischkraftstoff zu starken Ablagerungserscheinungen kam, die sich auch, wie im Falle des Motorölabbstreifringes, auf die Funktionstüchtigkeit des Aggregates auswirken können.



Abbildung 2.2-17 Stark mit Motorölkohle behafteter Kolben des zerlegten Motors

Die starke Verlackung des Zylinderkopfölräume und der mit Motorölkohle zugesetzte Motorölabbstreifring sind ein Indiz dafür, dass die Motorölalterung stark fortgeschritten ist und die Detergents und Dispersants bereits weitestgehend verbraucht sind, denn diese sollen Schlamm- und Lackbildner sowie Säuren und Kraftstoffteilchen in Schwebelage halten und somit Ablagerungen verhindern.

Neben der Begutachtung der Motorbestandteile wurde das Motoröl analysiert. Tabelle 2.2-6 beinhaltet die relevanten Parameter.

Tabelle 2.2-6 Relevante Parameter der Motorölanalyse des DPF-Dauerläufers

Parameter	Einheit	Motoröl Frisch	Motoröl aus dem Fahrzeug
Laufzeit Fahrzeug	km	-	55859
Laufzeit Motoröl	km	0	29900
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	69,31	33,06
Viskosität bei 100 °C	mm ² /s	11,48	7,69
Gesamtverschmutzung	Gew.-%	-	6,55
Kupfer-Gehalt	mg/kg	0	7
TBN	mg KOH/g	5,8	3,1
Dieselmischkraftstoff-Gehalt	Gew.-%	-	6,0
FAME-Gehalt	Gew.-%	-	21,1
Oxidationsinhibitoren-Abbau	%	-	95

Die Ergebnisse zeigen, dass die Antioxidantien des Motoröles nach 29900 km bis auf einen Restgehalt von 5 % verbraucht sind. Dieses belegt die These, dass die Motoröralterung bereits weit fortgeschritten ist. Der hohe Alterungsgrad beruht zum einen auf dem hohen Einfluss der bei der Verbrennung gebildeten Stickoxide (NO_x), Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefeltrioxid (SO_3) sowie zum anderen auf dem Einfluss der durch abrasiven Verschleiß ins Motoröl gelangenden Metallionen (z. B. Cu^{2+}). Der geringe Gehalt an gelöstem Kupfer im Motoröl ist, unter der Voraussetzung, dass die Ablagerungen kein Kupfer enthalten, auf noch nicht im hohen Maße verschlissene mit dem Motoröl in Kontakt stehende Lager (Messinglegierungen) zurückzuführen.

Der TBN-Abbau von ca. 6,0 mg KOH/g auf 3,1 mg KOH/g Motoröl ist durch die Kompensation saurer Alterungsprodukte des Motorölgemisches und aus dem Verbrennungsraum ständig eingeschleppter, Verbrennungsprodukte zu erklären.

Der FAME-Gehalt ist mit 21,1 Gew.-% sehr hoch und liegt deutlich über dem Dieselmotorkraftstoffgehalt. Die kinematische Viskosität weist bedingt durch die starke Kraftstoffverdünnung und in Folge der hohen Scherbeanspruchung sehr niedrige Werte auf.

Mechanische Belastung, wie hohe Strömungsgeschwindigkeiten und starke Schergefälle führen zur Zerstörung längererkettiger Moleküle des Motoröles. Die Folge ist ein Anstieg des Gehaltes kurzkettiger Moleküle, der zu einem Absinken der Viskositäten führt. In vorliegenden Fall überwiegen diese viskositätssenkenden Faktoren gegenüber dem, durch den Eintrag fester Partikeln (z. B. Ruß) bedingten, Viskositätsanstieg.

Die Darstellung der chemisch-physikalische Eigenschaften der Motorölproben aus dem Fahrzeug werden zum Vergleich mit den Daten der Motoröralterungstests im Wärmeschrank abgebildet (Abbildungen 2.2-19, 2.2-20 und 2.2-21).

Motorölalterungstest im Wärmeschrank

Die Untersuchung der Motorölalterung mittels Wärmeschrank liefert eine Reihe von Informationen, die die Verträglichkeit vom Motoröl mit Kraftstoff, Wasser und Kupfer überprüft. Jede Eigenschaft der untersuchten Motoröl-Proben ist getrennt dargestellt und diskutiert.

Kinematische Viskosität

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen mit und ohne Wasserzusatz werden getrennt dargestellt. Sie unterscheiden sich nur sehr geringfügig.

Die ermittelten Viskositäten zeigen eine eindeutliche Tendenz, dass dem Verdünnungseffekt zur Folge die kinematische Viskosität mit zunehmendem Massen-Gehalt an FAME abnimmt. Dieser Effekt ist in den Abbildung 2.2-18 und 2.2-19 dargestellt.

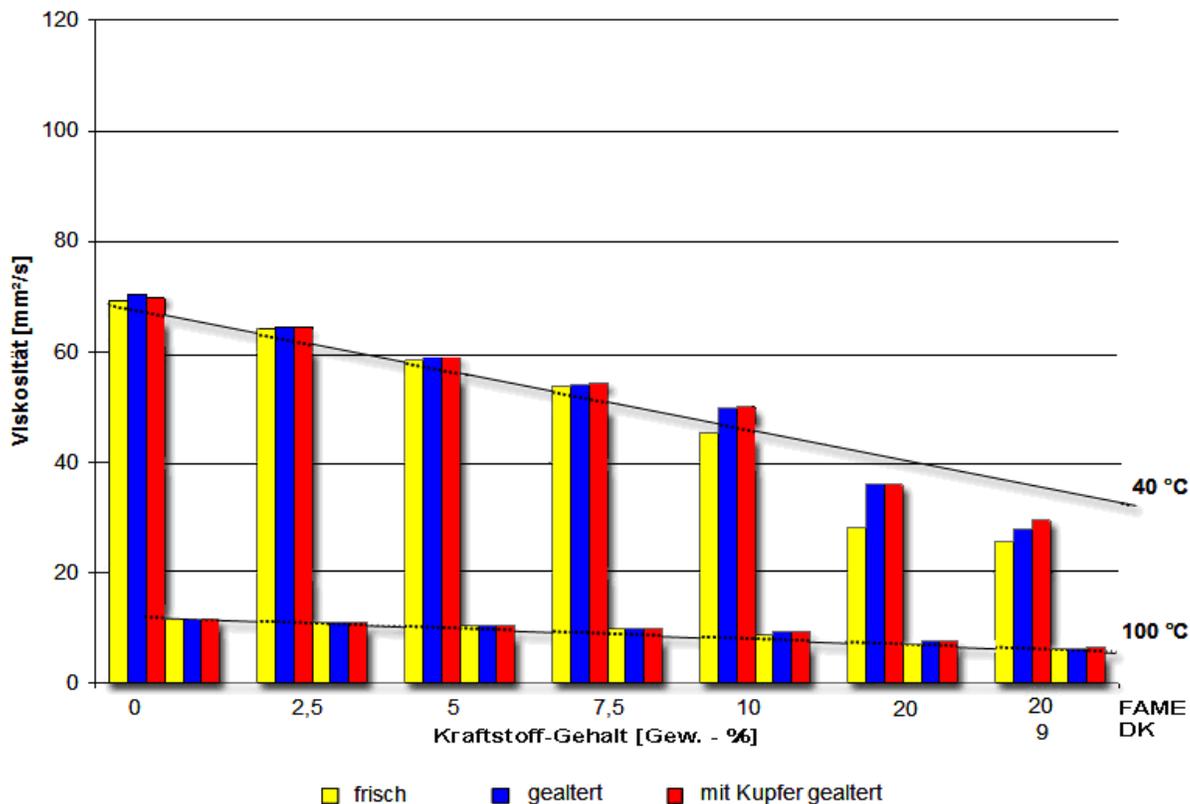


Abbildung 2.2-18 kinematische Viskositäten des Motoröles A bei 40 °C und 100 °C

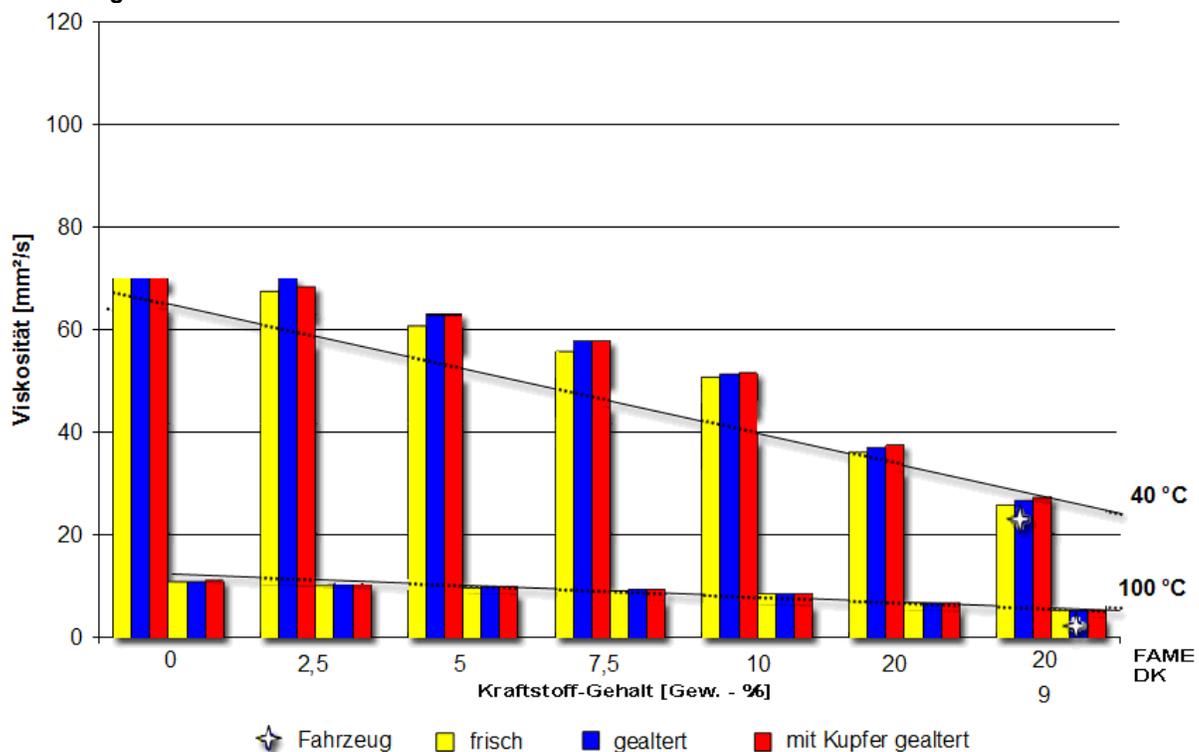


Abbildung 2.2-19 kinematische Viskositäten des mit 0,5 Gew.-% Wasser versetzten Motoröl A bei 40 °C und 100 °C

Die künstliche thermische Motorölalterung hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Viskositäten bei 40 °C und 100 °C. Mit Kupfer gealterte Proben sind nur bei den

mit Wasser versetzten Proben geringfügig höher viskos, als die entsprechenden ohne Kupfer gealterten Proben.

Die Grafiken machen deutlich, dass der Verdünnungseffekt durch die FAME-Zugabe auf die Viskositäten bei 40 °C einen wesentlich stärkeren Einfluss als bei 100 °C hat. Verantwortlich hierfür sind die Viskositäts-Verbesserer, die bei hohen Temperaturen viskositätserhöhend wirken und den durch die Verdünnung bedingten Viskositätsabfall gut kompensieren.

Abbildung 2.2-19 zeigt, dass die Viskositäten des Motoröles aus dem Dauerlauf-Fahrversuch sowohl bei 40 °C als auch bei 100 °C unterhalb derer, der künstlich thermisch gealterten Motorölproben ähnlicher Zusammensetzungen liegen. Die Differenzen sind durch die Zerstörung längererkettiger Moleküle des Motoröles infolge hoher Strömungsgeschwindigkeiten und Schergefälle zu erklären.

Alkalische Reserve (TBN)

Den Ergebnissen, in Abbildung 2.2-20, ist zu entnehmen, dass lediglich die Alterung mit Wasser zu einem Verbrauch der alkalischen Reserve führt. Die Werte der TBN bei den wasserfreien Proben liegen im Bereich von 6 mg KOH/g.

Bei der Alterung mit Wasser können sich in Abwesenheit von FAME zwei Phasen bilden. Die alkalische Reserve wird im Wesentlichen aus Kalziumcarbonat gebildet, das in die wässrige Phase übergehen kann. Daraus resultiert eine starke Abnahme der TBN. In Gegenwart von FAME kann sich das Wasser in der Ölphase besser lösen. Dadurch kann das Kalziumcarbonat die Ölphase nicht verlassen und die TBN ändert sich weniger. Ein negativer Einfluss von Kupfer ist nicht erkennbar.

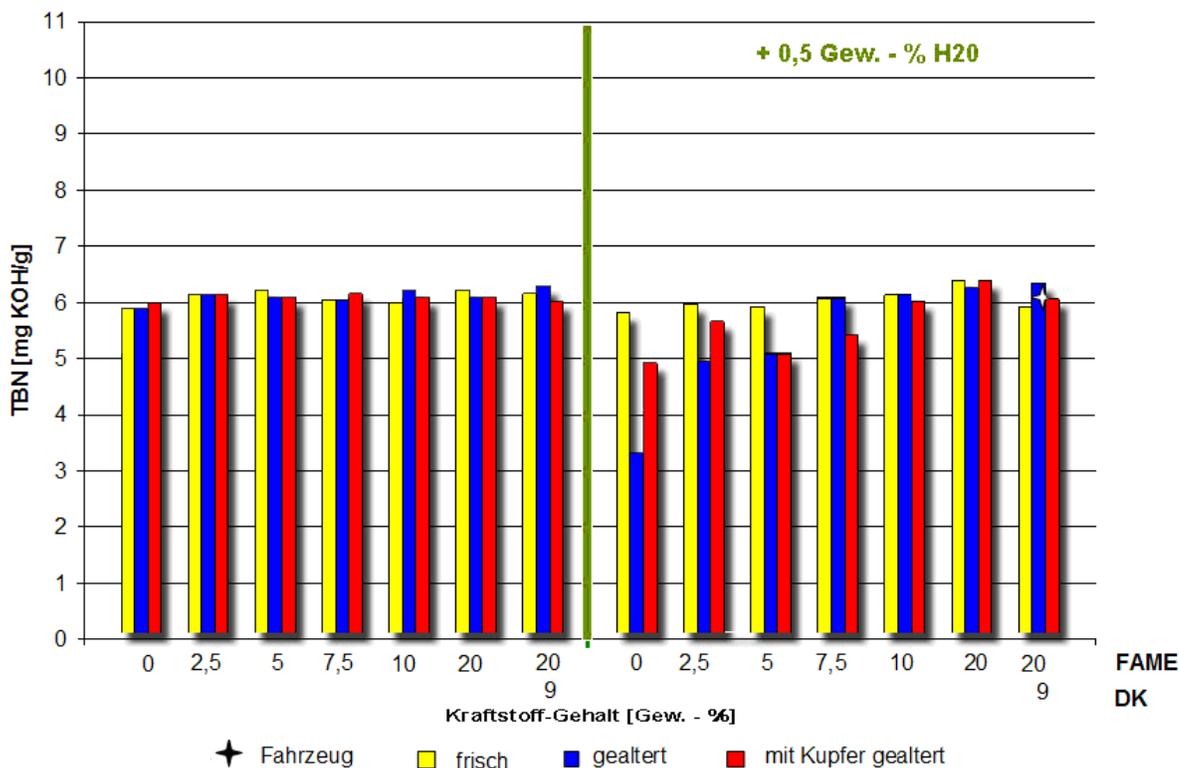


Abbildung 2.2-20 Abhängigkeit der alkalischen Reserve des Motoröles A vom FAME-Massenanteil

Ein Zusatz von 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% FAME sowie die Anwesenheit von Dieselkraftstoff beeinflussen die TBN nicht merklich.

Vergleicht man diese durch die Simulation der Motorölalterung erhaltenen Werte mit dem Analysenergebnis des Dauerläufers, so wird deutlich, dass das Simulationsprogramm kritische Konzentrationsverhältnisse aufzeigt, einen realen Abbau der alkalischen Reserve jedoch nicht ermöglicht. Der Eintrag von Verbrennungsprodukten wurde nicht berücksichtigt. Dieser ist jedoch primär für den Abbau der alkalischen Reserve verantwortlich.

In der aktuellen Version ist das Simulationsprogramm daher nicht für die Nachstellung des realen TBN-Abbaus geeignet. Hierfür bedarf es einiger Veränderungen, wie beispielsweise den künstlichen Eintrag der bei der Verbrennung entstehenden Reaktionsprodukte.

Massenanteil gelösten Kupfers

Die Analysenergebnisse zeigen, dass die ohne Wasserzugabe künstlich thermisch gealterten Proben nur in geringem Maße Kupfer lösen (Abbildung 2.2-21). Der Wasserzusatz führt dazu, dass bereits in der ohne Kraftstoffzusatz gealterten Probe fünfmal mehr Kupfer gelöst wird als im wasserfreien Pendant.

Eine Reaktion mit dem Kupfer ist jedoch nur dann möglich, wenn entweder unzureichende Mengen filmbildender Metalldeaktivatoren vorhanden sind oder diese nicht mehr wirksam werden können. Da die ohne Wasser mit Kupfer

versetzten thermisch gealterten Proben einen weitaus geringeren Massengehalt an gelöstem Kupfer aufweisen, ist darauf zu schließen, dass die filmbildenden Metalldesaktivatoren gut wirksam sind. Ist das Kupfer nicht durch filmbildende Metalldesaktivatoren mit einem Schutzfilm überzogen, können Säuren mit der Kupferoxidschicht des Kupfers reagieren und somit Kupferionen in Lösung bringen (Abbildung 1.5-4).

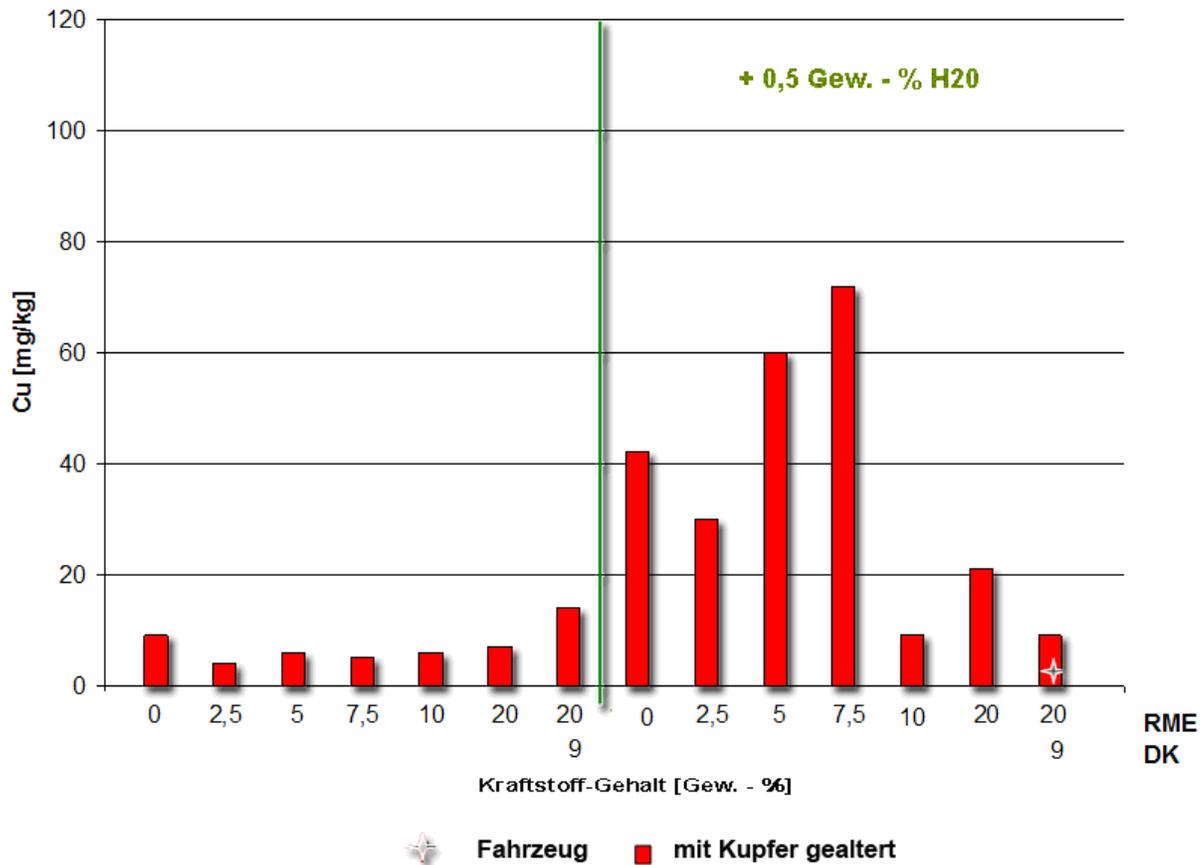


Abbildung 2.2-21 Abhängigkeit des Kupfer-Massenanteils von der Zusammensetzung der Motoröl A-Proben

Erhöht man den FAME-Gehalt bis auf 7,5 Gew.-%, so steigt der Massenanteil an gelöstem Kupfer an. Dieses zeigt, dass der FAME in Kombination mit Wasser zu einem erhöhten Gehalt an gelöstem Kupfer führt.

Bei einem FAME-Gehalt von 10 Gew.-% und 20 Gew.-% liegt erheblich weniger Kupfer gelöst vor, als in den Proben geringerer FAME-Konzentration. In den Proben wurden feste Fremdstoffe gebildet, wo das Kupfer eingelagert werden könnte. Andernfalls könnten diese FAME-Motoröl-Mischungen auch zu Reaktionsprodukten führen, die nur in geringem Maße Kupfer in Lösung bringen.

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie soll im Rahmen dieser Arbeit eine Aussage über die Oxidation, den Wasser- sowie Kraftstoffgehalt liefern.

Abbildung 2.2-22 zeigt das Spektrum des Frischöles SAE 5W30 ohne jegliche Zusätze überlagert mit denen des mit 20 Gew.-% FAME, 9 Gew.-% DK und 0,5 Gew.-% Wasser versetzten, frischen-, gealterten- und mit Kupfer gealterten Motoröles A. Die Spektrenüberlagerung zeigt, dass das zugesetzte Wasser während der Alterung im Wärmeschrank verdampft ist. Die Transmission bei einer Wellenzahl (σ) von 3400 cm^{-1} liegt bei der mit Wasser versetzten, nicht thermisch gealterten Motoröl A-Probe bei ca. 35 %. Die der entsprechenden gealterten Proben bei ca. 53 %. Der Flaschenverschluss mit Aluminiumfolie ist demnach nicht optimal, um flüchtige Verbindungen während der Alterung zurückzuhalten.

Im Bereich von Wellenzahl 2700 cm^{-1} erkennt man in dem IR-Spektrum einen Abbau von Additivkomponenten des frischen Motoröles. Möglicherweise handelt es sich um ein N-Methylamin, das als Antikorrosionsmittel verwendet wird. Weiterer Amin-Abbau ist auch bei ca. 1500 cm^{-1} erkennbar, wo sekundäre Amine eine Absorptionsbande aufweisen.

Die Carboxylgruppe der Carbonsäuren (-C=O) ist bei $\sigma = 1710\text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 2.2-22 erkennbar und als Zeichen einer Oxidation zu interpretieren. D. h., der Fortschritt der künstlichen thermischen Alterung ist ebenfalls deutlich sichtbar. Ersichtlich wird dieses aus der geringeren Transmission.

Estergruppe und weitere organische Moleküle mit C-O-C-Bindungen werden im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} bestimmt. Alle zwei gealterten Motorölproben zeigen ähnliche Transmissionswerte, die sich stark von dem nicht gealterten Motoröl unterscheidet. Das liegt erstens an dem Fettsäuremethylester-Gehalt und zweitens an den Oxidationsreaktionen nach der Alterung im Wärmeschrank.

Betrachtet man die Transmissionswerte der Proben bei einer Wellenzahl von 810 cm^{-1} , so wird ersichtlich, dass auch der Dieselkraftstoff-Gehalt mit der Alterung abnimmt, wobei die Kupferzugabe hierauf keinen Einfluss hat. Das kann an der Verdampfung der leichten Komponenten des Dieselkraftstoffes liegen.

