

# Untersuchungen von organischen Ablagerungen im Hochdruck-Abgasrückführungs-System eines Turbo-Dieselmotors

Der Fakultät Nachhaltigkeit der Leuphana Universität Lüneburg  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegte

DISSERTATION

von

Jan-Kirsten Grathwol

geboren am 30. September 1984 in Fritzlar

Lüneburg, 20. Februar 2017

|                        |   |
|------------------------|---|
| Eingereicht am         | 26. Februar 2016  |
| Betreuer und Gutachter | Professor Dr.-Ing. Wolfgang Ruck<br>Leuphana Universität Lüneburg,<br>Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie        |
| Gutachter              | Professor Dr. rer. nat. Gerhard Petersen<br>Leuphana Universität Lüneburg<br>Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie |
| Gutachter              | Professor Dr.-Ing. Peter Eilts<br>Technische Universität Braunschweig<br>Institut für Verbrennungskraftmaschinen              |
| Gutachter              | Professor Dr. rer. nat. Thomas Garbe<br>Volkswagen Aktiengesellschaft Wolfsburg,<br>Unterabteilung Otto- und Dieselmotoren    |
| Tag der Disputation    | 20. Februar 2017  |

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit vom Dezember 2010 bis April 2014 auf dem Volkswagen Motor-Funktionsprüfstand in Halle 72, sowie in den Laboren der instrumentellen Analytik der Werkstofftechnik und des Abgaslabors der Technischen Entwicklung bei der Volkswagen Aktiengesellschaft in Wolfsburg unter der Leitung von Diplom-Chemiker Professor Dr. Thomas Garbe erzielt.

Die Meinungen und die Schlüsse in dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen Aktiengesellschaft.

Es wird Wagen geben, die von keinem Tier gezogen werden  
und mit unglaublicher Gewalt daherfahren.

*Leonardo da Vinci*

Tue es oder tue es nicht. Es gibt kein Versuchen.

*Jedi Meister Yoda*



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen herzlich bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ich danke Herrn Professor Dr. Thomas ‚Tom‘ Garbe sowohl für die Vergabe des sehr interessanten und vielfältigen Themas der Dissertation als auch dafür, dass er es mir ermöglicht hat, bei Volkswagen in Wolfsburg meine Doktorarbeit zu verfassen. Auf diese Weise war es mir möglich, nicht nur die eigentliche Arbeit zu schreiben, sondern auch Einblicke in die Technische Entwicklung von Volkswagen zu erhalten und diese mitzugestalten, was mir viel Freude bereitet hat.

Mein Dank gilt den drei betreuenden Professoren, Herrn Professor Dr. Wolfgang Ruck von der Leuphana Universität in Lüneburg, Herrn Professor Dr. Gerhard Petersen vom Helmholtz-Zentrum in Geesthacht und Herrn Professor Dr. Peter Eilts von der Technischen Universität Braunschweig, die sich als Prüfer zur Verfügung gestellt haben und mir bei dieser Arbeit beratend und unterstützend zur Seite gestanden haben. Besonders die Nachmittage zur Rücksprache bei Wolfgang Ruck in Lüneburg und in Stuttgart und die Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe haben es mir durch die entspannte Atmosphäre leichtgemacht, meine Arbeit zu verfassen. Die Vorbereitungen an der Universität Lüneburg zur Verteidigung meiner Arbeit wären ohne Wolf Palm nicht möglich gewesen und daher möchte ich mich hier auch ganz herzlich bei ihm bedanken.

Für das gute Arbeitsklima und für die Unterstützung bei meinen Recherchen und Versuchen bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Arbeitskollegen der Unterabteilung „Diesel- und Ottokraftstoffe“ (EAD/1), Yvonne, Reinhard, Valeri, Martin, Dominique, Tina, Stefan, Willi und Johanna. Besonders die Weihnachtsmarktbesuche mit *Additiv*, die UA-Runden mit Kuchen respektive DoK (Donnerstag-Kuchen von Johanna) oder die gemeinsamen Grill-Abende werde ich immer in wundervoller Erinnerung behalten. Ohne euch wäre die Zeit nur halb so schön und entspannt gewesen.

Ich danke den Mitarbeitern aus der technischen Entwicklung Torsten S., Stefan S., Janet, Sebastian, Eric und Arend, die immer ein offenes Ohr für all meine Fragen hatten, vor allem Rund um das Thema Dieselmotoren, und mich bei meiner Arbeit begleitet haben.

Ohne die Hilfe der Kollegen aus dem Aggregate-Prüffeld und dem Labor aus der Abteilung EASP wären meine Motor-Prüfstand- und Laborversuche nicht so erfolgreich abgelaufen und daher möchte ich mich gerne bei euch alle bedanken.

Danken möchte ich auch den beiden Kollegen Timo und Herrn Dr. Michael Zastrutzki aus der Werkstofftechnik in Wolfsburg der Abteilung *Polymere*, die meine Ablagerungsproben stets rasch bearbeitet bzw. „mal eben“ zwischen geschoben haben und so den Ablauf meiner Arbeit so reibungslos, als möglich gestaltet haben.

Die Kolleginnen und Kollegen aus dem Labor der instrumentellen Analytik, Rainer, Anne, Mel, Manja, Astrid, Frank und Jens, haben mich stets bei meinen Labor- und Analytikvorhaben unterstützt und sind mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Für eure Zeit und eure Geduld bin ich euch sehr dankbar, denn ohne euch hätte ich meine Arbeit in der vorgegebenen Zeit nicht abschließen können.

Ich danke auch Daniela und Sonja aus dem Sekretariat der Diesellaggregatentwicklung, die mich immer freundlich und offen mit allen notwendigen Informationen rund um die Volkswagen „Bürokratie“ und mit Büromaterial versorgt haben.

Meiner Freundin Birte möchte ich ebenfalls sehr herzlich danken, denn sie hat meine Arbeit mit ihrem wachsamen Auge als Lehrerin durchgelesen und auch durchgearbeitet und sich dabei sehr über Aussagen gefreut, wie etwa „das Fahrzeug erwärmt sich schneller mit Abgasrückführung“.

An dieser Stelle möchte ich meinen Eltern meinen besonderen Dank aussprechen, denn Sie haben mir nicht nur meinen Berufswunsch ermöglicht, sondern zeigten auch immer ein sehr großes Interesse an mir und meiner Arbeit und standen mir stets helfend zur Seite.

Mein abschließender Dank und meine tiefe Verbundenheit gelten meiner langjährigen Partnerin und inzwischen meiner Ehefrau Vanessa. Schatz, ohne Deine „Doktorarbeit-Motivationsbox“ und ohne unsere vielen Gespräche während meiner Promotionszeit wäre ich niemals so weit gekommen. Ich danke Dir und liebe Dich über alles.

# Inhaltsverzeichnis

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Zusammenfassung.....   | 1  |
| 2     | Abstract .....   | 3  |
| 3     | Fragestellung .....  | 5  |
| 4     | Stand der Technik.....   | 8  |
| 4.1   | Der Verbrennungsmotor .....  | 8  |
| 4.2   | Der Dieselmotor .....  | 10 |
| 4.3   | Entstehung innermotorischer Schadstoffe.....   | 13 |
| 4.3.1 | Stickstoffoxide (NO <sub>x</sub> ) .....   | 15 |
| 4.3.2 | Ruß- und PAK-Emissionen .....  | 18 |
| 4.3.3 | Kohlenstoffmonoxid (CO).....   | 24 |
| 4.3.4 | Kohlenwasserstoffe .....   | 25 |
| 4.3.5 | Zusammenfassung Schadstoffbildung .....  | 31 |
| 4.4   | Schadstoffreduktion durch innermotorische Maßnahmen .....                            | 32 |
| 4.4.1 | Optimierung der Kraftstoff-Hochdruckeinspritzung.....                                | 34 |
| 4.4.2 | Abgasrückführung .....   | 39 |
| 4.4.3 | Kühlung von AGR und Ladeluft .....   | 43 |
| 4.5   | Abgasnachbehandlung .....  | 45 |
| 4.5.1 | Diesel-Oxidations-Katalysator .....  | 46 |
| 4.5.2 | Dieselpartikelfilter .....   | 47 |
| 5     | Bildung von Ablagerungen .....   | 49 |
| 5.1   | Physikalische Ablagerungsmechanismen .....   | 52 |
| 5.1.1 | Thermophorese .....  | 52 |
| 5.1.2 | Kondensation und Diffusiophorese.....  | 53 |
| 5.1.3 | Impaktion und Interzeption .....   | 54 |
| 5.2   | Chemische Ablagerungsmechanismen.....  | 55 |
| 5.2.1 | Bildung von aromatischen Systemen .....  | 55 |
| 5.2.2 | Bildung von Phenol-Aldehyd-Harzen und anschließende<br>Aromatisierungsreaktion ..... | 60 |
| 5.2.3 | Bildung von Alkydharzen und Polyestern mit Phthalsäureanhydrid .....                 | 69 |
| 5.2.4 | Bildung von polymeren Produkten aus Fettsäureestern .....                            | 71 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 5.2.5  | Bildung von polymeren Aldehyd-Ketten .....                                       | 73  |
| 5.2.6  | Bildung von Schwefelbrücken in Anwesenheit von elementarem Schwefel.....         | 74  |
| 5.3    | Thermodynamische Ablagerungsmechanismen .....                                    | 76  |
| 5.3.1  | Wärmeleitung.....  | 76  |
| 5.4    | Darstellung künstlicher organischer Motor-Ablagerungen im Labor.....             | 77  |
| 6      | Material und Methoden .....  | 80  |
| 6.1    | Motor-Funktionsprüfstand .....   | 80  |
| 6.2    | Labor-Alterungs-Apparatur .....  | 82  |
| 7      | Ergebnisse und Diskussion .....  | 92  |
| 7.1    | Analyse von Realteilen.....  | 92  |
| 7.1.1  | Erstellung eines Analyseregisters.....   | 94  |
| 7.1.2  | Entwicklung einer geeigneten Analyzesystematik.....                              | 98  |
| 7.1.3  | Vergleich von Ablagerungsproben mit Hilfe von TGA.....                           | 99  |
| 7.1.4  | Gas-Chromatografie .....   | 102 |
| 7.1.5  | Infrarot-Spektroskopie .....   | 114 |
| 7.1.6  | CHOS-Analyse .....   | 115 |
| 7.1.7  | REM-EDX-Analyse in Verbindung mit einem metallografischen Schliff.....           | 117 |
| 7.1.8  | Extraktions-Untersuchungen in Verbindung mit chromatografischen<br>Methoden..... | 119 |
| 7.1.9  | Qualitative GC-MS-Untersuchungen.....  | 129 |
| 7.1.10 | Zusammenfassung Analytik.....  | 132 |
| 7.2    | Theoretische Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit.....                             | 138 |
| 7.3    | Ableitung einer Bildungs-Hypothese.....  | 140 |
| 7.4    | Motor-Prüfstand-Untersuchungen.....  | 144 |
| 7.5    | Laboratorium-Untersuchungen.....   | 150 |
| 7.5.1  | Vergleich von realem Dieselruß und industriellem Gasruß.....                     | 152 |
| 7.5.2  | Bildung von Phenol-Alkyd-Harzen.....   | 154 |
| 7.5.3  | Einfluss der Rußmenge.....   | 156 |
| 7.5.4  | Einfluss der Reaktionstemperatur.....  | 158 |
| 7.5.5  | Bildung von organischen Polymeren.....   | 161 |
| 7.5.6  | Einfluss von Phthalsäureanhydrid .....   | 162 |
| 7.5.7  | Einfluss des Diesel-Kraftstoffs .....  | 164 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 7.5.8 | Einfluss der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aus Biodiesel-Kraftstoffen..... | 166 |
| 7.5.9 | Einfluss von organisch-gebundenem Schwefel.....                                      | 168 |
| 8     | Zusammenfassung und Ausblick .....   | 170 |
| 9     | Literaturverzeichnis.....  | 173 |
| 10    | Anhang.....  | 189 |
| 10.1  | Abkürzungsverzeichnis .....  | 189 |
| 10.2  | Abbildungsverzeichnis .....  | 192 |
| 10.3  | Tabellenverzeichnis .....  | 201 |
| 10.4  | Volkswagen Aktiengesellschaft .....  | 203 |
| 10.5  | Erklärung zur Eigenständigkeit .....   | 204 |
| 10.6  | Beschreibungen zu den Analysen.....  | 205 |
| 10.7  | Material zur Darstellung von künstlichen Ablagerungen im Laboratorium.....           | 220 |
| 10.8  | Die 16 EPA PAK .....   | 222 |
| 10.9  | Formulierungen der Reaktionsmassen.....  | 224 |

# 1 Zusammenfassung

Die Senkung der Abgasemissionen von Dieselmotoren ist ein zentraler Bestandteil der Motoren-Entwicklung. Die positive Beeinflussung kann auf verschiedene Arten erfolgen. Zum einen werden durch die Optimierung der innermotorischen Verbrennung die Abgasbestandteile gesenkt. Zum anderen kann mit Hilfe von Abgasnachbehandlungssystemen der Ausstoß von umweltschädlichen und toxikologischen Abgasbestandteilen minimiert werden. Die Rückführung von Abgas in den Frischluft-Massenstrom (Abgasrückführung, AGR) ist eine konstruktive Maßnahme zur Reduktion von Stickstoffoxid-Emissionen bei Dieselmotoren. Bei diesen Abgasrückführungs-Systemen ist das AGR-Ventil ein zentraler Bestandteil und wird häufig mit einem Kühler kombiniert. Je nach Abgaskonzept des Motors werden Hoch- oder Niederdruck-Abgasrückführung - d.h. das Abgas wird vor oder nach dem Abgasturbolader entnommen - oder eine Kombination aus beiden System eingesetzt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Wechselwirkungen und Einflüsse von Ablagerungen in Turbo-aufgeladenen Dieselmotoren betrachtet. Der Schwerpunkt der Untersuchungen wird auf das Teilgebiet dieser Ablagerungen im Hochdruck-AGR-System gelegt, da der zu untersuchende Volkswagen Motor in Fahrzeugen zur Einhaltung der Abgasemissionsstufe Euro 5 mit einer wassergekühlten Hochdruck-AGR und einem Abgasnachbehandlungssystem ausgerüstet ist.

Das Abgas der Hochdruck-AGR wird direkt vor dem Abgasturbolader entnommen und wieder der Frischluft-Ansaugstrecke zugeführt. Das entnommene Abgas wird dabei nicht durch Abgasnachbehandlungs-Systeme gereinigt, sondern alle Abgasbestandteile werden über den Kühler und über das Ventil geführt. Dabei kann es zu Verschmutzungen kommen, die potentiell die Kühlleistung, sowie die zurück geführte Abgasmasse und das Brennverfahren beeinträchtigen könnten. Im Laufe der Arbeit wird die Arbeitsweise der genannten Abgasrückführung und der verschiedenen Brennverfahren im Dieselmotor eingehend beschrieben.

In der vorliegenden Dissertation werden drei Aspekte der genannten Verschmutzungen bzw. Ablagerungen im AGR-System näher untersucht.

Erster Aspekt: Zunächst werden die physikalischen und chemischen Ablagerungsmechanismen aufgezeigt, die zu Verschmutzungen bzw. zu Ablagerungen in AGR-Systemen führen können.

Zweiter Aspekt: Die Ablagerungen wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. Es konnte dabei festgestellt werden, dass die gefundenen Ablagerungen vollständig organisch-chemischer Natur sind und zum größten Teil aus Dieselruß, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, unverbranntem Kraftstoff, sowie diversen polymeren Strukturen bestehen. Letztere werden *in situ* durch die vorherrschenden Temperaturen und vorliegenden Molekül-Kombinationen dargestellt.

Dritter Aspekt: Die Einfluss-Faktoren und der Mechanismus der Ablagerungsbildung werden beschrieben und in Motor-Funktionsprüfstand- und in Labor-Versuchen nachgestellt. Insbesondere der Einfluss von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und der Aufbau von organischen Polymeren auf Basis von Phenol-Aldehyd-Harzen, als auch Netzwerk-Bildungsmechanismen mit Biodiesel-Molekülen und Veresterungs-Reaktionen haben sich als signifikante Mechanismen herausgestellt. Darüber hinaus kann ein starker Einfluss der Abgas- und Kühler-Temperaturen nachgewiesen werden. Je größer die Temperaturdifferenz zwischen Kühlwasser-Temperatur und Abgas-Temperatur ist, desto besser werden die chemischen Komponenten auf der Kühler-Oberfläche abgeschieden. Zusätzlich verstärken Abgas-Temperaturen bis zu 800 °C die Pyrolyse-Reaktionen und damit die Bildung von Netzwerken aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. In Verbindung mit anschließenden Abkühlphasen werden die kondensierten Abgas-Bestandteile abgekühlt und der Status einer Netzwerk-Bildungs-Reaktion „eingefroren“. In Zusammenspiel mit Dieselruß-Partikeln wird eine Oberfläche geschaffen, die weitere Abgas-Komponenten aufzunehmen vermag. Die sich daran anschließenden Hoch-Temperatur-Phasen pyrolysieren das organische Material und erzeugen damit eine feste und festhaftende Oberfläche bzw. Isolationsschicht. Die im Abgas enthaltene Wärme kann nicht mehr über den Wärmetauscher abgeführt werden und die Pyrolyse-Reaktionen werden durch steigende Temperaturen an der Oberfläche verstärkt. Die Ablagerungsbildung katalysiert sich selbst.

## 2 Abstract

Lowering the exhaust gas emissions of diesel combustion engines is one of the main goals of engine development. This improvement can be achieved in several ways. Firstly, the exhaust gas components are reduced by optimizing the in-engine combustion. Secondly, polluting and toxicological exhaust components can be minimized by means of exhaust gas aftertreatment systems of emissions. The recirculation of exhaust gas into the fresh air mass flow (exhaust gas recirculation, EGR) is a constructive measure for reduction of nitrogen oxide emissions in diesel engines. In this exhaust gas recirculation system, the EGR valve is a key component and often combined with an EGR cooler. Depending on the concept of the engine there can be high or low pressure exhaust gas recirculation, i.e. the exhaust gas is removed either before or after the turbocharger, or there can be a combination of both systems.

In the present study, the interactions and influences of organic deposits in turbocharged diesel engines are considered. The examined Volkswagen engine is installed in vehicles to comply with the exhaust emission level Euro 5, and is equipped with a water-cooled high-pressure EGR and an exhaust aftertreatment system. Therefore, the focus of this study is on the subarea of the deposits in high pressure EGR systems.

The exhaust gas from the high-pressure EGR is directed back into the fresh air intake system before it reaches the turbocharger. The extracted gas is not purified by exhaust gas aftertreatment systems. Therefore, all exhaust gas components are guided through the EGR cooler and through the EGR valve. This can lead to contamination that could potentially affect the cooling capacity, the recirculated exhaust gas mass and the combustion process. In this thesis, the operation of the mentioned exhaust gas recirculation and the various combustion processes in a diesel engine are described in detail.

Three aspects of the dirt or deposits in the EGR system are investigated more closely.

First aspect: The physical and chemical deposition mechanisms, which can lead to contamination and deposits in EGR systems, are pointed out.

Second aspect: The deposits are analyzed for their chemical composition. It could be shown that the deposits found are completely of organic chemical nature and consist mainly of diesel soot, polycyclic aromatic hydrocarbons, unburned fuel, and various polymeric structures. The latter is formed in situ by the prevailing temperatures and the present molecular combinations.

Third aspect: The influence factors and mechanisms of deposit formation are described and simulated in engine test rigs and laboratory tests. In particular, the impact of polycyclic aromatic hydrocarbons and the buildup of organic polymers, which are based on phenol-aldehyde resins, have been found to be significant mechanisms.



Furthermore, network formation mechanisms with biodiesel molecules and esterification reactions have crucial impact on formation of deposits.

Moreover, a strong influence of the exhaust and cooler temperatures are detected. The greater the difference between cooling water temperature and exhaust gas temperature, the better the chemical components are deposited on the cooler surface. Furthermore, exhaust temperatures up to 800 °C reinforce the pyrolysis reaction, and the formation of networks of polycyclic aromatic hydrocarbons. In conjunction with subsequent cooling down, the condensed exhaust gas components are cooled and the network formation reaction is interrupted and is kept in that state. In combination with diesel soot particles, a surface is created, which is able to accommodate the additional exhaust components. The subsequent high-temperature phases pyrolyze the organic material, and thereby produce a solid and adherent surface or insulation layer. The heat contained in the exhaust gas can no longer be dissipated via the heat exchanger. Also, the pyrolysis reactions are enhanced by increasing temperatures at the surface. As a result the deposit formation catalyzes itself.

## 3 Fragestellung

Der Ausstoß von Abgasbestandteilen von Verbrennungsmotoren wird durch die Etablierung von weltweiten strengen Abgasgesetzgebungen reduziert und in den kommenden Jahren werden diese Gesetzgebungen fortwährend verschärft. Die nächste Abgasemissionsstufe Euro 6 für Diesel-PKW ist ab dem 1. September 2014 in Kraft getreten. Damit verbunden sind niedrige Grenzwerte für Stickstoffoxid- und Dieselpartikel-Emissionen. Die Beherrschung und Begrenzung dieser beiden Emissionstypen im Rahmen der Abstimmung des Brennverfahrens im Dieselmotor ist eine aktuelle Herausforderung. Beide Parameter können nicht unabhängig voneinander minimiert werden können, denn wird der eine Parameter abgesenkt, so steigt der andere und umgekehrt. Darüber hinaus werden seitens des Kunden hohe Ansprüche an den Motor gestellt, vor allem in Bezug auf Geräuschentwicklung, Laufruhe, Verbrauch und nicht zuletzt großzügige Leistungsentfaltung. Um den Ansprüchen von Gesetzgeber und Endkunden gerecht zu werden, steht der Aggregate-Entwicklung eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Verfügung, um die genannten Parameter zu optimieren. So können z.B. durch günstige Anordnung der Ansaug- und Abgasanlage Strömungswiderstände minimiert, der Verbrauch gesenkt und im Gegenzug die Leistung pro Volumen Hubraum gesteigert werden. Durch geeignete Einspritz- und Brennverfahren lassen sich Geräusch- und Abgasemissionen verringern und der Kraftstoffverbrauch positiv beeinflussen. Durch die Verwendung von optimierten reibungsarmen Gleitlagern im Abgasturbolader lässt sich eine gleichmäßige Leistungsentfaltung darstellen; selbst bei geringen Drehzahlen unter  $1.700 \text{ min}^{-1}$ .

Darüber hinaus ergeben sich auch positive Einflüsse auf die genannten Parameter durch zusätzliche konstruktive Maßnahmen, die seit mehreren Jahren in der Großserie Einsatz finden.

Ein geeignetes Beispiel dafür ist die Abgasrückführung, die seit der Abgasstufe Euro 4 in Dieselfahrzeugen von Volkswagen eingesetzt wird. Mit dieser Technik lassen sich sehr effektiv Stickstoffoxid-Emissionen im Rohabgas über weite Bereiche der Betriebszustände des Motors reduzieren. Bei diesem Verfahren wird Hochdruck- oder Niederdruck-Abgasrückführung oder eine Kombination aus beiden Systemen angewandt. Der Unterschied zwischen den Systemen wird durch den Entnahmeort der Abgasrückführung definiert. Bei der Niederdruck-Abgasrückführung wird das Abgas nach der Abgasnachbehandlung, also nach dem Oxidations-Katalysator und nach dem Dieselpartikelfilter, dem Abgasmassenstrom entnommen und neben dem Zylinderkopf dem angesaugten Frischluftmassenstrom zugeführt. Wird das Abgas dagegen direkt am Abgaskrümmen, also vor dem Abgasturbolader entnommen, wird von Hochdruck-Abgasrückführung gesprochen. Auch dieses Abgas wird neben oder durch den Zylinderkopf zurück in die Frischluft-Ansaugung geführt. Das AGR-System oder auch AGR-Modul hat stets ein AGR-Ventil, mit dem die zurückgeführte Abgasmasse um das gesamte Motoren-Kennfeld geregelt werden kann.

Je nach Abgaskonzept wird das zurückgeführte Abgas durch einen zusätzlichen Wärmetauscher gekühlt, um die Zylinder-Ladung im Brennraum zu gewährleisten. Hinter diesem Zusammenhang steht die physikalische Gesetzmäßigkeit, dass je heißer die angesaugte Luft ist, umso mehr (Zylinder-)Volumen wird von der Luft eingenommen und umso schlechter wird die Füllung im Zylinder. In Kombination mit einem Wärmetauscher ergeben sich Vor- und Nachteile der beiden AGR-Konzepte:

Niederdruck-AGR wird erst nach der Abgasreinigung entnommen und eine Kontamination mit Abgasbestandteilen der AGR-Strecke und der nachfolgenden Bauteile wird minimiert. Im Vergleich zur Hochdruck-AGR ist die Niederdruck-AGR-Strecke lang; daher gelingt keine schnelle Reaktion auf sich verändernde Lastzustände des Motors. Im Vergleich zur Hochdruck-AGR ist die Konstruktion und Abstimmung der innermotorischen Verbrennung mit Niederdruck-AGR aufwändig.

Die Hochdruck-AGR wird direkt vor dem Abgasturbolader entnommen und die Zuführung erfolgt über eine kurze Leitung in den Frischluft-Ansaugtrakt. Mit dieser Technik kann daher sehr schnell auf sich veränderte Motorbetriebszustände reagiert werden. Als Nachteil erweist sich an dieser Technik, dass das rückgeführte Abgas ungereinigt zurückgeführt und evtl. sogar gekühlt wird und es dabei zu Ablagerungen im Hochdruck-AGR-System kommen kann. Diese Ablagerungen können die Funktionsweise des Wärmetauschers und des Ventils nachhaltig beeinträchtigen, so dass ein Austausch des betreffenden Bauteils nötig wird. Bei routinemäßigen Fahrzeug-Dauerläufen vor dem Produktionsbeginn der Fahrzeuge konnten entsprechende Ablagerungen gefunden werden. Die Erkenntnisse aus den Dauerläufen bestätigen also den theoretischen Ansatz.

Über die Zusammensetzung und Bildung jener Ablagerungen liegen nur wenige Erkenntnisse und Erfahrungen vor. Daher ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Ablagerungen im AGR-System chemisch-analytisch zu erfassen, einen zugehörigen Bildungs-Mechanismus zu untersuchen und zu verifizieren. Zur Erfassung der chemischen Zusammensetzung der Ablagerungen wird dabei auf etablierte Laborverfahren zurückgegriffen, wie z.B. auf thermische und auch auf chromatografische Methoden. Zur Untersuchung eines Bildungs-Mechanismus stehen verschiedene Herangehensweisen zur Verfügung. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Ansätze ausgewählt und beschrieben. Zum einen werden durch Versuche am Motor-Funktionsprüfstand und zum anderen werden durch chemische Untersuchungen der Ablagerung-Zusammensetzung im Labor Ablagerung-Mechanismen nachgestellt und betrachtet.

Versuche am Motor-Funktionsprüfstand ermöglichen es, die Betriebszustände des Motors realitätsnah abzubilden, da sich Massenströme und Temperaturen gemäß den Vorgaben im Motorsteuergerät einstellen. Nachteilig wirken sich bei dieser Herangehensweise die langen Versuchszeiten und auch die schlechte Entkopplung einzelner (Abgas-) Parameter aus. Mit einem Laborversuch vermag nur ein definierter Teil des Motorbetriebs nachgestellt zu werden. Im Gegensatz zu den (wochen-)langen Versuchszeiten am Motoren-Prüfstand können im Labor bereits nach wenigen Tagen Ergebnisse erzielt werden.

Als weiterer Vorteil von Laborversuchen erweist sich der weitaus geringere Einsatz von Chemikalien als bei einem Motoren-Versuch. In einem Labor-Nachstellversuch können zudem die Mengen der jeweiligen Komponenten gezielt dosiert und deren Einflüsse abgebildet werden.

Auf Basis der Erkenntnisse aus den oben genannten Herangehensweisen und in Zusammenhang mit Literaturdaten, wird ein Ablagerung-Mechanismus aufgestellt und validiert.

## 4 Stand der Technik

### 4.1 Der Verbrennungsmotor

Unter Anwendung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik (Erhaltung der Energie in einem geschlossenen System) wird durch die Verbrennung von Kraftstoffen die im Kreisprozess freigesetzte Wärme, bzw. Druck- und Volumenänderung in mechanische Arbeit umgewandelt (Arbeitsverfahren). Diese Arbeit wird sich im Dieselmotor zu Nutze gemacht und demnach werden Motoren als Energiewandler bezeichnet.

Auf Basis der verlustlosen Arbeit des Gleichraumprozesses wird der thermodynamische Kreisprozess im Dieselmotor durch vier Schritte beschrieben und wird grafisch in der Abbildung 4-1 dargestellt:

1 → 2: adiabatische Verdichtung des Zylinderinhalts bis zum Erreichen des oberen Totpunkts.

2 → 3: isochore Druck- und Wärmezunahme  $q_{zu}$ , infolge der innermotorischen Verbrennung. Es wird der maximale Zylinderdruck  $p_{max}$  in Punkt 3 erreicht.

3 → 4: adiabatische Entspannung der Verbrennungsgase.

4 → 1: isochore Druckabsenkung und Abfuhr der ungenutzten Reaktionswärme  $q_{ab}$ .

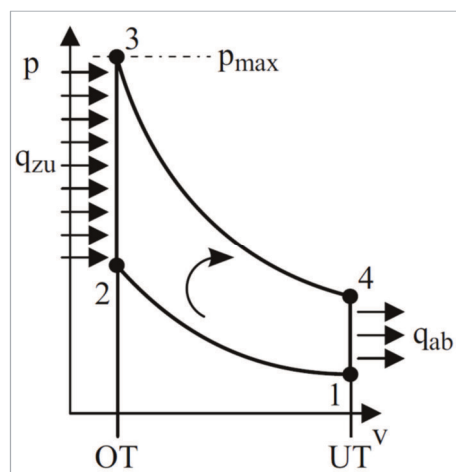


Abbildung 4-1: Theoretische Beschreibung des thermodynamischen Gleichraumprozesses im spezifischen Volumen-Druck-Diagramm [Merker und Schwarz, 2009, S. 23].

Der Gleichraumprozess setzt während der Wärmezufuhr bzw. während der innermotorischen Verbrennung ein konstantes Volumen voraus [Merker und Schwarz 2009, S. 9-38].

Bei der innermotorischen Dieselverbrennung entstehen Drücke innerhalb des Hubkolbenmotors, die aus Festigkeitsgründen des Materials nach oben hin begrenzt werden müssen, der minimale Druck entspricht jenem Druck vor Einlass in den Motor und damit dem Umgebungsdruck. Die Maxima und die Minima des Volumens werden von der Konstruktion des Motors bestimmt. Wenn sich der Kolben an seiner oberen Position im Zylinder befindet, ist die maximale Auslenkung erreicht. Dieser Wendepunkt wird als oberer Totpunkt (OT) bezeichnet. Befindet sich der Kolben an der unteren Position erfährt der Kolben seine minimale Auslenkung. Dieser Punkt wird als unterer Totpunkt (UT) beschrieben. Der Raum zwischen den beiden Wendepunkten des Kolbens wird Hubraum genannt; der Kolben wird bei der auf und ab Bewegung durch eine Zylinderlaufbahn geführt.

Das Dieselmotor-Arbeitsverfahren beruht auf der erwähnten Thermodynamik und bei den heutigen eingesetzten Motorkonzepten wird am häufigsten auf das Viertaktverfahren zurückgegriffen. Zur vollständigen Verbrennung von Kraftstoffen werden insgesamt vier Kolbenhübe benötigt. Die einzelnen Takte werden in der Abbildung 4-2 dargestellt.

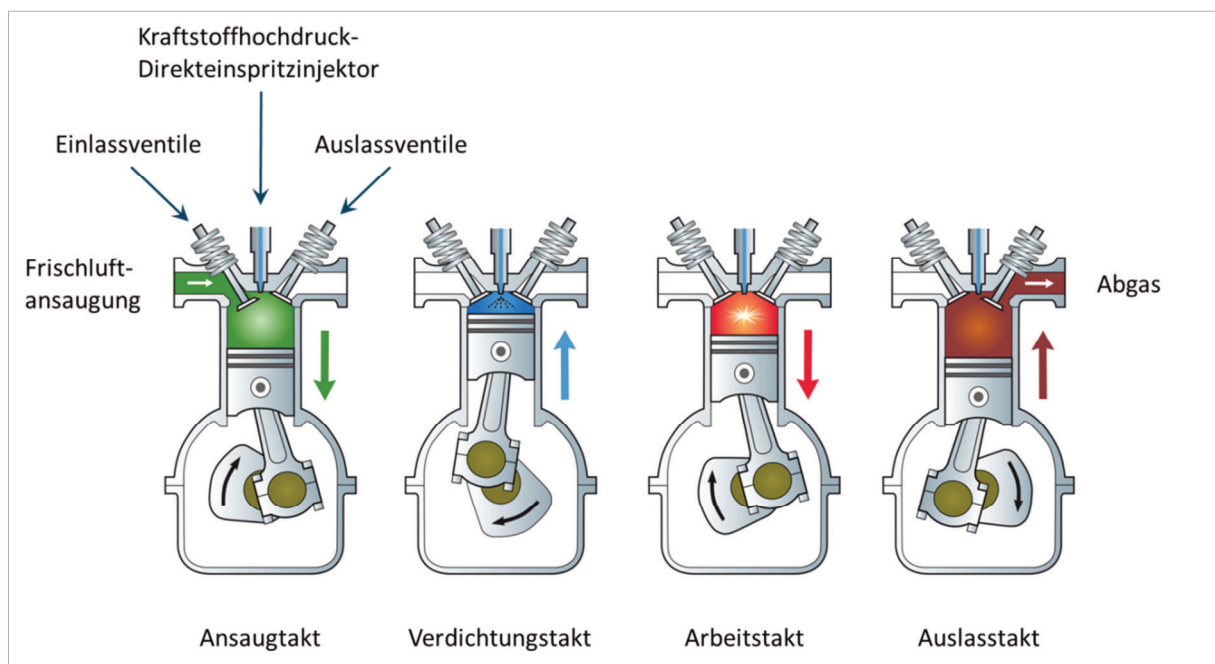


Abbildung 4-2: Die vier verschiedenen Arbeitstakte bei dem Diesel-Arbeitsverfahren. Eigene Darstellung nach [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 39].

Zunächst wird durch leichten Unterdruck von 10 bis 50 mbar Frischluft in den Brennraum gesaugt. Bei Dieselmotoren mit einem Abgasturbolader wird, je nach Betriebszustand des Motors, die Frischluft mit einem Überdruck zwischen 30 und 1.500 mbar in den Zylinderraum gedrückt.

Bei geöffneten Einlassventilen und geschlossenen Auslassventilen wird durch Bewegung des Kolbens in Richtung des unteren Totpunkts der Unterdruck erzeugt (Ansaug-Takt).

Anschließend werden die Einlassventile geschlossen und der Kolben bewegt sich zum oberen Totpunkt. Bei dieser Bewegung wird die Luftmasse (auch als Zylinder-Ladung oder -füllung bezeichnet) komprimiert. Durch die Kompression der Luft werden Drücke zwischen 30 und 50 bar, sowie Temperaturen von 550 bis 700 °C erreicht (Verdichtungstakt).

Je nach Arbeitsverfahren wird kurz vor und nach Erreichen des oberen Totpunkts der Dieselkraftstoff in die vorbereitete Ladung injiziert und das Luft-Kraftstoff-Gemisch entzündet sich selbst. In diesem Arbeitsprozess werden Drücke von 60 bis 100 bar und Temperaturen bis zu 2.300 K erreicht. Wird die Luft mit Überdruck in den Brennraum gedrückt, z.B. bei der Verwendung von Abgasturboladern oder Kompressoren werden Drücke von bis zu 180 bar und Temperaturen bis zu 2.700 K erreicht. Infolge der genannten Drücke wird der Kolben erneut in Richtung des unteren Totpunktes beschleunigt. Während dieses Taktes wird die frei gesetzte Kraft auf den Kolben übertragen (Arbeitstakt).

Der Kolben durchläuft erneut den Wendepunkt am unteren Totpunkt und bewegt sich wieder in Richtung des oberen Totpunktes. Während der Aufwärtsbewegung des Kolbens werden die Auslassventile geöffnet; die Einlassventile sind geschlossen. Die verbrauchte Ladung (Abgas) entweicht zunächst mit einem Überdruck von bis zu 11 bar aus dem Brennraum. Bei dem anschließenden Ausschleiben des Abgases in Richtung Auspuff erfährt der Kolben einen Gegendruck von 100 bis 200 mbar, der durch nachgeschaltete Bauteile verursacht wird. Bei aufgeladenen Motoren mit Abgasnachbehandlungs-Systemen werden am Abgaskrümmern vor dem Turbinenrad des Abgasturboladers Überdrücke zwischen 200 und 2.000 mbar erreicht; abhängig vom Lastzustand des Motors (Ausschiebe-Takt) [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 34-37].

## 4.2 Der Dieselmotor

Der 23. Februar 1893 wird als Geburtsstunde des Dieselmotors datiert, als Rudolf Diesel seine Erfindung des Dieselmotors zum Patent anmeldete. Weitverbreitet ist die Annahme, der Dieselmotor wäre von vorneherein als Selbstzünder entwickelt worden. Allerdings wollte Rudolf Diesel mit Hilfe von hochverdichteter Luft eine hohe Wärmeausnutzung erreichen und keine selbstzündende Wärmekraftmaschine entwickeln.

Die Besonderheiten des Dieselmotors gegenüber dem Konzept von Nikolaus Otto sind die Gemischbildung innerhalb des Brennraums (Diffusionsflamme), die Selbstzündung des Luft-Kraftstoff-Gemisch bei Luftüberschuss ( $1,1 < \lambda < 10$ ), sowie die Einstellung des angeforderten Drehmoments über die Menge des eingespritzten Kraftstoffs (Qualitätsregelung) [Braess und Seiffert 2013, S. 222]



In der Abbildung 4-3 ist die (heiße) Abgasseite eines 2.0 L Dieselmotors von Volkswagen dargestellt.

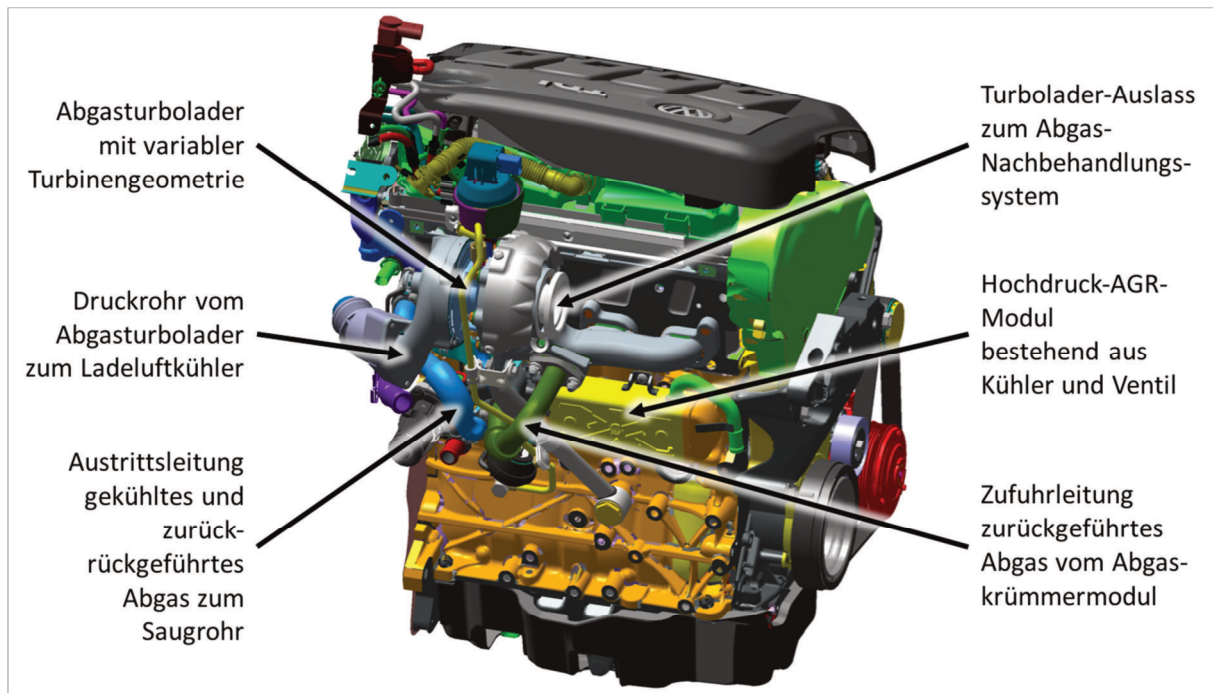


Abbildung 4-3: CAD Darstellung eines Volkswagen Dieselmotors in der Abgasstufe EU 5 mit einem Hubraum von 2.0 L und einer Nennleistung von 103 kW. Der Abgasturbolader, sowie das Hochdruck-AGR-Modul sind deutlich zu erkennen. Der Übersicht halber wird das Abgasnachbehandlungssystem (Oxidations-Katalysator und Diesel-Partikelfilter) nicht dargestellt [Hadler et al. 2008].

Zur Verbrennung des flüssigen Dieselmotorkraftstoffs wird dieser gezielt aufbereitet, da ein Gemisch aus Umgebungsluft, sowie Kraftstoffdampf und -tröpfchen erst durch Kompression und Verwirbelung zur Zündung gebracht werden kann. Es stehen dazu zwei Aufbereitungsmöglichkeiten zur Verfügung: Die äußere Gemischbildung, also die Einspritzung und Verdampfung des Kraftstoffs in einer Vorkammer oder die Direkteinspritzung in den Zylinderbrennraum. In Hinblick auf Abgasemissionen hat sich beim modernen Dieselmotor die Hochdruck-Direkteinspritzung durchgesetzt. Der Dieselmotorkraftstoff wird 20 bis 25° Kurbelwinkel vor dem oberen Totpunkt mit einem Druck von bis zu 2.500 bar in den Brennraum eingespritzt. Auf diese Weise werden zum Zeitpunkt der maximalen Kompression (der Kolben erreicht den OT) ein ausreichender hoher Druck und eine ausreichende hohe Temperatur erreicht, damit sich eine optimale Durchmischung von Kraftstoff und Luft zur Zündung einstellt. Der Kolben erreicht bei der Hubbewegung eine Geschwindigkeit bis zu  $3.700 \text{ kmh}^{-1}$  (bei der Nennleistungsdrehzahl von  $4.200 \text{ min}^{-1}$ ), so dass zur effektiven Gemischbildung und Zündung innerhalb des Zylinders nur ein Zeitfenster zwischen 1 und 2 Millisekunden zur Verfügung steht. Für die Gemischbildung sind mehrere Faktoren entscheidend.



Die einströmende Luft wird durch entsprechende Einlasskanal- und Kolbenmulden-Geometrien in definierte Strömungen gezwungen, die zu einer Verwirbelung und damit zu einer Durchmischung von Ladung und Dieselkraftstoff führen. In der Abbildung 4-4 wird die so genannte Drall-Strömung dargestellt, mit der die frische Ansaugluft in den Zylinder gelenkt wird.



Abbildung 4-4: Drall-Strömungslinien der angesaugten Frischluftmasse mittels eines entsprechend konstruierten Einlasskanals (Spiralkanal) [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 70].

Bei direkt-einspritzenden Dieselmotoren trägt die Qualität der Kraftstoff-Hochdruck-Einspritzung einen wesentlichen Anteil an der Gemischbildung. Nichtsdestoweniger hat auch die Güte der einströmenden Frischluft einen positiven Einfluss auf die Zerstäubung und die Aufbereitung des Kraftstoff-Strahls. Der Luftdrall vermag die Zerstäubung des Kraftstoff-Strahls durch ein Aufreißen zu verbessern und damit die Vermischung des Kraftstoffs zu optimieren. Mit zunehmender Kolbengeschwindigkeit nimmt die Drall-Strömung zu.

Kurz vor dem OT wird die Luft derart verdichtet, dass diese zündfähige Umgebungsbedingungen von 30 und 60 bar, sowie 300 bis 400 °C für den eingespritzten Kraftstoff bietet. Der Dieselkraftstoff wird über ein Hochdruck-Einspritzsystem mit bis zu 2.500 bar in den vorbereiteten Brennraum injiziert. Wird der Einspritzstrahl durch den genannten Druck durch mehrere kleine Löcher in der Einspritzdüse (bis zu acht Einspritzlöcher pro Düse mit Durchmesser von je  $\sim 0,12$  mm) eingespritzt, zerfällt dieser in unzählige winzige Flüssigkeitströpfchen. Der hohe Impuls dieser Kraftstofftröpfchen erwirkt eine Saugwirkung der umgebenden Brennraumluft in den zerfallenden Strahl. Dieser Vorgang wird als *Einzugströmung* oder *Air-Entrainment* bezeichnet und fördert die Verteilung und Vermischung des Dieselkraftstoffs im Brennraum. Die vorherrschenden

Druck- und Temperatur-Bedingungen führen zu einer Verdampfung der Kraftstofftröpfchen und folglich zu einer Selbstzündung des Luft-Kraftstoff-Gemisches.

Der Kraftstoff muss zuerst die genannten Zerfalls- und Verdampfungsvorgänge durchlaufen, bevor er sich entzündet. Das Zeitfenster von 1 bis 2 ms zwischen Einspritz- und Zündbeginn wird als *Zündverzug* bezeichnet. Der Zündverzug, der Einspritzdruck und Einspritzbeginn sind entscheidende Kriterien zur Beeinflussung der innermotorischen Verbrennung. Mit Hilfe dieser drei Parameter lassen sich Kraftstoffverbrauch und Emissionen stark beeinflussen.

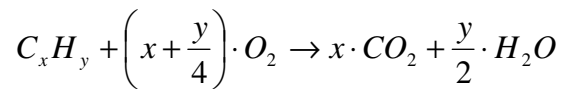
Durch Variation von Druck und Temperatur der Luft im Brennraum (Verdichtung) und durch die Ladungsbewegung im Strömungsfeld kann Einfluss auf die Gemischbildung und auf die Verbrennung genommen werden.

Die Verbrennung wird unter Luftsauerstoff-Überschuss in drei Phasen eingeteilt:

1. Das zündfähige Gemisch wird thermisch entflammt. Zündungsvorgänge werden durch physikalische und chemische Reaktionen initiiert. Geräusch- und Stickstoffoxid-Emissionen werden maßgeblich von dieser Phase beeinflusst.
2. Bei einer mehrstufigen Einspritzung wird nach Einspritzbeginn erneut Kraftstoff in den vorkonditionierten Brennraum injiziert, vermischt und ebenfalls verbrannt. Druck und Temperatur sind bereits erhöht und daher werden Verwirbelungen im Brennraum erzeugt, der haupteingespritzte Kraftstoff verbrennt nahezu vollständig. In dieser Phase werden Leistung und Drehmoment erzeugt.
3. Vergleichsweise langsam ist die Verbrennung des zuletzt eingespritzten Kraftstoffs, wenn sich der Kolben in Richtung des unteren Totpunktes bewegt. Da bei der Abwärtsbewegung des Kolbens Luftbewegung, Temperatur, Druck und Luftüberschuss abnehmen, wird die Verbrennung nahezu ausschließlich von chemischen Reaktionen getrieben. Während dieser Phase werden über 90 % der gebildeten Partikel nachoxidiert und verbrannt. Diese Phase ist daher extrem wichtig für die Partikel-Emissionen [Braess und Seiffert 2013, S. 296-305; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 38-40].

## 4.3 Entstehung innermotorischer Schadstoffe

Ziel der Verbrennung von Kraftstoff jeder Art ist es, die darin gespeicherte chemische Energie in mechanisch nutzbare Energie umzuwandeln. Es entstehen im Wesentlichen Wärme, sowie Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die ideale stöchiometrische Verbrennung von Kraftstoff (Kohlenwasserstoffen,  $C_xH_y$ ) mit dem Luftsauerstoff läuft nach folgender chemischen Gleichung ab [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 488]:



Aus der oben stehenden Gleichung wird ersichtlich, dass eine Senkung des Kraftstoffverbrauchs eine direkte Verringerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen mit sich bringt.

Wasser und Kohlenstoffdioxid sind aus toxikologischer Sichtweise unbedenklich, jedoch wirkt CO<sub>2</sub> als Treibhausgas. Es ist daher ein Ziel der Motorenentwicklung und der Verbrennungsabstimmung, den Kraftstoffverbrauch und damit die CO<sub>2</sub>-Emissionen klein zu halten.

Im Gegensatz zu einer idealen Verbrennung werden in der realen innermotorischen Dieselerbrennung Unterschiede im lokalen Verhältnis von Luftsauerstoff zu Kraftstoff beobachtet. Es kommt zur Entstehung von Dieselrußpartikeln und Kohlenstoffmonoxid (CO), infolge der unverständigen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe.

Darüber hinaus werden Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) ab einer ausreichend hohen Temperatur (rund 1.700 °C) in einer Gleichgewichtsreaktion aus Luftsauerstoff und Luftstickstoff gebildet. Unter diesen Verhältnissen überwiegt die Bildung von Stickstoffmonoxid-Molekülen gegenüber dem Zerfall dieses Moleküls und bei einer Temperatur von etwa 1.950 °C wird ein Gleichgewichtszustand von Bildung und Zerfall von Stickstoffmonoxid erreicht [Holleman et al. 2007, S. 707-708]. Infolge einer unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen durch Erlöschen der Flammenfront, verbleiben nach der Verbrennung noch Kohlenwasserstoff-Moleküle im Brennraum. Insbesondere an kalten Brennraumwänden oder Quetschspalten wird das Flammenlöschen verursacht [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 488-495].

Eine exemplarische Zusammensetzung des Dieselrohabgases ist aus der Abbildung 4-5 ersichtlich. Die Daten wurden aus Fahrzeugen gesammelt, welche ohne Abgasnachbehandlungssysteme ausgerüstet sind und die Emissionsstufe EU 4 erreichen. Die Masse an Sulfat im Abgas liegt unterhalb der Nachweisgrenze, da der eingesetzte Kraftstoff frei von Schwefel ist, also der Anteil unter 10 ppm liegt.

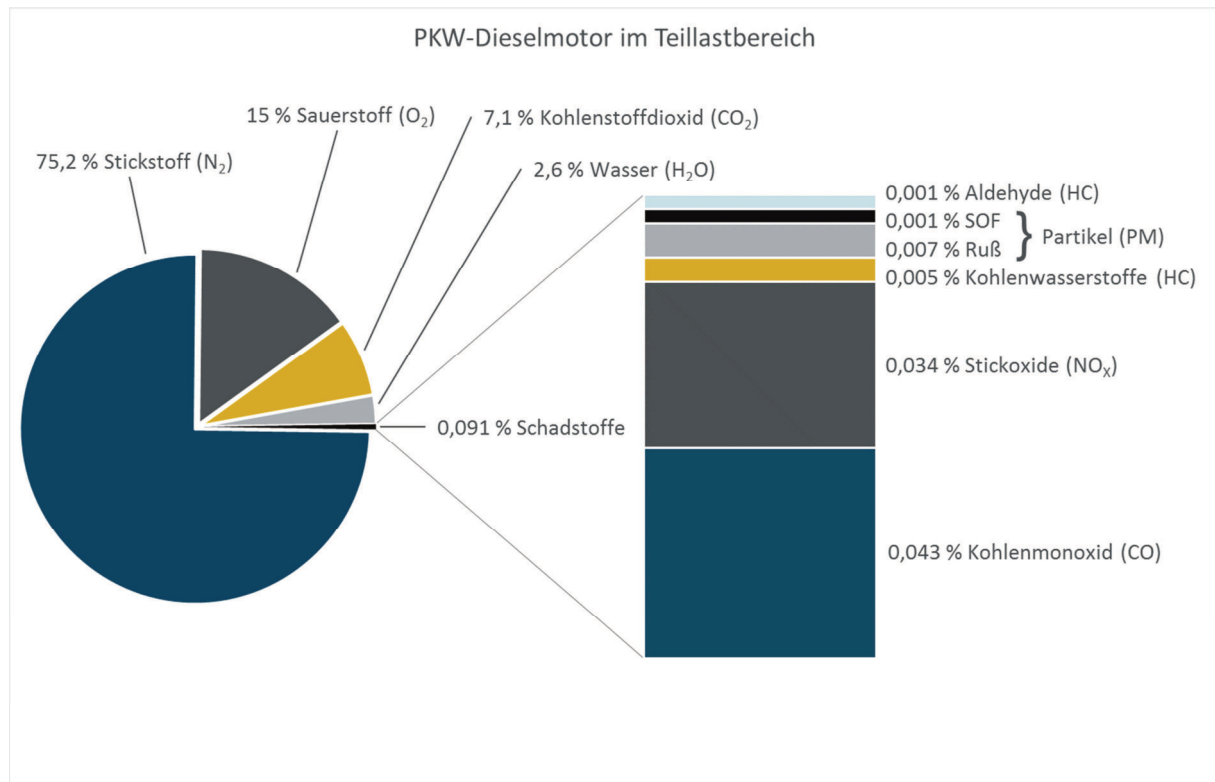


Abbildung 4-5: Rohemissionen eines PKW-Dieselmotors in Massen-%. Der Anteil der Ruß-Partikel (Particulate Matter, PM) wird in den unlöslichen Anteil des festen Rußes und den Anteil der löslichen organischen Bestandteile (Soluble Organic Fraction, SOF) zerlegt. Die Darstellung ist nicht Maßstabsgetreu. Eigene Darstellung nach [Raatz et al. 2004, S. 87; ACEA 2002, S. 37].

Auffällig an den Abgasemissionen aus Dieselmotoren ist, dass noch ca. 12 Volumen-% Sauerstoff im Abgasmassenstrom enthalten sind. Dieser Umstand resultiert aus der Tatsache, dass die innermotorische Dieselerverbrennung mit einem globalen Luftüberschuss betrieben wird, also mehr Luft-Sauerstoff zur Verfügung steht, als zur Verbrennung benötigt wird.

#### 4.3.1 Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>)

Es sind viele verschiedene Stickstoffoxide aus der Literatur bekannt (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>4</sub>O, N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Während der innermotorischen Verbrennung werden nur die Moleküle Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) in signifikanten Mengen gebildet. Daher sind nur diese beiden Moleküle bei der weiteren Betrachtung von Bedeutung.

Abgekürzt werden diese Moleküle durch die Summenformel  $\text{NO}_x$ , was dem Umstand Rechnung trägt, dass bei der innermotorischen Verbrennung mehrere verschiedene Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen gebildet werden. Hauptsächlich entsteht das Molekül  $\text{NO}$ .  $\text{NO}_2$  wird durch Nachoxidation bis zu 15 Volumen-% im Abgas nachgewiesen [Wenzel 2006].

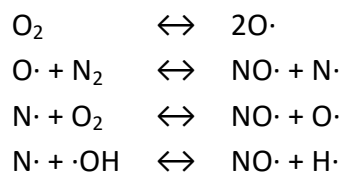
Stickstoffoxide werden neben ihrer toxikologischen Wirkung als umweltschädlich eingestuft, da die Bildung von bodennahem Ozon begünstigt wird [Binnewies et al. 2004, S. 453-456].

Vier Mechanismen wurden in der Vergangenheit charakterisiert, die zur Entstehung von Stickstoffoxiden führen. Je nach motorischen Bedingungen überwiegen die einzelnen Mechanismen unterschiedlich stark. Bei hohen Temperaturen *hinter* der Flammenfront überwiegt der Zeldovich-Mechanismus. Werden die Spitzentemperaturen durch Abgasrückführung abgesenkt, ist der Mechanismus der Prompt- $\text{NO}$ -Bildung besonders ausgeprägt. Die Bildung von Stickstoffoxiden über das Zwischenmolekül Distickstoffoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ , Lachgas) tritt insbesondere unter sauerstoffreichen Bedingungen auf.

## Thermisches $\text{NO}$ / Zeldovich- $\text{NO}$

Bei der innermotorischen Diesel-Verbrennung wird der Mechanismus auf Basis des thermischen Stickstoffoxids bzw. der Zeldovich- $\text{NO}$ -Mechanismus als derjenige beobachtet, welcher von allen  $\text{NO}_x$ -Bildungsmechanismen als dominantester wirkt. Der Mechanismus wurde im Jahr 1946 von Zeldovich untersucht und beschrieben. Die Arbeitsgruppe um Baulch bestätigte 1992 und 1994 den Ansatz von Zeldovich und entwickelte unter Anwendung von neuen Erkenntnissen den *erweiterten Zeldovich-Mechanismus* [Zeldovich 1946; Baulch et al. 1992; Baulch et al. 1994].

Es wurden vier Elementarreaktionen abgeleitet [Baulch et al. 1994]:



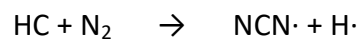
Die Voraussetzung für den Start bzw. den Kreislauf des Mechanismus ist die Bildung von atomarem Sauerstoff, der bei  $\sim 2.200$  K aus molekularem Sauerstoff entsteht; die maximale Brenntemperatur liegt bei 2.700 K. Die Reaktion eines Sauerstoff-Radikals mit dem Stickstoff-Molekül ist der geschwindigkeits-bestimmende Schritt des Mechanismus, da die Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung mit nahezu  $945 \text{ kJmol}^{-1}$  eine hohe Bindungsenergie aufweist und die Reaktion des Sauerstoff-Radikals mit dem Stickstoff-Molekül die höchste Aktivierungsenergie hat [Merker und Schwarz 2009, S. 210].

## Prompt-NO

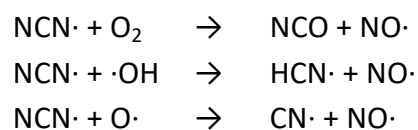
Die Untersuchungen von Zeldovich beweisen, dass Stickstoffoxide während der Verbrennung in der Flammenfront entstehen.

Der Mechanismus der Bildung von *Prompt-NO* wurde erstmals 1976 von Fenimore beschrieben. Er entdeckte in seinen Untersuchungen einen komplexeren Mechanismus, bei dem Kohlenwasserstoff-Radikale (HC-Radikale) involviert sind, die in sauerstoffarmen Regionen der Flammenfront mit Stickstoff-Molekülen (N<sub>2</sub>) zu Blausäure-Molekülen (HCN) und atomaren Stickstoff-Atomen reagieren. Es folgt eine schnelle Weiterreaktion zu Stickstoffmonoxid (NO). Insbesondere unter brennstoffreichen Bedingungen werden Kohlenwasserstoff-Radikale, z.B. Ethin-Radikale, als Reaktionspartner in der Flammenfront gebildet, die die Reaktion mit elementarem Stickstoff begünstigen. Die auf diesem Wege gebildeten Stickstoffoxide werden als *Prompt-NO* bezeichnet [Fenimore 1976; Merker und Schwarz 2009, S. 210-217].

Basierend auf den Erkenntnissen von Fenimore, wurde der Prompt-NO-Mechanismus weiterentwickelt: Cui et al. beschrieben theoretisch einen Mechanismus, der über ein NCN-Molekül als Zwischenstufe verläuft. Moskaleva et al. untersuchten darauf Reaktionen mit NCN als Zwischenstufe [Moskaleva et al. 2000].



Die theoretischen Modelle der oben genannten Wissenschaftler-Gruppen konnten mit experimentell ermittelten Daten in Einklang gebracht werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnten Sutton et al. mit Hilfe von LASER-induzierter Fluoreszenz in Methanflammen die Reaktion bestätigen. Die möglichen Reaktionen des NCN-Radikals führen zu der Bildung Stickstoffmonoxids [Sutton et al. 2008]:



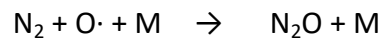
Der Reaktionsmechanismus wurde noch nicht abschließend geklärt [Cui et al. 1999; Moskaleva et al. 2000; Sutton et al. 2008].

## NO-Bildung über Lachgas (N<sub>2</sub>O)

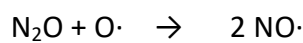
Die Voraussetzungen zur Bildung von Stickstoffoxiden über Lachgasmoleküle sind ein mageres Brennstoff-Luft-Gemisch, also die Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen, die zur Bildung von *Prompt-NO* notwendig sind.

Weiterhin senkt ein Stoßpartner  $M$  in der Gasphase die Aktivierungsenergie für einen erfolgreichen Zusammenstoß von Sauerstoff-Radikalen mit Stickstoff-Molekülen. Damit sind auch erfolgreiche Zusammenstöße bei niedrigen Temperaturen möglich und die Bildung von thermischem NO wird damit unterdrückt.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bleibt analog dem des Zeldovich-Mechanismus. Dieser Mechanismus wird um den Stoßpartner  $M$  erweitert, der zur Abfuhr der Energie postuliert wird und unverändert aus der Reaktion heraustritt [Amnéus et al. 2005]:



Es kommt zur NO-Bildung durch Oxidation von  $\text{N}_2\text{O}$  mit atomarem Sauerstoff [Amnéus et al. 2005]:



Der vorherrschende Druck im Brennraum nimmt maßgeblichen Einfluss auf die Reaktion, da zu einem erfolgreichen Zusammenstoß drei Reaktionspartner notwendig sind. Die Reaktion läuft daher bevorzugt bei hohen Drücken ab 15 bar Überdruck statt (vgl. Diesel-Common-Rail Hochdruck-Injektion mit bis zu 2.500 bar). Die Absenkung der Aktivierungsenergie durch den Stoßpartner  $M$ , verringert damit auch den Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die NO-Bildung [Amnéus et al. 2005; Bäßler 2008, S. 10-11; Wolfrum 1972].

### NO<sub>x</sub>-Bildung durch Brennstoff-Stickstoff

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch die Stickstoffoxid-Bildung mit Stickstoff erwähnt, welcher seinen Ursprung im Kraftstoff hat. Es handelt sich dabei um einen Mechanismus, der nur einen untergeordneten bzw. keinen Einfluss auf motorische Verbrennung hat, da Kraftstoffe, die im Straßenverkehr verwendet werden, keinen organisch gebundenen Stickstoff enthalten [Merker und Schwarz 2009, S. 210-217].

### 4.3.2 Ruß- und PAK-Emissionen

Nach gesetzlichen Prüfbestimmungen wird die Partikelmasse (häufig als *particulate matter*  $P_M$  bezeichnet) im Abgas von Dieselmotoren als Gesamtmasse an Feststoffen und angelagerten flüchtigen oder löslichen Bestandteilen betrachtet. Als Prüfbedingungen wurden folgende Parameter definiert: das heiße Abgas wird mit gefilterter Umgebungsluft verdünnt und auf maximal 52 °C abgekühlt. Daraufhin werden alle abscheidbaren Komponenten auf einem konditionierten Probenträger präzipitiert, die Erfassung der Gesamtmasse erfolgt durch Wägung.