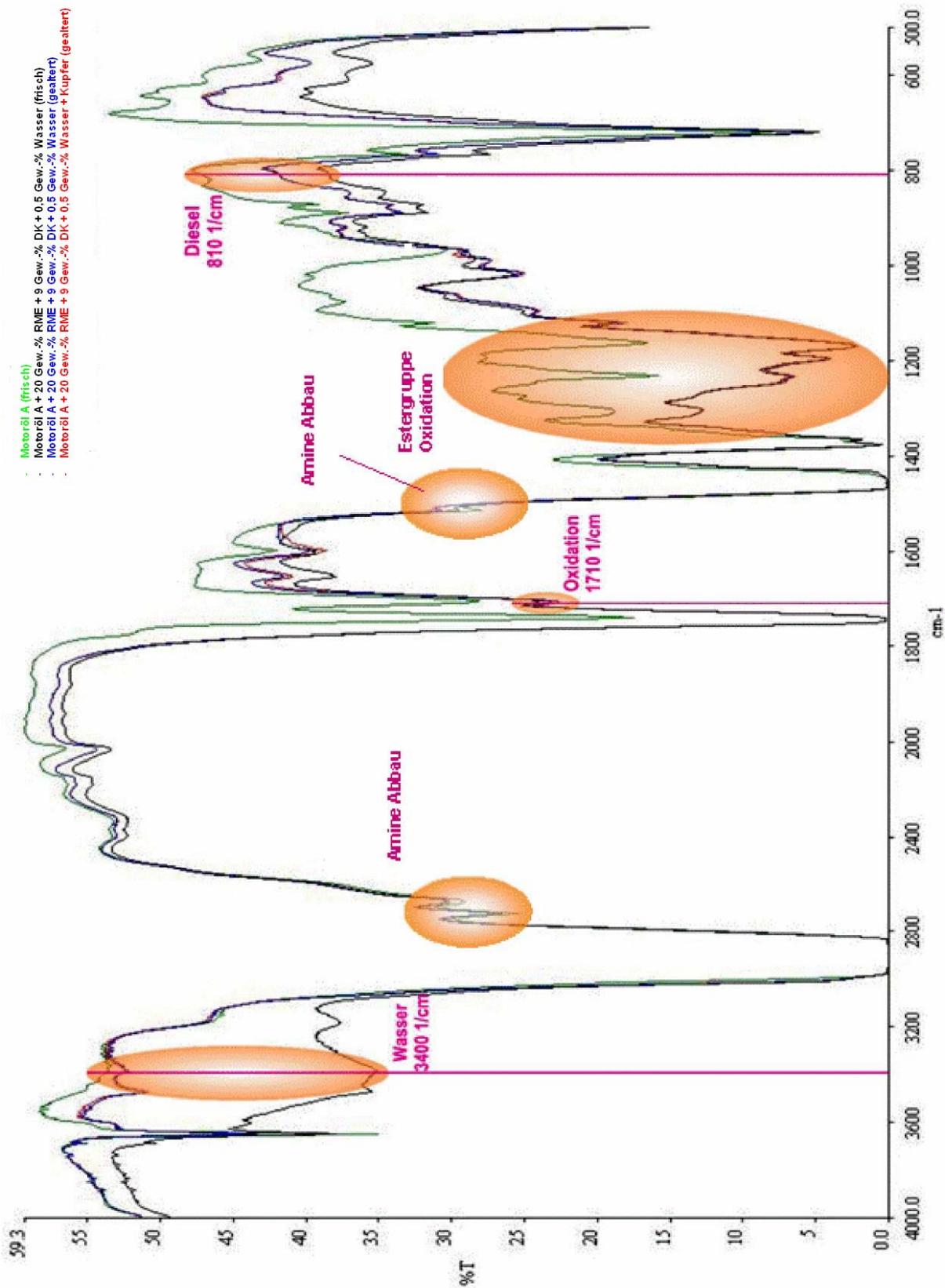


Abbildung 2.2-22 IR-Spektrenvergleich des Motoröls A, des Öls mit FAME-, DK- und Wasserzusatz, sowie deren Alterungsprodukte

Motorölalterungstest im Wärmebad

Die Motorölalterung ist wie die Kraftstoffalterung von der Zusammensetzung der Flüssigkeit und externen physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. Alterungsdauer, Temperatur, Sauerstoff) abhängig. Zunächst wurde bestimmt, zu welchen Eigenschaften der Motorölalterungstest führen sollte. Dafür wurde als zweckmäßige Vergleichsprobe ein *worst-case-oil* aus einem Serien-DPF Fahrzeug der B20-Flotte (Abschnitt 3) genommen, das stark gealtert war. Wichtige Parameter der Motorölprobe aus dem Fahrzeug sind in der Tabelle 2.2-7 dargestellt.

Tabelle 2.2-7 Eigenschaften einer Motorölproben des Fahrzeuges (Abschnitt 3.1.1) als Indikation für die Entwicklung der Motorölalterungstest im Wärmebad

Parameter	Einheit	Motoröl frisch	Motoröl aus dem Fahrzeug
Motoröl Laufleistung	km	0	12918
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	70,09	39,62
TBN	mg KOH/g	6,1	2,3
DK-Gehalt	Gew.-%	-	4,6
FAME-Gehalt	Gew.-%	-	21,2
Gesamtverschmutzung	Gew.-%	-	2,23

Die Motorölprobe des Fahrzeuges enthält etwa soviel Kraftstoff, wie das am Anfang des Abschnittes 2.2.2 dargestellte Fahrzeug aus dem Dauerlaufversuch. Allerdings ist die kinematische Viskosität bei 40 °C von Serien-DPF Fahrzeug höher und TBN niedriger als die Vergleichsprobe. Das kann an einen hohen Anteil von Oxidationsprodukten bzw. Polymeren und Säuren im Motoröl des Serienfahrzeugs zurückgeführt werden.

Der hohe Anteil an Dieselmotorkraftstoff und FAME, ca. 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, wurde für die Alterung im Wärmebad nachgestellt (Temperaturzyklus in Abbildung 2.1-5).

Die erste Untersuchung wurde in drei Tagen mit dem dargestellten Temperaturzyklus aus Abschnitt 2.1.2 und ohne Luftzuführung durchgeführt. In diesem Fall ist die Motorölalterung nur von der Temperatur abhängig. Die untersuchten Proben waren ein reines Motoröl (Öl_B), eine Mischung aus Motoröl, Dieselmotorkraftstoff und FAME (Öl_B_RME_1) und das gealterte Motoröl des Fahrzeuges (Öl_Fzg) (Tabelle 2.2-8) Nach 340 Minuten Alterung wurden 25 ml Motorölprobe für die TBN-Bestimmung entnommen. Dieser Test wurde als Einzelbestimmung durchgeführt.

Tabelle 2.2-8 Ergebnisse der Motorölalterungsuntersuchung ohne Luftstrom

Probe	Alterungsdauer [Tag]	Viskosität bei 40°C [mm ² /s]	TBN [mg KOH/g]	DK-Gehalt [Gew.-%]	FAME-Gehalt [Gew.-%]
ÖI_B	frisch	71,11	5,7	-	-
ÖI_B-1	1	-	5,2	-	-
ÖI_B-2	2	-	5,2	-	-
ÖI_B-3	3	70,73	5,1	-	-
ÖI_B_RME_1	frisch	29,34	5,2	6,6	20,5
ÖI_B_RME_1-1	1	-	4,0	-	-
ÖI_B_RME_1-2	2	-	4,0	-	-
ÖI_B_RME_1-3	3	32,14	4,0	5,0	17,3
ÖI_Fzg	alt	39,62	2,3	4,6	21,2
ÖI_Fzg-1	1	-	1,9	-	-
ÖI_Fzg-2	2	-	n.n	-	-
ÖI_Fzg-3	3	40,05	n.n	4,3	19,7

Die Untersuchung des Motoröles ohne Kraftstoff wurde als *base line* durchgeführt, um den Einfluss der Kraftstoffe zu erkennen. Die Abnahme der Viskosität um weniger als 1 % gibt keine Aussage über Polymerisation oder Kettenabbruch der Moleküle. Die TBN zeigte eine Abnahme um mehr als 9 %, was auf den Einfluss der Temperatur zurückzuführen sein kann. Damit erkennt man die Autoxidation mit Säurebildung und folgenden Verbrauch der alkalischen Reserve des Motoröles. Die Veränderung dieser zwei Eigenschaften zeigt die Aggressivität der Methode für das Motoröl.

Das Motoröl mit RME_1 und Dieselkraftstoff (ÖI_B_RME_1) zeigte eine Erhöhung der Viskosität, weil ein Teil des Kraftstoffes verdampfte. Die TBN der Probe nahm während der Alterung um 23 % ab, während sie beim reinen Motoröl um 9 % abnahm. Der Biodieselanteil ist für die Verdünnung des Motoröles zuständig. Dadurch wird gezeigt, dass ein hoher Anteil Kraftstoff bei hohen Temperaturen negative Folgen für das Motoröl hat. Wenn zusätzlich die Verbrennungsgase im Fahrzeug mit dem Motoröl in Kontakt kommen, kann es zu einer stärkeren Verschlechterung der Eigenschaften, wie bei dem Motoröl aus dem Fahrzeug (ÖI_Fzg) führen.

Die Erhöhung der Viskosität von 39,62 mm²/s auf 40,05 mm²/s der Motorölprobe aus dem Fahrzeug des deutschen Flottenprogramms (ÖI_Fzg) ist keine deutliche Veränderung dieses Parameters. Allerdings trat auch keine Reduzierung, wie bei der Probe ohne RME auf. Das kann als erstes Zeichen für Polymerprodukte in der Probe gesehen werden, da der Kraftstoff-Gehalt durch die Alterung abnahm. Die alkalische Reserve war am Ende der Untersuchung komplett verbraucht. Sie wurde schon nach einem Tag mehr als 17 % reduziert. Das ist doppelt so viel wie bei dem reinen Motoröl, wo die TBN um 9 % herabgesetzt war. Dieser starke Abbau der TBN ist aufgrund des Kraftstoff-Gehaltes und Alterungsprodukten im Motoröl erfolgt.

Die weiteren Versuche wurden auf 5 Tage verlängert und synthetische Luft durch die Proben geleitet um Schlamm während der Alterung zu erzeugen. Weiterhin wurde

die synthetische Luft nach dem Durchleiten durch die Proben durch Waschflaschen mit Wasser geleitet, um flüchtige Reaktionsprodukte aufzufangen. Die Entstehung kurzkettiger organischer Säuren wurde untersucht. Dieses Verfahren ist mit der Rancimat-Methode vergleichbar. Die Mischungen von Motoröl, Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff wurden mit den RME-Proben aus unterschiedlichen Rapssaaten vorbereitet: RME_3, RME_4, RME_6 und RME_7 (Tabelle 2.2-1). Die Viskosität, TBN und Kraftstoffgehalt sind die Eigenschaften, die als erstes untersucht wurden.

Der Zusammenhang zwischen der Viskosität bei 40 °C und dem Kraftstoff-Gehalt im Motoröl wird in Abbildung 2.2-23 dargestellt. Die Verdünnung des Motoröls durch Kraftstoff senkt die Viskosität bei 40 °C im untersuchten Bereich annähernd linear.

In Abschnitt 3.3, werden in Abbildung 3.3-12 Kraftstoff-Gehalt und Viskosität bei 40 °C dieser Alterungsversuche zusammen mit Motorölproben aus Fahrzeugen dargestellt. Eine ähnliche lineare Regressionskurve, wie in Abbildung 2.2-23, erhält man bei Fahrzeugen mit Serien-DPF, bei denen die Motorölproben am stärksten beschädigt sind. Diese Methode kann die Änderung der Viskosität bei 40 °C von Motoröl mit Kraftstoff-Eintrag, wie bei extremen Fällen im Fahrzeug simulieren.

Die Viskosität des Motoröles wird vom Kraftstoff stark beeinflusst, da die Molekülgröße des Kraftstoffes (ca. C10 bis C22) kleiner als des Motoröles (ca. C20 bis C35) ist.

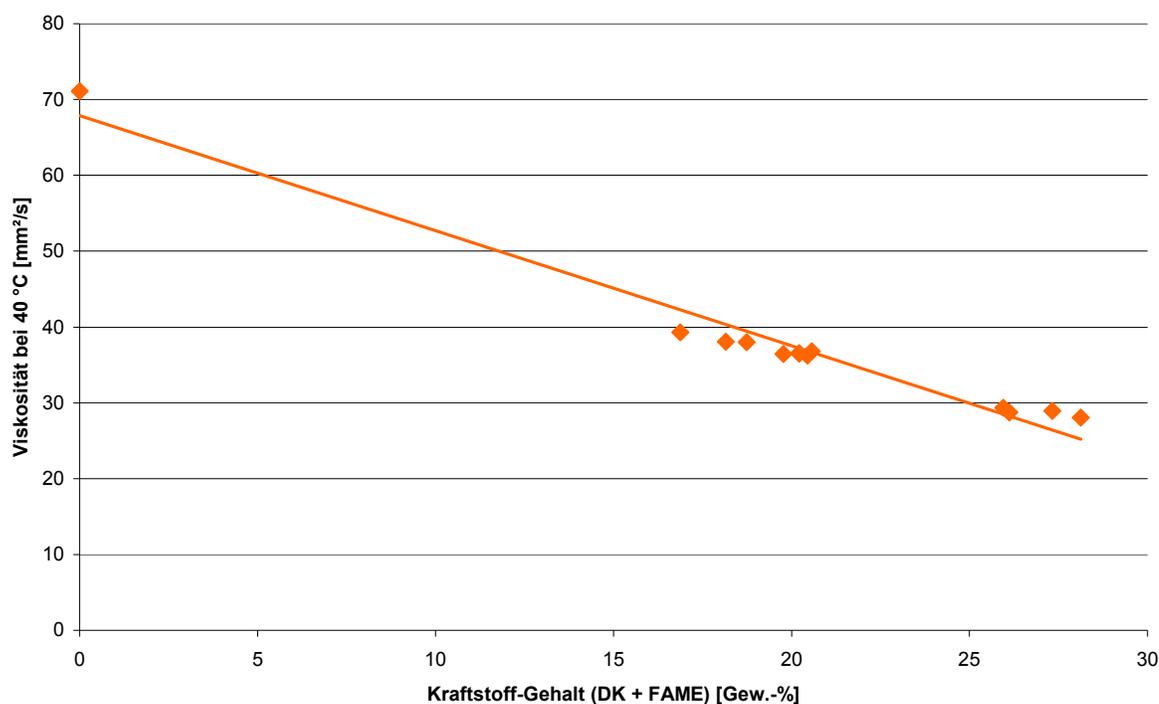


Abbildung 2.2-23 Korrelation zwischen Kraftstoff-Gehalt im Motoröl B und Viskosität bei 40 °C

Die TBN aller gealterten Motorölproben wurden bis auf kleiner 3,0 mg KOH/g herabgesetzt. Obwohl keine Abgase verwendet wurden, waren die alkalischen Reserven der Motorölproben fast komplett aufgebraucht. Die Abbildung 2.2-24 stellt

den Verbrauch der alkalischen Reserve des Motoröles vor und nach der Alterung dar. Wie in der Tabelle 2.2-8 schon dargestellt wurde, kann die TBN des Motoröles allein durch Kraftstoff-Zugabe beeinflusst werden.

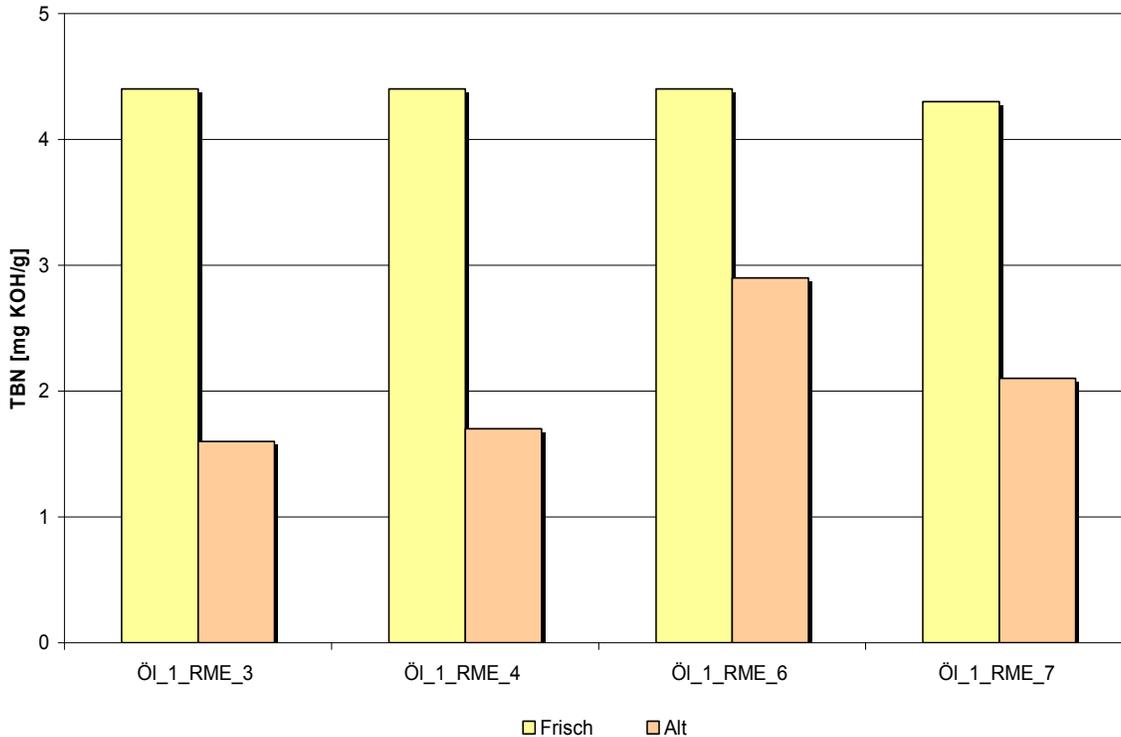


Abbildung 2.2-24 Alkalische Reserve (TBN) der Motorölproben B vor („Frisch“) und nach („Alt“) Alterungsuntersuchung im Wärmebad

Aus Abbildung 2.2-24 ist zu entnehmen, dass die Motorölproben mit RME_3 und RME_4 eine niedrigere TBN im Vergleich zu RME_6 und RME_7 am Ende des Versuchs zeigten. Das passt mit den Ergebnissen der Oxidationsstabilität der Kraftstoffe überein, wo RME_3 und RME_4 eine niedrigere Oxidationsstabilität zeigten (s. Abbildung 2.2-2). Da das Verfahren im Wärmebad die gleiche Alterungsdauer für alle Proben verwendet, sollten RME_3 und RME_4 in dieser Zeit mehr Alterungsprodukte als RME_6 und RME_7 erzeugen, was die TBN direkt beeinflusst.

Als flüchtige Oxidationsprodukte wurden die Säuren aus der Waschflasche untersucht. Ameisen-, Essig- und Propionsäure siedeln aufgrund ihres geringes Molekulargewichts bei den Temperaturen der Motorölalterung und können daher mit dem Gasstrom von der Reaktionslösung in die wässrigen Phasen der Auffanglösung überführt werden. In der Abbildung 2.2-25 sind die entstandenen organischen Säuren nach der Motorölalterung dargestellt.

Im Gegensatz zur Rancimat-Methode (Abbildung 2.2-5) wurden bei den Motorölproben mit RME_3 mehr Ameisen-, Essig- und Propionsäure als bei den Proben mit RME_6 und RME_7 gebildet. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass RME_3 weniger oxidationsstabil ist als RME_6 und RME_7 (Abbildung 2.2-2).

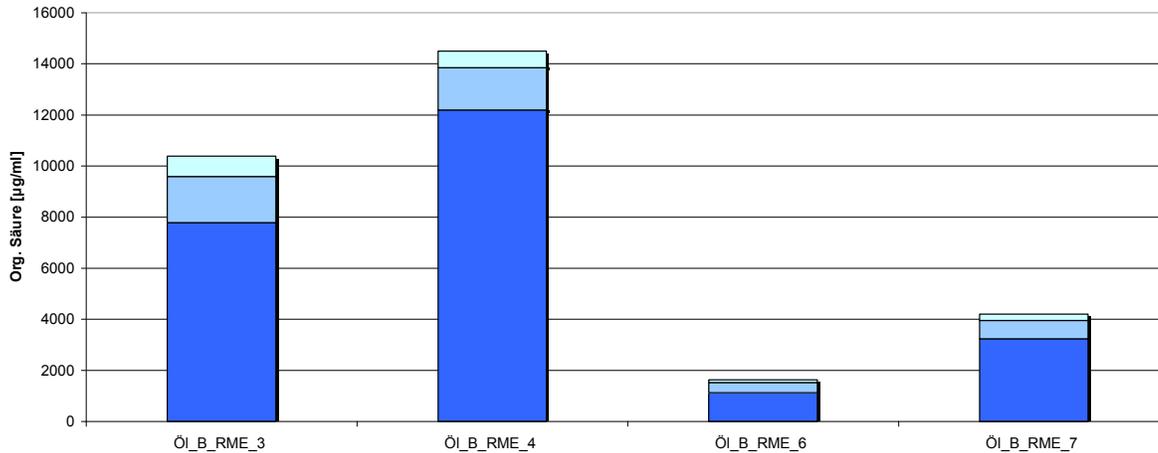


Abbildung 2.2-25 Bildung organischer Säuren nach Motorölalterung mit verschiedenen RME-Saaten

Die sauren Oxidationsprodukte sind nicht nur die untersuchte Ameisen-, Essig und Propionsäure. Weitere organische und anorganische Säuren als auch andere saure Oxidationsprodukte, z. B. Hydroperoxide, wurden nicht untersucht. Trotzdem wurde ein direkter Zusammenhang der TBN-Abnahme mit der Säurebildung im Motoröl in Abbildung 2.2-26 nachgewiesen.

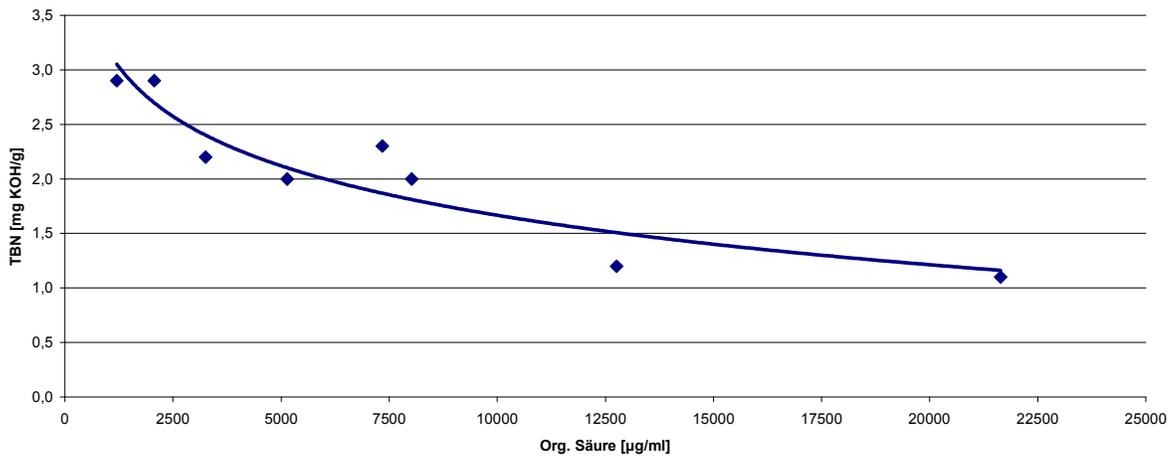


Abbildung 2.2-26 Abhängigkeit der TBN von der Bildung organischer Säuren

Die Abbildung 2.2-26 stellt die Einzelergebnissen der Untersuchungen dar. Je mehr organische Säure gebildet wird, desto niedriger ist die alkalische Reserve des Motoröles. Dies entspricht den Erwartungen, da die entstehenden Säuren zunächst von den Basen des Motoröles neutralisiert werden. Wenn die TBN des Motoreöles aufgebraucht ist können die Säuren nicht mehr neutralisiert bzw. im Öl festgehalten werden. Ab 5000 µg Säure pro Milliliter Wasser ist die alkalische Reserve des Motoröles weitgehend verbraucht (kleiner als 2,5 mg KOH/g).

Schlamm Bildung

Die Polymere, auch Schlamm genannt, wurden bei den ersten Untersuchungen im Wärmebad in kleinen Mengen gebildet. Das gilt allerdings nur für die Proben mit

RME_3 und RME_4, die hohe Anteil an C18:02 enthalten (Tabelle 2.2-1). Der Schlamm wurde auf dem Silikon-Schlauch und Reagenzglasboden und -wänden sichtbar. Eine sichere Quantifizierung war zunächst nicht möglich, da die Menge nicht ausreichend für die Analyse war.

Das Chromatogramm in Abbildung 2.2-27 stellt die Motorölprobe nach Alterung mit RME_1 und DK (blau gefärbt) und den erzeugten Schlamm der gleichen Probe (schwarz gefärbt) dar.

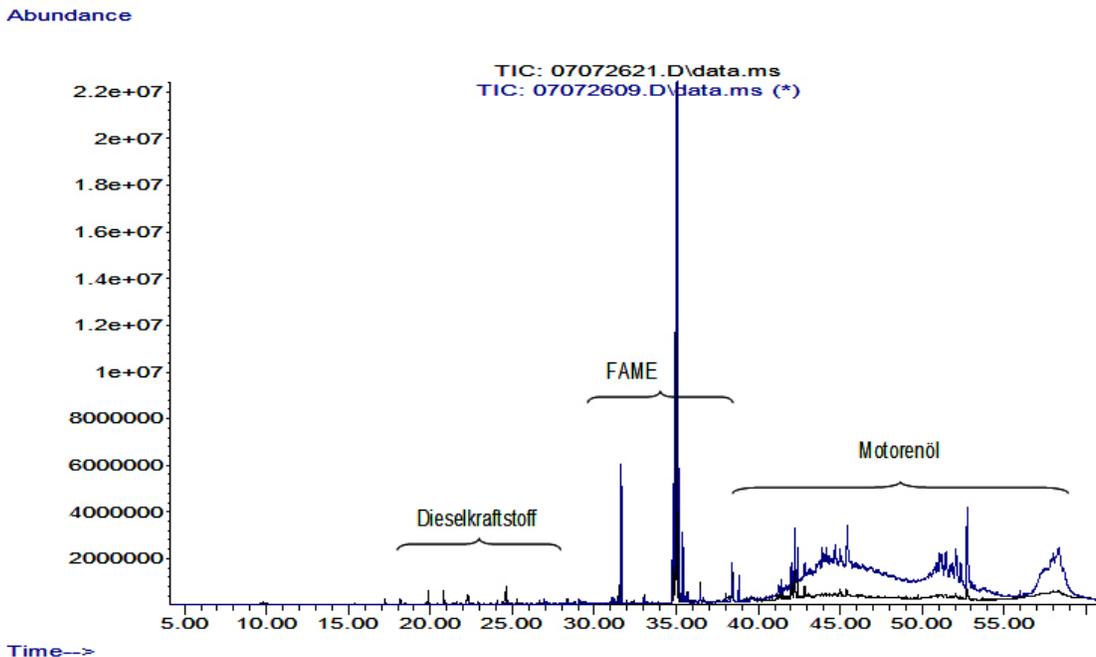


Abbildung 2.2-27 Chromatogramm-Kurve aus gealterten Motoröl- und Schlammproben

Man erkennt, dass der Schlamm aus Dieselkraftstoff und FAME zusammengesetzt ist. Die Schlammprobe wurde aus dem Silikon Schlauch zwischen Reaktionsgefäß und Auffanggefäß entnommen. Motorölbestandteile sind in der Schlammprobe nicht nachweisbar. Die Neigung zur Polymerbildung von Biodiesel kann mit diesem Verfahren gezeigt werden.

Die Alterungsmethode im Wärmebad wurde gezielt für die Motorölschlammbildung weiter verwendet. [Schumacher, 2008] Es wurden mehrere mögliche Einflussfaktoren untersucht, um die Schlammbindung des Motoröles in Gegenwart von Biodiesel zu untersuchen. Die Abbildung 2.2-28 stellt die maßgebliche Einflussfaktoren bzw. deren Fähigkeit, Polymere als Oxidationsprodukte zu bilden, dar. Die zwei untersuchte Hauptparameter, die maßgeblich für die Bildung von Motorölschlamm verantwortlich sind, sind Sauerstoff und Anzahl der Doppelbindungen. [Schumacher, 2008]

Gase	Massgebliche Einflussfaktoren	
	Doppelbindungen	Metalle / Diverses
Luft	RME	Kupfer
N ₂	SME	Eisen
O ₂	Stearinsäuremethylester	Glycol
NO _x	RME - Züchtungen	
	Dieselmotorkraftstoff	
	Ölsäuremethylester	
	Linolsäuremethylester	
	Linolensäuremethylester	

	führt zu Ölschlamm		kein Ölschlamm
	wenig Ölschlamm		nicht durchgeführt

Abbildung 2.2-28 Ölschlammabbildung durch verschiedenen Parameter [Schumacher, 2008]

Die Bildung bzw. Beschleunigung der Schlammabbildung kann von Kupfer oder Glykol unterstützt werden. Gleichzeitig wurden die Motorölschlämme deutlich zäher und fester. In Gegenwart von Glykol zeigte sich eine höhere Schlammabbildung im Vergleich zu Kupfer. Kupfer bewirkte einen erheblichen Anstieg der Viskosität der flüssigen Motorölphase, während das Glykol fast keinen Einfluss auf diesen Parameter zeigte. Als Kupferquelle wurden Nockenwellen-Lager benutzt. Ein Beispiel für die verwendeten Proben ist in Abbildung 2.2-29 dargestellt. [Schumacher, 2008]

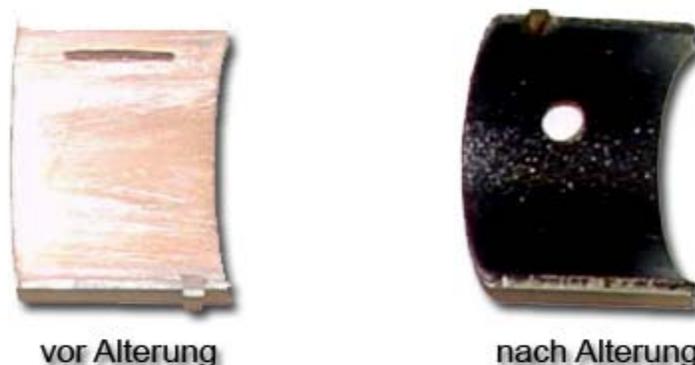


Abbildung 2.2-29 Innenseite der Nockenwelle-Lager vor und nach Alterung von Motoröl, Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff [Schumacher, 2008]

In Abbildung 2.2-29 wird gezeigt, dass sich an der freiliegenden Bronzeschicht in der Innenseite Ablagerungen gebildet haben. Die Element-Analysen der Motorölschlämme aus Untersuchungen mit Nockenwellen-Lager wurden mit Feldproben verglichen und eine direkte Korrelationen gefunden. [Schumacher, 2008]

Die erzeugten Motorölschlämme wurden mittels GPC-Analyse untersucht, um die Molmasse mit Proben aus Fahrzeugen zu vergleichen.

Die Versuche mit Glykol führten zu relativ geringeren Molekulargewichten, woraus geschlossen werden kann, dass dieser Parameter die Polymerisationsreaktionen nicht vorantreibt. Die Motorölalterung von vorgealtertem RME/DK-Kraftstoffgemisch

mit einem Nockenwellenlager führte zu höhermolekularen Polymeren im Ölschlamm. Die Ölphase dieses Versuchs wies nach Alterung ähnlich hohe Molmassen wie Feldproben auf, wobei der Massenanteil geringer war. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass Kupfer einen großen Einfluss auf die Polymerisation ausübt und somit bei eventuellen Lagerschäden die Motorölalterung schnell vorantreiben kann. [Schumacher, 2008]

3 FLOTTENPROGRAMM – B20-MISCHKRAFTSTOFF

3.1 Beschreibung des Flottenprogramms

Bei der Entwicklung von Fahrzeugen gehören Flottenversuche zur Erprobung von Versuchsteilen oder neuen Systemen seit Jahrzehnten zum Bestandteil der Entwicklungsarbeit. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden Fahrzeugflotten häufig zur Erprobung alternativer Antriebe und Kraftstoffsysteme eingesetzt.

Die Verwendung von Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen wird weltweit tendenziell höher. Die aktuelle EU-Vorschrift fordert einen Gehalt von bis zu 5 Vol.-% FAME im Dieselmotorkraftstoff (B5) [DIN EN 590, 2004], wobei dieser bis 2010 auf 10 Vol.-% FAME (B10) werden soll. Die Möglichkeit, den FAME-Gehalt im Dieselmotorkraftstoff auf 20 Vol.-% (B20) zu steigern, wurde als Alternative für die EU-Richtlinien diskutiert. Die Verträglichkeit und Einhaltung der Emissionsnormen durch Verwendung von mehr als 5 Vol.-% FAME im Dieselmotorkraftstoff zwingt Fahrzeughersteller und Lieferanten ihre Produkte und die Technologie zu überprüfen.

Die Bewertung von Kraftstoff- und Motorölparametern ist die Zielsetzung des Flottenprogramms in dieser Arbeit. Dabei sollen Kraftstoff- und Motoröleigenschaften untersucht und optimiert werden, wenn technische Inkompatibilitäten mit Biokraftstoffen entstehen. Die Wechselwirkungen zwischen Schmiersystem und B20-Mischkraftstoff sollen zusammen mit Fahrzeugtechnologien und Fahrverhalten analysiert werden. Damit erkennt man Indikationen, um realistische Motorölalterungsversuche im Labor zu entwickeln.

In dieser Arbeit werden folgende Inhalte des Flottenprogramms beschrieben:

- Analyse der Betriebsstoffe

Die Fahrzeuge der Flotte im Großraum Wolfsburg wurden im Rahmen des Laufes einmal monatlich begutachtet. An diesen Terminen wurden von jedem Fahrzeug Kraftstoff- und Motorölproben entnommen. Bei den Proben wurden die in der Tabelle 3.1-1 dargestellten Parameter analysiert.

Tabelle 3.1-1 Untersuchten Parameter der Betriebsstoffproben

Eigenschaft	Kraftstoff Analyse	Motoröl Analyse
Oxidationsstabilität	DIN EN 14214	DSC
Gesamtverschmutzung	EN 12662	CEC L-82-A-97
Elementanalyse	DIN 51396-1	DIN 51396-1; DIN 51391-3
Kinematische Viskosität	-	DIN 51562-1
Alkalische Reserve (TBN)	-	DIN ISO 3771
Dieselmotorkraftstoff-Gehalt	-	GC/MS
FAME-Gehalt	GC/MS	GC/MS
Schwefel-Gehalt	-	DIN 51400-10

Mit der Analyse des Kraftstoffs wird die Kraftstoffqualität hinsichtlich des Verschmutzungsgrades und der Oxidationsstabilität untersucht. Gleichzeitig können mittels Elementanalyse die Auswirkungen des Kraftstoffs auf Kraftstoffsystemkomponenten und Motorbauteile erfasst werden, da sich einige Verschleißkomponenten im Kraftstoff befinden.

Die Analyse des Schmierstoffs lässt Rückschlüsse auf tribologische Schädigungen zu. Die Wechselwirkungen zwischen dem Kraftstoff-Gehalt des Motoröles und Schmierstoffeigenschaften wurden erfasst.

- Beurteilung von Kolbenablagerungen

Eine Motorzerlegung und Kontrolle wurde am Ende des Flottenprogramms bei den Motoren durchgeführt, bei welchen endoskopisch Auffälligkeiten festgestellt wurden. Zu dieser Arbeit gehört die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Ablagerungen ausgewählter Kolben. Daraus soll eine Aussage über Verträglichkeit zwischen Motortechnologie, Fahrprofil, Motorölqualität und B20 Mischkraftstoff getroffen werden.

Das Flottenprogramm umfasste ein Fahrzeugkontingent von 40 Fahrzeugen. Bei diesem Programm wurden 25 Fahrzeuge im Großraum Wolfsburg bei öffentlichen Institutionen und Gewerbetreibenden betrieben. Die verbleibenden 15 Fahrzeuge wurden von der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) im Großraum Braunschweig betrieben.

Eine Übersicht über die Versuchsfahrzeuge und Motortechnologien wird aus Anhang 6.4 ersichtlich. Bei einer Verknüpfung der unterschiedlichen Fahrzeuge mit ihren jeweiligen Einsatzgebieten und den daraus resultierenden Lastkollektiven wird ein Großteil der derzeit auf dem Markt befindlichen Fahrzeuge abdeckt. Die Fahrprofile stellt die Tabelle 3.1-2 in kurzer Form dar.

Tabelle 3.1-2 Übersicht der Fahrprofile

Art	Betreiber
Kurzstreckenbetrieb	6 Fahrzeuge der Berufsfeuerwehr Wolfsburg
	4 Fahrzeuge der Stadt Wolfsburg
	4 Fahrzeuge der FAL
	1 Fahrzeug VW AG (Werksintern)
Dauerläufer mit allgemeinem Lastkollektiv (Stadt / Land / Autobahn)	10 Fahrzeuge der FAL
	4 Fahrschulfahrzeuge
	1 Streifenwagen der Polizei 1 ziviler Streifenwagen der Kriminalpolizei
Dauerläufer mit hohem Leerlaufanteil	2 Taxifahrzeuge
Vollastfahren mit Kaltstart	6 Einsatzfahrzeuge (NEF, Feuerwehr, THW, MHD)
Kurzstreckenbetrieb, Vmax = 50 km/h	1 Fahrzeug der Wache FAL

3.2 Kraftstoff

Der für das Flottenprogramm verwendete B20-Mischkraftstoff entsprach der DIN EN 590 [DIN EN 590, 2004], mit Ausnahme des FAME- Gehalts größer als 5 Vol.-%. Biodiesel und Dieselkraftstoff wurden in der Raffinerie geblendet und nach Wolfsburg und Braunschweig per Tanklastkraftwagen geliefert. Es wurden neun Lieferungen von 10000 Litern B20 verwendet. Drei Kraftstoffsorten wurden in diesem Programm verwendet: Sommer- und Winterware mit RME (B20_RME-S bzw. B20_RME-W) und Sommerware mit SME als Biokraftstoff (Tabelle 3.2-1).

Tabelle 3.2-1 Kraftstoffqualität der verwendeten B20-Sorten im Vergleich zu B5

Parameter	Einheit	B5 Marktmittel	B20_ RME-S	B20_ RME-W	B20_ SME	DIN EN 590
Dichte bei 15 °C	[kg/m³]	832	833	831	836	820-845
CFPP	[°C]	-25	-18	-25	-20	< -20
Oxidationsstabilität (EN 14112)	[h]	-	19,9	25,3	23,6	-
Viskosität bei 40°C	[mm²/s]	2,7	2,9	2,7	2,9	2,0 - 4,5
Wasser-Gehalt	[mg/kg]	51	100	nicht bestimmt	58	< 200
Metalle						
Ca	[mg/kg]	< 0,1	0,7	0,1	0,1	-
Zn	[mg/kg]	< 0,1	0,6	0,2	0,1	-
Si	[mg/kg]	0,5	1,0	0,6	0,5	-
Gesamt- verschmutzung	[mg/kg]	5	2	4	9	< 24
Biodiesel-Gehalt	[Gew.-%]	2	19	20	19	≤ 5

Die Tabelle 3.2-1 zeigt, dass die Qualität der im Programm verwendeten Kraftstoffe keine große Differenz zu dem auf dem Markt anzutreffendem B5 aufweist. Die Oxidationsstabilität wurde nach DIN EN 14112 bestimmt und sehr hohe Beständigkeiten wurden ermittelt. Die Gesamtverschmutzung liegt bei B20-SME etwas höher, aber der Grenzwert wird sicher eingehalten. Ein Grund dafür ist die hohe Konzentration von Linolensäuremethylester in SME und dessen Neigung Polymere zu bilden.

Die Änderung der Eigenschaften der Mischungen im Fahrzeugtank mit der Zeit und im Kontakt mit Materialien des Kraftstoffsystems ist zu kontrollieren. Für die Kraftstoffqualität dieses Flottenprogramms wurden folgende Parameter quantitativ bestimmt: Gesamtverschmutzung, Oxidationsstabilität, Verschleißmetalle, FAME-Gehalt, CFPP, Trübungspunkt, Viskosität bei 40 °C und Flammpunkt. Weitere Größen haben einen qualitativen Einfluss: Jahreszeit, Lieferung, Zeit in der Tankstelle, Zeit im Kraftstofftank und gefahrene Kilometer mit B20.

Die hohe Anzahl an Proben war der Grund für die Untersuchung nur einiger Parameter. Die Oxidationsstabilität und Gesamtverschmutzung wurden untersucht, um den Einfluss des Metall- (Elemente) und FAME-Gehalt sowie der Lagerungszeit zu identifizieren. Die Elemente (Fe, Al, Cu, Cr) stellen den Motorverschleiß und die Verschmutzung bei der Herstellung, aus dem Fahrzeugkraftstofftank sowie an der Tankstelle dar. Der FAME-Gehalt zeigt, ob das Fahrzeug an der Tankstelle des Flottenprogramms getankt wurde. Die weiteren Parameter (CFPP, Trübungspunkt, Viskosität und Flammpunkt) wurden bei Neubefüllung der Tankstellenlager untersucht.

Da das Flottenprogramm länger als ein Jahr lief, war es möglich, eine Korrelation zwischen Jahreszeit und Oxidationsstabilität des Kraftstoffs zu untersuchen. Die Abbildung 3.2-1 stellt die Induktionszeit der analysierten Fahrzeugproben nach DIN EN 14112 und die Jahreszeit, in der sie erprobt wurden, dar.

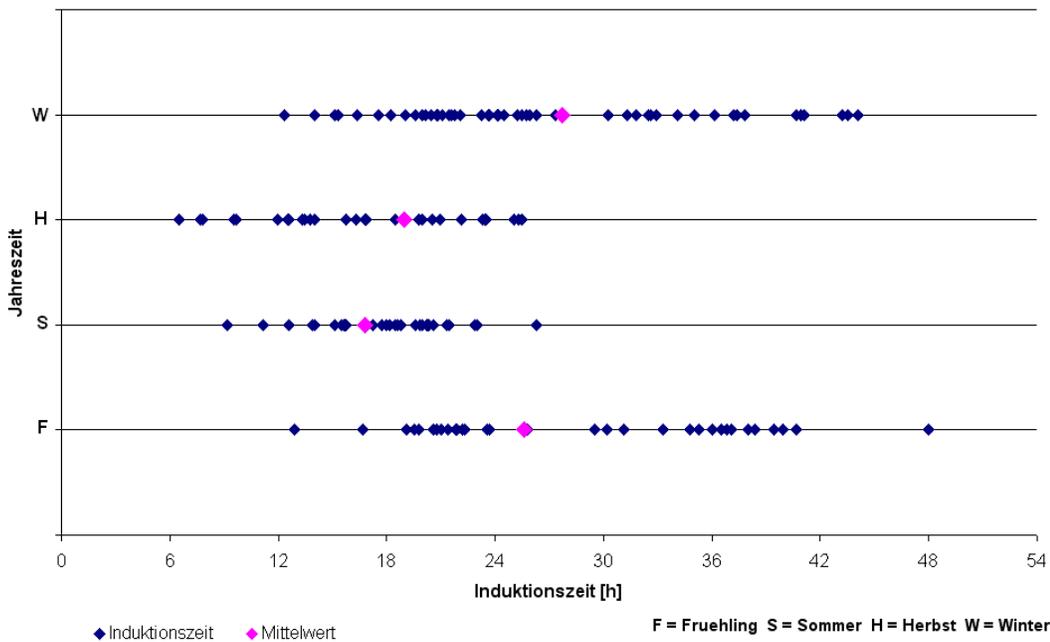


Abbildung 3.2-1 Oxidationsstabilität der Kraftstoffproben in den vier Jahreszeiten

Wie im theoretischen Teil, Abschnitt 1.5, dargestellt und anhand praktischer Ergebnisse (Abschnitt 2.2) dieser Arbeit nachgewiesen, wird die Oxidationsstabilität von Kohlenwasserstoffen bzw. Kraftstoffen und Motorölen von der Temperatur beeinflusst. Es wurde erwartet, dass die Kraftstoffproben im Winter die höchsten Induktionszeiten nach der Rancimat-Methode ergeben würden. In Abbildung 3.2-1 ist erkennbar, dass die besten Oxidationsstabilitäten im Frühling und im Winter bestimmt wurden. Viele Kraftstoffproben im Sommer und Herbst hatten ebenfalls eine gute Oxidationsstabilität.

Die Eingangskontrolle der Kraftstofflieferung zeigt weitere Hinweise für die Auswertung der Kraftstoffqualität des B20-Flottenprogramms. Ein Vergleich zwischen der Oxidationsstabilität und der gesamten Verschmutzung ist in der

Abbildung 3.2-2 dargestellt. Die Proben sind den einzelnen Lieferchargen zugeordnet.

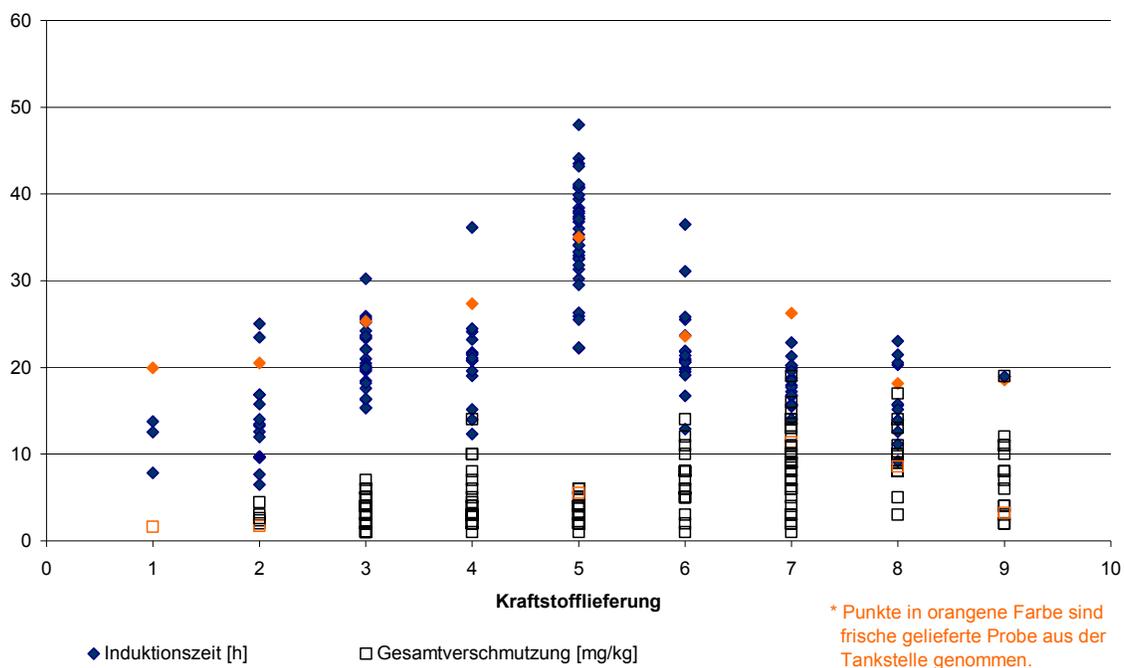


Abbildung 3.2-2 Oxidationsstabilität und Gesamtverschmutzung bei verschiedenen Kraftstofflieferungen

Die Abbildung 3.2-2 zeigt, wie die Kraftstoffeigenschaften im Fahrzeugtank bei einzelnen Lieferungen variieren können. Die Oxidationsstabilität steigt bis zur 5. Lieferung, danach wurde eine Verschlechterung bis zur 9. Lieferung festgestellt. Die 1. Lieferung fand im August 2005 statt, die 5. im Februar 2006 und die 9. im September 2006. Daraus können zwei Aussagen getroffen werden:

- Eine Korrelation der Oxidationsstabilität mit der Jahreszeit zeigt, dass der Kraftstoff aus einer wärmeren Jahreszeit (August) kontinuierlich bis zum Ende der Wintersaison verbraucht wurde. Dieser restliche in der Tankstelle gelagerte Kraftstoff enthielt Alterungsprodukte, z. B. Hydroperoxide, die die Alterung der folgenden Lieferungen beschleunigen konnten. Im Winter ist der Kraftstoff nicht mehr stark in der Tankstelle gealtert und die 5. Lieferung im Februar hatte eine bessere Oxidationsstabilität. Mit der Erhöhung der Temperatur (6. Lieferung im April) wurde eine Tendenz zu niedrigeren Werten bei der Oxidationsstabilität der Kraftstoffproben sichtbar.
- Neben den Wetterbedingungen erkennt man bei den orangefarbenen Punkten in Abbildung 3.2-2, dass die Kraftstoffproben der Tankstelle nach jeder Lieferung unterschiedliche Oxidationseigenschaften hatten. Mit Ausnahme der 5. Lieferung zeigten die meisten analysierten Kraftstoffproben eine niedrigere Oxidationsstabilität als der frisch gelieferte Kraftstoff.