Der größte Anteil (~75 Massen-%) an der abgelagerten Masse wird dabei von elementarem Kohlenstoff eingenommen, der hauptsächlich in Form von Ruß auftritt. Kweon et al. konnten zeigen [Kweon 2002], dass im unteren Teillastbereich (bis 50 % Motorlast) der Anteil an organischen Komponenten bis zu 75 Massen-% der Gesamtpartikelmasse betragen kann; der Anteil an Ruß ist dementsprechend niedrig. In höheren Lastbereichen überwiegt der Anteil des elementaren Kohlenstoffs, der sich hauptsächlich aus Diesel-Ruß zusammensetzt.

Die Ursache dafür liegt im Luft-Kraftstoff-Verhältnis, das bei unterer Teillast groß ist ( $\lambda > 1$ ). Im oberen Teillast- bzw. Volllastbereich ist das Verhältnis niedrig ( $\lambda < 1$ ).

Es existieren inzwischen mehrere Ansätze, die die Entstehung von Diesel-Rußpartikeln beschreiben, allerdings sind nach wie vor nicht alle Details erforscht und verstanden. Eine der heute allgemein akzeptierten Theorien geht davon aus, dass Kohlenwasserstoffe in sauerstoffarmer Atmosphäre in kurzkettenige Moleküle gespalten werden (Pyrolyse) und Wasserstoff-Atome von den Kohlenstoffketten abgespalten werden (Dehydrierung). Es werden dabei bevorzugt Ethin (Acetylen), Ethen, Methan, Propen, Benzol und deren Radikale gebildet [Haynes und Wagner 1981]. Diese hochenergetischen Teilchen lagern sich aneinander an und polymerisieren. Insbesondere dem Acetylen-Radikal wird dabei eine einflussreiche Rolle zugeschrieben, da dieses Molekül am meisten gebildet wird; aufgrund seiner Stabilität unter den genannten Bedingungen.

Ausgehend von dem Acetylen-Radikal werden ein- und mehrkernige aromatische Systeme ausgebildet, z.B. Benzol, Naphthalin, Anthracen oder Phenantren [Giri 2005]. Von diesen Aromaten werden bei den herrschenden Temperaturen von über 700 °C, Wasserstoff-Atome abgespalten und aromatische Radikal-Moleküle gebildet. Diese sind im Stande mit weiteren Radikal-Molekülen zu rekombinieren bzw. es werden weitere aromatische Moleküle angelagert. Bei diesen Rekombinations-Reaktionen polymerisieren die aromatischen Systeme weiter zu größeren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Diese PAKs werden als Ruß-Vorläufer betrachtet und bei fortschreitender Wasserstoff-Atom-Abstraktion immer mehr aromatische Systeme angelagert [Peters 2006; Cheng et al. 2002].

Auf diese Weise werden Kohlenstoffebenen ausgebildet, die sich, ähnlich der Kohlenstoffmodifikation Graphit, parallel übereinander anordnen. Eine derartige Struktur wird als turbostratisch bezeichnet. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen haben gezeigt, dass kristalline Strukturen innerhalb der Partikel bestehen. Sie liegen nicht isoliert vor, sondern sie bestehen aus mindestens drei übereinanderliegenden Schichten, die parallel und äquidistant angeordnet sind. Ähnlich der definierten Bildung von Carbon Black Rußpartikeln bestehen Diesel-Rußpartikel aus 60 bis 90 Massen-% dieser kristallinen Einheiten bzw. geordneten Kohlenstoffatom-Ebenen [Voll und Kleinschmit 2002].

In der Abbildung 4-6 wird schematisch die Entstehung von Diesel-Rußpartikeln, nach der genannten Ruß-Bildungstheorie, beschrieben. Im linken Teil wird das Edukt, die Kohlenwasserstoffe aus dem Kraftstoff, durch Pyrolyse- und Dehydrierungs-Prozesse in kleine reaktive Radikal-Moleküle gespalten.



Die Radikal-Moleküle werden zu größeren (poly-)aromatischen Systemen polymerisiert, die ihrerseits zur Bildung von Ruß-Primärteilchen führen.

Parallel zu dieser Reaktion werden die Radikal-Moleküle an der Oberfläche der Ruß-Keime angelagert und führen zu einer Vergrößerung der Ruß-Partikel bzw. zu Agglomerations-Effekten.

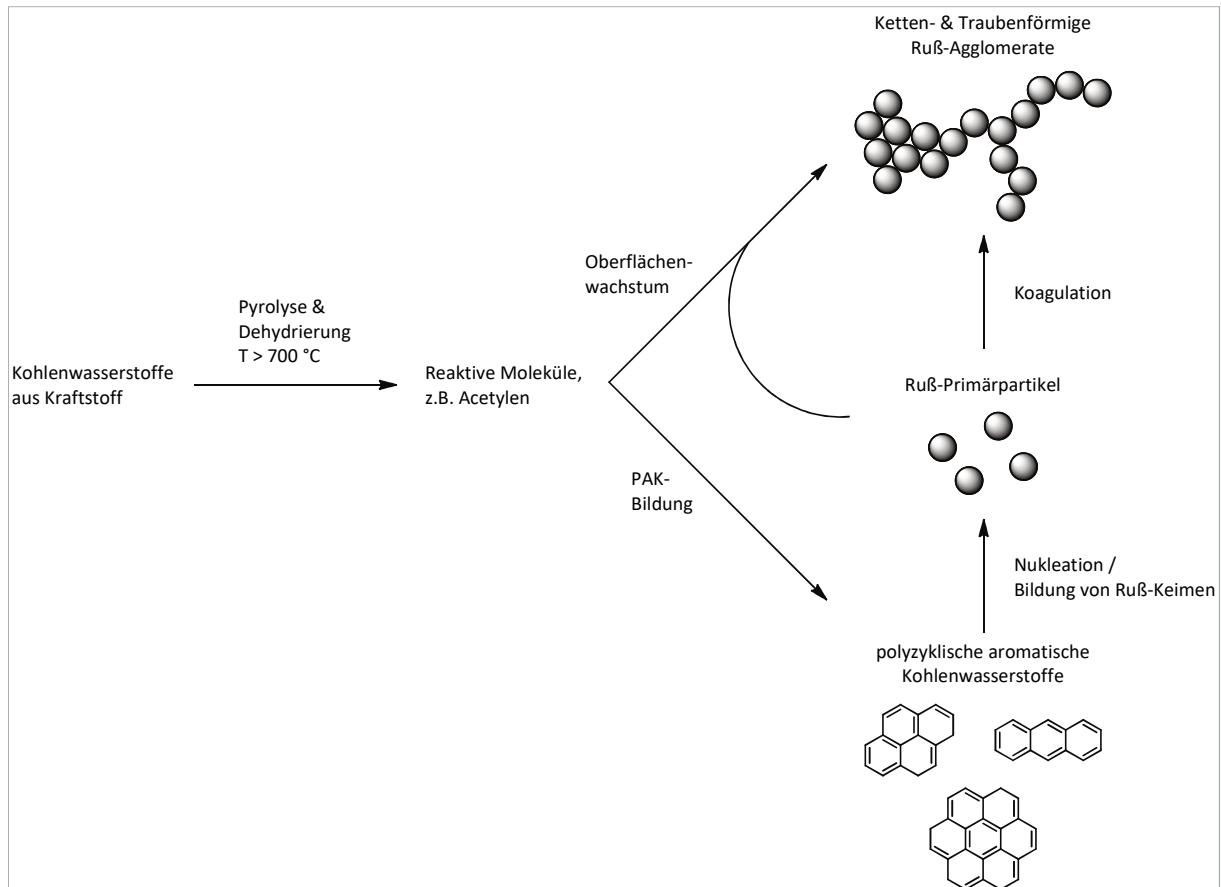


Abbildung 4-6: Vereinfachte Darstellung der aktuellen Ruß-Bildungs-Theorie auf Basis von Pyrolyse- und Hydrierungs-Prozessen von Kohlenwasserstoffen aus dem Dieselmotorkraftstoff. Eigene Darstellung nach [Merker und Schwarz 2009, S. 208].

Die PAK-Ebenen werden bei wachsender Größe gekrümmt, ein Vorgang, der als *Nukleation* bezeichnet wird. Die daraus resultierenden *Keime* von 1 bis 2 nm Durchmesser ermöglichen es anderen Kohlenstoffebenen und weiteren Kernen sich dort anzulagern.

Sobald die PAK-Ebenen beginnen sich zu krümmen, wird von einem *Rußkeim* gesprochen. Es scheiden sich weitere Schichten aus Kohlenstoffebenen ab und werden an dessen Oberfläche adsorbiert. Aufgrund dieses Vorgangs können neue Schichten stets parallel auf den bereits vorhandenen adsorbiert werden. Die Kohlenstoffschichten werden, beginnend an der Oberfläche, bei Temperaturen oberhalb von  $1.200\text{ °C}$  in graphitische Schichten umgeordnet; das ist auch die Ursache, die dem Umstand Rechnung trägt, dass der Ordnungsgrad auf der Oberfläche hoch, im Kern allerdings niedrig ist.

Das Ruß-Primärteilchen wächst auf Größen zwischen 20 und 30 nm an. Die Abbildung 4-7 zeigt eine schematische Skizze der Bildung eines Rußprimärteilchens (4), mit den Zwischenstufen der Bildung von ausgedehnten PAK-Ebenen (1), der Schichtung der PAK-Ebenen (2) und der Krümmung, sowie Nukleation der PAK-Ebenen (3).

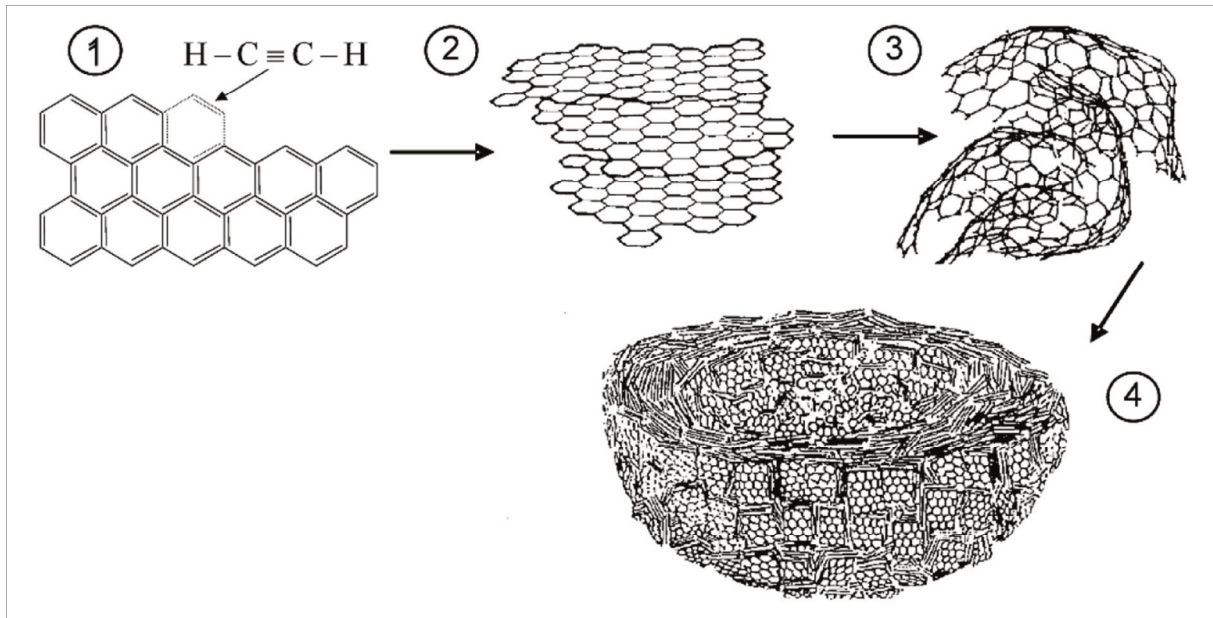


Abbildung 4-7: Die vier Phasen der Bildung von Ruß-Primärteilchen [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 493].

Jene Primärpartikel werden schließlich zu größeren ketten- und traubenförmigen Strukturen zusammengeschlossen. Dieser Prozess wird als *Koagulation* bezeichnet. Die theoretischen Grundlagen für die Evolution der Rußkeime bilden die Vorgänge der *Koaleszenz* und der *Aggregation*. Von *Koaleszenz* wird gesprochen, wenn die Ausgangspartikel nicht mehr durch Phasengrenzen voneinander getrennt sind. Die Rußpartikel werden demnach derart miteinander verschmolzen, dass die Ausgangspartikel nicht mehr als eigenständige Einheiten existieren. Koaleszenz wird in den frühen Phasen der Rußbildung beobachtet, wenn die sich bildenden Partikelvorläufer und PAK-Cluster noch nicht vollständig erstarrt sind.

Der Vorgang der *Aggregation* bezeichnet die Kollision und die Anhaftung von Partikeln aneinander. Die Rußpartikel werden dabei im Wesentlichen nicht verändert und bei Anwendung von entsprechenden äußeren Kräften können die Partikel auch wieder voneinander getrennt werden [Bechmann 2000, S. 57].

Die Abbildung 4-8 zeigt eine Rasterelektronen-Mikroskop-Aufnahme von realen Rußproben nach der Koagulation.

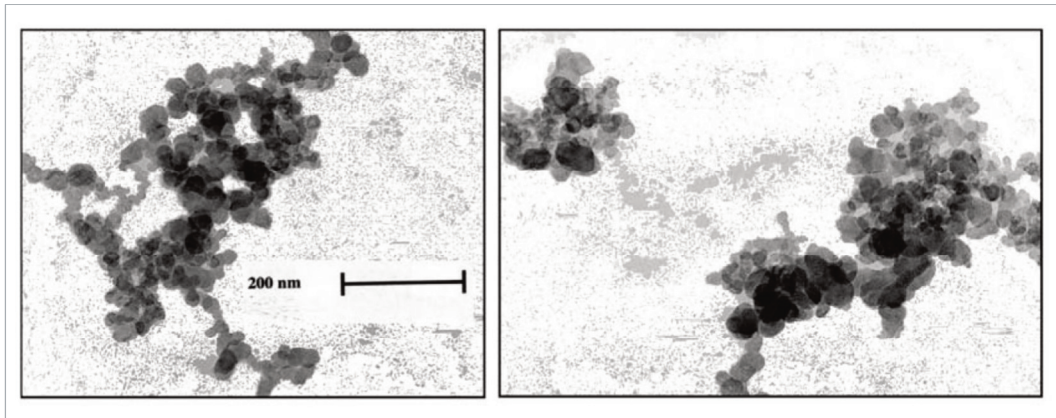


Abbildung 4-8: REM-Aufnahmen von koagulierten primären Dieselruß-Partikeln [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 494].

Auf der Oberfläche der Primärteilchen können weitere gasförmige Substanzen, wie Wasser, Schwefeldioxid oder andere anorganische und organische Komponenten adsorbiert werden. Der Prozess der Adsorption ist von der Temperatur abhängig und verändert maßgeblich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Rußpartikel.

Während der Adsorption von Komponenten werden diese überwiegend physikalisch an der Oberfläche gebunden, so dass die Vorgänge der Chemisorption in der vorliegenden Arbeit nicht näher betrachtet werden.

Teilweise werden diese Koagulate und Zwischenstufen durch Sauerstoff- und Hydroxy-Radikale an der Oberfläche oxidiert und abgebaut. Eine mögliche Molekülstruktur an der Oberfläche eines Rußpartikels ist in der Abbildung 4-9 dargestellt [Voll und Kleinschmit 2002].

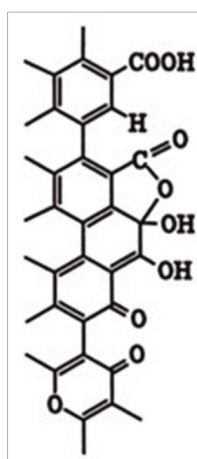


Abbildung 4-9: Darstellung der chemischen Molekülstruktur und der organischen funktionellen Gruppen an der Oberfläche von Rußpartikeln [Voll und Kleinschmit 2002].

Die Oxidation der Rußpartikel findet bei Temperaturen oberhalb von 1.000 K statt. Fällt die Temperatur darunter, wird die Oxidation abgebrochen und der letzte Zustand der Partikel wird *eingefroren*. Die Partikel erreichen am Ende des dieselmotorischen Verbrennungsprozesses eine Größe zwischen 80 und 100 nm.

Neben der Temperatur hat die Zusammensetzung des Kraftstoffs erheblichen Einfluss auf die Bildung von Rußen: je höher der Kohlenstoffgehalt und die Molekülmasse (z.B. Aromaten), umso mehr steigt die Tendenz zur Rußbildung. Moleküle mit einem niedrigen Kohlenstoff zu Wasserstoff-Verhältnis (C/H-Verhältnis), weisen eine höhere Anzahl an Kohlenstoffatomen auf und neigen damit zur Rußbildung [Rothe 2006, S. 105].

Problematisch ist allerdings die Tatsache, dass hohe Temperaturen die Nachoxidation und damit den Abbau der Rußpartikel fördern und bei hohen Temperaturen auch die Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe, die Bildung von Radikalen und damit der Aufbau neuer Rußpartikel einsetzen.

In der Abbildung 4-10 wird genau dieser Effekt grafisch dargestellt: besonders bei fetten Gemischen ( $\lambda < 0,6$ ) wird in einem Temperatur-Fenster von 1.500 bis 1.900 K eine starke Rußbildung beobachtet.

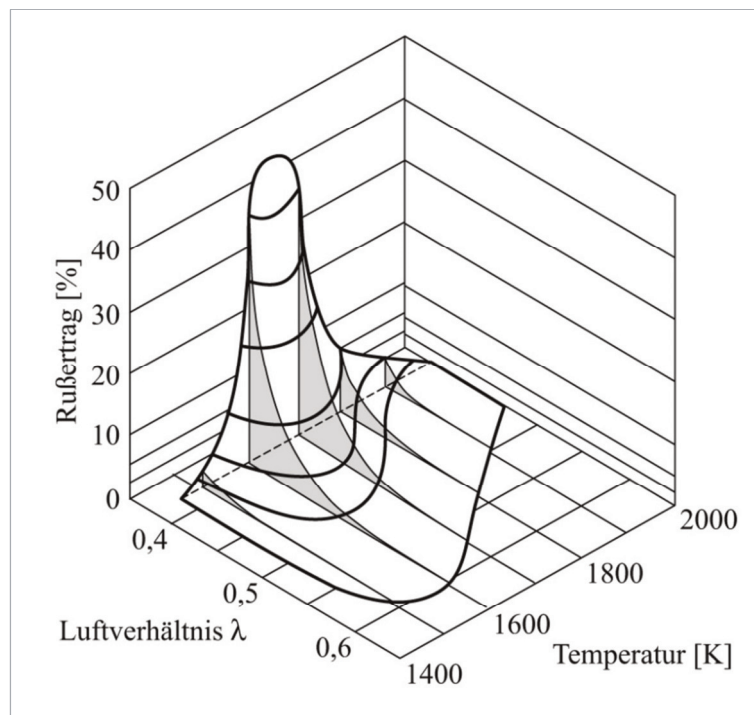


Abbildung 4-10: Zusammenhang zwischen Luftverhältnis (Lambda), Brennraum-Temperatur und resultierender Rußbildung [Merker und Teichmann 2014, S. 491]

Wird dagegen der Sauerstoff-Gehalt gesteigert, also das Gemisch magerer ( $\lambda > 0,6$ ), wird nur noch wenig Rußbildung beobachtet, obwohl die Pyrolysetemperatur über 1.000 °C liegt [Merker und Schwarz 2009, S. 203-209; Mollenhauer und Tschoeke 2007, S. 491-493; Stiesch und Merker 2003; Pflaum et al. 2010].

Dieser Effekt hängt damit zusammen, dass eine Steigerung des Luftanteils im Vergleich zum Sauerstoffgehalt im Abgas eine Absenkung der Anzahl der Ruß-Primärpartikel nach sich zieht. Je weniger Primärpartikel gebildet werden, desto unwahrscheinlicher wird auch ein erfolgreicher Zusammenstoß der Partikel in der Gasphase und demnach werden auch weniger Agglomerate gebildet. Ein hoher Sauerstoffanteil liegt insbesondere bei niedrigen Lastzuständen des Dieselmotors vor. So wird bei einer Verringerung des Drehmoments um ein Drittel, eine Halbierung des durchschnittlichen elektrischen Mobilitätsdurchmessers beobachtet [Lapuerta et al. 2009].

Bei dem Einsatz von Abgasrückführung wird ein Anstieg der Trübung des Abgases beobachtet, obwohl die Anzahl der Primärpartikel abnimmt. Dieser Effekt wird insofern erklärt, als dass die Größe der Partikel leicht zunimmt. Je mehr Abgas zurückgeführt wird, desto weniger Sauerstoff ist im Brennraum vorhanden, der zu einer abgesenkten Oxidation der Rußpartikel führt. Mit dem Absinken des Sauerstoff-Gehalts im Abgasmassenstrom sinkt auch das Luft-Kraftstoff-Verhältnis ( $\lambda$ ).

Partikel, die bei niedrigen rückgeführten Abgasmassenströmen gebildet werden, zeigen eine erhöhte Unordnung insofern, als dass mehrere Keime in einem Ruß-Primärpartikel vorhanden sind.

Bei einem gesteigerten Abgasmassenstrom wird eine ansteigende Größe und Ordnung der Graphenschichten beobachtet. Parallel zu diesem zunehmenden turbostratischen Aufbau, werden auch die Kohlenstoff-Schichten in dem Primärpartikel stärker gekrümmt. Dies und der Umstand, dass darüber hinaus Hohlräume in den Partikeln entstehen, führt zu einer gesteigerten Reaktivität des Rußes [Lapuerta et al. 2009; Mackovic 2012, S. 101].

### 4.3.3 Kohlenstoffmonoxid (CO)

In Dieselmotoren ist die Kohlenstoffmonoxid-Konzentration nach der Verbrennung sehr niedrig, da nahezu bei allen motorischen Betriebszuständen ausreichend Sauerstoff zur Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid zur Verfügung steht. Voraussetzung für eine vollständige Oxidation von CO ist eine gute Durchmischung. Eine homogene Gemischbildung wird durch Drall- und / oder durch Quetschströmungen gestützt, die durch eine optimale Brennkammergeometrie und drauf abgestimmte Einspritzgeometrien erreicht wird [Merker und Schwarz 2009, S. 191-192].

### 4.3.4 Kohlenwasserstoffe

Unter der Voraussetzung, dass ein Überangebot an Luftsauerstoff-Molekülen vorhanden ist ( $\lambda > 1$ ), werden *hinter* der Flammenfront keine signifikanten Kohlenwasserstoff-Konzentrationen erfasst. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe treten daher nur an Stellen auf, an denen die Verbrennung nicht aufrechterhalten werden kann, z.B. bei der Unterschreitung, der für die Oxidation notwendigen Temperatur. Die Zusammensetzung variiert dabei von vollständig unverbrannten, bis hin zu teilweise oxidierten Kohlenwasserstoffen, u.a. auch polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), die für die Rußbildung verantwortlich sind. Mit Hilfe von Flammen-Ionisations-Detektoren (FID) wird die Summe der Kohlenwasserstoff-Emissionen erfasst.

Im Abgas werden die meisten Kohlenwasserstoff-Emissionen erfasst, wenn sich der Motor in der Kaltstart- bzw. Warmlaufphase befindet. In diesem Falle sind die im Brennraum vorherrschenden Temperaturen noch nicht ausreichend, um eine vollständige (Nach-) Oxidation aller Kohlenwasserstoffe zu erreichen [Merker und Schwarz 2009, S. 192].

#### Ursachen für Kohlenwasserstoff-Emissionen

Die Gemisch-Zusammensetzung des Diesekraftstoff-Strahls, bei der direkten Kraftstoff-Hochdruck-Einspritzung in Turbo-Dieselmotoren, weist an der Oberfläche geringe Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen auf (zu magere Zusammensetzungen) und liegt außerhalb des Zündbereichs des Kraftstoff-Luft-Gemischs.

Dagegen herrscht im Kern des Sprühstrahls eine zu hohe Konzentration an Kraftstoff und zu wenig Sauerstoff (zu fette Gemisch-Zusammensetzung), so dass auch hier keine effektive und vollständige Verbrennung möglich ist.

Während der Expansionsphase werden Druck und Temperatur im Brennraum rasch abgesenkt und die Verbrennungsflamme erlischt (*Flammenlöschen*). Damit wird die Temperatur unterschritten, die für eine vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen erforderlich ist. Flammenlöschen aufgrund von starker Temperaturabsenkung wird auch in Spalten im Verbrennungsraum beobachtet, z.B. zwischen Kolben und Kolbenbuchse. Auch ein zu hoher Luftüberschuss bzw. ein zu mageres Kraftstoff-Luft-Gemisch kann zu lokalem Flammenlöschen führen, so dass der Diesekraftstoff nicht vollständig verbrannt wird.

Insbesondere während der Kaltstartphase wird an den kühlen Brennraumwandungen Kraftstoff kondensiert und kann dort nicht vollständig wieder verdampft werden, wenn die Motorbetriebstemperatur noch nicht erreicht worden ist. Der kondensierte Kraftstoff kann anschließend während der folgenden Hubbewegungen pyrolysiert werden und somit als Grundlage zur Adsorption von weiteren Kraftstoffkomponenten dienen. Parallel zu der Pyrolyse bildet sich an der Zylinderlaufbuchse ein (gewünschter) Ölfilm aus, der zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen fähig ist.



Der adsorbierte Kraftstoff wird während der Zündung des Dieselkraftstoff-Luft-Gemisches nicht vollständig verdampft. Es verbleibt stets eine geringe Menge an unverbranntem Dieselkraftstoff im Brennraum, der bei der Ausstoßphase ausgeworfen wird.

Flüssige Kraftstoffe mit hohen Molekulargewichten oder mit polaren Gruppen können derart fest an der Zylinderlaufbuchse anhaften, so dass diese nicht ausreichend schnell in die Gasphase überführt werden können, bevor die Verbrennung beendet ist.

Kohlenwasserstoff-Emissionen können auch auf mechanische Ursachen zurückgeführt werden, wenn z.B. die Auslassventile Leckagen aufweisen (s. Abbildung 4-11).

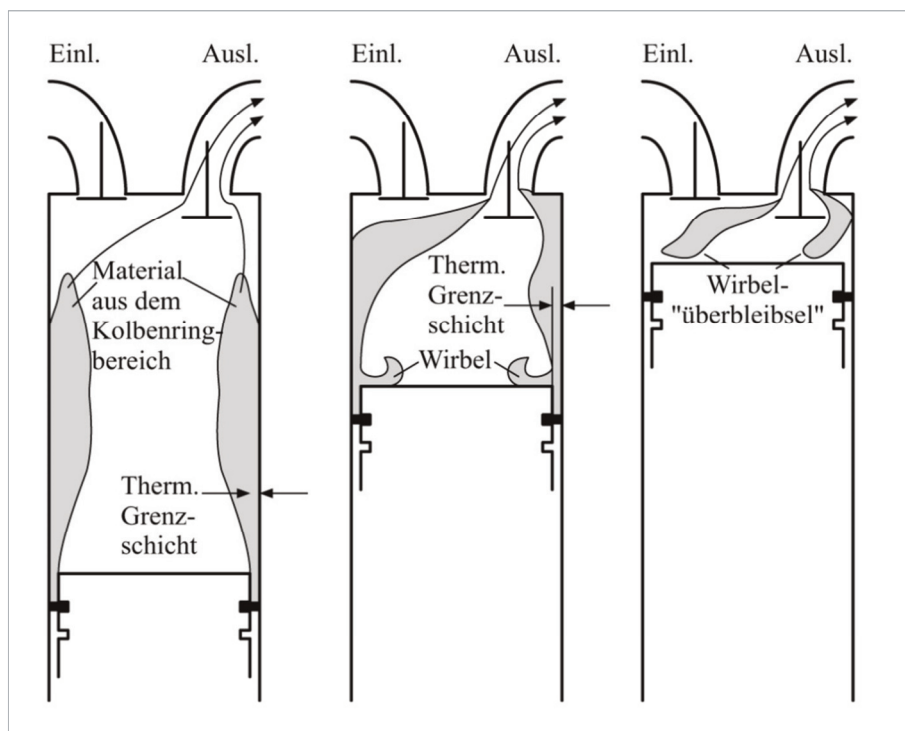


Abbildung 4-11: Schematische Darstellung der Entstehung von Kohlenwasserstoff-Emissionen an der Zylinderlauf-Buchse [Merker und Teichmann 2014, S. 479].

Die obige Abbildung 4-11 zeigt schematisch die Entstehung von Kohlenwasserstoff-Emissionen. Der eingespritzte Kraftstoff wird in den Kolbenring-Verband und damit in das Kurbelgehäuse gedrückt und wird daher nicht von der Flammenfront erfasst (linkes Bild). Ein Teil des unverbrannten Kraftstoffs verbleibt im Zylinderkurbelgehäuse und wird kontinuierlich in das Saugrohr zurückgeführt; diese Technik wird als *Kurbelgehäuseentlüftung* bezeichnet. Der andere Teil des unverbrannten Dieselkraftstoffs strömt an der Zylinderlaufbahn wieder zurück in den Brennraum.

Bewegt sich der Kolben während des Zurückströmens des Gases in der Ausschubungsphase in Richtung des oberen Totpunktes, liegen die Brennraumtemperaturen meist unterhalb der erforderlichen Kraftstoff-Verbrennungstemperaturen und das Kraftstoff-Luft-Gemisch wird nur teilweise verbrannt (mittleres Bild). Dieses Gemisch verbleibt dann als Restgas im Zylinder und wird bei dem anschließenden Verbrennungszyklus verbrannt (rechtes Bild).

Im Sackloch der Einspritzdüsen sammeln sich ebenfalls geringe Mengen an Kraftstoff, die am Ende der Verbrennung oder nach Abstellen des Motors ausdampfen. Ebenso verhält es sich, wenn Leckagen am Injektorsystem auftreten. Nach Merker und Schwarz steigen die Kohlenwasserstoff-Emissionen näherungsweise linear mit der Größe des Sacklochvolumens an [Merker und Schwarz 2009, S. 192-193; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 495].

Wie bereits weiter oben beschrieben, führt Flammenlöschen zu einem abrupten Abbruch der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Alle Sauerstoff-haltigen Intermediate, die während der Oxidation der Kohlenwasserstoffe entstehen, reagieren nicht weiter mit dem Luft-Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und der aktuelle Molekül-Zustand wird *eingefroren*.

Es bleiben intermediär gebildete Sauerstoff-haltige Kohlenwasserstoff-Moleküle übrig, die zu einem großen Teil durch stabile Verbindungen wie organische Säuren, Aldehyde und Ketone charakterisiert wird.

Bereits bei Verbrennungs-Temperaturen zwischen 500 und 850 K werden Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Luft-Sauerstoff nicht mehr vollständig verbrannt. Bei Temperaturen von unter 500 K sind zwar noch Oxidationsvorgänge möglich, allerdings liegen in diesem Temperatur-Bereich einige Kohlenwasserstoffe als Flüssigkeit vor. Ein Umstand, der die Reaktionsgeschwindigkeit extrem verlangsamt, da die reaktive Oberfläche nur noch durch die Phasengrenze von der flüssigen Kraftstoff-Phase zu den gasförmigen Verbrennungsgasen charakterisiert wird und damit wesentlich niedriger ist, als wenn alle Reaktionspartner in einer Phase (Gasphase) vorliegen. Jene Verbrennungsvorgänge werden daher als vernachlässigbar klein werden betrachtet. Werden in der Verbrennungsflamme Temperaturen über 850 K erreicht, tritt der Verbrennungs-Mechanismus über Alkoxy- und Alkylperoxy-Radikale in den Hintergrund und wird von Kettenfortpflanzungs-Reaktionen über Alkyl-Radikale dominiert

Die Abbildung 4-12 zeigt ein mögliches Reaktionsschema der Oxidation von Kohlenwasserstoffen während der innermotorischen Verbrennung. Die entstehenden Aldehyd-Komponenten sind mit einem dunkelgrauen Kasten gekennzeichnet. Der Übersichtlichkeit halber wird nur die Bildung von Aldehyden dargestellt. Werden verzweigte Kohlenwasserstoffe von Sauerstoff-Diradikalen angegriffen, so ist die Bildung von Carbonyl-Gruppen möglich.