Die Analyse der Gesamtverschmutzung zeigt, ob der Biodiesel-Anteil langfristig eine höhere Verschmutzung in der Tankstelle und in den Kraftstofftanks der Fahrzeuge verursacht. Die höchsten Werte dieser Analyse in Abbildung 3.2-2 zeigen, dass von

der 1. bis zur 9. Lieferung ein Anstieg an Verschmutzung in den Kraftstoffproben gemessen wurde. Das kann mit der Tendenz der Ergebnisse der Kraftstoffalterung in Verbindung gebracht werden: Je kürzer die Induktionszeit, desto höher der Gesamtverschmutzung-Gehalt.

Die Kraftstoffproben wurden bezüglich ihres FAME-Gehalt untersucht. Die Aufteilung wurde in folgende Gruppen durchgeführt:

- FAME20: betrifft die Kraftstoffproben mit 20,0 bis 20,9 Gew.-% FAME
- FAME19: betrifft die Kraftstoffproben mit 19,0 bis 19,9 Gew.-% FAME
- FAME18: betrifft die Kraftstoffproben mit 18,0 bis 18,9 Gew.-% FAME
- FAME17: betrifft die Kraftstoffproben mit 17,0 bis 17,9 Gew.-% FAME
- FAME16: betrifft die Kraftstoffproben mit 16,0 bis 16,9 Gew.-% FAME
- FAME1015: betrifft die Kraftstoffproben mit 10,0 bis 15,9 Gew.-% FAME
- FAME410: betrifft die Kraftstoffproben mit 4,0 bis 9,9 Gew.-% FAME

Eine Übersicht des FAME-Gehalts der analysierten Fahrzeugproben ist in Abbildung 3.2-3 zu sehen.

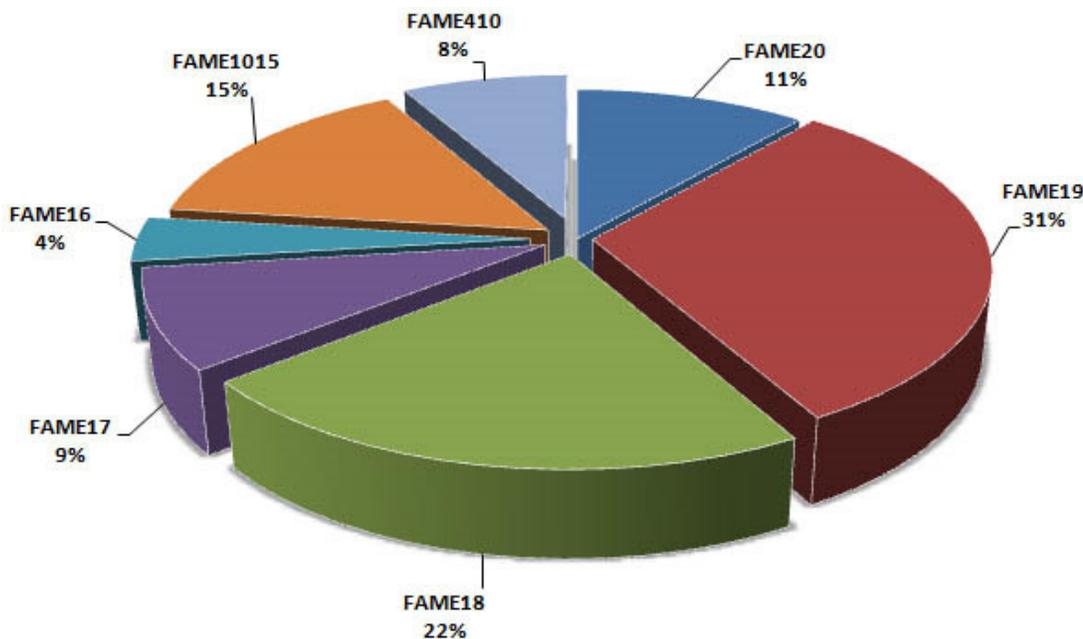


Abbildung 3.2-3 FAME-Gehalt der Kraftstoffproben

Die Fahrzeuge wurden von Kunden gefahren, die im Notfall auch an normalen Tankstellen tanken konnten. Daraus resultiert eine niedrigere Biodiesel-Konzentration im Dieselmotorkraftstoff. Der Gehalt an FAME wurde bei 101 Kraftstoffproben bestimmt, wobei fast ein Viertel der Kraftstoffproben (23 %) weniger als 15 Gew.-% Biodiesel beinhalteten.

Die untersuchten Proben zeigen in Abbildung 3.2-4, dass der FAME-Gehalt für die Oxidationsstabilität wichtig, aber nicht allein entscheidend ist.

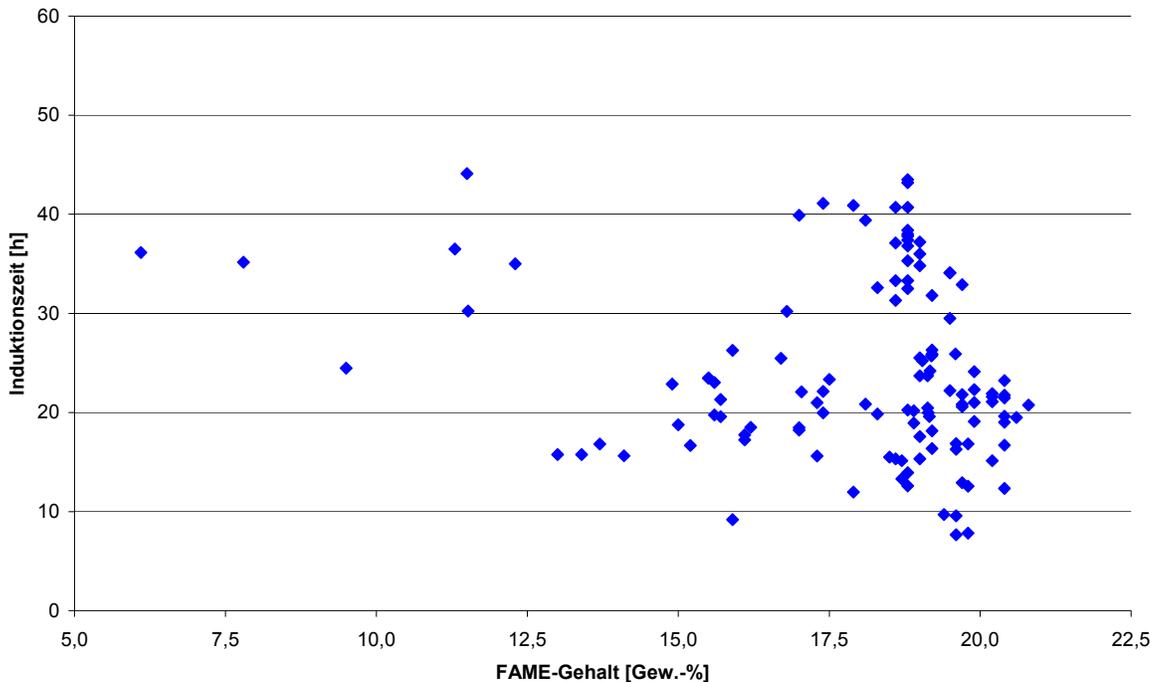


Abbildung 3.2-4 Oxidationsstabilität in Abhängigkeit vom FAME-Gehalt

Die Messung zeigt, dass die Oxidationsstabilität eines Kraftstoffes von mehreren Einflussfaktoren abhängt. Der FAME-Gehalt in den untersuchten Kraftstoffproben bis ca. 20 Gew.-% ermöglicht keine eindeutige Aussage über die Oxidationsstabilität.

Um eine Aussage über die Einflussfaktoren auf die Oxidationsstabilität der Kraftstoffproben des Flottenprogramms treffen zu können, wurde eine statistische Erfassung mittels SPSS Statistics durchgeführt.

Der Einfluss von fünf Variablen (Phosphor-Gehalt, Jahreszeit, Lagerzeit an der Tankstelle, Zink-Gehalt und FAME-Gehalt) wurde zu einem zu 99 % sicherem Niveau nachgewiesen. Phosphor kann als Antioxidant wirken, wenn er als organische Komponente vorliegt. Diese P-Moleküle reagieren mit Hydroperoxiden und Peroxyradikalen. [Denisov und Afanas'ev, 2005] Das Metallion Zn^{2+} katalysiert die Oxidationsreaktion von Kraftstoffen. Der Einfluss von Wetterbedingungen ist aus der Abbildung 3.2-1 ersichtlich. Die Lagerungszeit des Kraftstoffes in der Tankstelle kann einen negativen Einfluss auf die Oxidationsstabilität ausüben. Der Zusammenhang zwischen dem FAME-Gehalt und der Oxidationsstabilität wird im Detail in der Abbildung 3.2-4 dargestellt.

Die Untersuchung der Laufleistung der Fahrzeuge, der Zeit des Kraftstoffes im Fahrzeugtank, des Kalzium-Gehalts und der Gesamtverschmutzung zeigen keine eindeutige Korrelation mit der Oxidationsstabilität der analysierten Kraftstoffproben. Die statistische multiple Regression weist bei Berücksichtigung dieser Eigenschaften jedoch eine höhere Korrelation auf. Das bedeutet, dass sowohl die dargestellten Eigenschaften als auch andere, die nicht berücksichtigt wurden (z. B. Wasser-Gehalt im Kraftstoff), die Kraftstoffalterung beeinflussen können.

In Abbildung 3.2-5 sind die Einflussgrößen dargestellt.

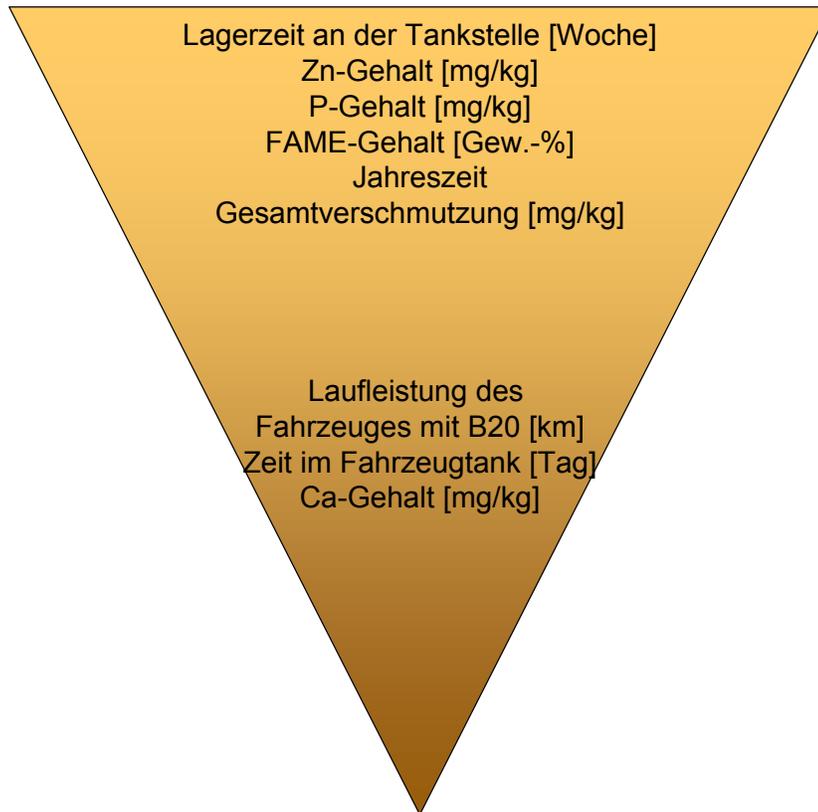


Abbildung 3.2-5 Einflussfaktoren auf die Oxidationsstabilität von B20-Mischkraftstoffen des Flottenprogramms

Die Ergebnisse der Oxidationsstabilität von über hundert untersuchten Kraftstoffproben in der oben dargestellten Abbildung 3.2-5 sind von vielen Eigenschaften abhängig. Eine dieser Eigenschaften allein kann keine eindeutige Aussage über die Oxidationsstabilität geben, aber mehrere zusammen zeigen einen Trend für die Alterungsstabilität des Kraftstoffes.

3.3 Motoröl

Die Qualität des Motoröles der untersuchten Fahrzeuge wurde monatlich zusammen mit dem Kraftstoff analysiert. Die untersuchten Eigenschaften sollen die Verträglichkeit des Öles mit B20 während der Langlaufzeit bestimmen.

Das bei den Fahrzeugen verwendete Motoröl war das Gleiche, wie bei dem Motorölalterungstest im Wärmebad („Motoröl B“, Tabelle 2.1-2), 5W30, VW 507 00. Eine Ausnahme gilt für alle Fahrzeuge, bei denen kein Ölwechsel während des Flottenprogramms durchgeführt wurde. Mittels Elementanalyse ist es möglich zu sehen, bei welcher Motorölprobe es sich nicht um das Flottenmotoröl handelt.

Die Laboranalyse wurde nach zwei Hauptkriterien durchgeführt: Erstens die Grundanalyse (Gesamtverschmutzung, Kraftstoff-Gehalt, Element-Analyse, Viskosität bei 40 °C und TBN), und zweitens die DSC-Analyse bei gezielten Fahrzeugproben, um die Oxidationsstabilität des Motoröles zu untersuchen.

Eine optimierte Darstellung der Ergebnisse ist in Fahrzeuge ohne DPF, mit nachgerüstetem DPF und mit Serien-DPF aufgeteilt. Während der Regeneration des Filters unter ungünstigen Bedingungen gelangen eine große Menge Kraftstoff in die Ölwanne und durch die Ölverdünnung verändern sich mehrere Motoröleigenschaften (Abschnitt 1.2.5).

In diesem Abschnitt geht es um die Proben aus den Fahrzeugen, die in Wolfsburg gefahren wurden.

Fahrzeuge ohne Dieselpartikelfilter

Es wurden insgesamt zehn Fahrzeuge ohne DPF-System untersucht. Die Motoröle dieser Fahrzeuge waren von unterschiedlichen Herstellern. Im Anhang 6.5 ist die Element-Analyse des offiziellen Motoröles des Flottenprogramms (frisches Motoröl) und der untersuchten Motorölproben aufgelistet. Auf diese Weise ist es möglich anhand von Additiv-Elementen zu erkennen, welche Proben aus dem Motoröl des Flottenprogramms sind und welche nicht. Falls die Motoröle anderer Hersteller nicht der SAE 5W30 entsprechen, wird dies bei der Viskositätsanalyse erkennbar.

Der Kraftstoffeintrag ins Motoröl bei den untersuchten Fahrzeugen ist eher niedrig, Abbildung 3.3-1.

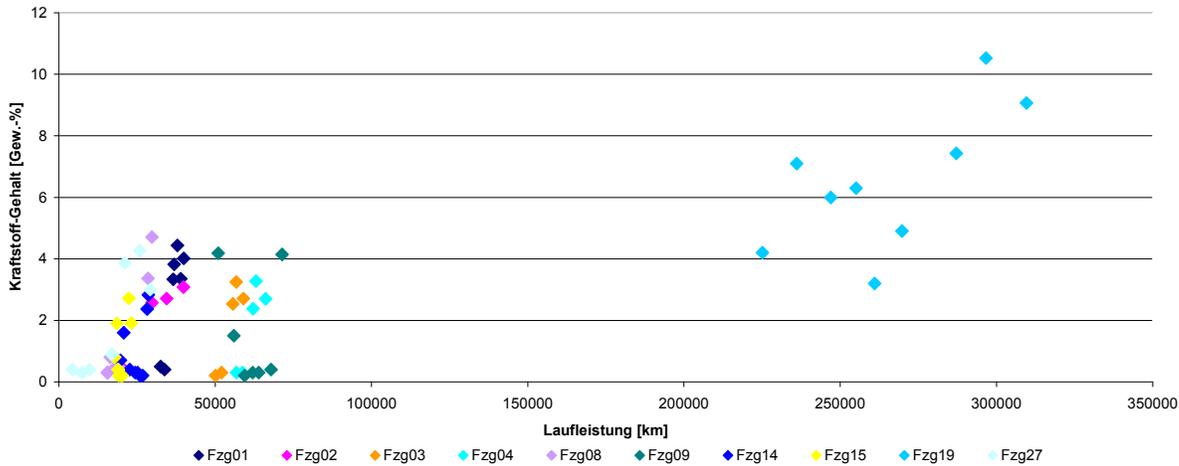


Abbildung 3.3-1 Kraftstoff-Gehalt (DK + FAME) im Motoröl von Fahrzeugen ohne DPF mit unterschiedlichen Fahrprofilen

Bei vier Fahrzeugen wurde mehr Dieselmotoröl als Biodiesel im Motoröl gefunden, was bei normaler Motorölverdünnung von B20 Mischkraftstoff zu erwarten war. Allerdings ist, wie im Abschnitt 1.3.3 dargestellt wurde, der Siedebereich von FAME höher als der des Dieselmotoröls. Aufgrund dieser Eigenschaft kann man auch mehr FAME als Dieselmotoröl im Motoröl finden (Abschnitt 3.2 Fahrzeuge mit Serien-Dieselpartikelfilter System). Die Fzg01, Fzg02, Fzg03 und Fzg04 wurden für kurze Strecken und die die Fzg08 und Fzg27 für allgemeines Lastkollektiv (Stadt, Land, Autobahn) verwendet. Die Fzg09, Fzg14 und Fzg15 waren Einsatzfahrzeuge, bei denen Kaltstart und Vollastfahrten oft vorkommen. Beim Kaltstart wird eine hohe Kraftstoffmenge eingespritzt um den Start zu verwirklichen. Dabei wird unverbrannter Kraftstoff an kalten Oberflächen verstärkt abgeschieden und gelangt so in den Ölkreislauf. Bei Vollast wird die Motoröltemperatur schnell erhöht. Dadurch verdampft der im Öl gelöste Kraftstoff und nimmt an der Verbrennung teil. Trotz unterschiedliche Fahrprofile wurden keine eindeutige Unterschiede beim Kraftstoff-Gehalt erkannt.

Das Fzg19 war ein Taxi mit mehr als 200 tkm Laufleistung und enthielt am meisten FAME bei den untersuchten Motorölproben, FAME-Gehalt bis zu 4,5 Gew.-%. Die Motorölprobe dieses Fahrzeugs haben bei den untersuchten Parametern extreme Werte gezeigt.

Die Viskositätsergebnisse bei 40 °C der Proben der Fahrzeuge ohne DPF sind in der Abbildung 3.3-2 dargestellt. Die Viskosität aller Motorölproben bei 40 °C, mit Ausnahme von Fzg19, war niedriger als das frische Motoröl. Bei Fzg01 und Fzg14 wurde die Viskosität auch bei 100 °C untersucht. Da ein SAE 5W30 Motoröl verwendet wurde sollte die kinematische Viskosität bei 100 °C nach ASTM D 445 zwischen 9,3 mm²/s und 12,5 mm²/s liegen. Alle analysierten Proben wiesen tatsächlich Resultate in diesem Bereich auf.

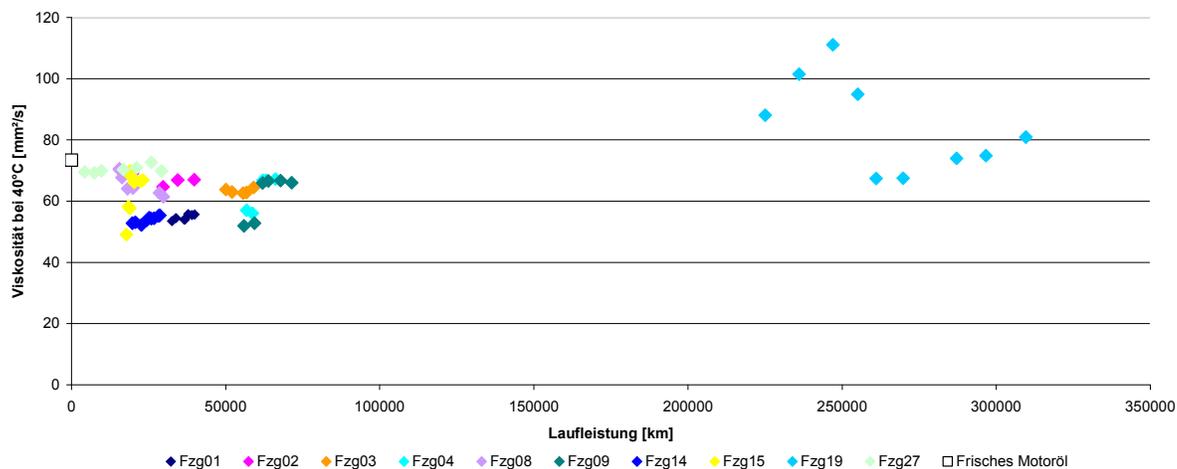


Abbildung 3.3-2 Viskosität bei 40 °C der Motorölproben von Fahrzeugen ohne DPF mit unterschiedlichen Fahrprofilen

Wie bei der Kraftstoff-Gehalt-Analyse diskutiert, wurde eine AGR-Verkokung bei Fzg19 gefunden. Das erklärt die hohe Viskosität der untersuchten Motorölproben dieses Fahrzeugs.

Metalle können aus Abrieb (Verschleiß) von Motorteilen im Motoröl aufgelöst werden. Die Untersuchungen der Motorölproben des Flottenprogramms wiesen des Öfteren in der Element-Analyse folgende Verschleißmetalle auf: Eisen, Aluminium, Kupfer, Blei, Zinn, Chrom und Nickel. Die Tabelle 3.3-1 liefert Informationen über Quellen und Grenzwerte einzelner Metalle im Motoröl.

Tabelle 3.3-1 Analyisierte Metalle im Motoröl, deren Herkunft und Toleranzwerte [Zickmann, 2008]

Metalle	Motorteile	Toleranzwert im Motoröl [mg/kg]
Eisen	Zylinderlauffläche und Nockenwelle	300
Aluminium	Nockenwellenlager und Gleitlager (Pleuel- und Kurbelwellenlager)	50
Kupfer	Gleitlager (Pleuel- und Kurbelwellenlager)	60
Blei	Gleitlager (Pleuel- und Kurbelwellenlager)	20
Zinn	Gleitlager (Pleuel- und Kurbelwellenlager)	20
Chrom	Kolbenring	40
Nickel	Stähle als Legierungsbestandteil	20

Die einzelnen Ergebnisse werden im Anhang 6.6 dargestellt. Es wurde nur der Eisen-Gehalt der drei ersten Motorölproben aus Fzg19 oberhalb des Toleranzwertes gefunden. Dieses Problem war nach Reparatur der AGR-Verkokung gelöst. Alle weiteren Motorölproben enthielten einen Anteil an Verschleißmetallen unterhalb der jeweiligen Grenzwerte.

Die Untersuchungen der alkalischen Reserve der Motorölproben von Fahrzeugen ohne DPF sind in der Abbildung 3.3-3 zu betrachten.

Tabelle 3.3-2 Laufleistung der mit DPF nachgerüsteten Fahrzeuge

Fahrzeug	Flotteneintritt [km]	DPF-Nachrüstung [km]	Flottenausritt [km]
Fzg05	61586	79515	90084
Fzg07	70	70	10784
Fzg10	11700	20334	53600
Fzg12	14618	20136	25456
Fzg13	5250	8530	9786
Fzg16	101651	138419	172078
Fzg17	162364	206728	244743
Fzg21	32409	42231	49810

Im Abschnitt 1.2.4 ist dargestellt, dass das Dieselpartikelfiltersystem als Nachrüstlösung nur mit passiver Regeneration erfolgt. Damit sind keine weitere Eingriffe und Maßnahmen zur Regeneration notwendig bzw. vorgesehen. Die folgenden Abbildungen stellen dar, ob sich die Motorölzusammensetzung nach der DPF-Nachrüstung verändert haben.

Wie bei den Fahrzeugen ohne DPF wurden die Hauptelemente des Additivpakets durch die Element-Analyse begutachtet. Die Ergebnisse sind dem Anhang 6.7 zu entnehmen. Die Abbildung 3.3-3 und 3.3-5 zeigen den Kraftstoff-Gehalt (DK + FAME) der analysierten Motorölproben aus Fahrzeugen mit Laufleistung bis bzw. über 100 tkm.