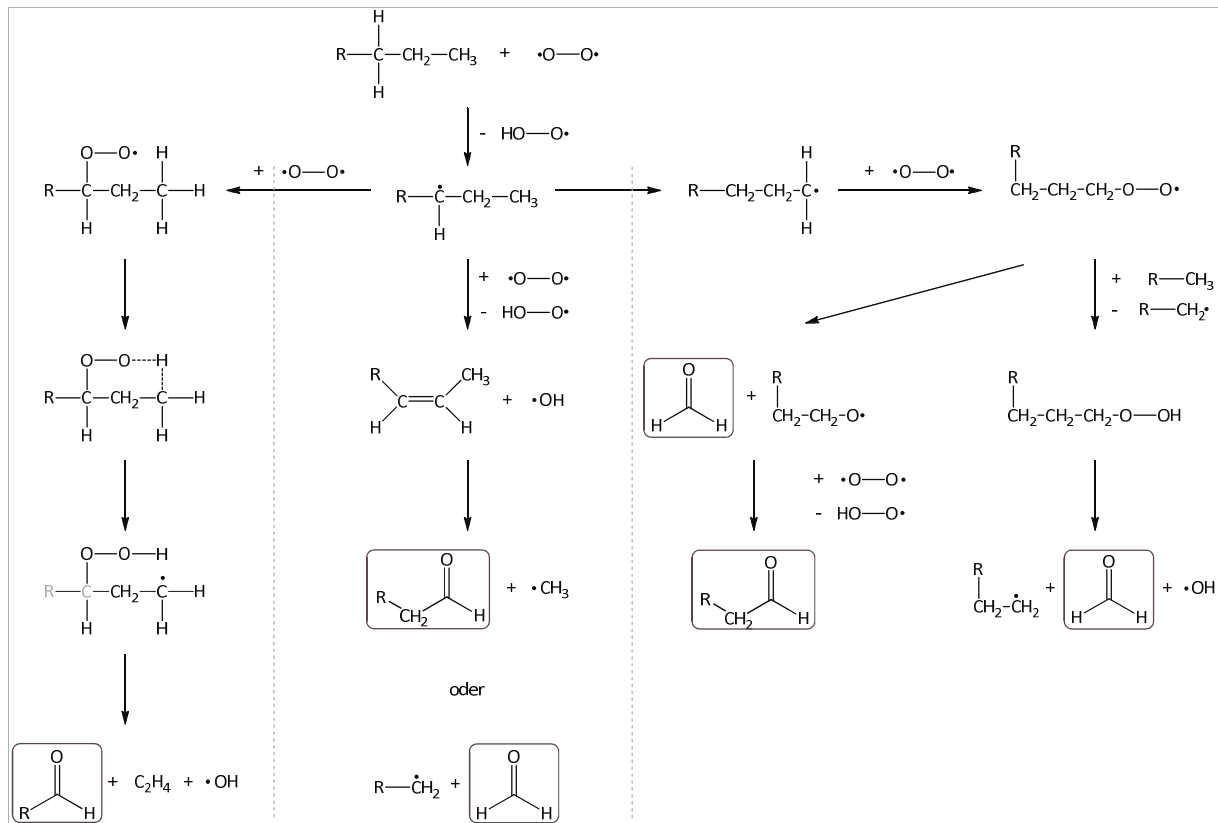


Abbildung 4-12: Postuliertes Schema der Oxidation, sowie der Bildung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen (Aldehyde und Ketone) während der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen unter 850 K. Eigene Darstellung nach [Merker und Schwarz 2009, S. 196; Merker und Teichmann 2014, S. 482; Griffiths und Barnard 1995, S. 130].

Die initiiierende Reaktion ist der Angriff eines Sauerstoff-Diradikal auf ein unverzweigtes Kohlenwasserstoff-Molekül und es wird ein Wasserstoff-Atom abstrahiert. Die Abstraktion findet bevorzugt in der Mitte des Kohlenstoff-Gerüsts statt, da die Bindungsenergie der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung von primären bis hin zu tertiären Kohlenstoffen-Atomen abnimmt. Zurück bleiben ein Alkylradikal, sowie ein Hydroperoxy-Radikal. Das reaktive Alkyl-Radikal vermag nun auf drei Reaktionsmöglichkeiten mit einem weiteren Radikal zu reagieren (hier am Beispiel des Sauerstoff-Diradikals):

Es wird das Sauerstoff-Diradikal an das Alkyl-Radikal angelagert. Über eine intramolekulare Wasserstoff-Atom-Verschiebungs-Reaktion über einen 6-Ring-Übergangszustand wird ein Wasserstoff-Atom von einem Kohlenstoff-Atom abgespalten und an die Hydroperoxy-Gruppe angelagert. Das entstehende Alkyl-Radikal erweist sich als instabiles Molekül und zerfällt. Es wird dabei ein Hydroxy-Radikal abgespalten und die Kohlenwasserstoff-Kette zerfällt in eine Aldehyd- und eine Doppelbindungs-Komponente, hier Ethen (linker Reaktionspfad).

Das Sauerstoff-Diradikal vermag ein weiteres Wasserstoff-Atom am Alkyl-Radikal zu abstrahieren und es wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, sowie erneut ein Hydroperoxy-Radikal gebildet.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung kann nun von einem weiteren Radikal (hier Hydroxi-Radikal) angegriffen werden. Es werden nun entweder ein Aldehyd und ein Methyl-Radikal gebildet oder ein Alkyl-Radikal und ein Formaldehyd-Molekül gebildet. In beiden Fällen entsteht eine Aldehyd-Gruppe (mittlerer Reaktionspfad).

Ein weiterer Reaktionspfad geht ebenfalls von der Anlagerung eines Sauerstoff-Diradikals an ein Alkyl-Radikal aus. In diesem Falle findet allerdings keine interne Wasserstoff-Atom-Verschiebung statt, sondern das Alkyl-Hydroperoxid-Radikal zerfällt in ein Alkoxi-Radikal und ein Formaldehyd-Molekül. Das Alkoxi-Radikal ist nun seinerseits im Stande mit einem Sauerstoff-Diradikal zu reagieren, wobei ein Wasserstoff-Atom des Alkoxi-Radikals von Sauerstoff-Diradikal abstrahiert wird. Es entstehen ein Aldehyd, sowie ein Hydroperoxi-Radikal (rechter Reaktionspfad). Das Alkyl-Hydroperoxid-Radikal muss nicht sofort zerfallen, sondern vermag ein Wasserstoff-Atom von einem weiteren Kohlenwasserstoff-Molekül zu abstrahieren. Zurück bleiben ein Alkylhydroperoxid-Molekül und ein neues Alkyl-Radikal. Das Alkylhydroperoxid-Molekül ist extrem instabil und zerfällt sofort in ein Hydroxi-Radikal, ein Alkyl-Radikal und ein Formaldehyd-Molekül (ganz rechter Reaktionspfad).

Nach aktuellem Stand der Messtechnik sind 13 verschiedene Karbonyl-Verbindungen quantitativ und qualitativ erfassbar. Die Menge an Formaldehyd stellt dabei mit knapp drei Viertel den größten Anteil der Karbonyl-Verbindungen dar [Merker und 2009, S. 196; Merker und Teichmann 2014, S. 478-486; Garbe 2002; Griffiths und Barnard, S. 129-140].

Die nachfolgende Tabelle 4-1 fasst die erläuterten Moleküle der Kohlenwasserstoff-Emissionen, sowie deren Massenanteil im Abgas zusammen. Die weiteren Reaktionsmechanismen zu Kohlenwasserstoff-Emissionen der Phthalsäure und der Phenole werden im Kapitel chemische Bildungsmechanismen näher betrachtet.

Tabelle 4-1: Zusammenstellung der chemischen Moleküle, welche unter dem Begriff *Kohlenwasserstoff-Emissionen* zusammengefasst werden. Im Sinne der Lesbarkeit werden die Massenanteile mit dem Faktor 1.000 multipliziert [Klingenberg et al. 1988, S. 9, 33-71; Merker und Teichmann 2014, S. 483; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 90, 108].


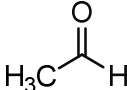
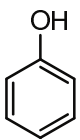
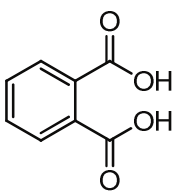
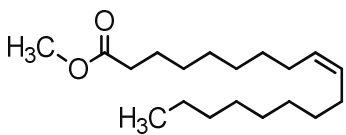
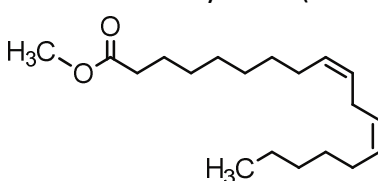
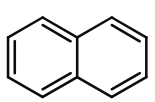
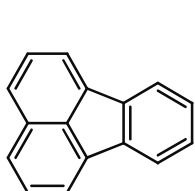
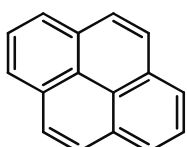
| Molekülgruppe | Anteil Abgas /<br>$10^{-3}$ m% | Typische Vertreter mit Strichformel  |
|---------------|--------------------------------|--|
| Aldehyde      | 1,2                            | Formaldehyd<br> |
|               |                                | Acetaldehyd<br> |

Tabelle 4-1: Fortsetzung.

| Molekülgruppe   | Anteil Abgas /<br>$10^{-3}$ m% | Typische Vertreter mit Strichformel   |   |
|---|--------------------------------|---|---|
| Phenol-Derivate   | 0,0405                         | Phenol  |    |
| Phthalsäure-Derivate  | 0,000299                       | Phthalsäure   |    |
| unverbrannter<br>Dieselkraftstoff                           | 6,959                          | <p data-bbox="746 784 1380 963">Unverzweigte paraffinische Kohlenwasserstoffe (<i>n</i>-Alkane) mit Kohlenstoff-Kettenlängen zwischen 10 und 21 und Siedepunkten zwischen 170 und 360 °C</p> $  \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}_3  $ <p data-bbox="746 1086 1380 1131"><i>n</i>=10-21</p> <p data-bbox="746 1131 1380 1265">Ölsäuremethylester (Biodieselmotorkraftstoff)</p>  <p data-bbox="746 1265 1380 1489">Linolsäuremethylester (Biodieselmotorkraftstoff)</p>  |   |
| Polyzyklische<br>aromatische<br>Kohlenwasserstoffe<br>(PAK) | 0,000055                       | Naphthalin  |  |
|   |                                | Fluoranthren  |  |
|   |                                | Pyren   |  |

### 4.3.5 Zusammenfassung Schadstoffbildung

Die Bildung der verschiedenen Abgas-Emissionen ist stark von der Temperatur und dem lokalen Luft-Kraftstoff-Verhältnis abhängig. In der nachfolgenden Grafik (Abbildung 4-13) werden die genannten Reaktionen während des Zerfalls des Kraftstoffstrahls und der anschließenden Verbrennung dargestellt.

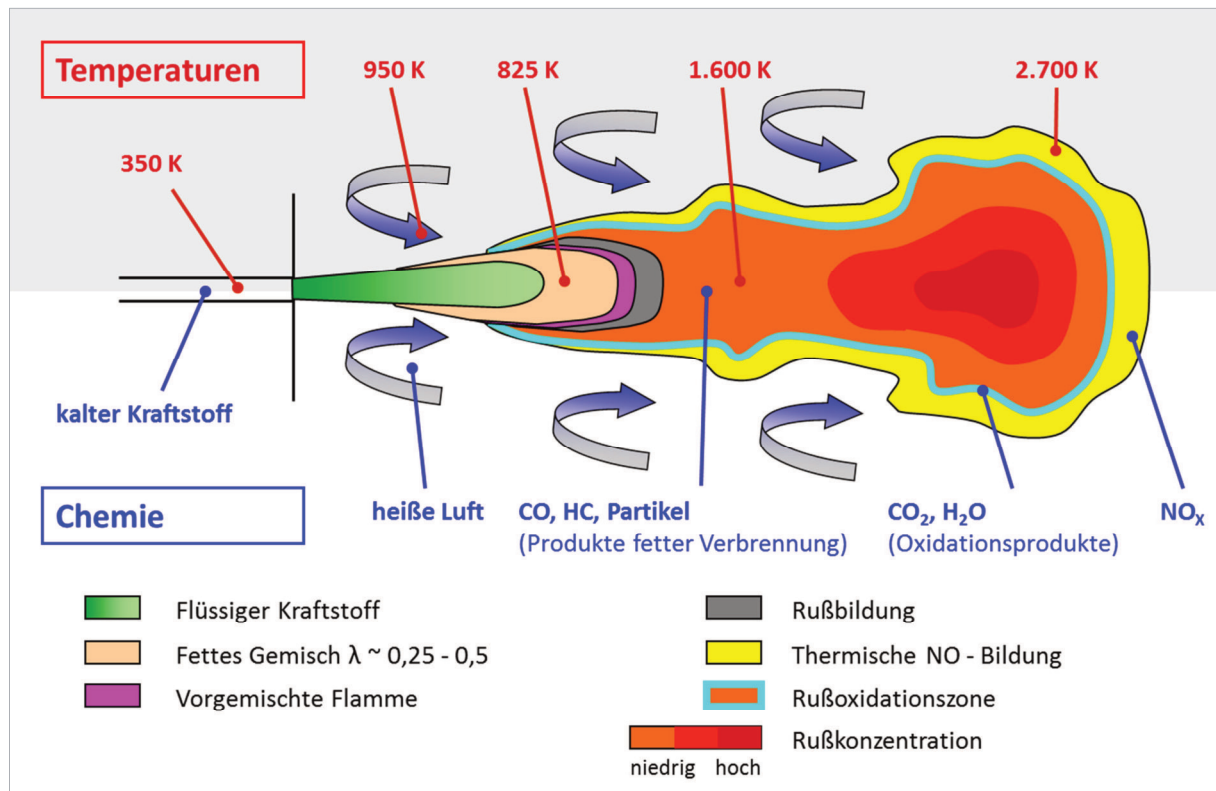


Abbildung 4-13: Schematische Darstellung der Verbrennungstemperaturen und den zugehörigen Reaktionszonen der Abgasemissions-Bildung bei direkt eingespritztem Dieselmotorkraftstoff [Dorenkamp 2013].

Der in den Brennraum eintretende Kraftstoffstrahl zerfällt in kleine Tröpfchen und ist im Vergleich zu den dort herrschenden heißen Verbrennungsgasen (2.200 – 2.700 K) mit 350 K kalt. Auf diese Weise wird die heiße Brennraumluft in den Strahl aufgesogen (*Air-Entrainment*). Um den flüssigen Strahlkern (flüssige Kraftstofftropfen) bildet sich eine Wolke aus einem Luft-Kraftstoff-Gemisch mit einem geringen Anteil an Luftsauerstoff; das Luft-Kraftstoff-Gemisch wird als *fett* bezeichnet. Anschließend wird der Kraftstoff in die Gasphase überführt und gezündet. In dem Bereich des Luft-Unterschusses werden die Produkte einer fetten Verbrennung gebildet, also hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid, unverbrannter Kraftstoff, teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, sowie erste Partikelkeime (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). Aus dem inneren Bereich der Flamme werden die genannten Verbrennungsprodukte zum Strahlrand gedrängt.

An der Oberfläche der Flamme findet, unter idealen Bedingungen, die abschließende Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln zu  $\text{CO}_2$  und Wasser statt. Bei der Oxidation werden hohe Temperaturen erreicht, die in sauerstoff- und stickstoffreicher Umgebung die Stickstoffoxid-Bildung begünstigen.

An der Oberfläche der Flamme reagieren Rußpartikel oxidativ mit dem Luftsauerstoff. Allerdings ist die Verweildauer der Partikel an diesen Positionen sehr kurz, so dass diese nicht vollständig nachoxidiert werden können, trotz des Erreichens der für die Oxidation notwendigen Temperaturen [Merker und Schwarz 2009, S. 210-217].

Kohlenwasserstoff-Emissionen sind dann zu erwarten, wenn das -Luft-Kraftstoff-Gemisch sehr fett ist ( $\lambda < 0,1$ ), z.B. im Kern des Einspritzstrahls. Ist das Gemisch zu mager ( $\lambda \gg 3$ ) kann keine Verbrennung stattfinden, denn der Kraftstoff wird zu stark verdünnt und es herrscht keine explosive Atmosphäre. In diesen mageren Zonen werden ebenfalls Kohlenwasserstoff-Emissionen beobachtet. Ruß-Partikel-Emissionen treten in einem Temperaturfenster von 1.500 bis 1.900 K und unter einem lokalen Sauerstoff-Unterschuss ( $\lambda < 0,7$ ) auf, wenn Pyrolyse-Prozesse die Ruß-Oxidationsprozesse überwiegen. Stickstoffoxide werden bevorzugt bei hohen Temperaturen über 2.000 K und bei hohen Luft-Anteilen gebildet. Diese Bedingungen werden insbesondere auf der Flammenfront erreicht.

## 4.4 Schadstoffreduktion durch innermotorische Maßnahmen

Es herrscht ein genereller Zielkonflikt bezüglich Verbrauchs- und Emissionsminderung. Fast alle Maßnahmen, die eingesetzt und angewandt werden, dienen ausschließlich der Reduktion eines Schadstoffs, nur selten können zwei Parameter gleichzeitig optimiert werden; d.h. mit jeder Abstimmung eines Motors wird bewusst ein Kompromiss eingegangen. Neben dem Verbrauch und der Einhaltung der gesetzlichen Emissionswerte, sind v.a. für den Endverbraucher auch Geräuschentwicklung, sowie Motordynamik von entscheidender Bedeutung und damit Kaufargument. [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 495].

In der Tabelle 4-2 sind verschiedene innermotorische Maßnahmen dargestellt, die heute zur Optimierung von Motoren herangezogen werden.

Tabelle 4-2: Verschiedene innermotorische Maßnahmen und deren Einfluss auf unterschiedliche Betriebsparameter (“+” = positiver Effekt, “-“ = negativer Effekt, “0” = kein Effekt) [Mollenhauer und Tschöcke 2007, S. 495].

| Maßnahmen                          | Emissionen      |         |     |           |          |
|------------------------------------|-----------------|---------|-----|-----------|----------|
|                                    | NO <sub>x</sub> | HC / CO | Ruß | Verbrauch | Geräusch |
| Später Einspritzbeginn             | +               | -       | -   | -         | +        |
| Abgasrückführung                   | +               | -       | -   | -         | +        |
| Gekühlte AGR                       | +               | -       | +   | +         | 0        |
| Abgasturboaufladung                | -               | +       | +   | +         | 0        |
| Ladeluftkühlung                    | +               | +       | +   | +         | 0        |
| Piloteinspritzung                  | 0               | -       | -   | 0         | +        |
| Angelagerte Nacheinspritzung       | +               | 0       | +   | -         | 0        |
| Einspritzdruckerhöhung             | 0               | +       | +   | +         | -        |
| Abgesenktes Verdichtungsverhältnis | +               | -       | +   | 0         | +        |

Aus der voranstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass keine Maßnahme positiven Einfluss auf alle Parameter nimmt, es ist daher erforderlich, eine Kombination aus mehreren Maßnahmen zu wählen um den gewünschten Effekt zu erzielen. So wird z.B. durch Abgasrückführung eine Absenkung der Spitzentemperaturen während der Verbrennung erzielt.

Damit werden Stickstoffoxid-Emissionen und Geräusentwicklung ebenfalls abgesenkt. Jedoch werden infolge der abgesenkten Verbrennungstemperaturen und Sauerstoffkonzentrationen weniger Kohlenwasserstoffe verbrannt und die Nachoxidation von Rußpartikeln erfolgt nicht vollständig. Es werden vermehrt Rußpartikel emittiert. Dieser Effekt wird als *NO<sub>x</sub>-Partikel-Trade-Off* beschrieben [Mollenhauer und Tschöcke 2007, S. 495-496].

In den folgenden Abschnitten werden einige der innermotorischen Maßnahmen näher betrachtet.

### 4.4.1 Optimierung der Kraftstoff-Hochdruckeinspritzung

#### Später Einspritzbeginn

Mit der Veränderung des Einspritzbeginns um den oberen Totpunkt (OT, 0° Kurbelwinkel KW) können gezielt Verbrennungstemperatur und Druckverlauf im Brennraum beeinflusst werden. Bei der Einspritzung und der Verbrennung vor OT werden steilere und stärkere Druckanstiege verzeichnet, als bei einer Einspritzung nach OT.

Dieser Zusammenhang resultiert aus der Tatsache, dass das Luft-Kraftstoff-Gemisch bei Zündung während der Kompressionsphase (Aufwärtsbewegung des Kolbens) nicht weiter expandieren kann. Im Gegenzug wird das gezündete Gemisch bei Einspritzungen nach OT durch die Abwärtsbewegung des Kolbens zusätzlich entspannt. Der Druckanstieg im Kolbenraum wird durch eine Verlagerung des Einspritzbeginns nach OT gedämpft und die Brennraumtemperatur wird durch die Expansion gesenkt; die Reaktion läuft langsamer ab. Sauerstoffmoleküle haben somit mehr Zeit sich homogen im Brennraum zu verteilen und es wird der Wärmetransport verbessert. Beide Effekte senken die lokalen Spitzentemperaturen im Brennraum. Wie aus den vorangegangenen Abschnitten herausgestellt wurde, werden Stickstoffoxide hauptsächlich in Regionen hoher Temperaturen ( $> 2000\text{ K}$ ) gebildet, mit einer Absenkung der lokalen Spitzentemperaturen lässt sich damit direkt eine Verringerung der Stickstoffoxid-Emissionen erreichen. Die fallenden Brennraumtemperaturen bei einem späteren Einspritzbeginn verschlechtern die Nachoxidation der Rußpartikel und damit werden die Rußpartikelemissionen erhöht.

Die nachfolgende Abbildung 4-14 stellt den physikalischen Zusammenhang zwischen sinkenden Stickstoffoxid-Emissionen in Abhängigkeit der Verschiebung des Einspritzbeginns zu späten Kurbelwinkeln dar. Für dieses Beispiel wurde ein Nutzfahrzeug-Motors bei mittlerer Last und bei einer Motordrehzahl von  $1.425\text{ min}^{-1}$  betrieben.

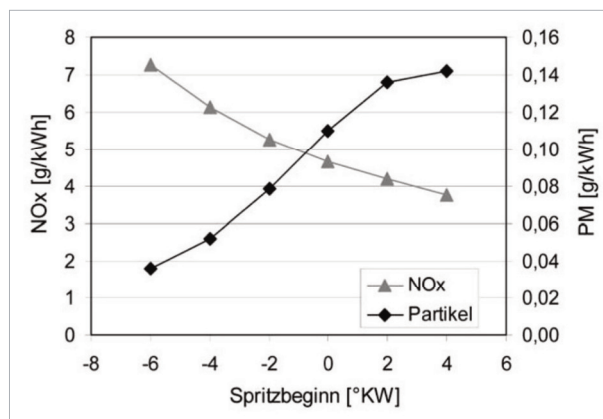


Abbildung 4-14: Zielkonflikt der beiden Abgasemissionsbestandteile  $\text{NO}_x$  und Partikelmasse (PM) in Abhängigkeit des Einspritzzeitpunktes [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 496].

In der Abbildung 4-14 wird die direkte Abhängigkeit von Stickstoffoxid- und Rußemissionen deutlich, denn so wie die Bildung von NO gesenkt wird, so wird die Bildung von Rußpartikeln begünstigt. Ein klassischer Zielkonflikt im Motorenbau: es wird ein Parameter positiv verändert und gleichzeitig wird ein anderer Faktor verschlechtert [Merker und Teichmann 2014, S. 160-175; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 496-497].

### Variation des Einspritzdrucks

Bei direkt-einspritzenden Dieselmotoren kann durch die Variation des Einspritzdrucks Einfluss auf die Roh-Abgasemissionen genommen werden. Die nachfolgende Abbildung 4-15 macht die Zusammenhänge zwischen Einspritzdruck, Stickstoffoxid- und Rußemissionen, sowie dem spezifischen Kraftstoffverbrauch deutlich.

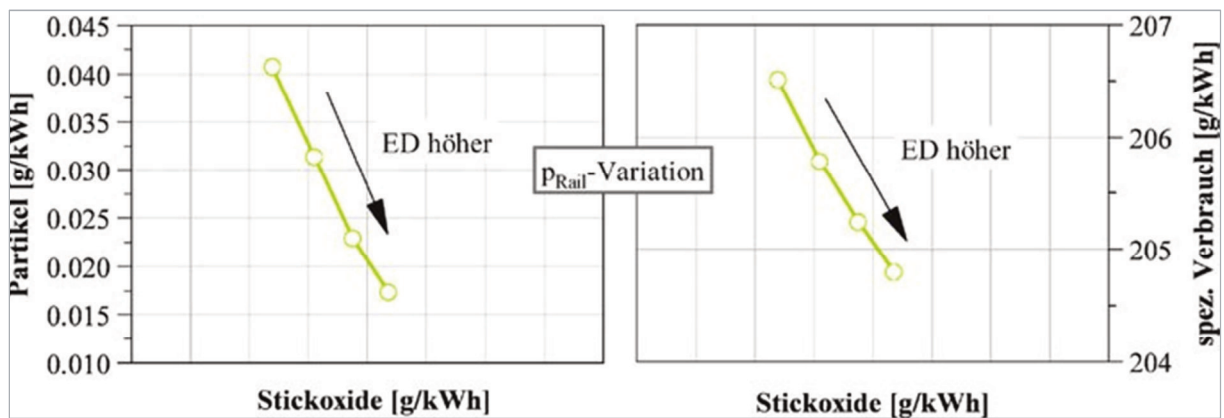


Abbildung 4-15: Zusammenhang zwischen Einspritzdruck ED  $p_{\text{Rail}}$ ,  $\text{NO}_x$ - und Partikel-Emissionen, sowie dem spezifischen Kraftstoffverbrauch bei einem Nfz-Dieselmotor bei  $1.600 \text{ min}^{-1}$  und 50 % Last [Merker und Teichmann 2014, S. 164].

Wird bei einem direkt-einspritzenden Dieselmotor der Einspritzdruck erhöht und der Einspritzbeginn konstant gehalten, verlagert sich der Verbrennungsschwerpunkt vor OT. Diese Schwerpunktverlagerung bedingt mehrere Umstände: Die Wärmefreisetzung der innermotorischen Dieselverbrennung erfolgt in der Kompressionsphase und dementsprechend sinkt der spezifische Kraftstoffverbrauch. Im Zusammenhang mit der Wärmefreisetzung während der Kompressionsphase werden hohe Spitzentemperaturen im Brennraum erreicht und die Stickstoffoxid-Emissionen steigen an. Je höher der Einspritzdruck ist, desto besser erfolgt die Zerstäubung und die Gemischbildung wird verbessert. Beides wirkt sich positiv auf die Nachoxidation des Rußes aus und es wird vermehrt Ruß verbrannt.



Eine Möglichkeit, trotz des früheren Brennbeginns, eine Absenkung der Stickstoffoxid-Emissionen zu erzielen, liegt in der oben angesprochenen Verschiebung des Einspritzzeitpunktes nach OT. [Merker und Teichmann 2014, S. 160-175; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 497-498].

## Piloteinspritzung

Hinter dem Begriff *Piloteinspritzung*, auch als *Voreinspritzung* bezeichnet, verbirgt sich eine applikative Technik zur Reduktion der Abgasemissionen Ruß-Partikelmasse und Stickstoffoxide. Bei der genannten Technik werden geringen Mengen an Kraftstoff (1-3 mm<sup>3</sup> pro Arbeitstakt) vor der drehmoment-erzeugenden Haupteinspritzung in den Brennraum injiziert. Durch die Verbrennung von kleinen Mengen an Kraftstoff wenige Millisekunden vor dem OT werden Temperatur und Druck im Brennraum kurz vor der Haupteinspritzung angehoben. Vor dem OT wird, zur Erzeugung des Drehmoments, der Kraftstoff in der Haupteinspritzung in den Brennraum injiziert. Anschließend fällt der Zylinderdruck durch die Abwärtsbewegung des Kolbens wieder ab.

Der rasche Druckanstieg während der Diesekraftstoff-Verbrennung nach der Haupteinspritzung führt zu unerwünschten Geräuschemissionen. Ist der Druck im Zylinderraum durch den voreingespritzten Kraftstoff bereits angehoben fällt der Gradient des Druckanstiegs durch die Verbrennung des haupteingespritzten Kraftstoffs dementsprechend flacher aus und das Verbrennungsgeräusch wird reduziert.

Mit zunehmender voreingespritzter Kraftstoffmenge steigen Zylinderdrücke und -temperaturen vor der Hauptverbrennung an. Dieser Umstand führt zu einer Verkürzung des chemischen Zündverzugs der Haupteinspritzung. Das Volumen der Piloteinspritzung hat damit, neben der Senkung der Geräuschemissionen, auch Auswirkungen auf Stickstoffoxid- und Partikelemissionen. In Abhängigkeit der Lage der Piloteinspritzung werden in der Abbildung 4-16 die Einflüsse auf Stickstoffoxid- und Partikel-Emissionen dargestellt.

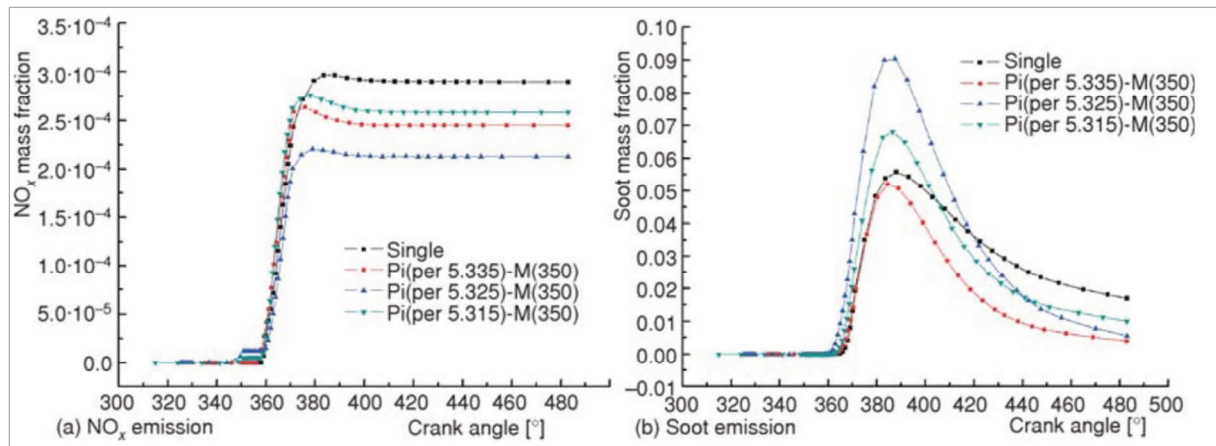


Abbildung 4-16: Stickstoffoxid- und Partikel-Emissionen in Abhängigkeit des Kurbelwinkels bei einem Pkw-Dieselmotor bei  $2.100 \text{ min}^{-1}$  und Volllast [He et al. 2012].