Das Fzg07 hat nur während der letzten sechs Monate am Flottenprogramm teilgenommen. Dieses Fahrzeug wurde grundsätzlich im Stadtverkehr gefahren. Die Motorölproben enthielten zwischen ca. 3 Gew.-% und 5 Gew.-% Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel.

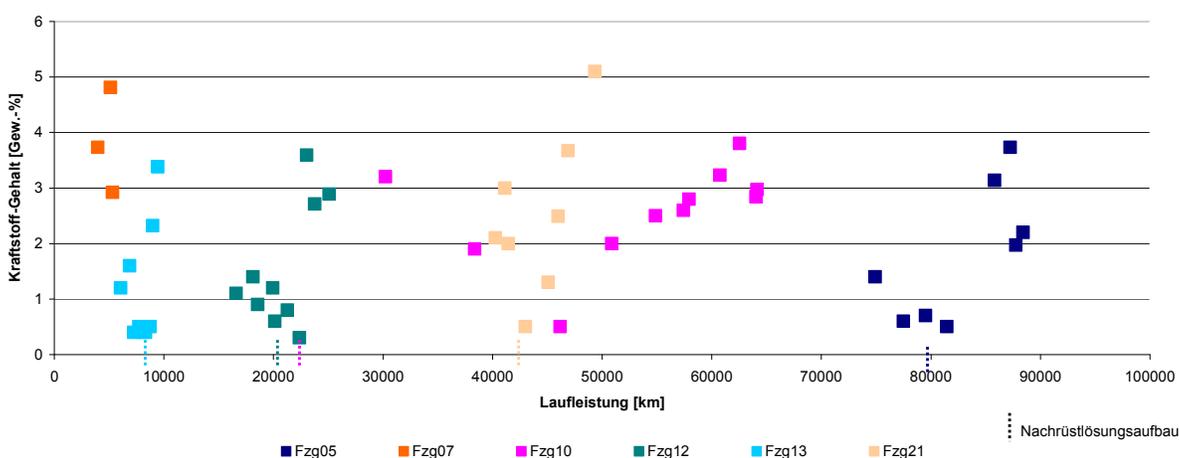


Abbildung 3.3-4 Kraftstoff-Gehalt der Motorölproben von Fahrzeugen mit unterschiedlichen Fahrprofilen und Nachrüstlösung bis 100 tkm Laufleistung

Die Fzg05, Fzg12, Fzg13 und Fzg21 wurden vor und nach der Nachrüstung innerhalb des Flottenversuchs gefahren (Tabelle 3.3-2). Ihre Motorölproben zeigen eine eindeutige Erhöhung des Kraftstoff-Gehalts nach der Einsetzung des Dieselpartikelfiltersystems. Die Ursache hierfür waren zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch in Untersuchung. Die Kraftstoffmenge im Öl ist nicht extrem und ihre

Auswirkung auf die Motoröleigenschaften wird später in diesem Kapitel bewertet. Die Motorölproben aus Fzg10 wurden nach der DPF-Nachrüstung genommen.

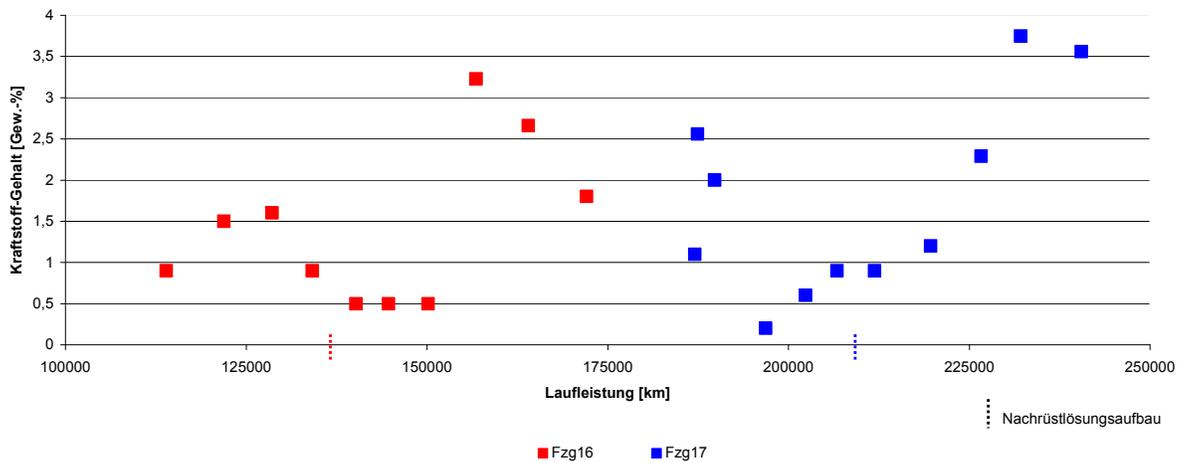


Abbildung 3.3-5 Kraftstoff-Gehalt der Motorölproben von Fahrzeugen (Dauerläufer mit allgemeinem Lastkollektiv) mit Nachrüstlösung ab 100 tkm Laufleistung

Die Fzg16 und Fzg17 aus Abbildung 3.3-45 weisen das gleiche Fahrprofil wie Fzg10 auf. Bei diesen Fahrzeugen wurde keine Auffälligkeit bezüglich des Schmiersystems entdeckt.

Bei allen Motorölproben wurde die Viskosität bei 40 °C untersucht. Bei ausgewählten Proben wurde die Messung bei 100 °C durchgeführt. Bei praktisch allen Motorölproben wurde bei 40 °C eine niedrigere Viskosität als mit frischem Motoröl festgestellt. Das ist nicht ungewöhnlich, da die Verdünnung durch den Kraftstoffeintrag dazu führt, die Viskosität des Motoröles bei 40 °C zu reduzieren. Dies wurde bereits in Laboruntersuchungen Abschnitt 2.2.2 dargestellt.

Wenn die Viskosität bei 100 °C gemessen wird, dann sieht man eher den realen Stand des Motoröles während des Motorbetriebs. Bei dieser Temperatur wird das Additiv „Viskositäts-Verbesserer“ aktiviert (Abschnitt 1.4.2) – und so zeigt sich, ob das Motoröl nach SAE-Viskositätsklassifikation [Schütz, 2007] in gutem Zustand ist. Bei dem verwendeten SAE 5W30 Motoröl soll bei 100 °C die Viskosität zwischen 9,3 mm²/s und 12,5 mm²/s liegen. Alle analysierten Motorölproben der Fahrzeuge befinden sich in diesem Bereich.

Der Motorteileverschleiß von jedem Fahrzeug wurde anhand des Metallgehaltes einzelner Metalle im Motoröl (Tabelle 3.3-1) erfasst und die Ergebnisse sind im Anhang 6.8 zu sehen. Keine Motorölprobe enthielt Metalle oberhalb der Toleranzwerte.

Die Fahrzeuge mit Nachrüstlösung bis 100 tkm Laufleistung zeigen sehr unterschiedliche Ergebnisse der TBN-Analyse ihrer Motorölproben. Bei den verwendeten Motorölen aus Fzg05 und Fzg13 handelt es sich um *High Ash* Motoröle mit hoher alkalischer Reserve, wie bei den Fahrzeugen ohne DPF (Abbildung 3.3-3). Bei den Fzg07 und Fzg12 variiert die alkalische Reserve sehr wenig, was ein

Zeichen für die gute Qualität der Alterungsreserve des Motoröles ist. Das Fzg21 wurde teilweise mit *High Ash* Motoröl betrieben und die TBN-Ergebnisse seiner Proben liegen geringfügig über 6,0 mg KOH/g. Die analysierten Proben des Fzg10 zeigen die niedrigste TBN, aber nach einem Motorölwechsel bei ca. 60 tkm sinkt die alkalische Reserve nicht mehr.

Die Fzg16 und Fzg17 mit Laufleistungen über 100 tkm waren Fahrschulfahrzeuge, analog zu dem Fzg10. Tendenziell zeigt sich eine Verringerung der alkalischen Reserve über die Laufzeit.

Wenn sich große Ablagerungen im Ölkreislauf bilden, kann das Motoröl verdicken, was bei der Gesamtverschmutzung Analyse festgestellt werden kann. Dies war der Fall bei Fzg19 (Taxi), welches eine Verkokung des AGR-Ventils aufwies. Die Abbildung 3.3-6 stellt die Ergebnisse der Motorölproben aus den Fahrzeugen mit DPF-Nachrüstlösung dar.

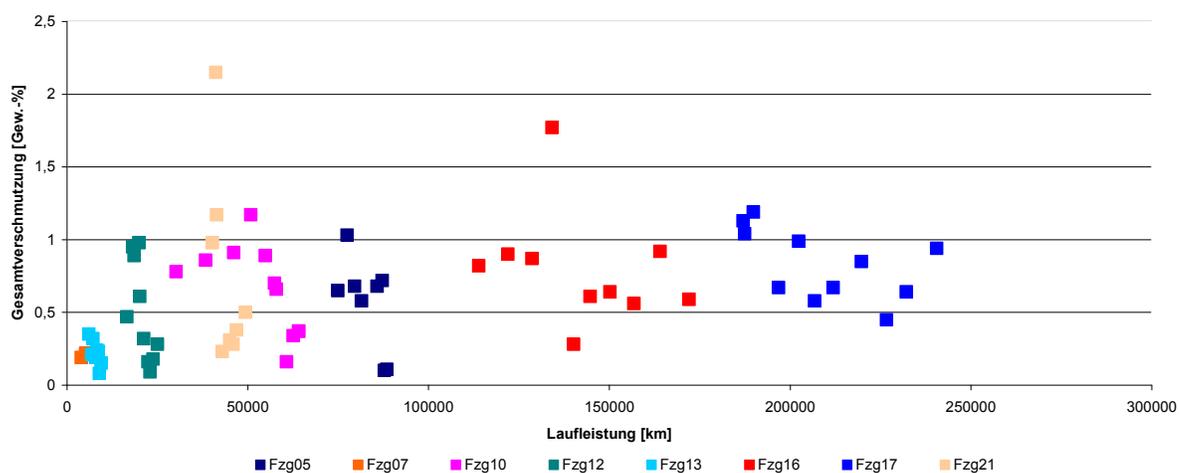


Abbildung 3.3-6 Gesamtverschmutzung der Motorölproben von Fahrzeugen mit unterschiedlichen Fahrprofilen und Nachrüstlösung

Die Motorölproben aller Fahrzeuge, sogar des Fahrschulfahrzeugs (Fzg17) mit über 100 tkm Laufleistung, zeigen Ergebnisse mit niedrigeren Werten für die Gesamtverschmutzung. Der B20-Mischkraftstoff übt keinen negativen Einfluss auf das Motoröl nachgerüsteter Fahrzeuge aus.

Fahrzeuge mit Serien-Dieselpartikelfilter System

Das Flottenprogramm B20-Mischkraftstoff wurde mit sechs Gruppen von Dieselpartikelfilter-Fahrzeugen durchgeführt. Die Abschnitte 1.2.4 und 1.2.5 erklären das DPF-System mit aktiver Regeneration bzw. dessen Wirkungen auf das Motoröl. Da das Fahrverhalten einen Einfluss auf die Motoröleigenschaften hat, wurden die Ergebnisse der Motorölproben der Fahrzeuge mit Serien-DPF in „Stadt- Fahrzeuge“ (Kurzstreckenbetrieb: Fzg06 und Fzg26, Taxi: Fzg20) und „Polizei/Fahrschul-Fahrzeuge“ (allgemein Lastkollektiv: Fzg18, Fzg22 und Fzg23) aufgeteilt.

Die mittels ICP analysierten Additivkomponenten der Motorölproben werden im Anhang 6.9 dargestellt. Alle Proben sind aus dem Standard-Motoröl des Flottenprogramms. Die Konzentrationsvariation der Elemente ergibt sich aus dem Motorölverbrauchs und dem unterschiedlichen Probenahmeort im Motor.

Die Bestimmung des Kraftstoff-Gehalts zeigt einen eindeutigen Unterschied im Vergleich zu den Fahrzeugen ohne DPF oder mit Nachrüstlösung. Mit zunehmender Laufleistung reichert sich kontinuierlich Kraftstoff im Öl an. Damit wird die Problematik der Verwendung von Mischkraftstoffen mit hohem Anteil an FAME verständlich. Die Abbildungen 3.3-7 und 3.3-8 zeigen den Trend.

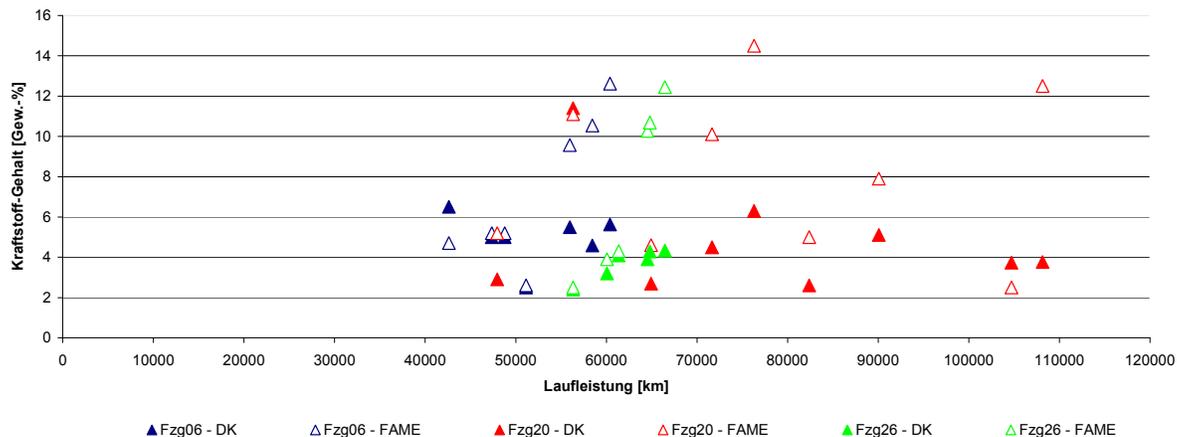


Abbildung 3.3-7 Kraftstoff-Gehalt der Motorölproben von Satd Fahrzeugen mit Serien-DPF

Die analysierten Proben der dargestellten Fahrzeuge in Abbildung 3.3-7 weisen bis Faktor 2,2 mehr FAME als DK in Fzg06, Faktor 3,3 in Fzg20 und Faktor 2,9 in Fzg26 auf. Diese Werte sind hoch, wenn man bedenkt, dass die Kraftstoffmischung 80 Gew.-% DK und 20 Gew.-% FAME enthält. Der höchste bestimmte FAME-Anteil beträgt 14,5 Gew.-% bei Fzg20, einem Taxi, bei dem die gesamte Kraftstoffmenge 20,8 Gew.-% beträgt. Die Auswirkungen auf die weiteren Motoröleigenschaften und Motorteile wurden im Abschnitt 3.4 weiter verfolgt.

Es wurden sowohl mineralische als auch biogene Kraftstoffe in hoher Konzentration in den untersuchten Motorölproben gefunden. Allerdings ist der biogene Anteil für das Motoröl schädlicher, da es schneller oxidiert und folglich Säuren und Polymere als Reaktionsprodukte (Abschnitt 1.5) entstehen.

Der Kraftstoffeintrag im Motoröl bei den Polizei / Fahrschul-Fahrzeugen war mindestens genauso hoch wie bei den anderen Fahrzeugen mit vorwiegend Kurzstreckenfahrten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.3-8 dargestellt.

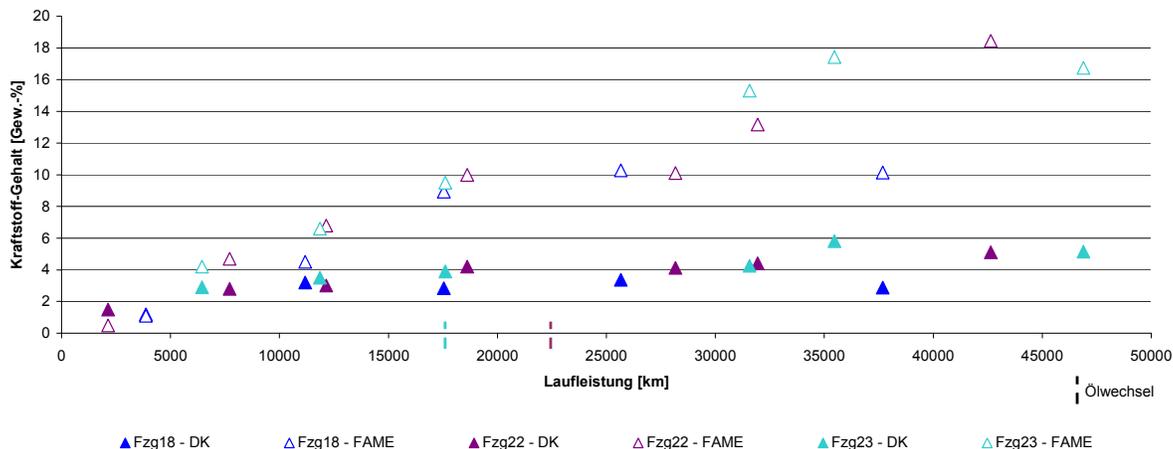


Abbildung 3.3-8 Kraftstoff-Gehalt der Motorölproben von Polizei/Fahrschule Fahrzeugen mit Serien-DPF

Es wurden 18 Proben analysiert, wobei acht mehr als 10 Gew.-% und vier mehr als 20 Gew.-% Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel zusammen enthielten. Diese hohe Konzentration von Kraftstoff im Motoröl kann zu einer Viskositätsverringerung bzw. zu Motorverschleiß führen.

Alle drei Fahrzeuge weisen bis über drei Mal mehr Biodiesel als Dieselmotorkraftstoff in ihren Motorölproben auf:

- Fzg18 – Fahrschulfahrzeug: Faktor 3,5
- Fzg22 – Kriminalpolizei: Faktor 3,6
- Fzg23 – Streifenwagen: Faktor 3,3

Der Faktor zwischen FAME- und DK-Gehalt kann ein Beitrag für die Auswertung von Motorölproben aus den Feldfahrzeugen sein. Bei diesen Fahrzeugen ist die Temperatur des Motoröles häufig nur für kurze Zeit hoch. Dadurch können die leichten Moleküle des Dieselmotorkraftstoffes verdunsten und die größeren bzw. polaren Moleküle bleiben in der Ölwanne.

Aufgrund der Daten des Kraftstoff-Gehalts werden bei den Motorölproben niedrigere Viskositätswerte erwartet. Dies ist in den Abbildungen 3.3-9 und 3.3-10 zu sehen.

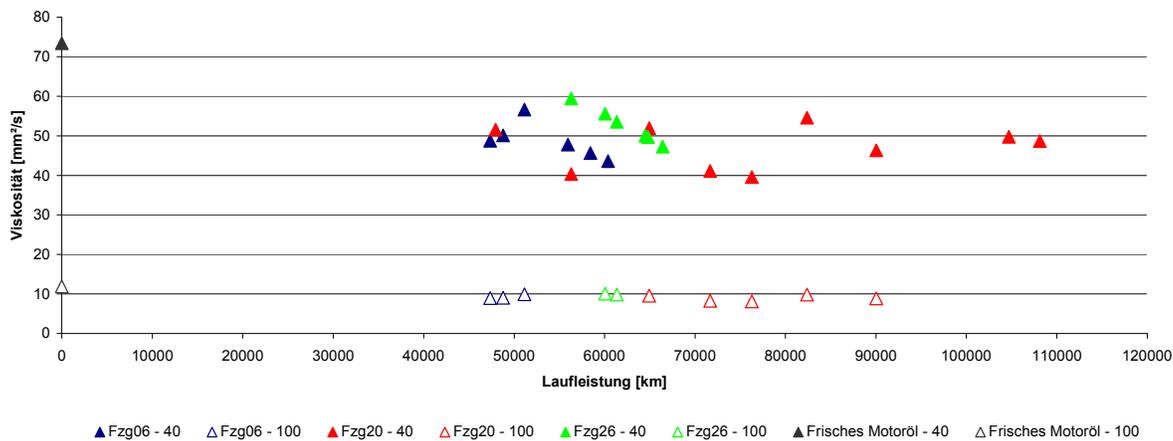


Abbildung 3.3-9 Viskosität bei 40 °C und 100 °C der Motorölproben von Stadt Fahrzeugen mit Serien-DPF

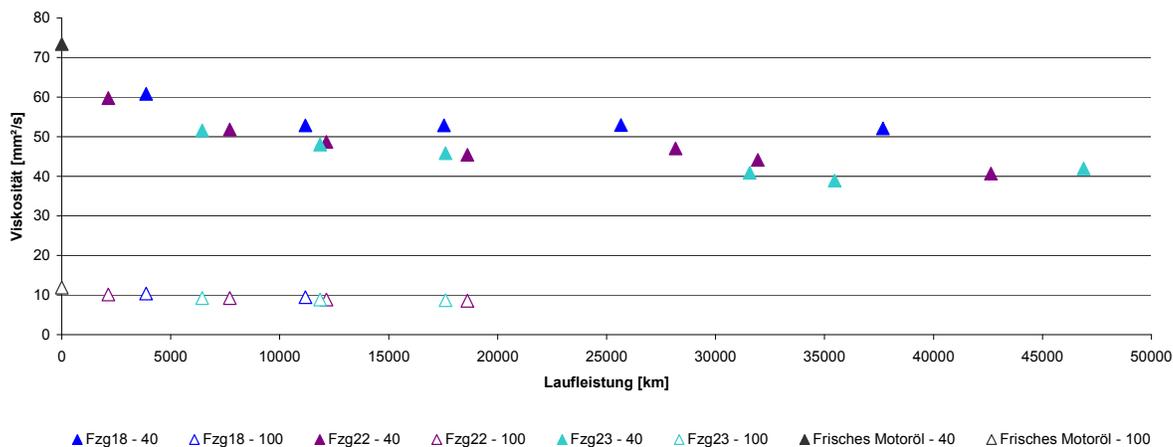


Abbildung 3.3-10 Viskosität bei 40 °C und 100 °C der Motorölproben von Polizei- und Fahrschul-Fahrzeugen mit Serien-DPF

Die kinematische Viskosität bei 40 °C aller dargestellten Motorölproben in der Abbildung 3.3-9 ist gegenüber Frischöl stark reduziert. Am deutlichsten ist dies bei Proben aus dem Fzg20 (Taxi), von denen drei ca. 40 mm²/s aufweisen. Das bedeutet eine Verringerung der kinematischen Viskosität bei 40 °C bzw. kaltem Motor um 45 %. Dies kann einen Verschleiß von Metallteilen beim Motorstart hervorrufen. Die Motorölproben aus Fzg06 und Fzg26 zeigen einen eindeutigen Trend für die Reduzierung der kinematischen Viskosität, obwohl deren Fahrverhalten nicht so aggressiv wie beim Taxi war.

Die analysierten Motorölproben aus den Polizei- und Fahrschul-Fahrzeugen liefern überraschende Ergebnisse der kinematischen Viskosität (Abbildung 3.3-10). Die Viskositätsverringering bei 40 °C war nur bei Fzg18 gering. Dort wurde die kinematische Viskosität bei 40 °C ständig über 50 mm²/s gehalten, d.h., dass nur eines der sechs untersuchten Fahrzeuge mit Serien-DPF keine deutliche Verringerung der kinematischen Viskositätsergebnisse bei 40 °C vorweist. Wenn das an der Alterung bzw. Polymerisation des Motoröles durch Eintrag von Biodiesel liegt, dann kann die alkalische Reserve (TBN) durch Säuren verbraucht werden. Die TBN-Ergebnisse sind in der Abbildung 3.3-11 zusammengefasst.