Im linken Bild wird der Einfluss der Lage der Piloteinspritzung auf die Stickstoffoxid-Emissionen dargestellt. Es werden 5 Massen-% der Haupteinspritzmenge (180 mg) als Piloteinspritzung in den Brennraum injiziert. Die Lage der Haupteinspritzung wird bei  $350^\circ$  Kurbelwinkel (M(350)) fixiert und die Lage der Voreinspritzung von  $315^\circ$  bis  $335^\circ$  Kurbelwinkel variiert (Pi(per5.315) bis Pi(per5.335)). Bei der Lage der Piloteinspritzung von  $15^\circ$  Kurbelwinkel vor der Haupteinspritzung werden die Stickstoffoxid-Emissionen am stärksten abgesenkt. Liegt die Voreinspritzung zu weit vor der Haupteinspritzung, verbrennt der voreingespritzte Kraftstoff zwar vollständig und der Brennraum kühlt sich ab bevor die Haupteinspritzung verbrennt. Die Piloteinspritzung hat damit keinen Effekt auf die Emissionen. Wird dagegen zu knapp vor der Haupteinspritzung Diesel-Kraftstoff voreingespritzt, kann der voreingespritzte Kraftstoff nicht vollständig verbrennen und hat ebenso keinen Einfluss die betrachteten Emissionen. Das größere Volumen an Dieseldieselkraftstoff, der in Summe über den gesamten Arbeitstakt eingespritzt wird, führt konsequenterweise zu einem Anstieg des spezifischen Kraftstoffverbrauchs.

Bei dem Einsatz von einer Piloteinspritzung steigen zunächst die Rußpartikel-Emissionen an. Dieser Umstand trägt der Tatsache Rechnung, dass die Spitzentemperaturen abgedämpft, sowie die Sauerstoff-Konzentration im Brennraum abgesenkt werden; das lokale Luft-Kraftstoff-Verhältnis wird fetter und die Kohlenwasserstoffe werden nicht vollständig verbrannt. Im Gegenzug fördert die verbesserte Gemischaufbereitung, durch die Voreinspritzung, die Nachoxidation der Rußpartikel während der Expansionsphase. Die Rußpartikel-Rohemissionen liegen unter den Werten für eine innermotorische Dieselerbrennung ohne Voreinspritzung. Dieser Zusammenhang wird in dem rechten Bild verdeutlicht.

Ein Effekt auf die Emissionen wird bereits bei geringen Voreinspritzmengen von 0,5 bis 1 mg erreicht. Wird jedoch zu viel Kraftstoff voreingespritzt ( $> 5 \text{ m\%}$ ) wird ein Geräuschanstieg, sowie ein Anstieg der Stickstoffoxid-Emissionen verzeichnet.

Das Verbrennungsgeräusch wird nun maßgeblich von der Verbrennung der Piloteinspritzung bestimmt und die Spitzentemperaturen im Brennraum steigen an, so dass wieder vermehrt Stickstoffoxide gebildet werden.

Wie bei anderen inneren und äußeren Emissionsmaßnahmen (s.o. bzw. folgendes Kapitel der Abgasrückführung) werden durch die Kraftstoff-Voreinspritzung Stickstoffoxid- und Partikel-Emissionen beeinflusst. So können zwar durch die Piloteinspritzung das Verbrennungsgeräusch gedämpft und Stickstoffoxid-Emissionen reduziert werden, jedoch steigt Verbrauch an. Durch höhere Einspritzdrücke können zwar spezifischer Verbrauch und Partikel-Emissionen gesenkt werden, allerdings unter Inkaufnahme eines erhöhten Verbrennungsgeräuschs. So müssen für jeden Anwendungsfall eine Abwägung der einzelnen Parameter (Emissionen, Verbrauch, Verbrennungsgeräusch) vorgenommen und die Motorkonstruktion und die Verbrennung dementsprechend angepasst werden.

Ergänzend sei erwähnt, dass sich durch weitere Voreinspritzung noch feinere Abstimmungen erzielen lassen, etwa durch eine zweite Voreinspritzung, die weitere Geräuschemissionen-Absenkung erzielt.

Darüber hinaus erhöhen die Einspritzungen nach der Haupteinspritzung (so genannten Nacheinspritzungen) die turbulenten Strömungen und die Temperatur im Brennraum und fördern damit vorteilhaft die Nachoxidation von Rußpartikeln. Die Stickstoff-Emissionen werden durch diese Maßnahme nicht beeinflusst [He et al. 2012; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 500-501].

## 4.4.2 Abgasrückführung

Mit der Abgasrückführung steht den Konstrukteuren und Applikateuren von Verbrennungsmotoren ein hilfreiches Werkzeug zur Senkung von  $\text{NO}_x$ -Emissionen zur Verfügung. Bei der Hochdruck-AGR wird ein Teil des Abgasmassenstroms nach dem Abgaskrümmen und vor dem Abgasturbolader – sofern vorhanden – entnommen und über ein AGR-Modul und über eine Abgasrückführstrecke wieder in das Ansaugrohr eingespeist.

Die Abbildung 4-17 zeigt den Verlauf der innermotorischen Diesel-Verbrennung (rote Linie) und den Einfluss des Sauerstoff-Anteils im Brennraum auf die Entstehung der Emissionen.

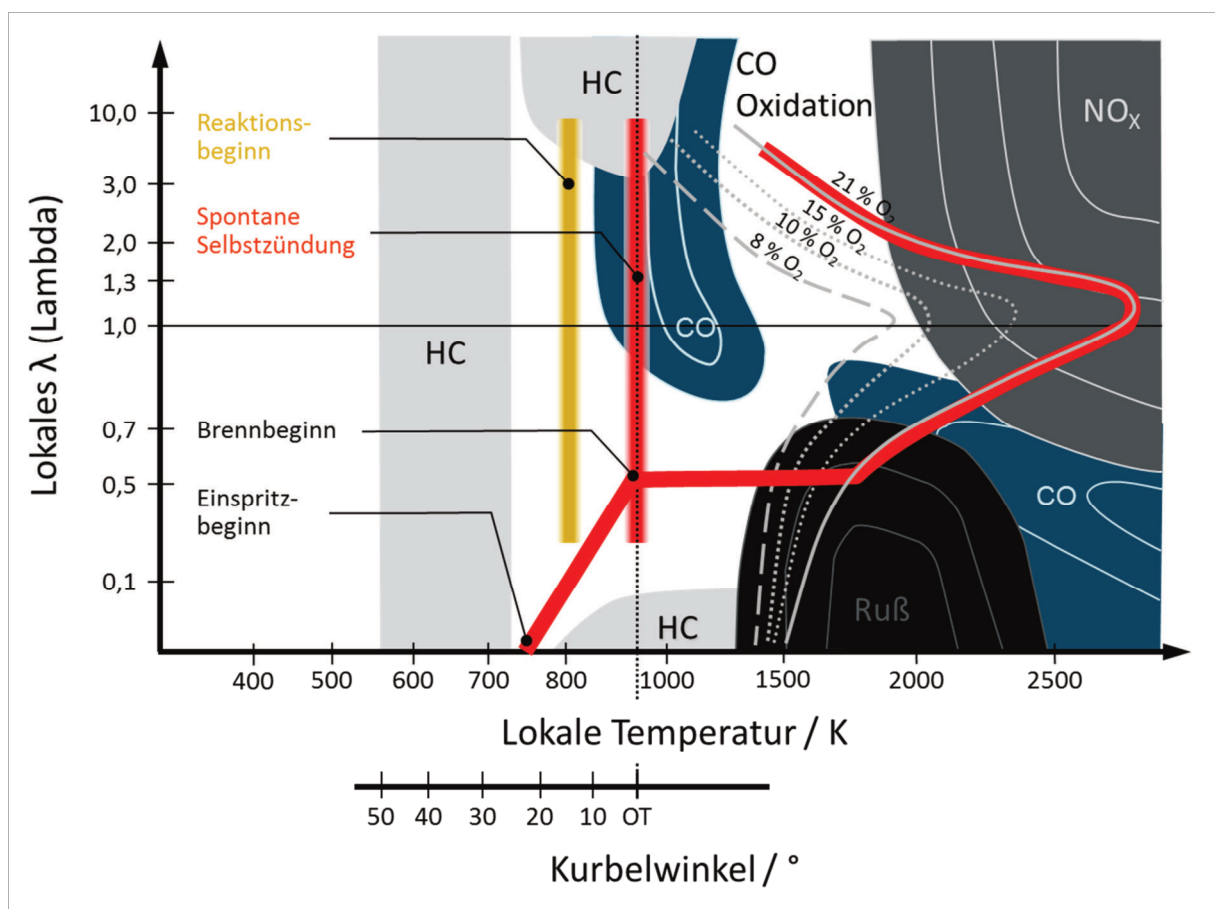


Abbildung 4-17: Schematische Emissionsübersicht der limitierten Abgasemissionen in der Abhängigkeit der lokalen Temperatur, des lokalen Kraftstoff-Luft-Verhältnisses (Lambda) und der Sauerstofffüllung im Brennraum [Dorenkamp 2013].

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln näher erläutert, werden Stickstoffoxide insbesondere in heißen und sauerstoffreichen Regionen des Brennraums gebildet. Die rote Linie zeigt den Verlauf der innermotorischen Diesel-Verbrennung an. Bei einer Verbrennung ohne AGR werden hohen Temperaturen erreicht. In Verbindung mit dem Luft-Sauerstoff-Überschuss reicht die Linie weit in das Gebiet der Stickstoffoxid-Bildung hinein.

Wird nun mit Hilfe von zurückgeführtem Abgas der Sauerstoff-Anteil im Brennraum gesenkt, kann der Bildung von Stickstoffoxiden entgegengewirkt werden. Bei der Abgasrückführung nehmen drei Aspekte einen entscheidenden Einfluss auf das Brennverfahren:

Der Luftsauerstoff-Gehalt der Ladung im Brennraum wird durch die Rückführung von Roh-Abgas in den Frischluft-Ansaugtrakt gesenkt. Bei der Dieselkraftstoff-Verbrennung steht nun nicht mehr so viel Luftsauerstoff zur Verfügung, als es ohne AGR der Fall wäre. Die Folge ist eine Absenkung der Temperaturspitzen, in denen bevorzugt Stickstoffoxide gebildet werden. Zeitgleich steht auch eine geringere Luftsauerstoffmenge zur Reaktion mit Luftstickstoff zur Verfügung, bei der  $\text{NO}_x$  gebildet werden könnte. Der dritte Aspekt ist thermodynamischer Natur, denn die Rückführung der Verbrennungsgase Wasser und Kohlenwasserstoff erhöht die Wärmekapazität der Ladung im Zylinder. Dadurch wird eine höhere Temperatur zur Erwärmung der Füllung benötigt und damit eine Absenkung der Verbrennungstemperaturen während der Zündung des Brennstoffs erzielt. Zudem sind die beiden Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  chemisch inert und greifen nicht in die innermotorische Verbrennung ein [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 498-500].

In den Abbildungen 4-18 und 4-19 sind die schematischen Darstellungen der Luftführung und die CAD-Konstruktionszeichnung eines Hochdruck-AGR-Kühlers mit integriertem AGR-Ventil gezeigt.

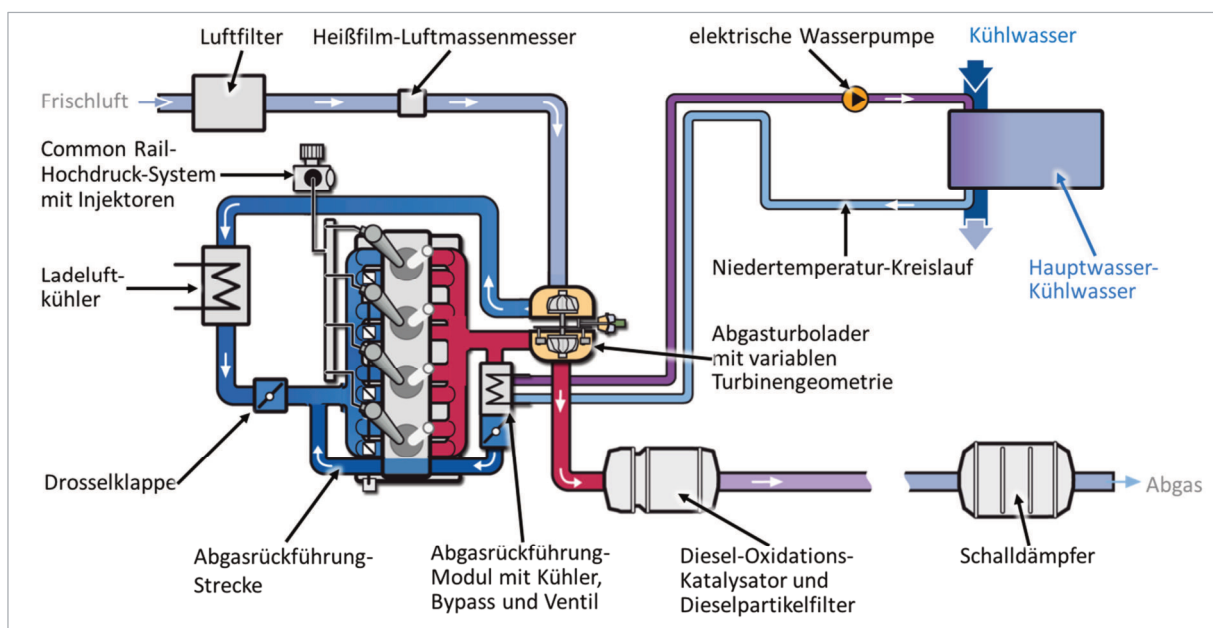


Abbildung 4-18: Systemschaubild des Volkswagen Common Rail Turbo-Dieselmotor (TDI) [Hadler et al. 2008; Greiner et al. 2008].

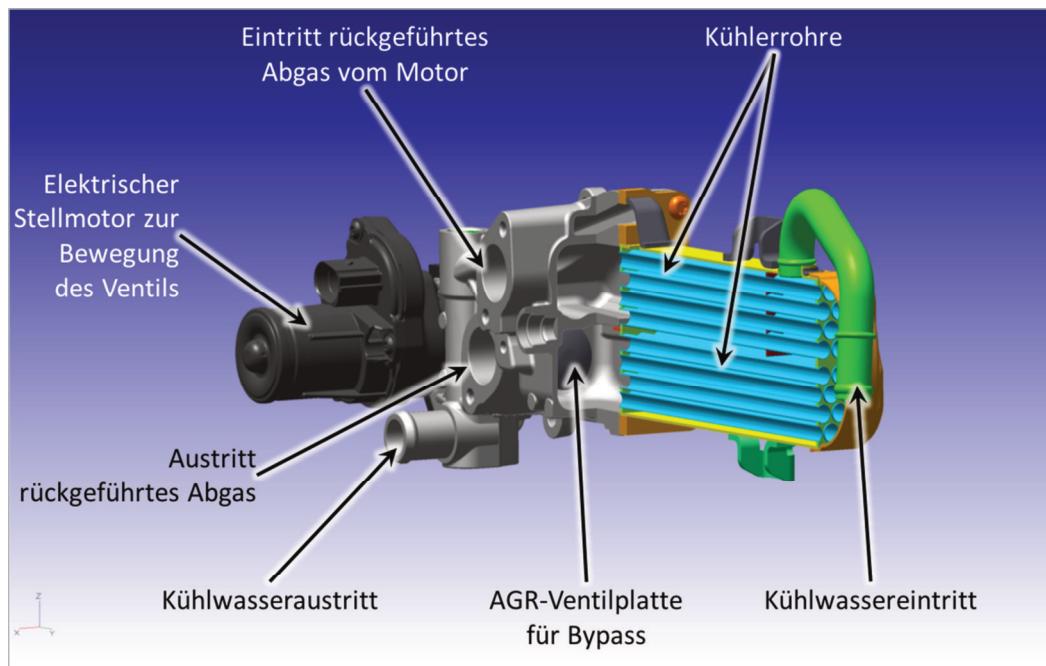


Abbildung 4-19: CAD-Zeichnung und Beschreibung des AGR-Moduls des Volkswagen Common Rail TDI mit 2.0 L Hubraum.

Die Menge des zurückgeführten Abgases bzw. die Abgasrückführrate  $x_{AGR}$  wird über ein Abgasrückführventil gesteuert. Berechnet wird die AGR-Rate aus dem Quotienten des rückgeführten Abgasmassenstroms  $\dot{m}_{AGR}$  und dem gesamten Abgasmassenstrom  $\dot{m}_{Gesamt}$  im Ansaugtrakt. Dieser Gesamtmassenstrom wiederum ist gleich der Summe aus Abgasmassenstrom  $\dot{m}_{Abgas}$  und Frischluftmassenstrom  $\dot{m}_{Luft}$ :

$$x_{AGR} = \frac{\dot{m}_{AGR}}{\dot{m}_{Gesamt}} = \frac{\dot{m}_{AGR}}{\dot{m}_{Abgas} + \dot{m}_{Luft}}$$

Die Steuerung der Abgasrückführung hat Einfluss auf etliche motorische Parameter: den spezifischen Verbrauch, das Verbrennungsgeräusch, die Emissionen von Kohlenwasserstoffen und Partikeln, sowie von Stickstoffoxiden. Die Abbildung 4-20 zeigt den Zusammenhang zwischen der Abgasrückführung und den Stickstoffoxid-, sowie den Partikel-Emissionen [Hoepke et al. 2008, S. 347-351; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 499].



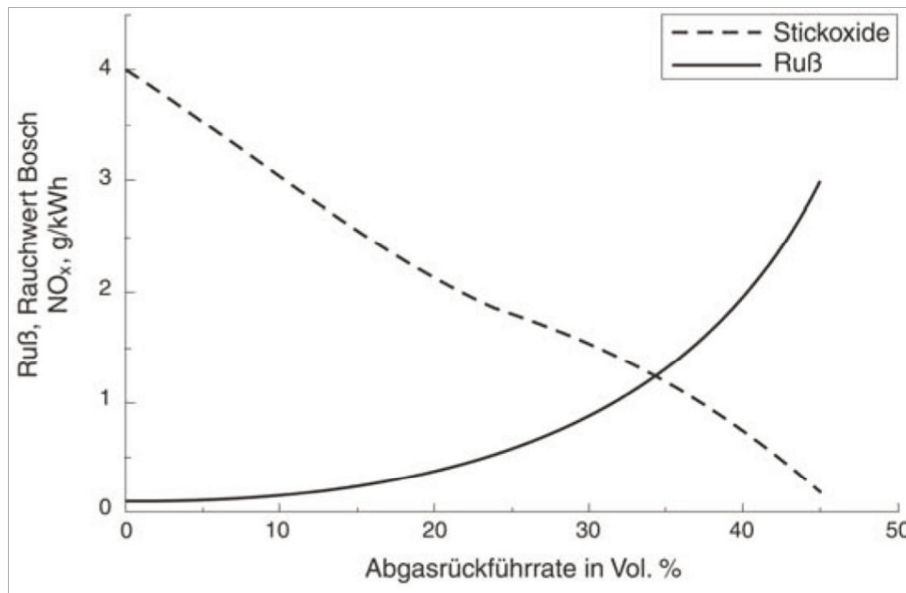


Abbildung 4-20: Zusammenhang zwischen Stickstoffoxid- und Partikel-Emissionen bei variabler AGR-Rate [Hoepke et al. 2008, S. 349].

Die Verbrennungstemperaturen während der innermotorischen Dieselerbrennung werden durch die Abgasrückführung abgesenkt und es gelangt weniger Sauerstoff in den Brennraum. Die Einfuhr von dreiatomigen Gasen (CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) erhöht zusätzlich die Wärmekapazität des Luftgemisches im Brennraum. Diese drei Effekte führen zu einer langsameren Verbrennung, was den erhöhten Kraftstoffverbrauch bedingt. Die Absenkung der Sauerstofffüllung im Zylinder führt zur Absenkung des zur Reaktion Verfügung stehenden Sauerstoffs. Den Stickstoff-Molekülen aus der Umgebungsluft stehen damit weniger Sauerstoff-Moleküle als Reaktionspartner zur Bildung von Stickstoffoxiden zur Verfügung. Zudem werden lokale Verbrennungs-Temperaturspitzen durch ein abgesenktes Sauerstoff-Verhältnis erreicht. Die genannten Effekte führen zu einer Erhöhung der Zündverzugszeit bzw. bewirken eine Verschiebung des Zündzeitpunkts nach spät. Durch das verringerte Angebot an Sauerstoff-Molekülen und die Absenkung der Verbrennungstemperaturen kann keine vollständige Nachoxidation der Rußteilchen erzielt werden. Demnach werden die Ruß-Emissionen bei steigenden AGR-Raten angehoben. Dieser Zusammenhang wird als *Ruß-NO<sub>x</sub>-Trade-Off* bezeichnet und stellt einen zentralen Zielkonflikt bei der Abstimmung des Diesel-Brennverfahrens dar.

Es sind zwei Arten von Abgasrückführung in Abhängigkeit ihrer Entnahmestelle definiert: Hochdruck-AGR wird direkt nach dem Abgaskrümmern vor dem Abgasturbolader entnommen. Die austretenden Abgase erreichen unter Vollast Temperaturen bis zu 850 °C und müssen bei Rückführung durch einen Abgasrückführungs-Kühler oder im Ladeluftkühler auf Ansaug-Temperaturen zwischen 30 und 60 °C gekühlt werden. Hochdruck-AGR ermöglicht eine schnelle Reaktion auf Motorveränderung, z.B. Lastanforderung, Temperatur, Luftsauerstoff-Bedarf im Brennraum durch kurze Steuerungszeiten und rasche Rückkopplung der Luftmasse-Anforderungen des Motorsteuergeräts.

Meistens kann auch eine kompakte Bauweise der Hochdruck-AGR-Strecke am Motorblock oder durch den Zylinderkopf realisiert werden. Nachteilig wirkt sich bei dieser Form der Abgasrückführung die Tatsache aus, dass Abgas nur im Niederlast-Bereich möglich ist, da sonst bei hoher Leistungsanforderung die Füllung mit Luftsauerstoff im Brennraum nicht gewährleistet werden kann.

Wird dagegen das Abgas nach der Abgasreinigungsanlage entnommen, also nach dem Oxidations-Katalysator und Dieselpartikelfilter wird von Niederdruck-AGR gesprochen. Das entnommene Abgas ist damit nahezu frei von Abgasbestandteilen und verursacht keine Ablagerungen im AGR-System, z.B. durch Ruß. Neben diesem wesentlichen Vorteil bietet die Niederdruck-AGR die Möglichkeit Abgas über weite Lastbereiche des Motors in die Ansaugluft zurück zu führen.

Durch die verlängerte AGR-Strecke zurück in die Ansaugstrecke, muss im Vergleich zur Hochdruck-AGR eine langsamere Reaktionsmöglichkeit auf Motorsteuerungssysteme und aufwändigere Abstimmung des Brennverfahrens in Kauf genommen werden. Der Nachteil der verlängerten AGR-Strecke kann durch eine geeignete Positionierung der Niederdruck-AGR-Entnahmestelle und Wiedereinleitung in die Ansaugstrecke verringert werden.

Bei aktuellen Abgaskonzepten zur Erfüllung der strengen Abgasnormen Euro 6 (Europa) und BIN 5 (USA) wird eine Kombination aus beiden AGR-Systemen realisiert. Diese Herangehensweise erfordert einen hohen Kenntnisstand in Bezug auf die Konstruktion und die Arbeitsverfahren-Abstimmung und ist sehr aufwändig. Dafür wird es möglich die schnelle Reaktionsfähigkeit der Hochdruck-AGR mit dem breiten Last-Anwendungsbereich der Niederdruck-AGR zu kombinieren. Auf diese Weise werden hohe zurückgeführte Abgasmassenströme und eine effektive Absenkung der Stickstoffoxid-Emissionen möglich. [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 498-500; Braess und Seiffert 2013, S. 325-327; Hoepke et al. 2008, S. 347-353]

#### 4.4.3 Kühlung von AGR und Ladeluft

Durch Kompression der Ladeluft im Abgasturbolader, sowie durch Rückführung von heißen Abgasen gelangt heiße Luft in den Ansaugtrakt. Da die Dichte der Luft mit steigender Temperatur sinkt und demnach pro Volumen weniger Sauerstoff-Moleküle enthalten sind als bei kühlerer Luft, wird der Brennraum nicht ausreichend mit Luftsauerstoff befüllt. Werden Ladeluft und rückgeführtes Abgas gekühlt, wird die Temperatur gesenkt und die Dichte der Ladeluft und des rückgeführten Abgases steigt damit; die Zylinderräume können effektiv mit Luftsauerstoff gefüllt werden. Diese Technik wird als *thermische Entdrosselung* des Motors bezeichnet. Erhöhte Luftverhältnisse im Brennraum führen zu einer Verbrauchsoptimierung.



Der Ladeluftkühler, der von einem Kühlmedium durchströmt wird (Wasser oder Luft), kühlt die Ladeluft. Die Kühlung des rückgeführten Abgases wird durch lange Leitungen, durch Führung durch den gekühlten Zylinderkopf oder durch einen Wärmetauscher in der AGR-Strecke erreicht. Trotz der o.g. Vorteile, ist es unter bestimmten Bedingungen wünschenswert, heiße Abgase in die Brennkammer zu leiten. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn z.B. bei einem Kaltstart das Kühlmittel des Motors schnell erwärmt werden soll, um eine schnelle Erwärmung des Fahrgastinnenraums zu erzielen. Infolge zu geringer Brenntemperaturen kommt es zu hohen HC- und CO-Emissionen im unteren Teillastbetrieb. Daher wird in diesen Betriebspunkten das zurückgeführte Abgas nicht gekühlt.

Ob nun eine Kühlung der verdichteten Ladeluft oder nur des zurückgeführten Abgases erfolgt bzw. beide Techniken gleichzeitig angewendet werden, macht aus thermodynamischer Sicht keinen Unterschied.

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, wird mit sinkender Brenntemperatur die Bildung von thermischen NO minimiert. Gleichzeitig steigt durch mangelnde Nachoxidation die Anzahl der emittierten Rußpartikel. Dieser Sachverhalt wird noch einmal in der Abbildung 4-21 deutlich.

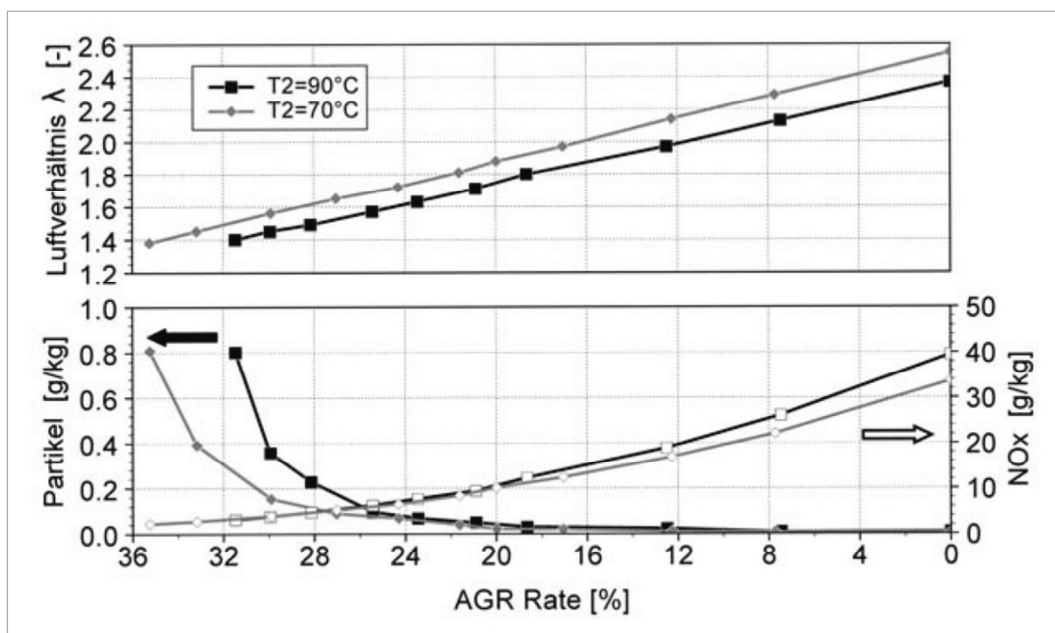


Abbildung 4-21: Stickstoffoxid- und Partikel-Emissionen und globale  $\lambda$ -Werte bei zwei verschiedenen Temperaturen nach dem Verdichterrad als Funktion der AGR-Rate bei  $2.000 \text{ min}^{-1}$  im Teillastbereich (50 % Last) [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 502].

Die AGR-Rate nimmt von links nach rechts von 36 % bis 0 % ab. Die schwarze Kurve bildet das Verhalten des Luftverhältnisses  $\lambda$ , Partikelmasse und Stickstoffoxiden bei unterschiedlichen AGR-Raten bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  nach dem Verdichter ( $T_2$ -Temperatur) ab. Die Daten für  $70^\circ\text{C}$  werden in der grauen Kurve dargestellt.

Das Luftverhältnis  $\lambda$  steht in direktem Zusammenhang mit der Luftfüllung der Zylinder. So ist der eben theoretisch besprochene Hintergrund ersichtlich, dass der Füllungsgrad mit Luft der Zylinder mit sinkender AGR-Rate höher ist, als wenn viel Abgas zurückgeführt wird.

Mit steigender AGR-Rate wird die Brenntemperatur gesenkt und minimiert damit die Bildung von thermischen  $\text{NO}_x$ , im Gegenzug steigt die Bildung der Ruß-Emissionen (unteres Teilbild) [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 502].

## 4.5 Abgasnachbehandlung

Die Techniken zur Senkung der Abgasemissionen können, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, durch innermotorische Maßnahmen (Beeinflussung des Brennverfahrens und der AGR) oder durch Abgasnachbehandlungssysteme erfolgen. Unter diesem Begriff werden alle zusätzlichen Systeme im Abgasstrang zusammengefasst, die zur Senkung der Emissionen beitragen, also Katalysatoren, Partikelfilter und auch Filtergewebe und Sensoren.

Bei dem Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen ist die Aggregate-Entwicklung dem Spannungsfeld ausgesetzt, dass diese Bauteile hohen Temperaturbereichen von 150 bis 750 °C ausgesetzt sind und dementsprechend robust konstruiert und ausgelegt werden müssen, um ein Autoleben lang funktionsfähig zu bleiben. Darüber hinaus müssen die entsprechenden Bauteile einen geringen Strömungswiderstand für das entweichende Abgas aufweisen. Der so genannte *Abgasgegendruck* der Abgasnachbehandlung ist ein ebenso entscheidender Faktor bei der Auslegung, wie die Berechnung der Robustheit. Abgasnachbehandlungssysteme hindern den Abgasmassenstrom sich gleichmäßig im Abgassystem fortzubewegen und stellen damit ein Strömungshindernis dar. Je höher der Abgasgegendruck liegt, desto mehr Leistung wird vom Motor abgegeben um diesen Gegendruck zu überwinden. Die Folge ist eine Steigerung des Verbrauchs, der sich nicht nur negativ auf die Betriebskosten auswirkt, sondern auch die Kohlenstoffdioxid-Emissionen anhebt.

Im Folgenden werden zwei ausgewählte Techniken der verschiedenen Systeme beschrieben, die für das betrachtete Aggregat zur Einhaltung der Emissionsstufe Euro 5 notwendig sind.

### 4.5.1 Diesel-Oxidations-Katalysator

Kohlenstoffmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe im Abgas werden im Oxidations-Katalysator an Edelmetall-Oberflächen in Anwesenheit von Restsauerstoff im Abgas zu den toxikologisch unbedenklichen Molekülen Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt. Weiterhin werden hier Reaktionen realisiert, wie die Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid und die Erzeugung von Wärme zur Regeneration des Dieselpartikelfilters.