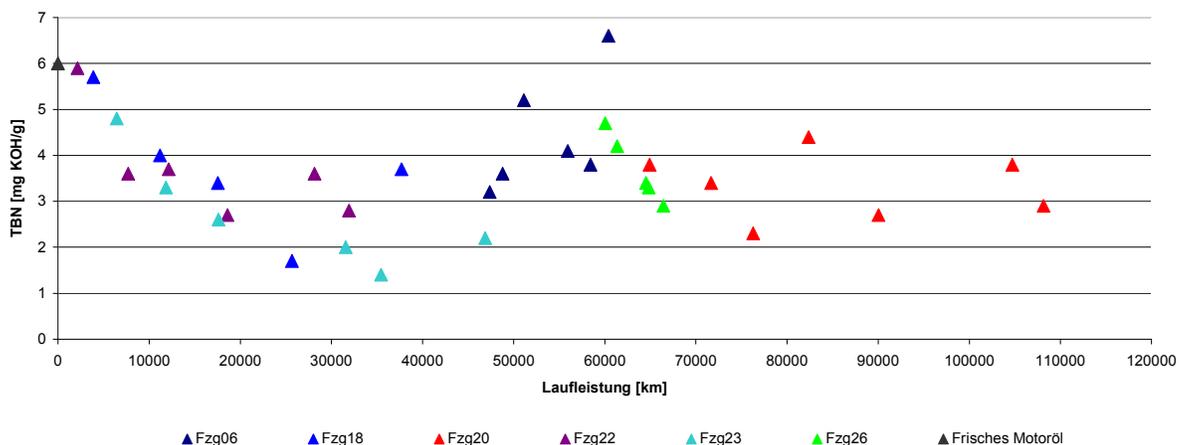


Abbildung 3.3-11 Alkalische Reserve (TBN) der Motorölproben von Stadt Fahrzeugen mit Serien-DPF

Der Verbrauch der alkalischen Reserve des Motoröles war bei allen in Abbildung 3.3-10 dargestellten Fahrzeuge deutlich höher als bei den anderen untersuchten Fahrzeugen (ohne DPF oder mit Nachrüstlösung). Besonders stark tritt dieser Effekt bei Fzg18, Fzg20 und Fzg23 auf, deren TBN-Ergebnisse bei ca. 2,0 mg KOH/g oder weniger pro Probe lagen. Bei dem Motoröl aus Fzg18, dessen Viskosität bei 40 °C nicht so stark wie bei anderen Fahrzeugen reduziert wurde, wurde eine alkalische Reserve von 1,7 mg KOH/g Motoröl auf ca. 25 tkm nachgewiesen. Das kann ein Zeichen für Alterungsprodukte (z.B. Säuren) sein.

Die Metalleintrag im Öl wurde untersucht und ist im Anhang 6.10 zu sehen. Die Motorölproben aus Fahrzeugen mit Serien-DPF wiesen, mit wenigen Ausnahmen keinen erhöhten Anteil an Verschleißmetallen auf. Eine Ausnahme gilt für eine Probe aus Fzg18 mit 22 mg/kg Blei, eine Probe aus Fzg20 mit 330 mg/kg Eisen und eine Probe aus Fzg23 mit 22 mg/kg Blei. Das Blei findet man in Gleitlagern (Pleuel- und Kurbelwellenlager), und Eisen in Zylinderlaufflächen und Nockenwellen. Schäden an allen drei Bauteilen können durch eine Verdünnung des Motoröls bzw. eine niedrigere kinematische Viskosität hervorgerufen werden.

Die oben dargestellten Ergebnisse von Motorölproben aus Fahrzeugen mit DPF-System wurden als Basis für die Entwicklung der Motorölalterungsuntersuchung im Labor verwendet (Abschnitt 2.1.2). Die alkalische Reserve der Motorölproben nach Alterung im Wärmebad wurde kleiner als 3,0 mg KOH/g bestimmt. Die kinematische Viskosität bei 40 °C ist in der Abbildung 3.3-112 für Labor- und Fahrzeugmotorölproben dargestellt.

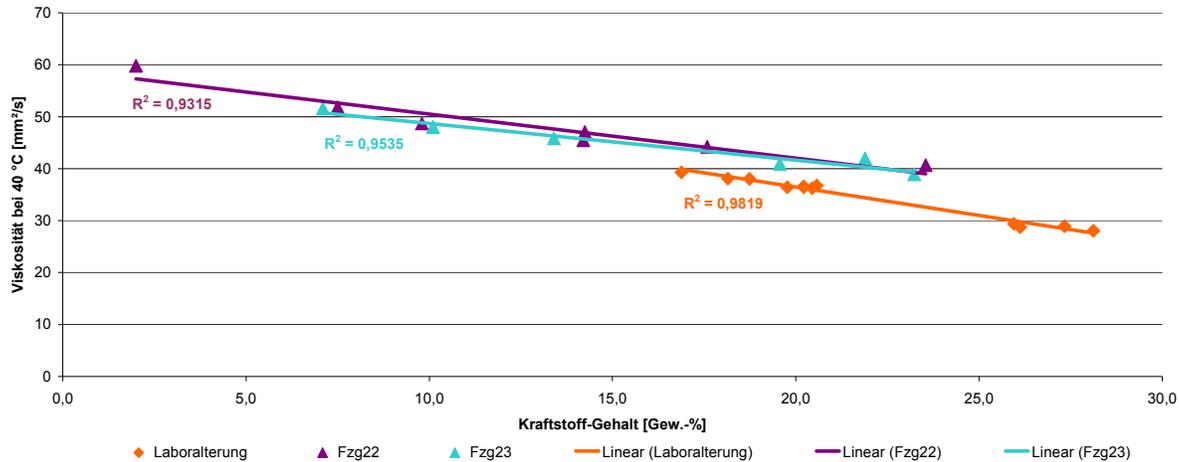


Abbildung 3.3-12 Korrelation zwischen Kraftstoff-Gehalt und Viskosität bei 40 °C von Motorölproben aus Laboralterungstest im Wärmebad (Abschnitt 2.1.2) und Fahrzeugen mit Serien-DPF System

Die Abbildung 3.3-112 zeigt die Korrelation zwischen dem Kraftstoff-Gehalt und der Viskosität von Motorölen bei 40 °C. Die Abnahme der Viskosität ist bei den Laborversuchen größer als bei den Fahrzeugproben (Frischöl Tabelle 2.2-8, Viskosität 71 mm²/s). Im Fahrzeug kommen Abgase in Kontakt mit dem Motoröl und können Polymerisations- und Crackprodukte bilden. Aufgrund dessen ist die Viskosität der untersuchten Motorölproben aus den Fzg22 und Fzg23 etwas höher als die aus dem Laboralterungstest.

Die Oxidationsstabilität ausgewählter Motorölproben wurde mittels Differentialrasterkalorimetrie (DSC) untersucht. Diese Analyse wurde bei Motorölproben folgender Fahrzeuge gemacht: Fzg16, Fzg19 und Fzg20. Der Tabelle 3.3-3 sind die DSC-Ergebnisse zu entnehmen.

Tabelle 3.3-3 Ergebnisse von DSC-Analyse ausgewählter Motorölproben

Fahrzeug	Laufleistung [km]	Analyse bei 190 °C [min]	Analyse bei 170 °C [min]
Frischöl	0	131,6	-
Fzg16	128586	29,2	-
	134161	20,7	-
Fzg19	150183	60,8	-
	246996	< 10,0	8,4
	255101	< 10,0	12,6
Fzg20	261000	28,6	-
	64929	< 10,0	100,3
	71663	< 10,0	33,1

Das Frischöl konnte bei 210 °C nicht analysiert werden, da die Analysenzeit kleiner als 10 min war. Das ist ein Indiz dafür, dass das Frischöl eine niedrige Oxidationsstabilität aufweist.

Das Fzg16 war ein Fahrschulfahrzeug, ein Dauerläufer mit allgemeinem Lastkollektiv (Stadt, Land und Autobahn) mit nachgerüstetem DPF-System. Bei DSC-Ergebnissen bei 190 °C zwischen 30 min und kleiner als 10 min ist ein kürzeres Ölwechselintervall empfehlenswert.

Fzg19 und Fzg20 waren Dauerläufer mit hohem Leerlaufanteil (Taxen). Das Fzg19 wurde ohne DPF und das Fzg20 mit Serien-DPF gefahren. Die Motorölproben dieser Fahrzeuge wiesen teilweise eine niedrige alkalische Reserve und hohen Kraftstoff-Gehalt auf. Dies dokumentiert einen schlechten Qualitätszustand, was mittels DSC-Analyse ebenfalls gezeigt werden konnte. Die Notwendigkeit, die Messung bei 170 °C durchzuführen, deutet auf eine sehr niedrige Oxidationsstabilität der untersuchten Proben hin. Der hohe FAME-Gehalt in diesen Motorölproben ist ein Hinweis für die beschleunigte Alterung des Motoröls.

Bei der Verwendung von *low* SAPS Motorölen zusammen mit B20 Mischkraftstoff und Motorkonzepten ohne aktiven Partikelfilter ist ein Ölwechselintervall kleiner als 30 tkm sinnvoll.

3.4 Beurteilung von Kolbenablagerungen

Die Temperatur des Motoröls kann im Kolbenbereich bis zu 300 °C erreichen. [Bohner und Fischer, 2001] Die hohe Temperatur in Verbindung mit Verbrennungsabgasen, Kraftstoff und wenig oxidationsstabilem Motoröl kann zu starken Ablagerungen in den Kolbenringnuten führen. Je nach Zusammensetzung der Ablagerung können eine Kolbenringverklebung bzw. ein kompletter Motorschaden hervorgerufen werden.

Kolben aus Fahrzeug 09

Das Notarzteinsatzfahrzeug Fzg09 wurde für eine Motorzerlegung ausgewählt, da es eine große Belastung durch Vollastfahrten unter Kaltstartbedingung ausgesetzt war.

Die GC-Analyse der Ablagerungen eines Kolbens sollte die Zusammensetzung bestimmen. Die Extraktion mit n-Pentan und *Tetrahydrofuran* liefert das gleiche Ergebnis. Das Chromatogramm des n-Pentan-Extraktes ist in der Abbildung 3.4-1 dargestellt.

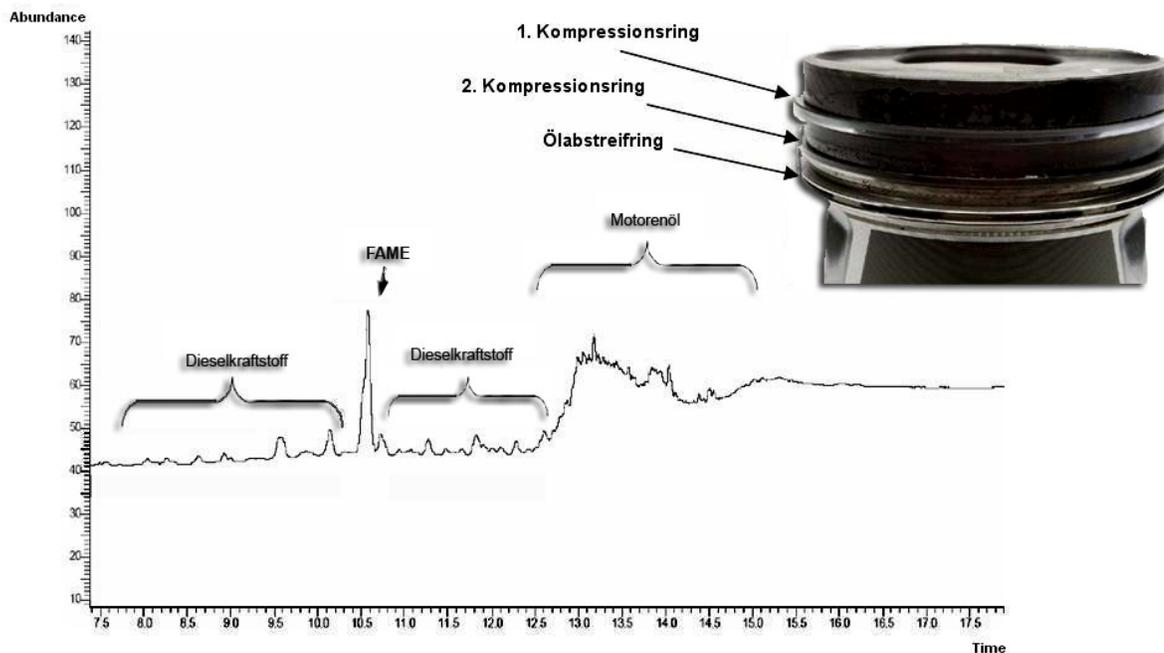


Abbildung 3.4-1 Analyseergebnis der Ablagerungen in der 2. Ringnut

Motoröl, Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester können im Chromatogramm in Abbildung 3.4-1 nachgewiesen werden. Dabei ist der besonders hohe Peak an FAME bemerkenswert. Nach einer Abschätzung aus der Integration der Flächenanteile ist der Anteil an Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester zu etwa gleichen Teilen vorhanden.

Die Motorölanalysen bei diesem Fahrzeug haben einen maximalen FAME-Gehalt von 1,5 Gew.-% ergeben. Die TBN bewegt sich in einem Bereich zwischen 5 und 6

mg KOH/g, welches auf eine relativ gute Schmierstoffqualität schließen lässt. Die Analysen zur Gesamtverschmutzung des Motoröles ergeben geringe Verschmutzungsgrade. Lediglich die Viskosität erhöht sich. Die Verschlechterung liegt insgesamt im üblichen Bereich. Aufgrund der beständigen Motorölqualität und des geringen Kraftstoffeintrags im Motoröl lässt sich vermuten, dass die Ablagerungsbildung hinsichtlich der FAME-Konzentration direkt auf den Verbrennungsprozess zurückzuführen ist.

Die Ablagerungsbildung ist bei diesem Fahrzeug noch in einem sehr frühen Stadium, sodass über den weiteren Verlauf nur gemutmaßt werden kann. Eine Beeinträchtigung der Zylinderlaufbahnen konnte nicht festgestellt werden. Bei weiteren Ablagerungen und daraus resultierenden festsitzenden Kolbenringen ist eine Riefenbildung bzw. Kolbenfressen der Zylinderlaufbahnen durchaus möglich. [Schütte, 2006]

Kolben aus Fahrzeug 20

Das Fzg20, Taxi mit serienmäßigen Dieselpartikelfiltersystem, wurde aufgrund der erhöhten Leerlaufstandzeiten stark belastet. Die relativ hohe Motorölverdünnung (bis ca. 20 Gew.-% Kraftstoff-Gehalt) konnte den Verschleiß begünstigen. Diese Bedingungen waren entscheidend für die Auswahl für eine Motorzerlegung. Die Abbildung 3.4-2 stellt den Zustand eines Kolbens mit Ablagerung dar.



Abbildung 3.4-2 Kolben aus Fzg20 mit starker Ablagerung in den Ringbereichen aller Kolben

Die Qualität des Motoröls ist als besonders schlecht zu bewerten (Abbildungen 3.3-7, 3.3-9 und 3.3-11). Die Alterung nimmt bei diesem Fahrzeug infolge des hohen FAME-Gehaltes stark zu. Durch einen Verbrauch der Additive (Anhang 6.9) ist diese starke Ablagerungsbildung nicht ungewöhnlich. Eine GC-Analyse der Ablagerungen hat nur geringe Anteile an Dieselmotorkraftstoff und FAME ergeben. Daraus kann geschlossen werden, dass das Stadium der Polymerisation schon fortgeschritten ist, sodass die FAME-Moleküle nicht mehr über die GC-Analyse nachgewiesen werden können. Weiterhin wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) mit der

Ablagerung aus einem zweiten Kolben durchgeführt. Die Bestandteile in der Ablagerung sind in der Tabelle 3.4-1 dargestellt.

Tabelle 3.4-1 Zusammensetzung der Ablagerung im Zylinderkolben aus Fzg20

Zusammensetzung	Zylinderkolben Rückstand [Gew.-%]	
	1. Ringnut	2. Ringnut
Diesekraftstoff + Wasser	8,6	8,3
FAME und leichte Kohlenwasserstoffe	27,4	37,9
schwere Kohlenwasserstoffe, anorg. Spaltgase, Polymere	38,2	31,5
Verbrennbares (Ruß)	17,7	17,3
Oxidasche (Metalle und Additive)	8,1	5,0

Die Ergebnisse in Tabelle 3.4-1 sind den TGA-Kurven entnommen, die im Anhang 6.11 und 6.12 zu sehen sind. Die Ergebnisse stimmen tendenziell mit den dazugehörigen Motorölproben überein, z. B. weisen beide hohe Kraftstoff- bzw. FAME-Gehalt auf.

Die Ablagerung von Feststoffen (Ruß, Oxidasche) kann zum Festsitzen einzelner Kolbenringe führen. Daraus kann eine herabgesetzte Dichtwirkung an den Zylinderlaufbahnen resultieren. Dieses Schadensbild kann bei weiterer Laufleistung zum Fressen an Kolben und Zylinderlaufbahn führen.

3.5 Aggregateverhalten mit B20 Mischkraftstoff

In diesem Kapitel wird das Verhalten der Motoren mit B20-Mischkraftstoff hinsichtlich Verkokungsneigung von Pumpe-Düse-Einheiten, Motorkomponente (Motorbefund) und Emissionstendenzen dargestellt. [Schütte, 2006]

Es wird eindeutig, dass das Motoröl deutlich stärker verdünnt und gealtert wird als im Normalbetrieb. Darüber hinaus tritt eine verstärkte Bildung von Ölkohle an den Kolbenringen auf. Es ist zu diskutieren, ob diese Kohlebildung ein direkter Effekt der Verbrennung oder der gezeigten Veränderung des Motoröls ist.

Weiterhin wird gezeigt, dass die Motorbauteile, welche Einfluss auf die Verbrennung und den Kraftstoffeintrag ins Motoröl haben können, sich nicht signifikant von Bauteilen im Normalbetrieb unterscheiden.

Verkokungsneigung von Pumpe-Düse-Einheiten

Die Düsenverkokung entsteht aus einer Wechselwirkung des Einflusses von Kraftstoffresten [Hage, 1986], von Umwandlungsprodukten des Motoröls [Hage, 1986], der Düsengeometrie [Bosch, 2004b] der Anzahl der Einspritzungen [Bosch, 2004b] sowie der Temperatur an der Düse. Die Ablagerungsbildung kann bei Lochdüsen sowohl innerhalb als auch außerhalb der Düsenöffnung auftreten. Zink-, Kupfer und Siliziumeinträge sowie Additivzusätze im Kraftstoff und Motoröl forcieren die Düsenverkokung [Bosch, 2004b].

Zwei Bauvarianten von Pumpe-Düse-Einheit wurden bei dem Großteil der Flottenfahrzeugen verwendet: mit Magnetventil und mit Piezo-Ventil.

Je nach Düsenkonfiguration waren Verkokungsgrade bis zu 10 % feststellbar. Selbige sind als kritisch einzustufen. Eine leichte Tendenz zur Durchflussverbesserung konnte lediglich bei einem von vier bewerteten Fahrzeugen (Fzg15) erzielt werden. Es kann vermutet werden, dass Biodiesel durch Ester- und Olefinengruppen über eine lösliche Wirkung auf Ablagerung an Einspritzelementen verfügen.

Motorkomponente (Motorbefund)

Bei der Begutachtung von zerlegten Motoren aus Fzg09 und Fzg20 sind sämtliche Motorkomponenten einer optischen Prüfung unterzogen worden. Die aufgetretenen Beanstandungen sind im Anhang 6.12 zusammengestellt. Alle nicht aufgeführten Teile sind nicht beanstandet worden.

Fzg09 wurde mit Einsatzfahrten unter Volllast und Kaltstartbedingungen betrieben. Eine gesamte Laufleistung von 73225 km (davon 22235 km Laufleistung mit B20 Mischkraftstoff) wurden erreicht. Das Aggregat befindet sich bis auf die Kolbengruppe in einem relativ guten Zustand. Die Ablagerungen an den Kolben werden als kritisch betrachtet. Da eine Beeinträchtigung dieser elementaren Motorkomponente zu einem erhöhten Verschleiß führt und somit das

Gefährdungspotential eines Motorschadens stark steigt, wird das Aggregat insgesamt für einen Betrieb mit B20 Mischkraftstoffen als bedenklich bewertet.

Beim Fzg20 handelt sich um Fahrprofil von Stop-and-Go-Verkehr im Stadtgebiet mit erhöhtem Leerlaufanteil bei Standzeit. Hier wurde eine Laufleistung von 108135 km (77933 km mit B20) erreicht. Das Aggregat befindet sich in einem schlechten Gesamtzustand. Insbesondere die Bereiche, in denen sich sowohl thermisch als auch mechanisch hoch belastete Bauteile befinden, sind durch Verschleiß infolge Ölalterung in einem kritischen Zustand. Das Aggregat erreicht unter diesen Umständen nicht annähernd die Laufleistung, für welche es konstruktiv ausgelegt ist. Daher wird das Aggregat als nicht geeignet für den Betrieb mit B20 Mischkraftstoffen bewertet. Aufgrund der hohen Kraftstoffeinträge kann einem Betrieb mit einem B10-Mischungsverhältnis ebenfalls nicht zugestimmt werden.

Emissionstendenzen

Die Emissionstendenzen wurden aus Mittelwerten der einzelnen Fahrzeugklassen nach Abgasnorm ermittelt. Der Mittelwert der Messungen mit Dieselkraftstoff bezieht sich auf die Eingangsmessungen. Bei dem Mittelwert der B20-Messungen sind neben den Eingangsmessungen auch alle durchgeführten Verlaufsmessungen berücksichtigt worden. Die Messungen mit den nachgerüsteten Dieselpartikelfiltern sind aus Gründen der Vergleichbarkeit bei der Mittelwertbildung nicht mit einbezogen worden.

Die Tabelle 3.5-1 zeigt den Vergleich zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff hinsichtlich Partikel-, Stickoxid-, Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen von Personenkraftwagen nach EU III und EU IV Gesetzgebung.

Tabelle 3.5-1 der Partikel, Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid

PKW nach Abgasnormen	Emission von B20 im Vergleich zu Dieselkraftstoff [%]			
	PM	NOx	HC	CO
EU III	- 23	8	22	26
EU IV	- 16	3	19	19

Die relativ geringe Stickoxiderhöhung bei einer großen Partikelreduktion ist als besonders positiv zu bewerten. Trotz der Wechselwirkungen zwischen der Katalysatoralterung und den Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen kann eine Tendenz zu einer Emissionserhöhung durch schlechtere Verdampfung des Kraftstoffs B20 nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der erheblichen Grenzwertunterschreitungen wird dieses Emissionsverhalten insgesamt als akzeptabel bewertet.

Zusammenfassung

Das Aggregateverhalten mit B20 Mischkraftstoffen zeigt alles in allem bedenkliche Ergebnisse. Die Tabelle 3.5-2 stellt eine Übersicht ausgewählter untersuchten Parametern dar.

Tabelle 3.5-2 Langfristige Wechselwirkung von B20 Mischkraftstoff

Motorkomponent / Emission	Positive Wirkung	Neutrale Wirkung	Negative Wirkung
Motoröl			X
Kolben			X
Pumpe-Düse-Einheit		X*	X*
Partikel-Emission	X		
NOx-Emission			X
HC-Emission			X
CO-Emission			X

* Je nach Düsenkonfiguration

Aus Tabelle 3.5-2 erkennt man die Folgen nach der langfristigen Verwendung von B20 Mischkraftstoff in Flottenfahrzeugen. Die Änderungen der Motoröleigenschaften wurden negativ beeinflusst mit einer notwendigen Verkürzung des Ölwechselintervalls. Kolbenablagerungen an Ringnuten sind aufgetreten mit dem bestehenden Risiko kompletter Motorschäden.

Einspritzsysteme und Brennverhalten wurden weitgehend unbeeinflusst und konstant gehalten. Die Verbesserung der Partikel-Emission mit B20 Mischkraftstoff ergibt sich aus der Sauerstoffhaltigen Komponenten im Biodiesel, die die Verbrennung fördern.

Aufgrund der negativen Folgen des Flottenprogramms wird von B20-Mischkraftstoff en auf FAME-Basis abgeraten.

Über B5-Beimischungen hinaus, sollten verstärkt hydrierte Pflanzenöle o.ä. untersucht werden, um unter Dauerhaltbarkeits- und Emissionsaspekten nachhaltige Bxx-Mischungen in großer Breite zum Einsatz zu bringen.

4 AUSBLICK

Die gleichzeitige Verwendung von Biokraftstoff, *low* SAPS-Motorölen und hoch entwickelten Abgastechnologien ist für die Schonung der Umwelt notwendig. Jedoch machen es wirtschaftliche Aspekte und die statistische Absicherung der Versuchsergebnisse erstrebenswert, die sehr kostenintensiven motorischen Motorölalterungsversuche durch kostengünstigere Alternativen zu ersetzen. Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen diesen drei Komponenten mittels Flottenprogramm hat zu der Entwicklung einer neuen Labormethode geführt: die Motorölalterung im Wärmebad.

Trotz der Verwendung genormter Biodiesel- und Motorölsorten konnte in dieser Arbeit Schlamm- und Säurebildung im Motoröl und beginnende Motorschäden gezeigt werden.

In Hinblick auf den internationalen Absatzmarkt der Volkswagen AG, indem es teilweise keine Anforderung an die Alterungsstabilität gibt, kann man mittels Motorölalterung im Wärmebad Kraftstoffe bewerten.

Da Biodiesel eine sehr wichtige Rolle für die Alterung von Motorölen spielt und die mehrfach ungesättigten Fettsäuremethylester die Bildung von Alterungsprodukten begünstigen, sollten neue Abhilfemaßnahmen eingesetzt werden. Hinsichtlich Biodiesel können drei Möglichkeiten empfohlen werden:

- Die Anwendung von hydrierten Pflanzenölen. In diesem Fall können jedoch Probleme beim Schmelzpunkt des Kraftstoffes hervorgerufen werden. Es wäre notwendig die Fettsäuremethylester zu isomerisieren oder ihre Kettenlänge zu verkürzen. Unter den Gesichtspunkt sind Verfahren mit Isomerisierung vorzuziehen.
- Der Einsatz von gezüchteten Ölpflanzen, die geringere Mengen mehrfach ungesättigter Fettsäuremethylester enthalten. Der Vergleich von Biodiesel aus gezüchteten Raps mit unterschiedlichen Anteilen ungesättigter Verbindungen zeigte in dieser Arbeit deutliche Unterschiede bei der Kraftstoff- und Motorölalterung;
- Anmischung von Biodieselsorten mit einem geringen Gehalt an ungesättigtem Fettsäuremethylester in der Zusammensetzung.

Die Veränderung des Additivpakets im Motoröl ist eine weitere Alternative zur Verhinderung der Motorölalterung und Säure- bzw. Schlamm- und Säurebildung. Antioxidantien, die auch in Biodiesel löslich sind, könnten die Alterung der gesamten Kraftstoff-Motorölmischung in der Ölwanne verlangsamen.

Die Entstehung von Schlamm sowie die Säurebildung sollten zusätzlich zur Motorölalterung im Labor weiter untersucht werden. Die Hauptprobleme im Fahrzeug aufgrund der Motorölalterung werden aus diesen Alterungsprodukten erwartet.

5 LITERATURVERZEICHNIS

- | | |
|-------------------------------|---|
| [AA.EZM/I.48.01, 2005] | Arbeitsanweisung, Analyse von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, 2005 |
| [Alleman und McCornick, 2003] | Alleman, T. L. und McCornick, R. L.: Fischer-Tropsch Diesel Fuels – Properties and Exhaust Emissions: A Literature Review, SAE 2003-01-0763, 2003 |
| [Andrade, 2007] | Andrade, L. C.; Fachgespräch, Volkswagen do Brasil, 2007 |
| [Aral, 2005a] | Aral, Deutsche BP AG: www.aral-forschung.de/htmltopdf/htmltopdf.html , 29.07.2005 |
| [Aral, 2005b] | Aral, Deutsche BP AG: www.aral.de , 22.04.2005 |
| [Bartz, 1974] | Bartz, W. J.: Zur Bedeutung der Viskosität des Fließverhaltens von MehrbereichsMotorölen, VDI-Verlag, 1974 |
| [Bartz, 1994] | Bartz, W. J.: Additive für Schmierstoffe, Renningen-Malmsheim, Expert Verlag, 1994 |
| [BASF, 2008] | BASF AG: Beste Aussichten für Biodiesel, www.basf.de , 2008 |
| [Bohner und Fischer, 2001] | Bohner, M.; Fischer, R.: Fachkunde Kraftfahrzeugtechnik; 27. Auflage; Europa-Lehrmittel; 2001 |
| [Bosch, 2002] | Robert Bosch GmbH: Kraftfahrtechnisches Taschenbuch (Hrsg.), 24. Auflage, Vieweg –Verlag, 2002 |
| [Bosch, 2004a] | Robert Bosch GmbH (Hrsg.): Dieselmotormanagement Systeme und Komponenten, 4. Auflage, Vieweg – Verlag, 2004 |
| [Bosch, 2004b] | Robert Bosch GmbH (Hrsg.): Belagsbildung bei Einspritzdüsen Umdruck, 2004 |
| [Braess u. Steiffert, 2007] | Braess, H.-H.; Steiffert, U. (Hrsg.): Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik, 5. Auflage, Vieweg – Verlag, 2007 |
| [Castrol, 2005a] | Castrol Switzerland:
www.castrol.com/liveassets/bp_internet/castrol/castrol_switzerland/STAGING/local_assets/downloads/a/abc_07_04.pdf , 10.08.2005 |
| [Castrol, 2005b] | Castrol Deutschland:
www.castrol.com/castrol/faq.do?categoryId=82916602&contentId=6005166 , 22.04.2005 |
| [CIA, 2004] | Central Intelligence Agency (CIA): The World Factbook, CIA Homepage, 2004 |
| [Costa et. al., 2004] | Costa Neto, P. R.; Zagonel, G. F., Rossi, L. F. S.; Ramos, L. P.: The Utilization of used frying oil for the production of Biodiesel, Química Nova, 2004 |
| [Daimler, 2004] | Daimler AG: Betriebsstoffvorschriften A001061/29D, Technical Publication, 2004 |

- [Denisov und Afanas'ev, 2005] Denisov, E. T.; Afanas'ev, I. B.: Oxidations and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, Ed. Taylor & Francis Group, 2005
- [DIN EN 590, 2004] DIN EN 590: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren, Beuth Verlag GmbH, 2004
- [DIN EN ISO 12205, 1996] DIN EN ISO 12205: Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit von Mitteldestillaten, Beuth Verlag GmbH, 1996
- [DIN EN 14112, 2003] DIN EN 14112: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigter Oxidationstest), Beuth Verlag GmbH, 2003
- [DIN EN 14214, 2003] DIN EN 14214: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Fettsäuremethylester (FAME) für Dieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfahren, Beuth Verlag GmbH, 2003
- [DGMK, 2006] Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK): Untersuchungen zu FAME in Dieselkraftstoffen, Research Report 639, 2006
- [Dorenkamp u. Düsterdiek, 2001] Dorenkamp, R.; Düsterdiek, T.: Die saubere Zukunft der Dieselmotoren von Volkswagen, MTZ 62. Nr. 5, Sonderausgabe, 2001
- [Fluka, 2000] Fluka Katalog, 1999/2000
- [Frankel, 2005] Frankel, E. N.: Lipid Oxidation, , University of California, The Oil Press, 2005
- [Garbe, 2002] Garbe, T.: Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzen dem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten, Dissertation, 2002
- [Garbe, 2007] Garbe, T.: Einfluss biogener Kraftstoffkomponenten auf den Dieselmotor und die Abgasnachbehandlung, FAD, 2007
- [Garbe u. Koch, 2006] Garbe, T.; Koch, M.: Biodiesel aus Sicht eines Automobilherstellers, Volkswagen AG, 2006
- [Gunstone et al., 1994] Gunstone, F. D.; Harwood, J. L.; Padley, F. B.: The Lipid Handbook, CRC Press, 1994
- [Hage, 1986] Hage, Friedhelm: Untersuchung der Einspritzdüsenverkokung an einem Personenkraftwagen-Dieselmotor MTZ, 1986
- [Hauptmann, 1991] Hauptmann, S.: Reaktion und Mechanismus in der Organischen Chemie, Teubner Studienbücher, 1991
- [IP 306, 1994] IP 306: Standard test method for oxidation stability of distillate fuel oil (Accelerate Method), 1994
- [IP 306 modified, 2002] IP 306 modified: Bestimmung der Oxidationsstabilität nach IP 306 modifiziert, Robert Bosch GmbH, 2002
- [Käb, 2001] Käb, H.: Marktanalyse Industrielle Einsatzmöglichkeiten von High Oleic Pflanzenölen, Fachagentur

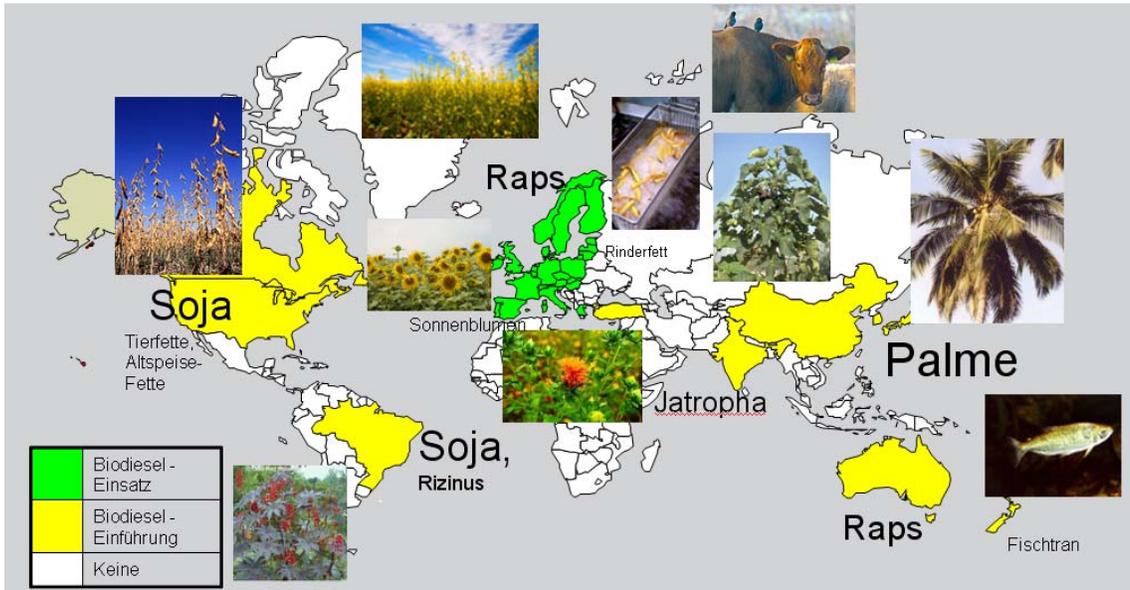
Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzower
Fachgespräche, Band 19, 2001

[Klemchuk, 2003]	Klemchuk, P. P: Antioxidants, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. 3, 2003
[Koch, 2003]	Koch, M.: Ageing Properties of Diesel/Biodiesel Blends, Diplomarbeit, 2003
[Meininghaus u. Kullmer, 2005]	Meininghaus, R.; Kullmer, B.: Fettsäuremethylester FAME in Kraftstoff-Filter-Extrakten – Analytische Methoden und Ergebnisse; Volkswagen AG, EZM/I; 2005
[Motul, 2005]	Motul Deutschland GmbH: www.motul.de/i/prd/synth.htm , 29.07.2005
[Müller, 2002]	Müller, M: Sensorik zur Messung der Ölalterung mittels Lumineszenz, Dissertation, 2002
[OETG, 2005]	Österreichischen Tribologischen Gesellschaft: www.oetg.at/website/assets/pdf/Schmieroel-Grundlagen.pdf , 29.07.2005
[Pischinger, 2002]	Pischinger, R.: Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine der Fahrzeugantrieb, 2. Auflage, Springer – Verlag, 2002
[Röben, 2001]	Röben, K. W.: Mechnaische Verfahrenstechnik Teil 2, HAW-Hamburg, Fachbereich Naturwissenschaftliche Technik, 2001
[Ruck, 2009]	Ruck, W.: Sprachgespräch, Universität Lüneburg, 2009
[Rudnick, 2003]	Rudnick, L. R.: Lubricant Additives Chemistry and Applications, Dekker, 2003
[Scharr, 2005]	Friedrich Scharr KG: www.scharr-waerme.de/info/lexikon/g/grundoele.htm , 29.07.2005
[Schumacher, 2008]	Schumacher, S.: Untersuchung der Einflüsse auf die Alterung von Motoröl/Kraftstoff-Mischungen, Diplomarbeit, 2008
[Schütte, 2006]	Schütte, T.: Bewertung eines neuartigen Dieselkraftstoffs hinsichtlich Emissionen und Auswirkungen auf Motorkomponenten im Flottenversuch, Diplomarbeit, 2006
[Schütz, 2007]	Schütz, W.: Mineralölalphabet kompakt, Castrol BP AG, 2007
[Siewert, 2005]	Siewert, R.: Laboranalytische Beschreibung der Alterung von Motorölen bei Eintrag verschiedener Kraftstoffqualitäten, Diplomarbeit, 2005
[Song et. al., 2000]	Song, V. C.; Hsu, C. S.; Mochida, I.: Chemistry of Diesel Fuel, Taylor & Francis, 2000
[Strong et. al., 2004]	Strong, C.; Erickson, C.; Shukla, D.: Evaluation of Biodiesel Fuel: Literature Review, Western Transportation Institute, College of Engineering Montana State University – Bozeman, 2004
[Thuneke et al, 2005]	Thuneke, K.; Wilharm, T.; Stotz, K.: Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren,

	Straubing TZF, 2005
[TL 82417, 2004]	TL 82417: Zweikomponentenstutzen Kraftstofftankbereich – Funktionsanforderungen, Volkswagen AG, 2004
[Toral, 2007]	Toral, I.: An analysis of the influence of phosphorus poisoning on the exhaust emission after-treatment systems of light-duty diesel vehicles, Master Arbeit, 2007
[v. Basshuysen u. Schäfer, 2004]	van Basshuysen, R., Schäfer, F.: Shell Lexikon Verbrennungsmotor, Wiesbaden, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH, 2004
[Volkswagen, 1998]	Volkswagen AG: 1,9l TDI-Motor mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem, Konstruktion und Funktion, Selbststudiumprogramm 209, 1998
[Volkswagen, 2000a]	Volkswagen AG: Der 1,2 l- und 1,4 l-TDI-Motor mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem, Selbststudienprogramm 223, 2000
[Volkswagen, 2000b]	Volkswagen AG: Der 1,2l- und der 1,4l-TDI-Motor mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem, Selbststudienprogramm 223, 2000
[Volkswagen, 2002]	Volkswagen AG: Der V10-TDI-Motor mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem, Selbststudienprogramm 303, 2002
[Volkswagen, 2003]	Volkswagen AG: Der 2,0 l TDI-Motor, Selbststudienprogramm 316, 2003
[Volkswagen, 2005]	Volkswagen AG: Der katalytisch beschichtete Dieselpartikelfilter, Selbststudienprogramm 336, 2005
[Volkswagen, 2007]	Intranet Volkswagen, EAM/3: Behörden und Vorschriften, 2007
[v. Basshuysen u. Schäfer, 2008]	van Basshuysen, E. h. R.; Schäfer F.: Kälterverhalten, Motorlexikon, 2008
[Wolf, 2008]	Wolf, M.: Der Einfluss der Ölalterung auf das Verschleißverhalten der Tribosysteme im Verbrennungsmotor, Dissertation, 2008
[VW 507 00, 2004]	Volkswagen AG: Servicemotoröl SAE 5W-30 mit abgesenktem Aschegehalt für alle Dieselmotoren mit verlängerten Ölwechselintervallen, einschließlich Motoren mit Partikelfiltern; Anforderung, Prüfung, 2004
[Zickmann, 2008]	Zickmann, S.; Fachgespräch, Volkswagen AG, 2008

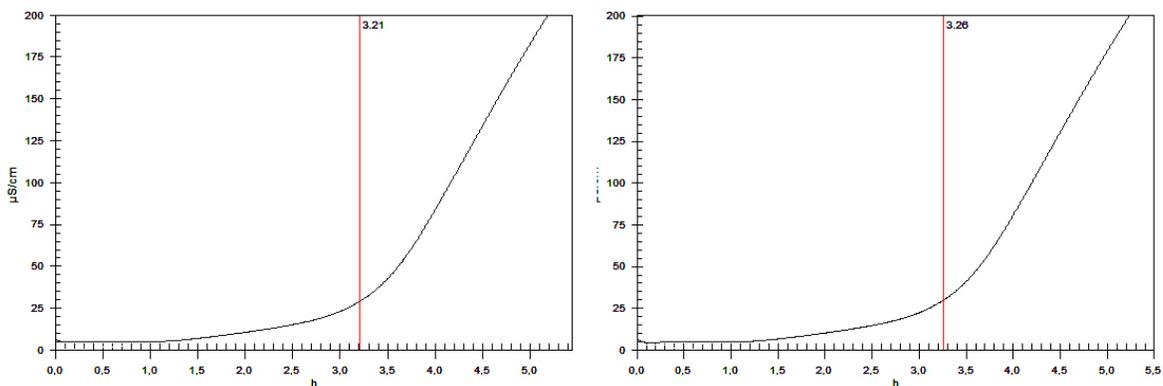
6 ANHANG

Anhang 6.1 Weltweiter Einsatz von Biodiesel aus verschiedenen Rohstoffen unterschiedlicher Qualität [Garbe u. Koch, 2006]

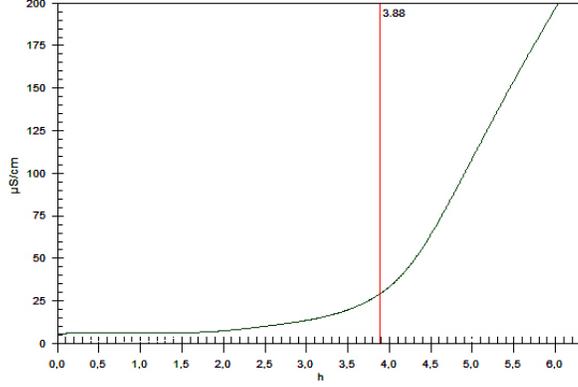
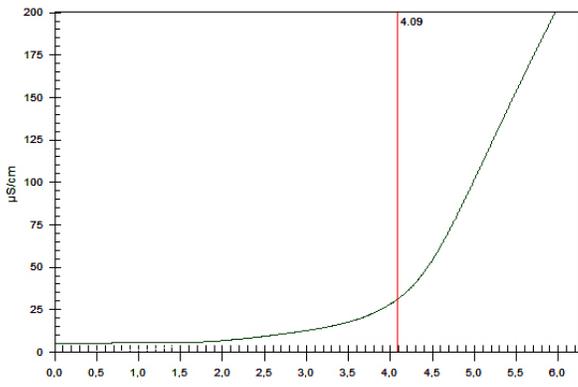


Anhang 6.2 Rancimat-Kurve der RME-Proben

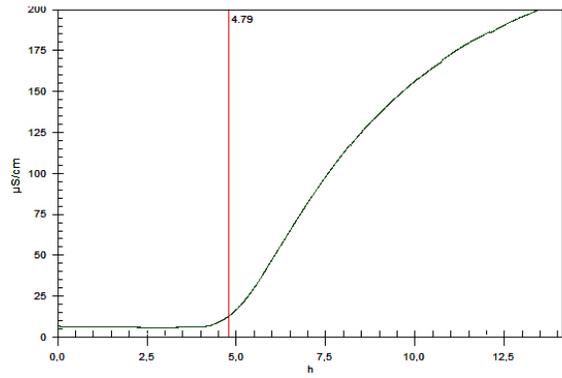
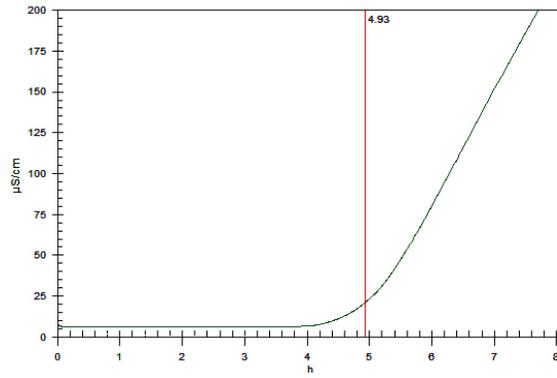
RME_1



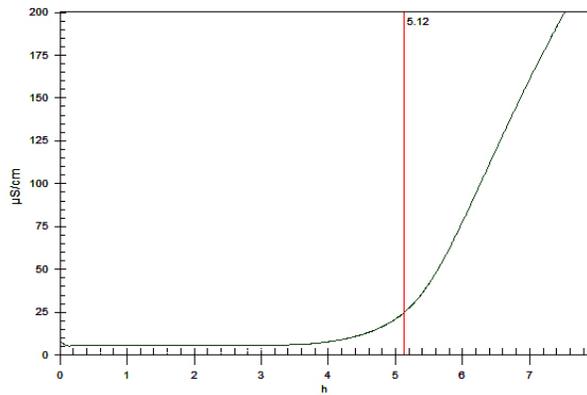
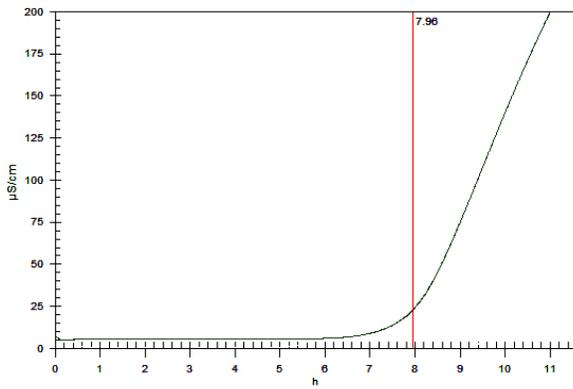
RME_3



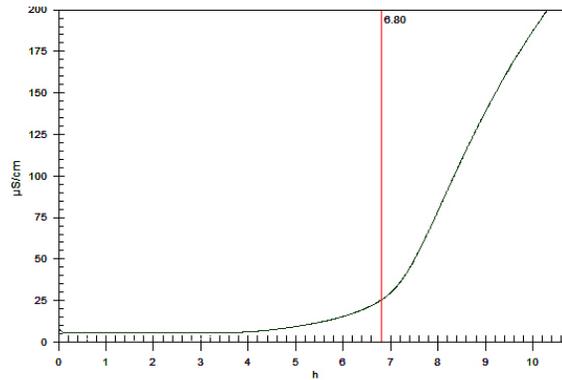
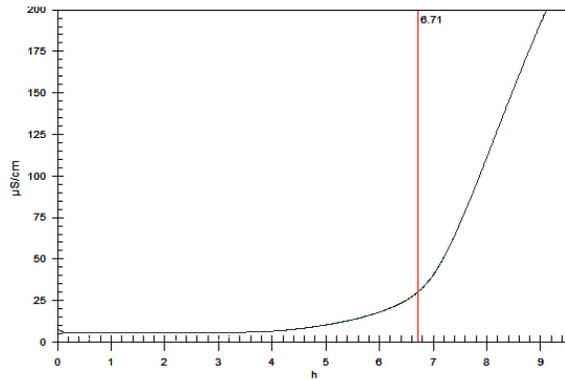
RME_4



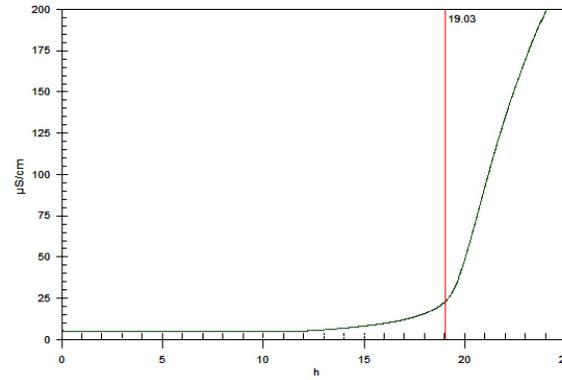
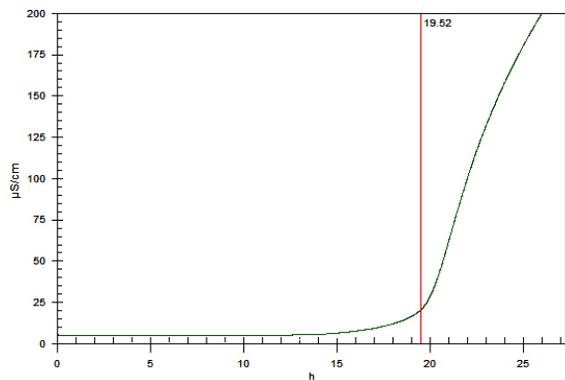
RME_5



RME_6



RME_7



Anhang 6.3 Physikalische-Chemische Analyse der BBOOST-Probe

	Einheit	Methode	Spezifikation	BBOOST
Dichte bei 15 °C	g/ml	EN ISO 12185	860-900	x
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	EN ISO 3104	3,5-5,0	x
Flammpunkt	°C	ISO/DIS 3679	min.101	114,0
CFPP	°C	EN 116		18
Schwefel-Gehalt	mg/kg	pr EN ISO 20884	max. 10	x
Koksrückstand, 10%	% m/m	EN ISO 10370	max. 0,3	x
Cetanzahl		EN ISO 5165	min. 51	x
Sulfatasche	% m/m	ISO 3987	max. 0,02	x
Wasser-Gehalt	mg/kg	EN ISO 12937	max. 500	287
Gesamtverschmutzung	mg/kg	EN 12662	max. 24	148
Kupferkorrosion (3 h bei 50 °C)		EN ISO 2160	max. 1	1a