Auf einem wabenförmig ausgeführten keramischen oder metallischen Grundkörper wird zunächst eine Grundschrift fixiert, die als *Washcoat* bezeichnet wird. Üblicherweise kommen hier temperaturbeständige Oxide zum Einsatz, z.B. Aluminiumoxid, Ceroxid oder Zirkoniumdioxid. Durch eine poröse Struktur des Washcoat wird die wirksame Oberfläche erhöht. Die Reaktionspartner diffundieren innerhalb der Washcoat-Struktur zu den Katalysator-Zentren. In der Abbildung 4-22 werden die beschriebenen Konstruktionen und Abläufe grafisch dargestellt.

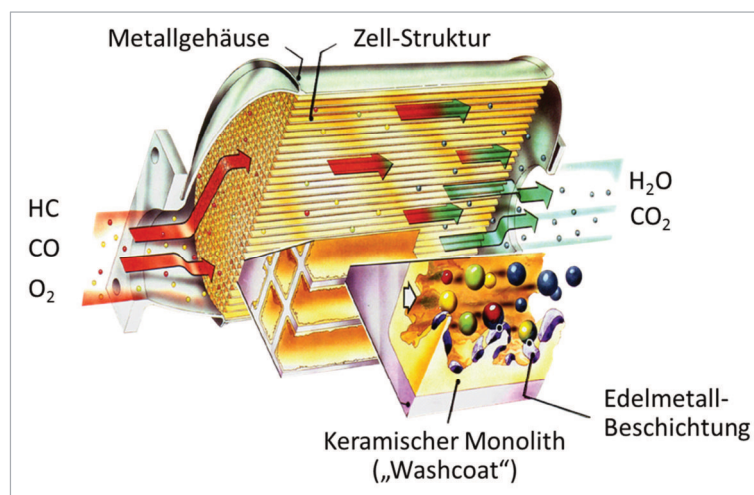


Abbildung 4-22: Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise eines Diesel-Oxidations-Katalysators [Braess und Seiffert 2013, S. 329; Dorenkamp 2013].

Zusätzlich vermag der Washcoat Katalysatorgifte, wie z.B. Schwefel zu adsorbieren und unterstützt damit die heterogene Katalyse. Durch den Washcoat gegen Sinterung geschützt, werden auf dessen Oberfläche Edelmetallpartikel aus Platin oder Palladium in Nanometergröße aufgetragen, die die katalytisch reaktiven Zentren bilden.

Üblicherweise werden 1,8 bis 3,2 g Katalysatormaterial pro Liter Grundkörper eingesetzt [Merker und Schwarz 2009, S. 368-371; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 504-506; Braess und Seiffert 2013, S. 328; Schumacher 2013].

## 4.5.2 Dieselpartikelfilter

Partikelfilter werden hauptsächlich eingesetzt, um die Menge der Rußpartikel im Abgas zu reduzieren. Filtration ist eine der bewährtesten Methoden zur Abscheidung von Partikeln mit einer Größenverteilung von 10 bis 100 nm. Über Laufzeit des Fahrzeugs / des Motors wird immer mehr Ruß abgeschieden und die Arbeit zur Durchströmung des Rußkuchens nimmt zu bzw. der Abgasgegendruck steigt. Bereits im vorhergehenden Abschnitt wurde erwähnt, dass ein gesteigerter Abgasgegendruck einen erhöhten Kraftstoff-Verbrauch und steigende CO<sub>2</sub>-Emissionen nach sich zieht. Um die Rußmasse im Filter zu reduzieren wird der DPF periodisch regeneriert. Dabei werden die gesammelten Rußteilchen mit dem Restsauerstoff im Abgas bei Temperaturen zwischen 520 und 670 °C zu CO<sub>2</sub> und Wasser oxidiert. Nicht brennbare Bestandteile bleiben als anorganische Asche im Filter zurück. Der Einsatz von so genannten *low ash* Motorenölen verlangsamt diesen Anlagerungsmechanismus.

Die Filterwirkung wird dadurch erzielt, dass der Abgasmassenstrom durch eine poröse Wandung einer Keramik geleitet wird und die partikularen Abgasbestandteile zurückbleiben. Die Waben des DPF-Grundkörpers (auch als *Monolith* bezeichnet) sind diese auf den Seiten wechselweise verschlossen, so dass ein Schachbrettmuster aus verschlossen und offenen Kanälen entsteht. Die Abbildung 4-23 zeigt schematisch die Filterwirkung eines Dieselpartikelfilters.

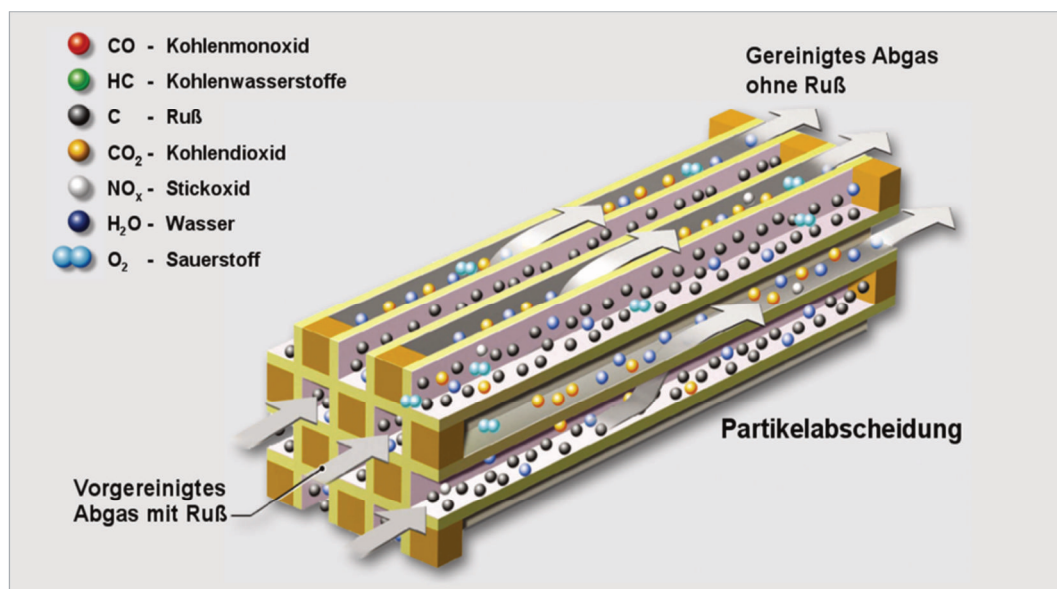


Abbildung 4-23: Schematische Darstellung eines Ausschnitts aus einem DPF-Grundkörper und der Wirkungsweise der Dieselruß-Filterung [Braess und Seiffert 2013, S. 330; Dorenkamp 2013].

Die grauen Pfeile geben die Strömungsrichtung an. Das Abgas strömt in den DPF hinein und die Rußteilchen können nicht durch die poröse Wand strömen und werden am verschlossenen Ende des Einlasskanals (in Strömungsrichtung gesehen) im Filter abgeschieden. Die gasförmigen Abgaskomponenten dagegen können durch die poröse Wand in die Auslasskanäle gelangen, die in Richtung der Strömungsrichtung verschlossen sind und gelangen damit zum Auspuff.

Damit eine DPF-Regeneration stattfinden kann, muss die Abgastemperatur vor dem DPF zwischen 520 und 670 °C liegen, die Temperaturen am Abgaskrümmmodul liegen mit bis zu 850 °C noch weitaus höher. Diese Temperaturen werden außer bei schnellen Autobahnfahrten bei hohen Lastzuständen / Vollgasfahrten und hohen Drehzahlen ( $> 2.500 \text{ min}^{-1}$ ) nicht erreicht und sind dementsprechend selten. Es sind daher brennverfahrenstechnische Anpassungen erforderlich, um die benötigten Verbrennungstemperaturen des Rußes im DPF zu realisieren. Dazu kann die Haupteinspritzung bei hoher Lastanforderung leicht nach spät verschoben werden, wobei die frei werdende Energie vermehrt in thermische statt in mechanische Energie umgewandelt und zu einer Anhebung der Abgastemperatur führt. Mit einer eng angelagerten Nacheinspritzung, die vollständig verbrannt wird, wird das angeforderte hohe Drehmoment beibehalten. Wird eine DPF-Regeneration bei kleineren Drehmomenten angefordert, wird die an die Haupteinspritzung angelagerte Nacheinspritzung weit nach dem oberen Totpunkt verschoben ( $\sim 70^\circ \text{KW}$ ). Eine eng angelagerte Nacheinspritzung würde das lokale Luftverhältnis  $\lambda$  unter 1,4 senken und damit lokal zu kleinen  $\lambda$ -Werten führen. Erhöhte Ruß-Emissionen wären die Folge. Die Nacheinspritzung wird daher derart weit nach dem OT verschoben, dass diese nicht mehr an der innermotorischen Verbrennung teilnimmt und der unverbrannte Kraftstoff während der Ausstoßphase über den Abgaskrümm dem Oxidations-Katalysator zugeführt wird.

Dort wird der Kraftstoff in Anwesenheit von Restsauerstoff im Abgas zu  $\text{CO}_2$  und Wasser umgesetzt. Die dabei freiwerdende thermische Energie erwärmt das vorbei strömende Abgas und erhitzt damit den DPF.

Ein Teil (bis zu 40 Massen-%) des erhitzten Abgasmassenstroms wird über das AGR-Modul geleitet und in Verbindung mit einer DPF-Regeneration werden ebenfalls unverbrannte Kohlenwasserstoffe aus dem Dieselmotorkraftstoff und die zusätzliche thermische Energie über den AGR-Kühler und das AGR-Ventil geleitet. Auf diese Weise können ausgewählte Reaktionen im AGR-Modul stattfinden, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden [Merker und Schwarz 2009, S. 373-379; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 506-508; Braess und Seiffert 2013, S. 328-332].

## 5 Bildung von Ablagerungen

Das zurückgeführte Abgas für die Hochdruck-AGR wird direkt am Abgaskrümmersmodul entnommen und daher wird das zurückgeführte Abgas nicht durch Abgasnachbehandlung-Systeme gereinigt, wenn es in das AGR-System gelangt. Der AGR-Kühler und das AGR-Ventil werden daher mit Roh-Abgas beaufschlagt. Bei der Durchströmung mit ungereinigtem Diesel-Abgas kommt es zu Verschmutzungen und fest haftenden Ablagerungen auf der Innenseite der Kühloberfläche, die die Kühlleistung, die maximal zurück zu führende Abgasmasse und den Abgasgegendruck beeinträchtigen können. Alle drei Effekte wirken sich stark nachteilig auf die Wirkungsweise der Abgasrückführung aus: die Stickstoffoxid-Roh-Emissionen steigen in Folge der unzureichenden Kühlung und des nicht ausreichende AGR-Massenstroms. Gleichzeitig wird der Kraftstoffverbrauch durch den gesteigerten Abgasgegendruck erhöht [Grandgeorge et al. 1998; Hoard et al. 2008].

Auf Basis von Untersuchungen von zwei Arbeitsgruppen konnte gezeigt werden, dass es sich bei den genannten Ablagerungen im Wesentlichen um Ablagerungen organischer Natur handelt, die im AGR-System durch verschiedenste Abgasbestandteile verursacht werden. Bei der Ablagerungsbildung sind Dieselruß, Motorölbestandteile, unverbrannter Kraftstoff, sowie weitere Abgasbestandteile die Hauptkomponenten. Das Motorenöl bzw. die motoröl-haltige Gase werden durch Druckunterschiede im Brennraum und Kurbelgehäuse erzeugt. Diese gasförmigen Komponenten sollen nicht in die Umwelt gelangen und werden größtenteils durch die Kurbelgehäuse-Entlüftung abgeschieden und wieder der Verbrennung über den Ansaugtrakt zugeführt. Geringe Mengen dieser so genannten *Blow-By-Gase*, häufig auch nur als *Blow-By* bezeichnet, gelangen aus dem Brennraum in die nachfolgenden Bauteile und damit auch in das AGR-Modul. Nicht-verbrannter Kraftstoff gelangt, neben den erläuterten Mechanismen für Kohlenwasserstoff-Emissionen, auch durch Nach-Einspritzungen in das AGR-System. Dieser Zustand wird z.B. bei der Dieselpartikel-Filter-Regeneration erreicht, wenn der Dieselpartikel-Filter so spät nach OT eingespritzt wird, so dass dieser nicht mehr in der innermotorischen Verbrennung teilnimmt und damit flüssiger Kraftstoff in die Abgasreinigung und auch das AGR-Modul gelangt [Hörnig et al. 2011, S. 5-18; Hörnig et al. 2012, S. 4-6; Hörnig 2012].

Rußprimärpartikel weisen einen Durchmesser zwischen 10 und 40 nm auf. Auf Basis von transmissions-elektronischen Untersuchungen konnte eine Struktur der Ruß-Primärpartikel festgestellt werden. In der Abbildung 5-1 wird diese schematisch dargestellt. Die schwarzen Striche kennzeichnen dabei jeweils eine Lage eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff-Moleküls. Gut herausgearbeitet ist ebenfalls die amorphe ungeordnete sphäroide Struktur im Inneren des Partikels, sowie die kristallinen geordneten Graphen-Schichten in der äußeren Schale.



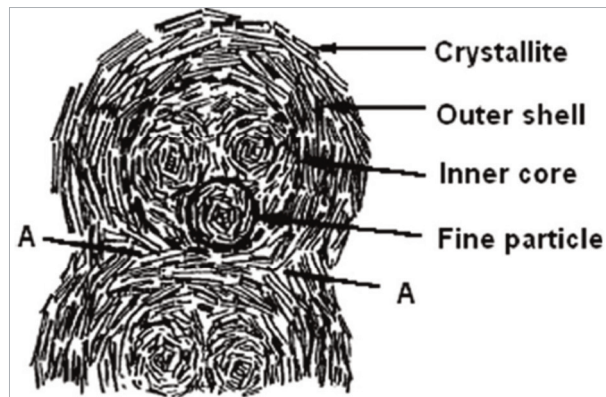


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Struktur von zwei agglomerierten Dieselrußprimärpartikeln auf Basis von TEM-Untersuchungen. Gut zu erkennen sind die angelagerten Schichten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen [Ishiguro et al. 1997].

Jene Rußprimärpartikel agglomerieren leicht zu größeren Aggregaten von ketten- oder traubenartiger Form, die üblicherweise aus mehreren Hundert bis Tausend Primärpartikeln bestehen. Jene Aggregate werden als sekundäre Rußpartikel bezeichnet und werden bis zu 100 µm groß, so dass diese mit dem bloßen Auge zu erkennen sind.

In der Abbildung 5-2 ist die Morphologie von ketten- und traubenförmigen Aggregaten von Dieselrußprimärpartikeln zu erkennen.

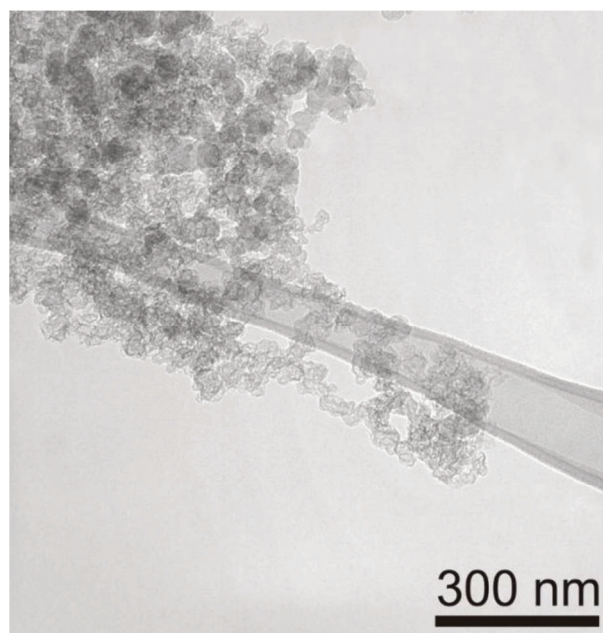


Abbildung 5-2: TEM-Aufnahme von Dieselruß, welcher sich bei der innermotorischen Dieselverbrennung bei 1.000 bar Einspritzdruck bildet [Pflaum et al. 2010].

Mit dem Aufbau dieser Agglomerate bildet sich eine sehr poröse Oberfläche, die weitere gasförmige und flüssige Kraftstoffbestandteile und Abgasbestandteile an der Oberfläche zu adsorbieren vermag. Das Adsorbat wird auch als SOF (soluble organic fraction, lösliche organische Fraktion) bezeichnet [Rothe 2006; Pflaum et al. 2010].

Zur Beschreibung der Ablagerungsmechanismen von Ablagerungen existieren verschiedene Ansätze physikalischer Mechanismen. Dazu zählen thermophoretische und diffusiophoretische Effekte, Kondensation, sowie Impaktion und Interzeption.

Eine darüberhinausgehende chemische Beschreibung der Ablagerungsneigung wurde bislang noch nicht erfasst. Es ist daher aktuell unklar, welche chemischen Reaktionen die Ablagerungsbildung beeinflussen und welche Abhängigkeit zu der Temperatur besteht.

Im Folgenden werden mögliche physikalische und chemische Mechanismen vorgestellt, die Einfluss auf die Bildung von Ablagerungen an den AGR-Kühlerwänden haben bzw. haben können.



## 5.1 Physikalische Ablagerungsmechanismen

### 5.1.1 Thermophorese

Das Prinzip eines AGR-Kühlers ist die Absenkung der Gastemperatur des zurück geführten Abgases. Insbesondere bei hohen Abgastemperaturen kommt es zu großen Temperaturdifferenzen zwischen Abgas und Kühlerwand. Moleküle an heißen Oberflächen oder in einem heißen Medium weisen eine größere kinetische Energie, als Teilchen in einer kalten Umgebung. Daraus ergibt sich eine thermische Energiedifferenz zwischen den genannten Molekülen, die dadurch als eine Kraft in Richtung der kalten Wandung wirkt. Bewegt sich nun ein Rußpartikel oder Flüssigkeitstropfen durch ein Gebiet, in dem ein solcher Temperatur- bzw. Energiegradient vorherrscht, so wird es durch die anliegende Nettokraft in Richtung der kalten Wand beschleunigt und können dort abgeschieden werden. In der Abbildung 5-3 wird qualitativ die Flugbahn eines Partikels oder Tropfens bei Anliegen der Temperaturgradienten-bedingten Nettokraft dargestellt [Zheng 2002].

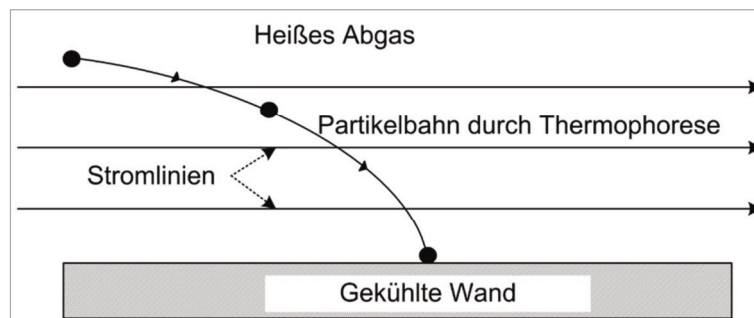


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der Partikelabscheidung durch Thermophorese [Hörnig 2012, S. 24].

Aus den Forschungsergebnissen der Arbeitsgruppen um He und Montassier geht hervor, dass die Beschleunigung und die Abscheidung von Partikeln durch große Temperaturdifferenzen und geringe Strömungsgeschwindigkeiten begünstigt wird [He und Ahmadi 1998; Montassier et al. 1991].

### 5.1.2 Kondensation und Diffusiophorese

Wird auf der Kühleroberfläche der Taupunkt von gasförmigen Abgaskomponenten in der Gasphase unterschritten, werden diese auf der Edelstahloberfläche auskondensiert und abgeschieden. Es entsteht eine feuchte und auch klebrige Schicht auf der Oberfläche, die die Ablagerung von weiteren Substanzen begünstigt [Weber et al. 1989].

Durch die Abscheidung von Komponenten an der Kühlerwand wird die Konzentration dieser im Abgasmassenstrom verringert. Um dieses Konzentrationsgefälle auszugleichen, diffundieren Moleküle vom dem Bereich hoher Konzentration in der Mitte des Abgasmassenstroms in die Randbereiche in Richtung der Kühlerwand, in denen eine niedrige Konzentration in der Gasphase herrscht. Treffen nun die Gasteilchen während ihrer Bewegung in Richtung der Kühlerwand auf Rußpartikel oder kleine Flüssigkeitstropfen, kommt es zur Impulsübertragung. Dadurch werden jene Flüssigkeitstropfen oder Partikel in Richtung der kalten Kühlerwand beschleunigt und dort präzipitiert.

Der beschriebene Effekt wird als *Diffusiophorese* bezeichnet und ist unabhängig von der Partikelform. Kondensatmassenstrom, Druckgradient, Gasgeschwindigkeit bzw. Verweilzeit der einzelnen Komponenten haben dabei den größten Einfluss auf die Diffusiophorese. Kondensation wird darüber hinaus durch hohe Dampfkonzentrationen, durch niedrige Wandtemperaturen und durch hohen Druck gefördert [Waldmann et al. 1966; Goldsmith et al. 1966; Leong 1984].

In der nachfolgenden Abbildung 5-4 wird die o.g. Beschreibung schematisch dargestellt.

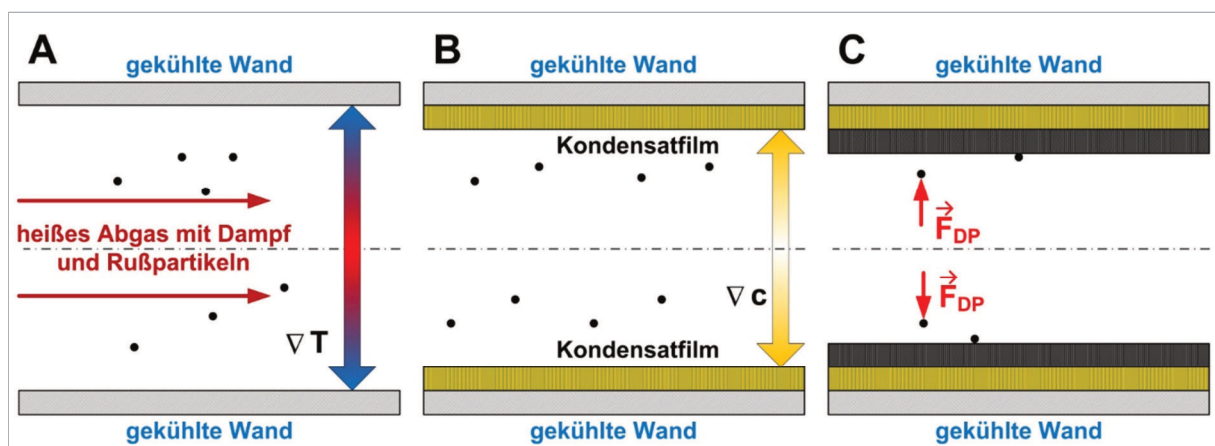


Abbildung 5-4: Schematische Darstellung der Ablagerungen von organischer Materie bei der Diffusiophorese [Hörnig 2012, S. 23].

In der obigen Abbildung wird schematisch dargestellt, wie Partikel und dampfförmige Komponenten mit dem heißen Abgas in die Kühlkassette eingebracht werden. Das Kühlwasser, welches die Kühlerrohre von außen umströmt, kühlt die Oberfläche des Kühlers ab und liegt unter der Temperatur des Abgases. Es wird dadurch ein Temperaturgradient  $\nabla T$  ausgebildet (Bild A). Wird bei den vorherrschenden Bedingungen der Taupunkt einer dampfförmigen Komponente unterschritten, kondensiert diese auf der Kühleroberfläche aus und es wird ein Flüssigkeitsfilm gebildet. Da die dampfförmige Komponente dem Abgasmassenstrom entzogen wird, wird die Dampfkonzentration über der Kühlerwand gegen Null abgesenkt; es wird ein Konzentrationsgradient  $\nabla c$  ausgebildet (Bild B). Nach den Fickschen Gesetzen werden derartige Konzentrationsgradienten durch Diffusion ausgeglichen und es wird ein gerichteter Massenstrom von Molekülen erzeugt. Treffen die sich bewegenden Teilchen bei der Diffusion in Richtung Kühlerwand auf Partikel wird der Impuls übertragen und es wird eine gerichtete Kraft  $\vec{F}_{DP}$  ausgeübt. Partikel und Flüssigkeitstropfen werden dort abgelagert und es wird zusammen mit dem Kondensatfilm eine Ablagerungsschicht gebildet (Bild C).

### 5.1.3 Impaktion und Interzeption

Partikel im Abgasstrom, welche einen Durchmesser größer  $1 \mu\text{m}$  aufweisen, schlagen bei abrupten Strömungsumlenkungen im  $90^\circ$ -Winkel an Wandungen auf und werden dort abgeschieden. Aufgrund ihrer Trägheit können Partikel jener Größe den Strömungslinien nicht folgen, wie es bei kleineren Partikeln der Fall ist. In der Abbildung 5-5 wird der Mechanismus der so genannten *Impaktion* schematisch dargestellt.

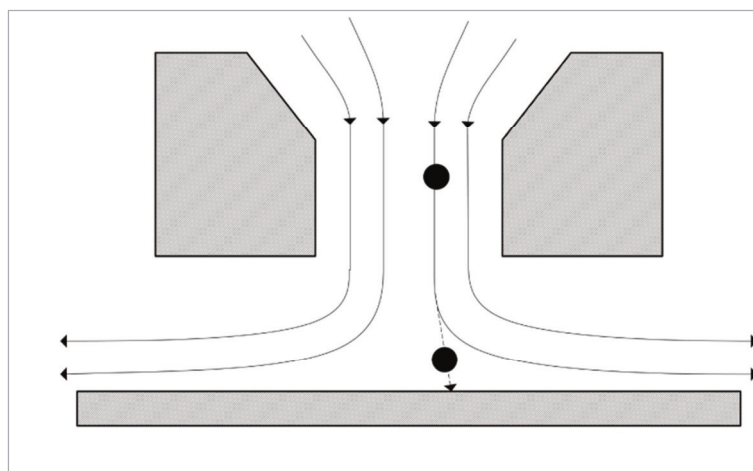


Abbildung 5-5: Abscheidung von Partikeln im Abgasstrom mit Durchmessern größer  $1 \mu\text{m}$  durch Impaktion [Hörnig et al. 2011, S. 16].

Maßgeblichen Einfluss auf die Impaktion haben die Partikeldichte, der erwähnte Partikeldurchmesser, die kinematische Viskosität, der Winkel der Strömungsumlenkung, sowie die Gasgeschwindigkeit. So können auch bei ausreichender Strömungsgeschwindigkeit der Partikel mit Durchmessern kleiner als 1 µm abgeschieden werden.

Bei Umlenkungswinkeln von weniger als 90° können Partikel auch abgeschieden werden, wenn der Abstand der Partikel weniger als einen halben Partikeldurchmesser beträgt. Dieser Vorgang wird als *Interzeption* bezeichnet. Der Partikel berührt bei seiner Bewegung im Gastrom die Wand und wird dort festgehalten. Da das Prinzip der Interzeption unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist und hauptsächlich von der Größe beeinflusst wird, werden v.a. bevorzugt große Partikel abgeschieden. Hierfür kommen insbesondere Rußpartikel-Agglomerate in Frage, welche Durchmesser von mehreren 100 nm aufweisen [Hörnig et al. 2011, S. 15-17; Hörnig 2012, S. 25-26].

In der Abbildung 5-6 wird das Prinzip der Interzeption grafisch dargestellt.

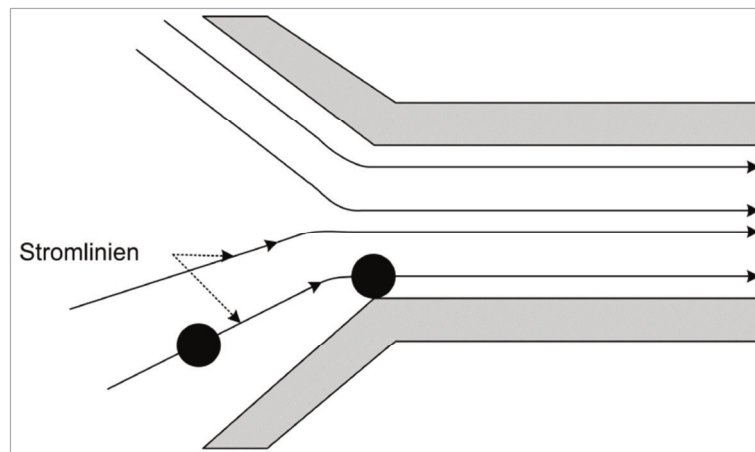


Abbildung 5-6: Abscheidung von Partikeln im Abgasstrom durch Interzeption [Hörnig et al. 2011, S. 17].

## 5.2 Chemische Ablagerungsmechanismen

### 5.2.1 Bildung von aromatischen Systemen

Die Temperatur des rückgeführten Abgasmassenstroms beträgt in Abhängigkeit des Lastzustandes des Motors 250 bis zu 850 °C. In diesem Temperaturfenster finden neben den Oxidationsprozessen auch Pyrolysereaktionen statt. Von Pyrolyse wird gesprochen, wenn eine unvollständige Verbrennung von organischen Substanzen in einer sauerstoffarmen bzw. sauerstofffreien Atmosphäre stattfindet.

Aus der Fachliteratur sind keine Untersuchungen bekannt, die die thermischen Reaktionen von organischem Material im Abgassystem von Motoren betrachten. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf Untersuchungen zu den Reaktionsmechanismen zurückgegriffen, die aus der Abfallpyrolyse bekannt sind.

Der Vergleich ist an dieser Stelle möglich, denn bei der Abfallpyrolyse und bei dem Betrieb eines Motors werden sehr ähnliche Temperaturbereiche erreicht. Das, in den Abfallpyrolyseanlagen, eingesetzte Material erlaubt darüber hinaus einen Vergleich zu den organischen Ablagerungen im AGR-System, da die Abfälle zum größten Teil aus organischem Material bestehen. Dazu gehören Holz, Papier, Kunststoffe und Speisereste. Werden diese Stoffe einer Pyrolyse unterworfen, werden hauptsächlich das *Pyrolysegas* (leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethan oder Ethin), das *Pyrolyseöl* (schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe, wie BTX-Aromaten und 2- und 3-Kern-Aromaten), sowie das *Koks* (nicht-verdampfbare Kohlenstoff-reiche Substanz) gebildet. Die genannten Bestandteile werden im Laufe des Prozesses voneinander getrennt und separat verwertet.

Bei der Pyrolyse von organischen Substanzen im AGR-System entstehen die drei Fraktionen parallel und werden nicht gezielt separiert. Die entstehenden gasförmigen Komponenten werden während des Motorbetriebes sofort ausgetrieben. Zurück bleiben das Pyrolyseöl, sowie das Koks. Obwohl das Pyrolyseöl eine Flüssigkeit ist, werden die enthaltenen Komponenten kaum verdampft. Dieser Effekt lässt sich auf zweierlei Weise erklären: zum einen dienen die aromatischen Komponenten als Grundlage zum Aufbau weiterer ausgedehnter PAK-Moleküle. Zum anderen werden die Moleküle an der Oberfläche des ubiquitär vorhandenen Rußes adsorbiert. Die Oberfläche des Rußes besteht aus Graphen-Schichten, die der Struktur der aromatischen Moleküle sehr ähnlich und eine gute Adsorption gewährleistet [Rosemann 1998; Wenz 1983].

Wie in der Tabelle 5-1 dargestellt, können folgende chemische Reaktionen während der Pyrolyse der organischen Komponenten im AGR-System definiert werden.

Tabelle 5-1: Chemische Pyrolyse-Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur nach [Gieré und Stille 2004, S. 490; Hirner et al. 2000, S. 309-311; Rosemann 1998, S. 19].

| Temperaturbereich / °C    | Chemische Reaktion   |
|---------------------------|--|
| Raumtemperatur<br>bis 200 | Thermische Trocknung, Wasserabspaltung   |
| bis 250                   | Desoxidation, Desulfierung, Abspaltung von Konstitutionswasser und Kohlendioxid, Depolymerisation, Beginn der Abspaltung von Schwefelwasserstoff |

Tabelle 5-1: Fortsetzung.

| Temperaturbereich / °C | Chemische Reaktion  |
|------------------------|---|
| bis 340                | Bindungsbruch aliphatischer Kohlenwasserstoff-Bindungen, z.B. in Seitenketten, Beginn der Abtrennung von Methan und weiteren kurzkettigen aliphatischen Molekülen, z.B. Ethan, Ethen, Propan, Propen  |
| bis 380                | Carbonierungsphase: Anreicherung der Ablagerungen an Kohlenstoff  |
| bis 400                | Bindungsbruch der Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung  |
| bis 500                | Bindungsbruch der Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung, Abbau der organischen Matrix zu Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Methan und Bildung hochmolekularer flüssiger, hoch-viskoser und fester organischer Substanzen (auch als <i>Verschmelzung</i> bezeichnet)   |
| ab 500                 | Cracken der meisten aliphatischen und naphthenischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen<br>Entstehung von Aromaten (Benzolderivaten) und polyzyklischen Aromaten (PAK) nach dem folgenden Reaktionsschema: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ethylen-Dimerisierung zu Buten</li> <li>• Dehydrierung zu Butadien</li> <li>• Dien-Reaktion mit Ethen zu Cyclohexan</li> <li>• Thermische Aromatisierung zu Benzol und höher siedenden Aromaten</li> </ul> |

Ist ausreichend Sauerstoff vorhanden, werden die Gase gezündet, die bei der Pyrolyse entstehen. Ist die Atmosphäre sauerstoffarm oder sauerstofffrei werden die o.g. Gase ausgetrieben und die verbliebenden Kohlenwasserstoffe werden in kurzkettige reaktive Bestandteile (Radikale) zersetzt, die sich u.a. zu monozyklischen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen erneut zusammensetzen. Diese Substanzen bzw. die aromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind gegenüber thermischen Belastungen stabil und werden nur schwer bzw. gar nicht verdampft.

Je näher sich das Abgas an der Kühlerwand befindet, desto kühler ist es dieses. Auftretende Zerfalls- und Pyrolyseprozesse werden entweder abgebrochen und der jeweilige Molekülzustand wird *eingefroren* bzw. die genannten Reaktionen finden nicht statt.

Ist die Abgastemperatur hoch, so werden bevorzugt aromatische Systeme mit mehr als zwei Kernen gebildet, die einen hohen Siedepunkt aufweisen ( $> 340\text{ °C}$ , Ausnahme: Anthracen, welches einen Siedepunkt von  $300\text{ °C}$  hat) und thermisch bis über  $800\text{ °C}$  stabil sind.

Insbesondere wenn die genannten Molekülstrukturen auf der vorhandenen Rußschicht auf der Kühloberfläche abgeschieden werden, werden diese Moleküle durch van-der-Waals-Kräfte derart fest adsorbiert, dass eine Verdampfung bei den gegebenen Abgastemperaturen nicht mehr möglich ist [Wenz 1983].

In der Abbildung 5-7 wird exemplarisch die Bildung von Benz[a]pyren dargestellt, ein typischer Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die bei der Pyrolyse gebildet werden [Zander 1995, S. 199-218].

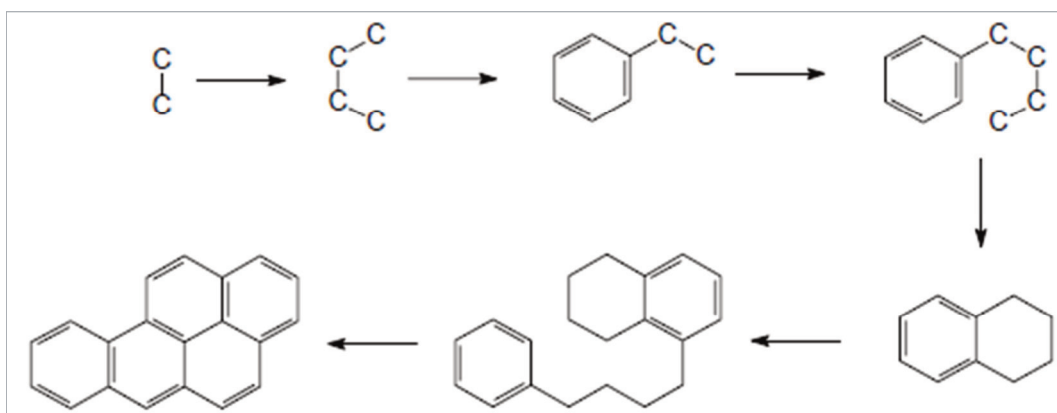


Abbildung 5-7: Möglicher ablaufender Mechanismus der Bildung von Benz[a]pyren während der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen im Dieselmotorkraftstoff [Zander 1995, S. 213].

Neben der Bildung von Aromaten und PAK wird auch die Bildung von rußartigen Strukturen beobachtet. Dabei werden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen, bevorzugt in Position neun und zehn, homolytisch gespalten und es werden Wasserstoff-Atome abstrahiert. Die zurückbleibenden neutral geladenen aromatischen Radikale werden zum einen über die Mesomerie stabilisiert bzw. es finden Rekombinations-Reaktionen von zwei Radikalen statt. Dieser Vorgang wird als *dehydrogenative Polymerisation* bezeichnet.

Abschließend konnte noch kein Mechanismus nachgewiesen werden, der die genannten Reaktionen beschreibt, so dass an dieser Stelle zwei mögliche Mechanismen postuliert werden (Abbildung 5-8).



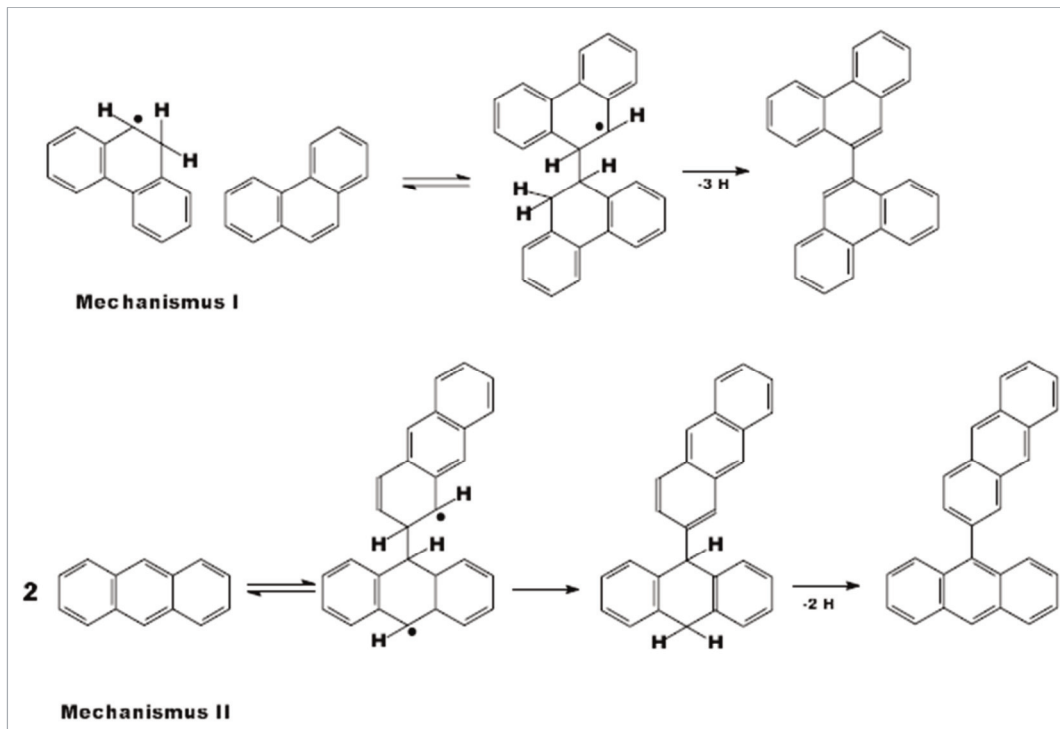


Abbildung 5-8: Mechanismus der Bi- / Oligo-Aryl-Bildung während der Pyrolyse [Zander 1995, S. 204].

Mit fortlaufender Reaktionszeit werden nach den o.g. Mechanismen auch größere aromatische Netzwerke gebildet. Dieser Vorgang wird als *aromatic growth* bezeichnet. In der Abbildung 5-9 wird diese Reaktion visualisiert.

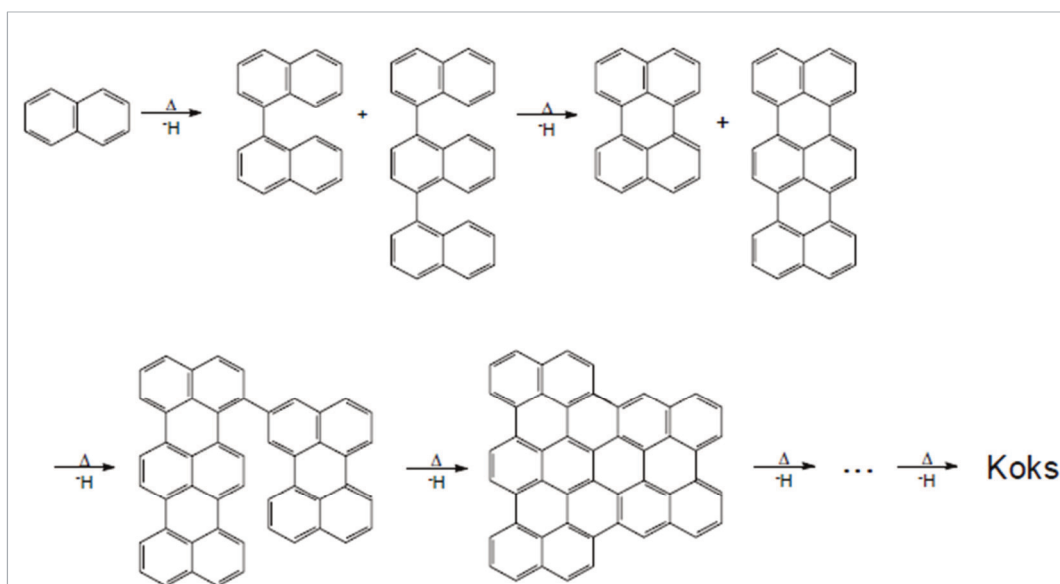


Abbildung 5-9: Reaktionsschema der Bildung von ausgedehnten rußartigen aromatischen Netzwerken (*aromatic growth*) [Zander 1995, S. 202].



Die Produkte der genannten Reaktionen sind hochmolekulare Komponenten, die schlussendlich zu einer Verkokung des organischen Materials führen. Diese Substanzen weisen eine ähnliche Struktur wie die Dieselruß-Partikel auf und werden an der Oberfläche der Partikel adsorbiert. Sie wirken damit als Verbindungselemente zwischen den Rußteilchen und geben dem Ruß eine innere Festigkeit [Zander 1995, S. 199-218; Mashau 2007; Yang und Lu 2005; Lu 2004; Richter et al. 2000; Lewis 1980].

Neben der Bildung von aromatischen Systemen im AGR-System, sind im Diesel-Rohabgas bereits aromatische Systeme enthalten, die den o.g. Effekt weiter verstärken. Besonders die beiden PAK-Moleküle Pyren und Fluoranthren werden bevorzugt bei der innermotorischen Dieselverbrennung gebildet und machen über 90 Massen-% der PAK-Emissionen aus [Klingenberg et al. 1988].

### 5.2.2 Bildung von Phenol-Aldehyd-Harzen und anschließende Aromatisierung-Reaktion

Während der innermotorischen Verbrennung werden u.a. auch Einkern-Aromaten, z.B. Benzol und kleine ungesättigte Moleküle, wie etwa Propen gebildet. Zusätzlich herrscht bei der innermotorischen Diesel-Verbrennung über das gesamte Lastkollektiv ein Sauerstoffüberschuss, so dass es, in Anwesenheit von Sauerstoff, zur Reaktion zwischen den genannten Molekülen kommt und Ketone und Phenole, sowie deren Derivate entstehen. Bereits 1944 wurde von Hock und Lang ein Reaktionsschema zur Bildung von Phenolen notiert (s. Abbildung 5-10) [Hock und Lang 1944].

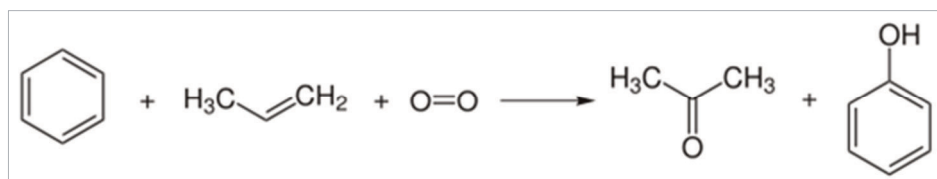


Abbildung 5-10: Bildung von Ketonen und Phenolen am Beispiel der Reaktion von Benzol und Propen in Anwesenheit von Sauerstoff zu Propanon und Phenol [Hock und Lang 1944].

Neben dem Dieseldieselkraftstoff, der aus fossilen Quellen gewonnen wird, werden aktuell bis zu 7 Volumen-% Biodieseldieselkraftstoff dem Dieseldieselkraftstoff der Tankstellenware beigemischt. Der Biodieseldieselkraftstoff wird aus der Veresterung von Fetten (*Triglyzeride*) mit Alkoholen (üblicherweise Methanol) zu Fettsäureestern erhalten. Bei der Veresterungs-Reaktion werden nur wenige unterschiedliche Biodieseldieselkraftstoff-Moleküle gebildet. Ebenso wie der *fossile* Dieseldieselkraftstoff kann es bei der innermotorischen Verbrennung zu einer unvollständigen oder keiner Verbrennung der Biodieseldieselkraftstoffmoleküle kommen und die Substanzen werden im Abgassystem wiedergefunden.

Sind dem Dieselkraftstoff nun Biodiesel bzw. Fettsäureester beigemischt, so werden diese Komponenten bei der innermotorischen Verbrennung einer Oxidations-Reaktion unterworfen. Wird der Biodiesel-Kraftstoff nicht komplett zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt, werden sauerstoffhaltige Biodieselabbauprodukte, wie etwa Aldehyde erhalten. Die nachfolgende Abbildung 5-11 zeigt stark vereinfacht die Spaltung eines Fettsäureester-Moleküls an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

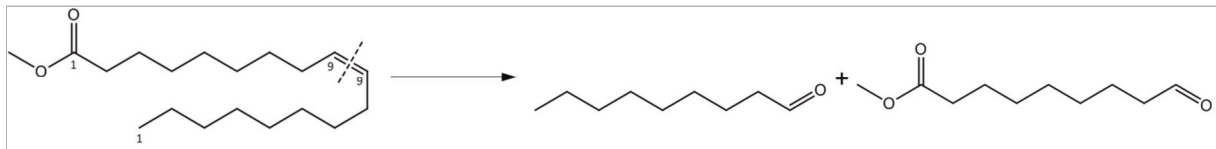
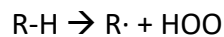


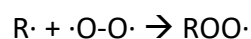
Abbildung 5-11: Vereinfachte Darstellung der Spaltung der C-C-Doppelbindung an Position 9 am Beispiel des Ölsäuremethylester-Moleküls [Frankel 1991, Belitz et al. 2008, S. 194-210].

Diese Aldehyde vermögen mit dem gebildeten Phenol eine Phenol-Aldehyd-Harz-ähnliche Polymerisations-Reaktion einzugehen. An dieser Stelle wird zunächst der Mechanismus zum Abbau-Mechanismus von Fettsäureestern beschrieben, bevor näher auf die Phenol-Aldehyd-Harz-Reaktion eingegangen wird.

Der Oxidationsmechanismus wird in Form der Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms an einem aliphatischen Kohlenwasserstoff durch ein Sauerstoff-Diradikal initiiert. Es werden ein Alkylradikal, sowie ein Hydroperoxy-Radikal gebildet.



Das gebildete sehr reaktive Alkylradikal reagiert darauf irreversibel mit einem Sauerstoff-Molekül und als Produkt wird ein Alkylperoxy-Radikal erhalten.



Dieses Alkylperoxyradikal vermag nun in einer Kettenfortpflanzungsreaktion ein weiteres Wasserstoff-Atom zu abstrahieren. Es werden dabei bevorzugt Wasserstoff-Atome in  $\alpha$ -Stellung zu einer Doppelbindung abgespalten. Dieser Umstand trägt der Tatsache Rechnung, dass die Bindungsenergien der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in Nachbarschaft zu einer bzw. zwei Doppelbindungen mit 322 bzw. 272 kJmol<sup>-1</sup> niedriger ist, als in einer Methylen- bzw. Methylgruppe (410 bzw. 422 kJmol<sup>-1</sup>) [Mortier et al. 2010, S. 109; Belitz et al. 2008, S. 196].

Die Ursache für die unterschiedlichen Bindungsenergien ist quantenmechanischer Natur, als dass bei einer Wasserstoff-Atom-Abstraktion das hervorgehende Alkyl-Radikal besser über die Doppelbindungen resonanz-stabilisiert werden kann, als es bei gesättigten Kohlenwasserstoffen der Fall ist.

Die Abbildung 5-12 zeigt den beschriebenen Mechanismus der Wasserstoff-Atom-Abstraktion an den Methylengruppen in den Positionen 8 und 11. In Anwesenheit von Sauerstoff-Molekülen und weiteren Kohlenwasserstoff-Komponenten werden mehrere verschiedene Hydroperoxide gebildet.

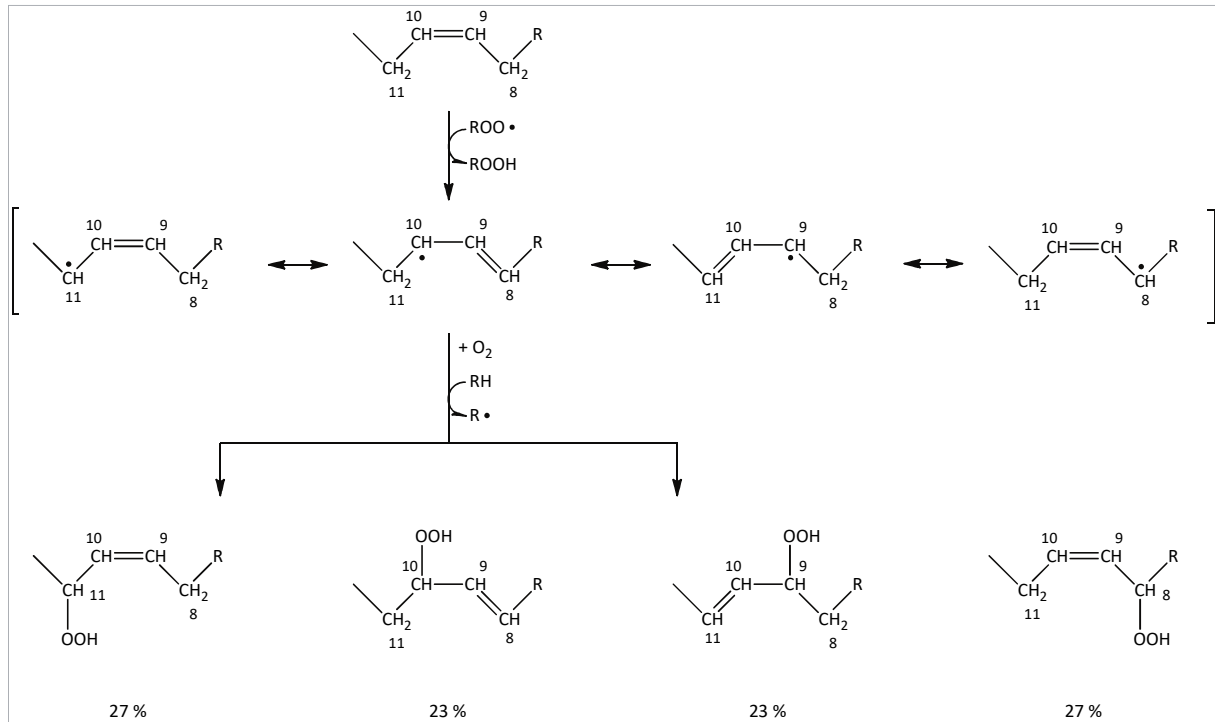


Abbildung 5-12: Oxidative Bildung von Hydroperoxiden bei Wasserstoff-Atom-Abstraktion durch ein Alkylradikal am Beispiel der einfach ungesättigten Ölsäure [Belitz et al. 2008, S. 197].

Bei der Reaktion der Fettsäureester mit Alkoxy-Radikalen, kommt es auch zu einer Konkurrenz-Reaktion: das Wasserstoff-Atom in  $\alpha$ -Stellung wird, wie beschrieben, durch ein Alkyl-Radikal abstrahiert und in Anwesenheit von Sauerstoff wird eine Säurefunktion generiert. Das Wasserstoff-Atom der Karbonsäure wiederum kann durch ein Radikal abgespalten werden und es wird ein Peroxy-Radikal mit isolierter  $\beta,\gamma$ -Doppelbindung gebildet. Diese Strukturen neigen dazu Zyclisierungs-Reaktionen einzugehen, wie aus der Abbildung 5-13 ersichtlich wird.

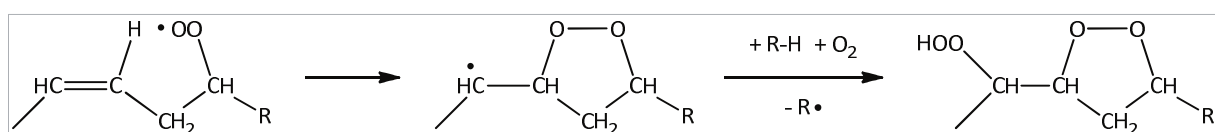


Abbildung 5-13: Zyclisierungs-Reaktion eines Peroxy-Radikals mit isolierter  $\beta,\gamma$ -Doppelbindung und Bildung eines Hydroperoxy-epidioxids in Anwesenheit von Luft-Sauerstoff [Frankel 1991; Belitz et al. 2008, S. 199].

Werden die genannten Hydroperoxi-epidioxide thermischer Belastung ausgesetzt, so wird eine Fragmentierung beobachtet (Abbildung 5-14) [Mayo und Lan 1986; Lazar et al. 1989, S. 225-234; Denisov und Khudyakov 1987; Belitz et al. 2008, S. 194-210].

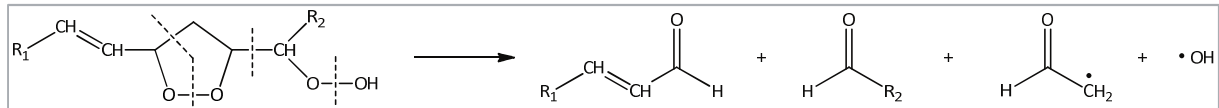


Abbildung 5-14: Fragmentierungsreaktion von Hydroperoxi-epidioxiden bei thermischer Belastung [Frankel 1991, Belitz et al. 2008, S. 199].

Die dabei gebildeten Aldehyd-Komponenten sind nun in der Lage mit den Phenol-Molekülen zu reagieren und Phenol-Aldehyd-Harz-artige Strukturen auszubilden. Prinzipiell sind zwei Wege der Phenol-Aldehyd-Harz-Herstellung bekannt. Der eine Weg wird durch saure Edukte katalysiert und führt zu linearen Phenol-Aldehyd-Harzen, welche über Methylen-Brücken miteinander verbunden sind, den so genannten *Novolaken*.

In Anwesenheit von basischen Katalysatoren wird der zweite Reaktionspfad initialisiert und es wird ein mehrdimensionales Netzwerk aus Phenol-Aldehyd-Molekülen erhalten, welches sowohl über Methylen- als auch über Methylol-Brücken verbrückt ist. Die auf diese Weise dargestellten Harze werden als *Resole* bezeichnet.

Unabhängig davon, ob die Reaktion im sauren oder alkalischen Medium stattfindet, ist der erste Schritt der Harz-Bildung die Anlagerung eines Aldehyds an das Phenol-Molekül. In Anwesenheit saurer Katalysatoren bzw. von Wasserstoff-Kationen wird zunächst das Aldehyd-Sauerstoffatom elektrophil angegriffen und es wird Wasser abstrahiert.

Das elektronenreiche aromatische Ringsystem des Phenol-Moleküls wird durch das nun einfach positiv geladene Alkyl-Kation elektrophil in ortho- oder para-Position angegriffen und es wird ein Hydroxymethylphenol-Kation gebildet. Die energetisch ungünstige positive Ladung im aromatischen Ringsystem wird insofern abgebaut, als dass ein Proton an jenem Kohlenstoffatom eliminiert wird, welches die Hydroxymethyl-Seitenkette trägt. In Anwesenheit von Wasserstoff-Ionen wird die Hydroxy-Gruppe protoniert und es wird Wasser abspalten. In der Abbildung 5-15 werden die genannten Reaktionsschritte verdeutlicht.

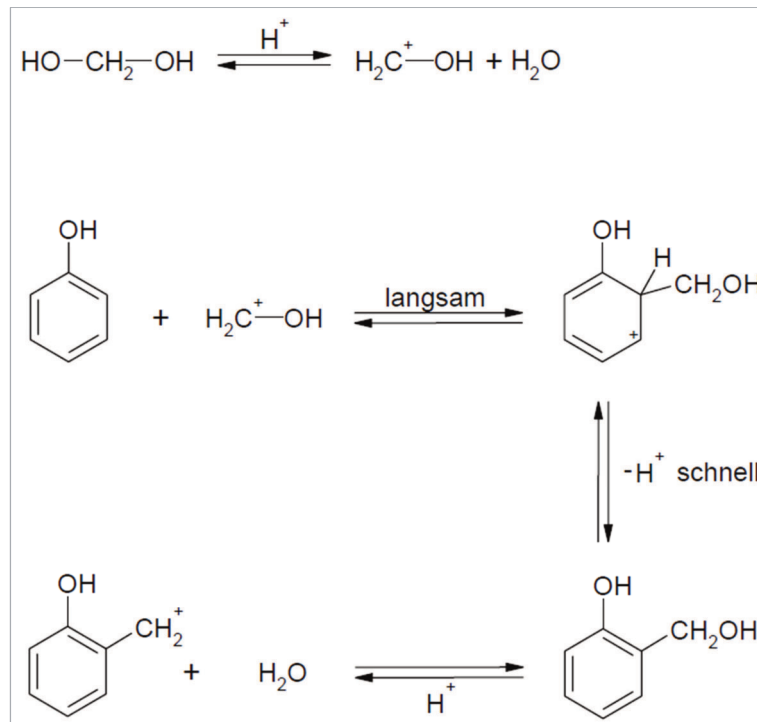


Abbildung 5-15: Bildung des elektrophilen Aldehyd-Kations, elektrophile aromatische Substitution am Phenol-Molekül und Bildung des Methylphenol-Kations durch Wassereliminierung [Schrod 2002, S. 8].

Die positive Ladung in der Methyl-Seitengruppe erweist sich als instabiler Zustand und daher erfolgt schnell eine weitere elektrophile aromatische Substitution an einem weiteren Phenol-Molekül (Abbildung 5-16).

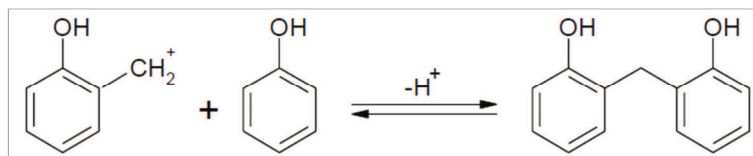


Abbildung 5-16: Elektrophile aromatische Substitution an einem weiteren Phenol-Molekül durch das Methylphenol-Kation [Schrod 2002, S. 9].

Bei der Novolak-Herstellung wird häufig eine größere Molmenge an Phenol-Molekülen eingesetzt wird, als die Molmenge an Aldehyden und es werden lineare Phenol-Aldehyd-Ketten erhalten. Die Abbildung 5-17 macht eine mögliche lineare Struktur eines Novolak-Moleküls deutlich. Dieses wird über Methylen-Brücken (eckige Klammer mit dem Index  $n$ ), sowie durch Dimethylenetherbrücken (eckige Klammer mit dem Index  $m$ ) aufgebaut.

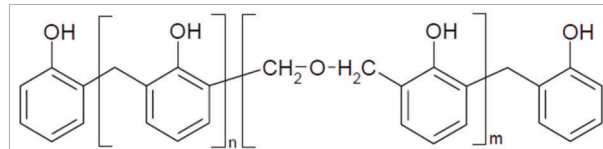


Abbildung 5-17: Isomere Struktur eines Novolak-Moleküls während der Kondensation von Phenol und Formaldehyd in Anwesenheit von sauren Katalysatoren. Unabhängig der Position (ortho oder para-Stellung) des elektrophilen Angriffs des Aldehyd-Kations wird ein kettenförmiges Molekül aufgebaut [Gardziella et al. 2000, S. 24-55].

In Anwesenheit von basischen Komponenten werden ebenfalls Hydroxymethylphenol-Moleküle gebildet. Zunächst erfolgt die Deprotonierung der Hydroxy-Gruppe im Phenol-Molekül durch eine Base. Das entstehende Kation wird durch vier verschiedene Isomere resonanz-stabilisiert, wobei die negative Ladung zwei Mal häufiger in ortho-Position lokalisiert wird als in para-Stellung. Es folgt ein nukleophiler Angriff der negativen Ladung auf das partiell positiv geladene Aldehyd-Kohlenstoff-Atom. Die negative Ladung wird dadurch stabilisiert, dass das Wasserstoff-Atom am Kohlenstoff-Atom, welches auch die Seitenkette trägt, abstrahiert und an das Sauerstoff-Anion gebunden wird. Das nun freie Elektronenpaar wird zurück in den Kohlenstoff-6-Ring gebracht und das aromatische System zurückgebildet. Ein Elektronenpaar und damit die negative Ladung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung wird am Sauerstoff-Atom lokalisiert. In Anwesenheit von Protonendonatoren wird die Hydroxy-Gruppe des Phenols zurückgebildet. Die elektrophile aromatische Substitution am Phenol-Molekül erfolgt sowohl in ortho- als auch in para-Position, die beiden Phenol-Moleküle werden über eine Methylenbrücke miteinander verbunden. In der Abbildung 5-18 wird der genannte Mechanismus visualisiert.