	Einheit	Methode	Spezifikation	BBOOST
Säurezahl	mg KOH/g	pr EN 14104	max. 0,5	x
Methanol-Gehalt	% m/m	pr EN 14110	max. 0,2	x
Glyzeride		pr EN 14105		
Mono Glyzeride	% m/m		max. 0,8	x
Di Glyzeride	% m/m		max. 0,2	x
Tri+ Glyzeride	% m/m		max. 0,2	x
Glyzerine				
Freies Glyzerin	% m/m		max. 0,02	x
Total Glyzerin	% m/m		max. 0,25	x
Jodzahl	g iodine/10 g	pr EN 14111	max. 120	x
Phosphor	mg/kg	pr EN 14107	max 10	4,8
Oxidationsstabilität	h	pr EN 14112	min. 6	x
Total Ester-Gehalt	% m/m	pr EN 14103	min. 96,5	x
Linoleinsäure-Methylester	% m/m	pr EN 14103	max. 12	x
Alkalimetalle	mg/kg	pr EN 14538	max. 5	39,6
Erdalkalimetalle	mg/kg	pr EN 14538	max. 5	23,7
Natrium	mg/kg			< 1
Kalium	mg/kg			39,6
Magnesium	mg/kg			8,1
Kalzium	mg/kg			15,6

Anhang 6.4 Übersicht der Versuchsfahrzeuge und Fahrzeugtechnologien

Fahrzeug Nr. (intern)	Baujahr	Abgasnorm	Laufleistung [km] Versuchs- beginn	Einspritzung					DPF	
				VEP	TDI-VEP	TDI-PD	CR	ohne	Serien-DPF	Nachrüst- DPF
Flotte Großraum Wolfsburg										
1	2005	EU IV	29535			x		x		
2	2005	EU IV	4559			x		x		
3	2004	EU IV	46748			x		x		
4	2005	EU IV	53957			x		x		
5	2003	EU III	61586			x				x
6	2005	EU IV	38682			x			x	
7	2006	EU IV	66207			x				x
8	2005	EU IV	4630			x		x		
9	2003	EU III	45378			x		x		
10	2005	EU IV	11700			x				x
12	2004	EU IV	14618			x				x
13	2004	EU III	5250			x				x
14	2003	EU IV	17497			x		x		
15	2003	EU IV	16177			x		x		
16	2003	EU IV	101651			x				x
17	2003	EU IV	162364			x				x
18	2005	EU IV	1651			x			x	
19	2003	EU IV	203105			x		x		
20	2005	EU IV	30202			x			x	
21	2003	EU III	32409			x				x
22	2005	EU IV	1357			x			x	

Fahrzeug Nr. (intern)	Baujahr	Abgasnorm	Laufleistung [km] Versuchs- beginn	Einspritzung					DPF	
				VEP	TDI-VEP	TDI-PD	CR	ohne	Serien-DPF	Nachrüst- DPF
23	2005	EU IV	1286			x			x	
26	2005	EU IV	50078			x			x	
27	2005	EU IV	378			x		x		
43	2005	EU IV	5964			x			x	
Flotte Großraum Braunschweig										
28	2003	EU III	78830			x		x		
29	2004	EU III	13180			x		x		
30	2004	EU III	6450			x		x		
31	2001	EU III	145320	x				x		
32	2004	EU III	6800			x		x		
33	1996	EU II	82150	x				x		
34	1996	EU II	47400	x				x		
35	1999	EU III	44542	x				x		
36	2005	EU III	150			x		x		
37	2001	EU III	64516	x				x		
38	2005	EU III	150			x		x		
39	1998	EU II	236662		x			x		
40	2003	EU III	86640			x		x		
41	2001	EU III	169345			x		x		
42	2002	EU III	181344			x		x		

Anhang 6.5 Element Analyse der Additivkomponenten untersuchter Motorölproben aus Fahrzeugen ohne DPF

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Zn [mg/kg]	P [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Ca [mg/kg]	S [mg/kg]	Ja / Nein
Frisches Motoröl	0	630	570	5	1500	1700	Ja
01	32562	1100	1100	170	3300	3830	Nein
	33834	1100	950	140	3000	3610	Nein
	36551	1100	910	150	2900	3550	Nein
	36828	710	880	150	2900	3520	Nein
02	15568	760	840	8	1700	2130	Ja
	19789	890	690	11	1800	2070	Ja
	29719	530	690	42	2000	2340	Ja
03	50111	1100	1100	190	2800	3310	Nein
	52054	1400	1100	230	3300	3270	Nein
	55682	880	1000	220	2900	3040	Nein
04	56833	960	1000	100	2800	3720	Nein
	58715	1200	1000	150	3300	3760	Nein
	62095	390	570	25	1600	2030	Nein
08	16394	720	930	11	1700	2310	Ja
	18233	970	800	42	2400	2600	Ja
09	59418	1100	1100	150	3200	3880	Nein
	62005	640	970	27	1600	2070	Ja

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Zn [mg/kg]	P [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Ca [mg/kg]	S [mg/kg]	Ja / Nein
	63887	660	610	25		1960	Ja
	67864	640	480	22	1800	1880	Ja
	71424	730	590	29	1800	1900	Ja
14	19715	1100	990	160	3100		Nein
	20717	1100	940	150	3100	3900	Nein
	22676	1100	1100	160	3100	3820	Nein
	24428	1000	1400	110	2800	3600	Nein
	25173	1100	940	130	2800	3440	Nein
	25890	750	730	95	2600	3430	Nein
	26776	920	740	93	2700	3410	Nein
	28255	870	750	110	2300	3250	Nein
15	17858	1100	990	100	3100		Nein
	18480	1100	980	110	3200	4230	Nein
	18922	1100	1100	89	3000	4140	Nein
	18961	710	920	23	1600	2190	Ja
	19146	760	680	23	1800	2190	Ja
	19919	530	540	18	1700	2170	Ja
	20299	650	500	21	1800	2150	Ja
	22177	670	570	24	1700	2130	Ja
19	225073	1400	1200	170	3800		Nein
	246996	1400	1200	150	3600	2950	Nein
	255101	1100	1500	110	2900	2620	Nein
	261000	950	780	32	2100	1860	Ja
	269769	560	540	22	1700	1750	Ja
	287117	750	570	27	1600	1640	Ja
27	4306	720	750	6	1700	2280	Ja
	7392	660	980	7	1500	2190	Ja
	9756	750	630	8	1700	2120	Ja
	16849	640	470	7	1700	2000	Ja
	21098	480	400	6	1100	1120	Ja

Anhang 6.6 Metall-Gehalt in Motorölproben aus Fahrzeugen ohne DPF

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Fe [mg/kg]	Al [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Sn [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]
1	32562	37	7	5	5	1	0	0
	33834	45	10	5	3	1	1	0
	36551	52	9	6	3	2	1	1
	36828	57	10	7	3	2	1	1
2	15568	53	15	19	16	8	4	0
	19789	90	24	26	23	12	9	0
	29719	100	20	27	23	13	13	1
3	50111	91	11	13	10	4	1	5
	52054	150	18	16	12	5	2	7
	55682	140	21	18	10	5	3	8
4	56833	96	24	12	10	3	2	3
	58715	150	42	14	17	5	3	7
	62095	24	11	2	2	0	0	0
8	16394	71	16	26	13	11	2	0
	18233	75	18	23	20	11	2	0

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Fe [mg/kg]	Al [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Sn [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]
9	59418	50	9	41	12	6	1	1
	62005	19	6	15	0	1	0	0
	63887	22	8	21	5	2	0	0
	67864	35	7	28	14	4	0	0
	71424	52	9	30	29	5	1	1
14	19715	42	6	7	3	1	1	1
	20717	59	7	8	2	2	1	2
	22676	48	7	8	6	2	1	1
	24428	47	7	8	0	1	1	1
	25173	53	9	8	4	2	1	1
	25890	40	6	8	0	0	0	0
	26776	51	6	9	3	2	0	0
	28255	53	8	8	3	1	1	1
15	17858	200	32	33	11	4	5	13
	18480	210	32	33	10	5	5	14
	18922	200	31	32	14	5	5	12
	18961	56	9	6	0	1	1	2
	19146	38	11	6	3	0	1	2
	19919	33	8	6	0	0	0	2
	20299	40	8	7	3	1	0	3
	22177	51	12	7	3	1	1	5
19	225073	440	12	17	6	0	10	2
	246996	640	17	22	16	0	13	2
	255101	510	17	21	14	5	12	2
	261000	170	10	5	5	1	3	0
	269769	110	7	7	3	0	2	0
	287117	220	14	12	7	2	6	1
27	4306	24	15	9	6	2	2	0
	7392	33	14	10	1	2	2	0
	9756	47	21	10	9	3	3	0
	16849	61	16	12	12	3	2	0
	21098	160	14	12	18	4	6	1

Anhang 6.7 Element-Analyse der Additivkomponenten untersuchter Motorölproben aus Fahrzeugen mit DPF-Nachrüstung

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Zn [mg/kg]	P [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Ca [mg/kg]	S [mg/kg]	Ja / Nein
Frisches Motoröl	0	630	570	5	1500	1700	Ja
5	74914	1100	940	150	3000	3520	Nein
	77500	960	1200	110	2600	3220	Nein
	79523	1100	940	130	2900	3230	Nein
	81473	860	760	98	2800	3000	Nein
	85824	650	840	110	2600		Nein
07	3981	410	570	13	1400	1870	Ja
10	30226	820	720	54	1800		Nein
	38349	740	630	29	1700	1860	Nein
	46157	970	960	85	2500	2900	Nein
	50884	710	1200	16	1600	1720	Ja
	54867	760	610	22	1600	1650	Ja

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Zn [mg/kg]	P [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Ca [mg/kg]	S [mg/kg]	Ja / Nein
	57408	500	470	14	1500	1630	Ja
	57938	690	510	17	1700	1630	Ja
	60769	550	480	8	1300	1700	Ja
12	16581	700	650	45	1800		Ja
	18139	770	670	40	1900	2280	Ja
	18560	860	860	38	2100	2320	Ja
	19922	730	1100	36	1800	2240	Ja
	20136	800	720	36	2000	2190	Ja
	21263	540	540	27	1800	2170	Ja
	22361	570	430	9	1500	1790	Ja
	23017	610	510	11	1400	1770	Ja
	13	6043	1000	940	130	3000	
6870		1100	960	140	3200	3910	Nein
7252		990	990	110	2900	3720	Nein
7721		1000	1400	110	3000	3680	Nein
7963		1000	930	130	2900	3710	Nein
8325		820	870	95	2200	3650	Nein
8730		890	720	99	2900	3680	Nein
8973		960	820	110	2700	3460	Nein
16	113936	980	900	130	2700		Nein
	121920	1100	950	130	3000	3380	Nein
	128586	690	700	18	1500	1730	Ja
	134161	860	1300	79	2200	2780	Nein
	140151	770	650	25	1600	1890	Ja
	144684	500	490	17	1500	1880	Ja
	150183	710	530	19	1900	1820	Ja
	156785	790	630	20	1800	1800	Ja
17	187034	770	700	110	2100		Nein
	189805	1000	910	140	2800	3280	Nein
	196830	710	740	22	1700	1950	Ja
	202358	750	1500	23	1800	1920	Ja
	206728	770	670	31	1800	1880	Ja
	211895	530	530	21	1700	1840	Ja
	219659	680	490	23	1800	1780	Ja
	226644	690	570	9	1600	1650	Ja
21	40240	1200	1200	110	3200	3310	Nein
	41138	1000	1600	110	2800	3250	Nein
	41423	1100	930	120	2900	3100	Nein
	42998	470	490	19	1500	1960	Ja
	45078	620	470	24	1600	1930	Ja
	45982	610	530	26	1500	1900	Ja

Anhang 6.8 Metall-Gehalt in Motorölproben aus Fahrzeugen mit DPF Nachrüstlösung

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Fe [mg/kg]	Al [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Sn [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]
5	74914	40	5	3	0	1	1	0
	77500	53	5	3	0	1	1	0
	79523	77	7	4	4	2	1	0
	81473	58	4	4	1	1	1	0

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Fe [mg/kg]	Al [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Sn [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]
	85824	86	7	6	4	1	2	0
7	3981	28	7	5	4	2	0	0
	30226	73	10	9	5	1	2	0
	38349	30	7	4	0	1	1	0
	46157	47	8	4	7	1	2	0
10	50884	50	8	8	2	2	2	0
	54867	81	14	10	9	1	3	0
	57408	58	8	10	3	0	1	0
	57938	74	10	11	7	1	2	0
	60769	30	7	4	2	0	0	0
	16581	69	11	10	3	2	2	1
	18139	60	12	10	2	2	1	2
	18560	71	13	11	6	2	2	1
12	19922	65	14	12	0	2	1	2
	20136	60	16	10	3	2	1	1
	21263	50	11	11	0	1	0	0
	22361	15	5	3	1	0	0	0
	23017	18	7	3	0	0	0	0
	6043	39	4	2	2	0	0	0
	6870	36	4	4	0	1	0	0
	7252	32	4	3	4	1	0	0
13	7721	35	4	3	0	0	0	0
	7963	42	6	3	1	0	0	0
	8325	32	4	3	0	0	0	0
	8730	42	4	3	2	0	0	0
	8973	41	6	3	0	0	1	0
	113936	33	5	2	3	0	1	0
	121920	51	7	4	3	1	2	0
	128586	40	9	5	7	1	1	0
16	134161	57	7	5	2	1	2	0
	140151	24	7	2	2	0	1	0
	144684	24	5	2	0	0	0	0
	150183	38	6	3	2	0	1	0
	156785	57	9	5	3	1	2	0
	187034	69	9	6	4	1	2	1
	189805	74	9	6	2	2	2	2
	196830	15	6	2	4	0	0	0
17	202358	23	6	2	0	0	0	0
	206728	38	10	3	2	0	1	0
	211895	36	7	3	0	0	0	0
	219659	62	9	4	4	1	1	0
	226644	28	7	2	0	0	0	0
	40240	87	14	15	8	2	2	0
	41138	95	13	16	4	3	3	0
21	41423	110	18	16	8	3	3	0
	42998	17	5	3	0	0	0	0
	45078	25	5	4	2	0	0	0
	45982	29	7	4	0	0	0	0

Anhang 6.9 Element-Analyse der Additivkomponenten untersuchter Motorölproben aus Fahrzeugen mit Serien-DPF

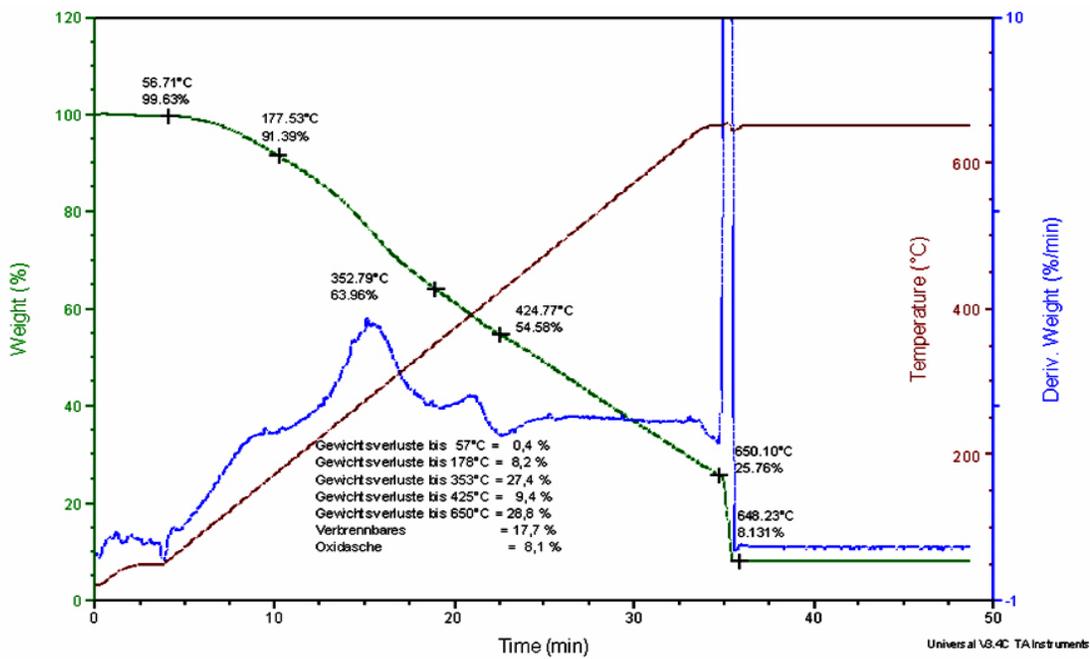
Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Zn [mg/kg]	P [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Ca [mg/kg]	S [mg/kg]	Ja / Nein
Frisches Motoröl	0	630	570	5	1500	1700	Ja
6	47364	520	780	12	1200	1400	Ja
	48785	490	400	8	1400	1340	Ja
	51142	520	390	4	1300	1520	Ja
18	3869	470	470	4	1400	1690	Ja
	11178	570	400	5	1400	1460	Ja
	17536	550	450	5	1200	1380	Ja
20	47947	640	580	9	1500		Ja
	56317	520	410	7	1100	1160	Ja
	64929	590	620	4	1300	1520	Ja
	71663	500	890	3	1100	1270	Ja
	80186	500	460	4	1200	1140	Ja
	82375	410	420	2	1200	1450	Ja
	90053	470	330	3	1200	1210	Ja
22	2137	650	710	5	1500	1740	Ja
	7707	520	1200	6	1100	1520	Ja
	12140	610	550	6	1400	1400	Ja
	18606	410	390	3	1200	1270	Ja
	28161	490	380	4	1100	1310	Ja
23	6441	590	610	5	1300	1510	Ja
	11858	500	970	4	1100	1350	Ja
	17613	380	390	4	1100	1240	Ja
	31564	740	590	8	1700	1960	Ja
26	60058	910	760	14	1200	1700	Ja
	61367	660	550	11	1100	1640	Ja
	64520	440	590	13	920	1570	Ja

Anhang 6.10 Metall-Gehalt in Motorölproben aus Fahrzeugen mit Serie-DPF

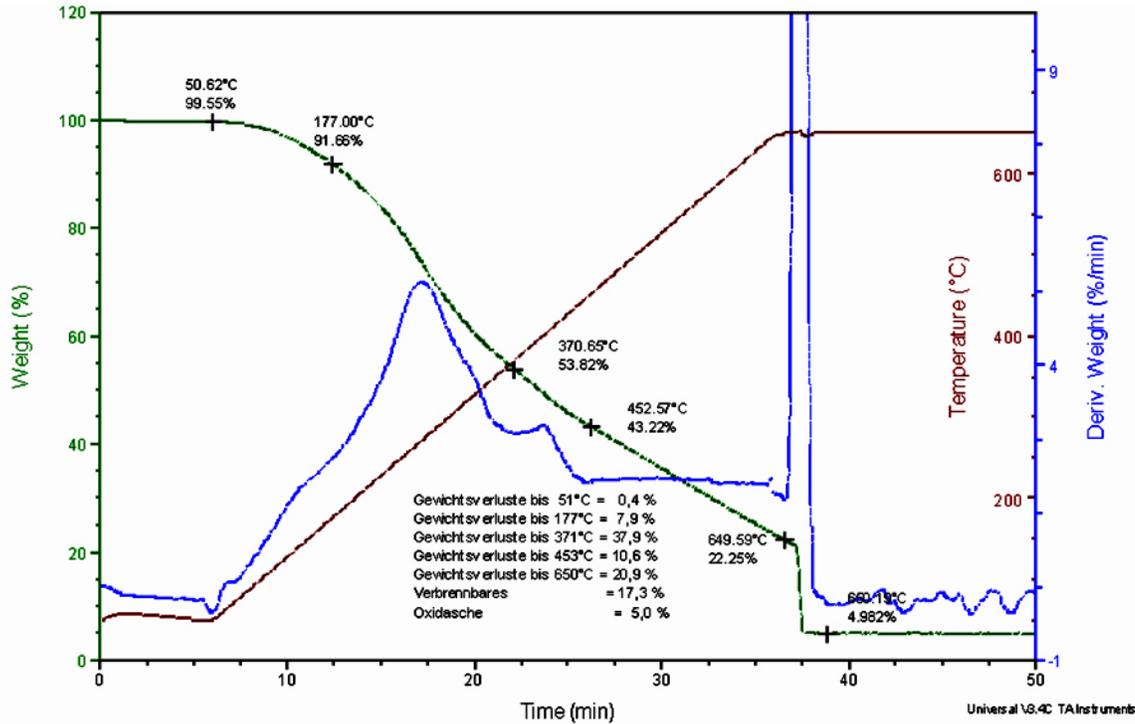
Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Fe [mg/kg]	Al [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Sn [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]
6	47364	140	38	12	15	4	4	1
	48785	140	32	14	15	4	4	1
	51142	43	13	4	6	1	0	0
18	3869	31	14	19	0	0	0	0
	11178	62	16	20	13	3	1	0
	17536	97	21	21	22	5	3	2
20	47947	230	9	6	5	0	3	0
	56317	330	10	9	7	2	5	0
	64929	100	6	3	5	0	2	0
	71663	160	8	5	0	2	3	0
	80186	280	12	8	8	3	4	0
	82375	91	5	4	3	0	0	0
	90053	220	8	8	13	2	3	0
22	2137	33	18	21	5	2	1	0
	7707	76	18	26	4	3	2	1
	12140	120	25	26	18	5	4	1
	18606	110	16	22	16	4	0	0
	28161	64	11	7	6	2	2	0

Fahrzeug Nr. (intern)	Laufleistung [km]	Fe [mg/kg]	Al [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Sn [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]
23	6441	67	17	32	12	4	2	0
	11858	100	20	31	12	5	3	1
	17613	110	18	30	15	4	4	0
	31564	84	21	14	22	4	4	0
26	60058	54	21	4	5	3	2	0
	61367	48	14	5	3	2	2	0
	64520	73	21	6	9	4	2	0

Anhang 6.11 TGA Analyse der Ablagerung im 1. Ringnut, Kolben aus Fzg20



Anhang 6.12 TGA Analyse der Ablagerung im 2. Ringnut, Kolben aus Fzg20



Anhang 6.13 Beanstandung des Motorbefunds Fzg09 und Fzg20

Fahrzeug	Motorkomponent	Beanstandung
Fzg09	 Koben	<ul style="list-style-type: none"> • Ablagerungen in Ringnut aller Kolben; • Öllack- bzw. Ölkohlebildung an Feuersteg aller Kolben; • 2. Ring des 2. Kolbens sitzt fest
Fzg09	 Lagerbuchsen	Verschleiß an Lagerbuchsen des Laschengelenks (Ausgleich Zahnflankenspiel Rädertrieb)
Fzg09	 Ladeluftverteilung	leichte Versottung der Ladeluftverteilerleitung

Fahrzeug	Motorkomponent	Beanstandung
Fzg09	 <p data-bbox="342 459 493 489">AGR-Ventile</p>	leichte Verkokung der zwei AGR-Ventile
Fzg09	 <p data-bbox="386 718 448 743">PDE</p>	leichte Verkokung der zehn Pumpe-Düse-Einheiten
Fzg20	 <p data-bbox="375 976 459 1001">Kolben</p>	<ul style="list-style-type: none"> • starke Ölkohleablagerungen in den Ringbereichen aller Kolben; • starke Braunverfärbung im Buchsenbereich und der Unterseite aller Kolben
Fzg20	 <p data-bbox="354 1152 480 1182">Kolbenring</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 1. und 2. Kolbenring sitzt bei allen Kolben teilweise fest; • Ölabstreifring ist komplett mit Ölkohle zugesetzt; • teilweise Ringstrecker
Fzg20	 <p data-bbox="318 1383 516 1413">Zylinderlaufbahn</p>	<ul style="list-style-type: none"> • starke Riefenbildung und anfängliches Fressen der Zylinderlaufbahnen 1-3; • 4. Zylinderlaufbahn noch in Ordnung
Fzg20	 <p data-bbox="337 1541 500 1572">Lagerschalen</p>	Lagerschalen der Nockenwelle teilweise stark verschlissen
Fzg20	 <p data-bbox="285 1736 548 1761">Ladeluftverteilerleitung</p>	leichte Versottung der Ladeluftverteilerleitung
Fzg20	 <p data-bbox="350 1917 483 1944">Radiallager</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Riefenbildung auf Lauffläche der Welle • Öllackbildung an Radiallager