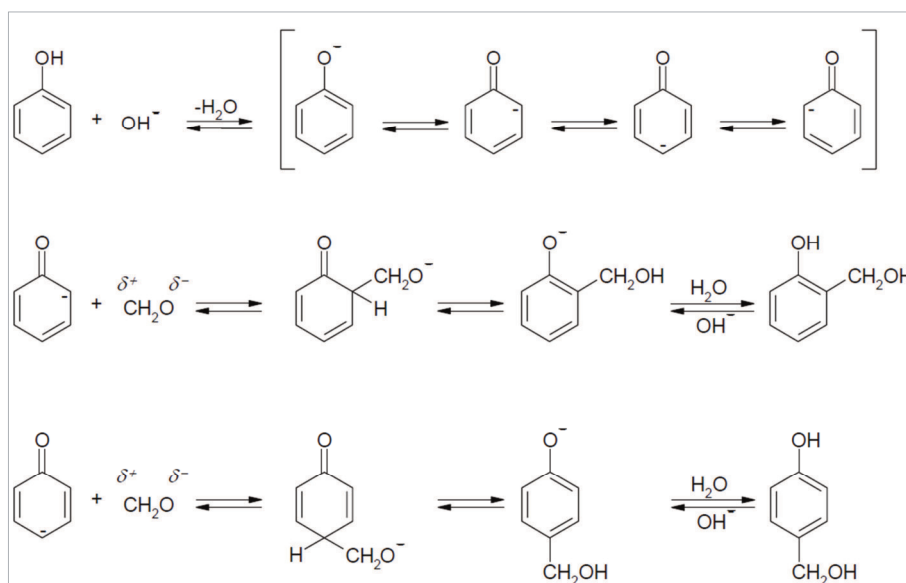


Abbildung 5-18: Bildung eines Resol-Harzes: Deprotonierung des Phenol-Moleküls, nukleophiler Angriff des Phenolat-Anions auf das Aldehyd-Molekül (hier: Formaldehyd) und Bildung des Hydroxymethylphenol-Moleküls [Schrod 2002, S. 12].

Bei der Herstellung von Resolen wird mit einem Mol-Überschuss der Aldehyd-Komponente gearbeitet und daher werden die Wasserstoff-Atome am Phenol-Grundkörper häufig mehrfach mit Hydroxymethyl-Gruppen substituiert (Abbildung 5-19).

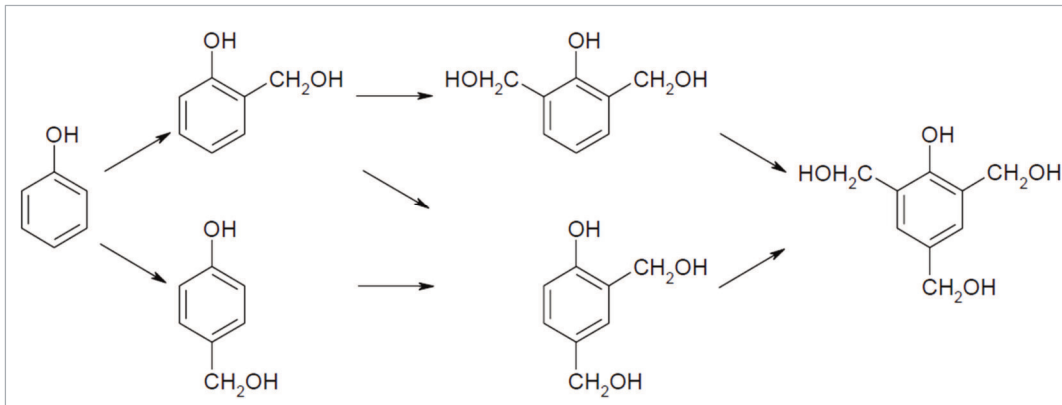


Abbildung 5-19: Reaktionspfade der mehrfachen Hydroxymethyl-Substitution [Schrod 2002, S. 13].

Die nun gebildeten Hydroxymethylphenole vermögen über Selbst-Kondensationsreaktionen und Abspaltung von Wasser selbst bei Raumtemperatur miteinander zu reagieren. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur bis auf 180 °C bewirkt eine beschleunigte Reaktion, Temperaturen ab 200 °C bewirken dagegen Zerfalls- und Spaltreaktionen. Die Phenol-Moleküle werden bei der Kondensation über Dimethylenetherbrücken oder über Methylenbrücken miteinander verbunden (s. Abbildung 5-20).

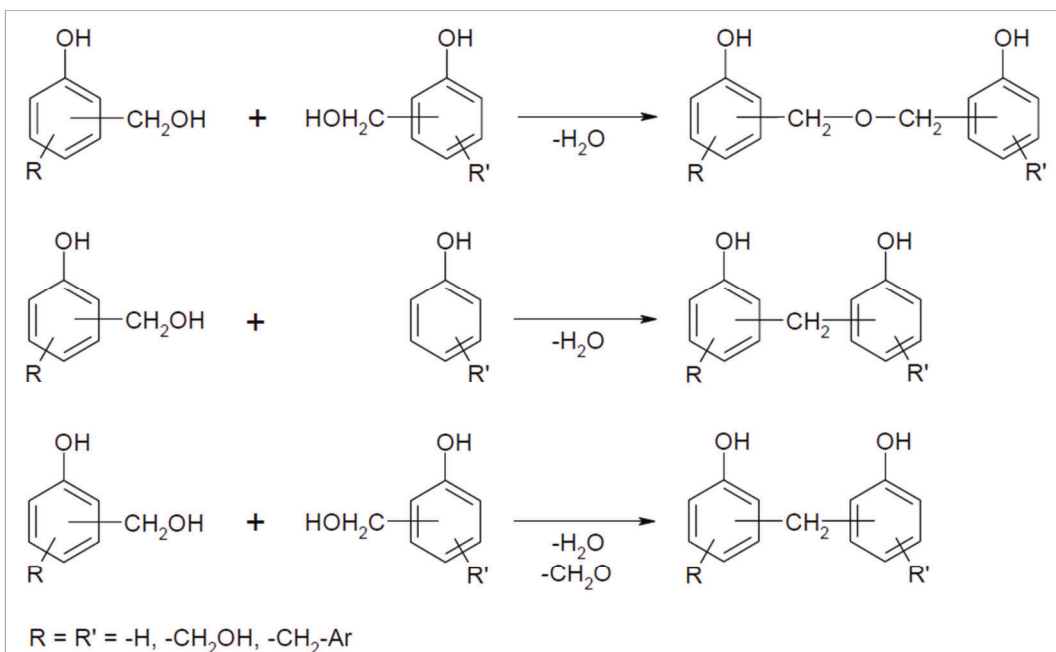


Abbildung 5-20: Verschiedene Mechanismen der Reaktionen der Hydroxymethylol-Gruppen miteinander zur Knüpfung von Dimethylenether- und Methylenbrücken [Schrod 2002, S. 14].

Die Abbildung 5-21 zeigt eine mögliche Struktur eines gehärteten Phenol-Harzes, wobei die Ausbildung von Bindungen in der dritten Dimension möglich und auch wahrscheinlich ist.

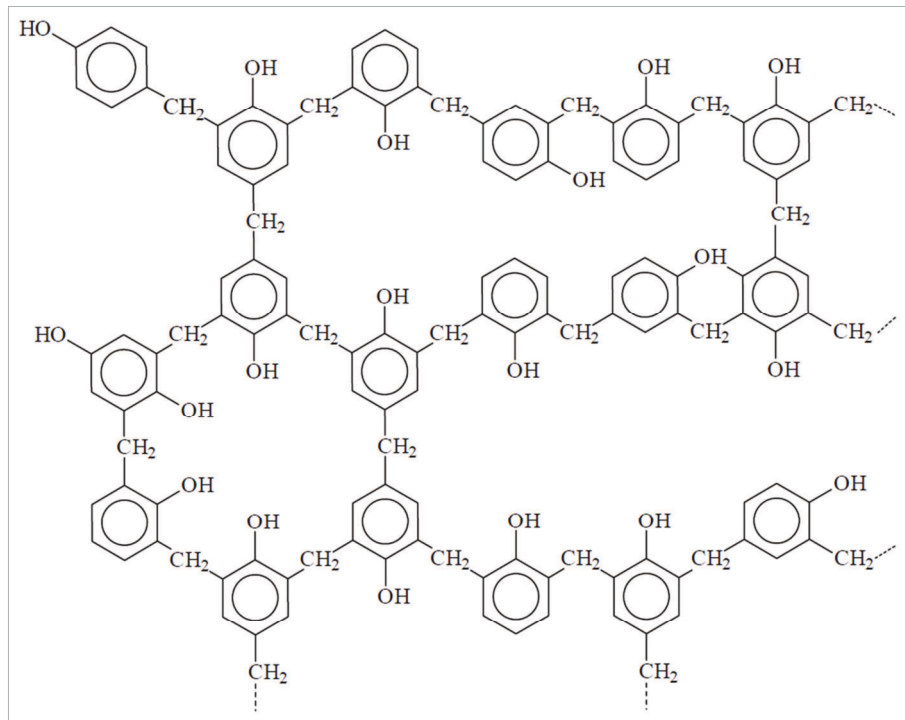


Abbildung 5-21: Mögliche Struktur eines gehärteten Phenol-Aldehyd-Harzes [Pöhlmann 2006, S. 20; Brandau 1993, S. 3].

Das Ergebnis der Reaktion der beiden Phenol-Harz-Typen ist ein gehärtetes Phenol-Harz, welches auch als *Resit* bezeichnet wird. Es ist ein nicht schmelzbarer duroplastischer Kunststoff [Becker et al. 1988, S. 6-40; Brandau 1993, S. 1-5; Stoye und Freitag 1996, S. 127-152; Pöhlmann 2006, S. 14-20, Schrod 2002, S. 7-16]

Werden die oben genannten Phenol-Harze Temperaturen über 200 °C ausgesetzt, finden Spaltungs-, Zyklisierungs-, Oxidations- und Pyrolysereaktionen statt. Aus thermogravimetrischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen findet ab diesem Temperaturbereich eine Karbonisierungsreaktion statt, es entsteht reiner Kohlenstoff. Dabei wurde beobachtet, dass keine Graphitstruktur aufgebaut wird, sondern lediglich ausgedehnte Netzwerke aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen gebildet werden, der als Polymerkohlenstoff bezeichnet wird. Rund 50 bis 70 Massen-% bleiben als Verkokungsrückstand nach der Pyrolyse zurück. Während des thermischen Abbaus werden kleine Moleküle wie Wasser, Phenol, Kresole und auch Aldehyde abgespalten, die über den gesamten Temperaturbereich entweichen. Weitaus leichter flüchtige Moleküle wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan werden erst bei Temperaturen ab 450 °C abstrahiert.



Es konnte bereits ein Mechanismus postuliert und nachgewiesen werden, wobei nach wie vor noch nicht alle Details erfasst worden sind. Es wird u.a. davon ausgegangen, dass zwei Hydroxylgruppen zu einer Etherbrücke kondensieren und Wasser abgespalten wird. Darüber hinaus kann es zu Oxidationsreaktionen an der Methylenbrücke kommen, so dass Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid emittiert werden und die Brücke zerfällt. Weiterhin werden auch kleine niedermolekulare Bruchstücke aus dem Netzwerk gerissen und z.B. Phenol ausgetragen. Schreitet der thermische Abbau bei weiterer Temperaturzufuhr voran, kommt es zu Zyklisierungs- und Kondensationsreaktionen, wobei elementarer Wasserstoff abgespalten wird. In der Abbildung 5-22 wird der Mechanismus der Karbonisierung dargestellt.

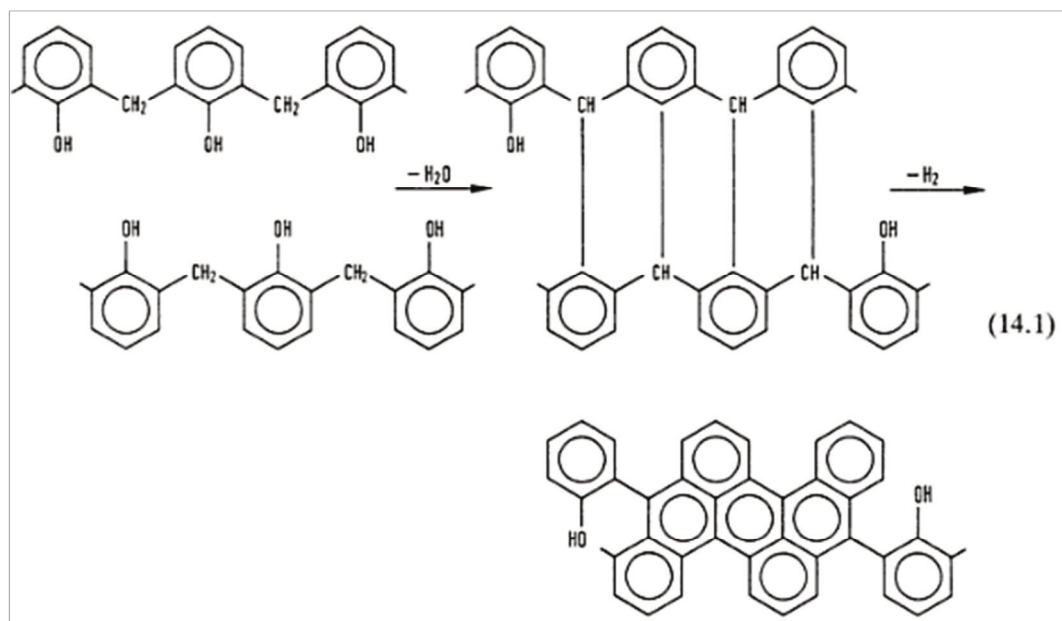


Abbildung 5-22: Thermischer Abbau von Phenol-Aldehyd-Harzketten während der Pyrolyse: Kondensation zweier Ketten und Wasserabspaltung, sowie Zyklisierungsreaktionen und Aufbau eines vielkernigen aromatischen Netzwerks bei Abspaltung von elementarem Wasserstoff [Becker et al. 1988, S. 1098].

Das Ende des thermischen Abbaus wird durch die Ausbildung eines kondensierten ausgedehnten aromatischen Ringsystems markiert, welches graphitartige Strukturen und Schichten aufweist und nicht denselben Ordnungscharakter [Becker et al. 1988, S. 1096-1099].

### 5.2.3 Bildung von Alkydharzen und Polyestern mit Phthalsäureanhydrid

Während der innermotorischen Dieselerverbrennung wird u.a. auch Naphthalin gebildet, welches in Anwesenheit von Sauerstoff-Molekülen und bei erhöhten Temperaturen zu Phthalsäure bzw. Phthalsäureanhydrid umgesetzt und im Abgas emittiert wird. Diese Erkenntnis geht aus Extraktions-Untersuchen von Dieselruß um die Gruppe um Klingenberg hervor. Phthalsäure bzw. dessen Anhydrid wird auch in einem großtechnischen Prozess synthetisiert und zwar nach folgendem Schema (Abbildung 5-23):

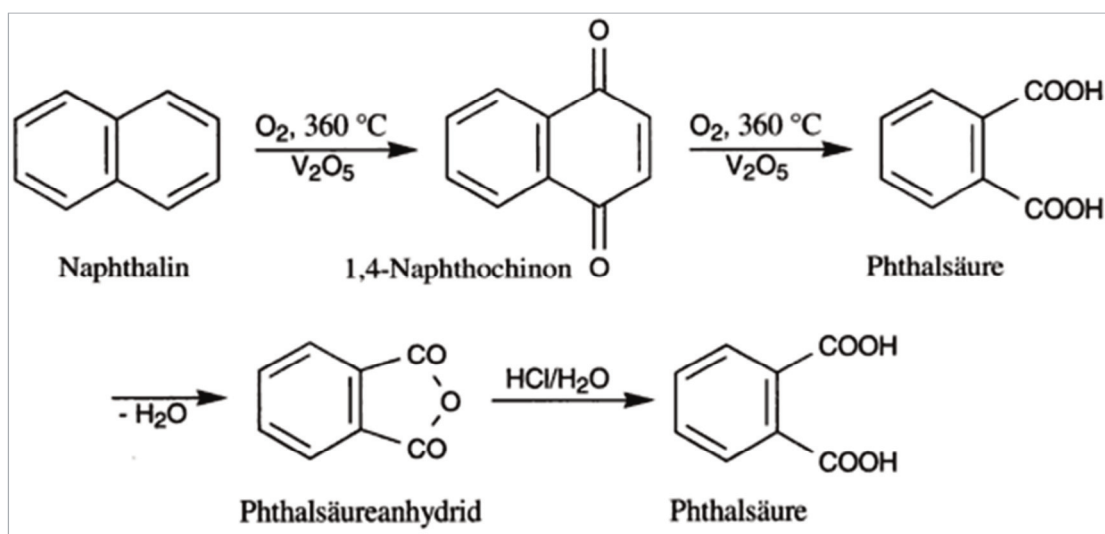


Abbildung 5-23: Großtechnischer Syntheseprozess von Phthalsäureanhydrid bzw. von Phthalsäure durch Luftsauerstoff-Oxidation bei erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von Katalysatoren [Wollrab 2002, S. 598].

Freilich werden während der innermotorischen Verbrennung keine Vanadium-Oxid-Katalysatoren eingesetzt und eine Oxidation von Naphthalin kann bei dem Luftüberschuss stattfinden, mit dem die Dieselmotorkraftstoff-Verbrennung durchgeführt wird.

In Kombination mit teilweise oxidierte Substanzen, wie etwa Naphthole, und organischen Säuren findet eine Kondensationsreaktion mit der Phthalsäure bzw. dem Anhydrid statt. Diese Reaktion wird bereits großtechnisch zur Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) angewendet, einem thermoplastischen Kunststoff aus der Familie der Polyester. Dieser Kunststoff ist fester Bestandteil in unserem Alltag, z.B. bestehen die Kunststoff-Trinkflaschen zum größten Teil aus PET.

Der zugrundeliegende Mechanismus geht von einer Veresterungsreaktion von Phthalsäure bzw. dessen Anhydrid, einem mindestens zwei-funktionalen Alkohol, sowie einer organischen Säure aus.

Die organische Säure kann ihren Ursprung zum einen aus der Oxidation von organischem Material oder zum anderen aus der Verseifungsreaktion von Fettsäureestern haben. In der Abbildung 5-24 wird die genannte Veresterungsreaktion genauer betrachtet. Die Veresterungsreaktion findet zwar auch bei Raumtemperatur statt, allerdings kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung auf 200 bis 250 °C stark gesteigert werden.

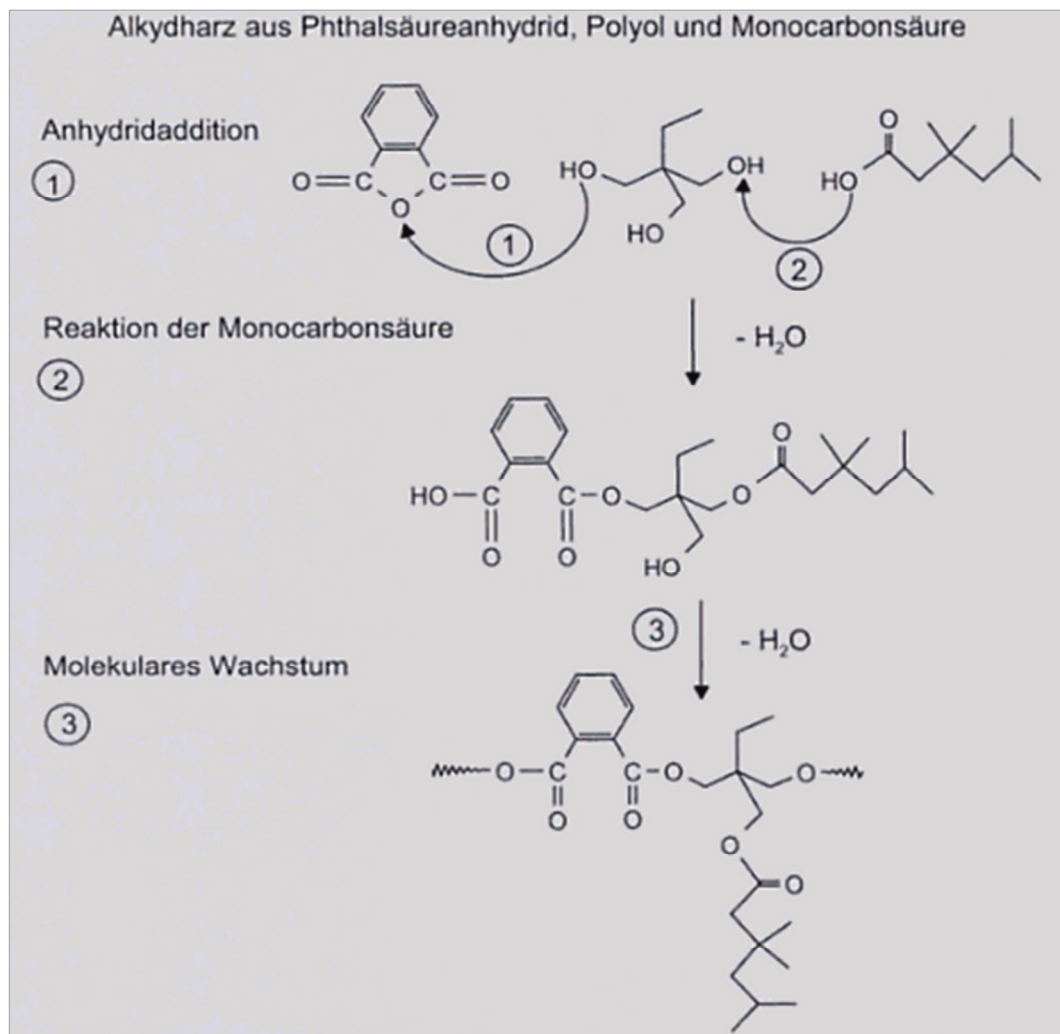


Abbildung 5-24: Syntheseweg der Herstellung von Alkydharzen / Polyestern: Kondensations- bzw. Veresterungsreaktion von ortho-Phthalsäureanhydrid, einem dreiwertigen Alkohol und einer Monocarbonsäure [Poth 2005, S. 36].

Zunächst wird das partiell positiv geladene Sauerstoff-Atom der Anhydrid-Gruppe von einem Hydroxy-Sauerstoff-Atom nukleophil angegriffen. Das Anhydrid-Ringsystem wird geöffnet und die zweite benachbarte Karbonsäuregruppe wird freigelegt. Allerdings kommt es nun nicht zu einer intramolekularen Veresterung, wie es zunächst zu erwarten wäre.

Die sterische Beeinflussung und die Stabilisierung durch das aromatische  $\pi$ -Elektronensystem initiiert eine Reaktion der zweiten Karbonsäuregruppe der Phthalsäure auf den mehrwertigen Alkohol gehemmt und es wird bevorzugt eine weitere Hydroxy-Gruppe durch die Monokarbonsäure angegriffen.

Erst wenn alle Alkohol-Funktionalitäten durch einwertige Karbonsäuren abgesättigt sind, wird kommt es zur Reaktion der zweiten Karbonsäure des Phthalsäure-Moleküls. Dabei kommt dem Alkohol als Netzwerkbildner eine besondere Bedeutung zu, denn je mehr Hydroxy-Gruppen der mehrwertige Alkohol trägt, umso weiter werden die entstehenden Molekülketten verzweigt und es entsteht ein Alkydharz-Netzwerk. Dieses Harz erweist sich gegenüber thermischer Belastung als stabil und ist weder schmelzbar noch kann es durch Lösungsmittel aufgelöst werden [Poth 2005, S. 30-37; Tieke 2005, S. 30, 62-65; Elias 2001, S. 261-281].

## 5.2.4 Bildung von polymeren Produkten aus Fettsäureestern

Damit es zu Reaktionen und Polymerisation von Doppelbindungen kommt, müssen diese Substanzen erhöhten Temperaturen ab 100 °C ausgesetzt werden. Diese Tatsache trägt dem Umstand Rechnung, dass die Fettsäuren und deren Ester zur Herstellung der Reaktionsfähigkeit von der Isolen- in die Konjugenstruktur überführt werden müssen (Abbildung 5-25). Bei den Isolenstruktur liegen die Doppelbindungen in der Fettsäure oder dem Fettsäureester isoliert vor und es befindet sich mindestens ein Kohlenstoff-Atom bzw. eine Methylen-Gruppe zwischen den Doppelbindungen. Zur Umlagerung werden  $\pi$ -Bindungen gebrochen und neu geknüpft, so dass eine Aktivierungsenergie von  $250 \text{ kJmol}^{-1}$  nötig ist, um eine Umlagerung zu initiieren. Isomerisierung-Reaktionen finden daher nicht bei Raumtemperatur statt [Belitz et al. 2008, S. 171; Walter und Francke 2004, S. 71].

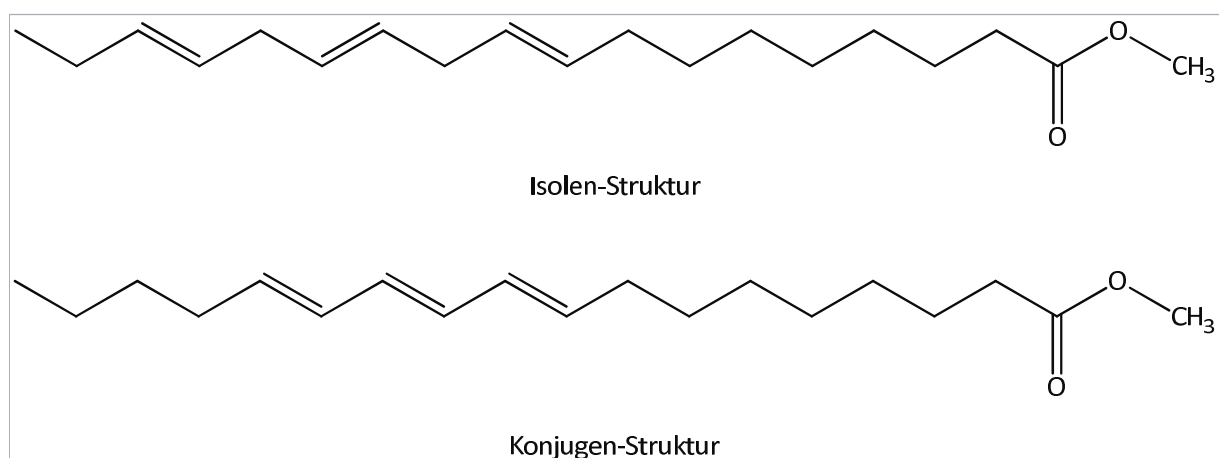


Abbildung 5-25: Vergleich der Strukturformeln der Isolen- und der Konjugen-Fettsäuremethylester am Beispiel des Linolensäuremethylesters [Formo et al. 1979, S. 698-711].

Neben der Reaktion von Alkylperoxy-Radikalen mit Doppelbindungen der Fettsäureester, besteht auch die Wahrscheinlichkeit, dass Alkylradikale an Doppelbindungen addiert werden.

Es wird dabei eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geknüpft und es entsteht ein neues Alkylradikal. Nun stehen mehrere Reaktionspfade offen: Zum einen kann ein Wasserstoff-Atom von einem anderen Kohlenwasserstoff-Molekül abstrahiert werden oder zum anderen an eine weitere Doppelbindung eines zweiten Fettsäureester-Moleküls addiert werden. In der Abbildung 5-26 wird der Mechanismus der Vinylpolymerisation verdeutlicht.

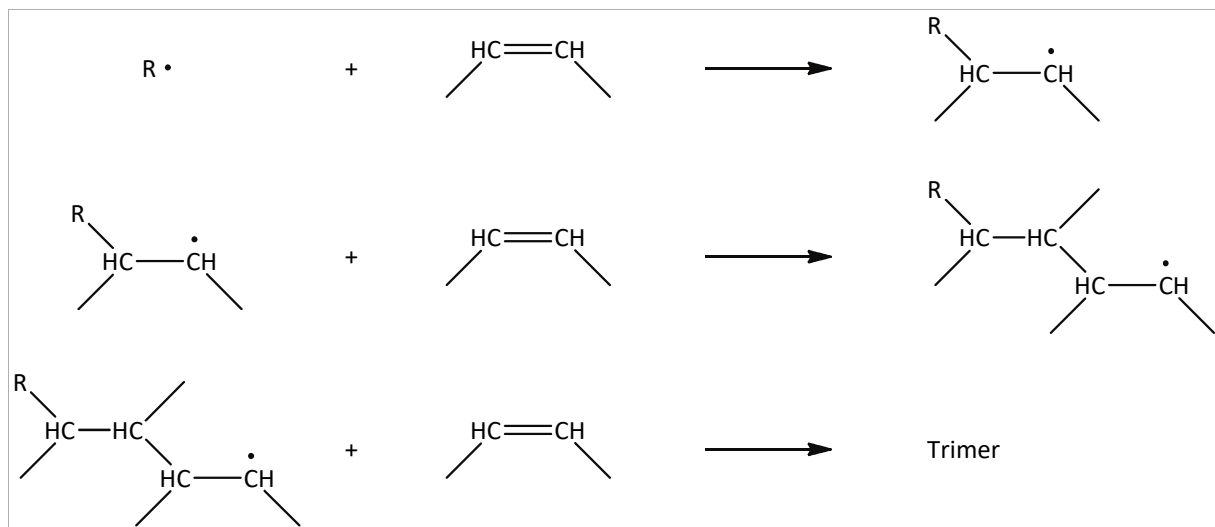


Abbildung 5-26: Mechanismus der Vinylpolymerisation: Initiierung der Reaktion durch ein Alkylradikal, Addition an eine Doppelbindung und Addition des entstehenden Alkylradikals an eine weitere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung [Tieke 2005, S. 95; Walter und Franke 2004, S. 80].

Es wurde durch Korus et al. festgestellt, dass die Reaktion der Vinylpolymerisation nicht über die Bildung von Tetramere hinausgeht, da sich mit fortschreitender Polymerisation der Angriff des Alkylradikal zunehmend sterisch gehemmt wird [Korus et al. 1982].

Weitere Arbeiten bestätigen diesen Mechanismus, der bevorzugt und beschleunigt bei erhöhten Temperaturen (185 -200 °C) abläuft [Perkins und Kummerow 1959; Chang et al. 1978; Christopoulo et al. 1989].

Tritt keine Reaktion von Radikalen mit Doppelbindungen ein, vermögen auch die Doppelbindungen selbst miteinander zu reagieren. Wie bereits beschrieben werden die Doppelbindungen in Fettsäuren und deren Ester bei Wärme von einer Isolen- in eine Konjugenstruktur umgelagert. In dieser Konjugation reagieren die Fettsäure-Moleküle in einer 1,4-Zykloadditions-Reaktion zu einem Zyklohexenring und es bleibt eine Doppelbindung im Ringsystem bestehen [Belitz et al. 2008, S. 200; Formo et al. 1979, S. 698-711; Carey und Sundberg 2007, S. 474; Cowan 1954].

Der zugrundeliegende Mechanismus ist in der Abbildung 5-27 aufgezeigt.

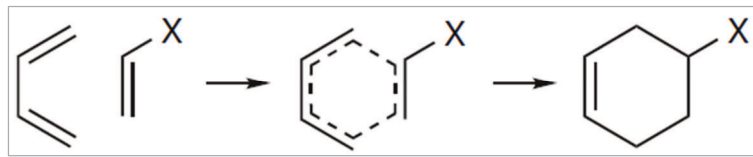


Abbildung 5-27: Mechanismus der 1,4-Zykloaddition von Dialkenen und Alkenen. Entsprechend ihrer Entdecker wird die Reaktion auch als Diels-Alder-Addition bezeichnet [Carey und Sundberg 2007, S. 474].

Die Arbeitsgruppe um Osawa fand bei thermischen Untersuchungen von Mischungen aus RME und SME heraus, dass Polymerisations-Reaktionen erst ab einer Temperatur von 115 °C und in Anwesenheit von Sauerstoff stattfinden. Dabei wurde zudem festgestellt, dass Doppelbindungen abgebaut und zyklische Systeme aufgebaut werden. Diese Erkenntnis ist insofern interessant, dass die Diels-Alder-Addition auch ohne Sauerstoff stattfinden kann und sich in Abwesenheit von Sauerstoff dennoch keine Ablagerungen bilden. Dieser Umstand lässt darauf schließen, dass Sauerstoff-Verbindungen gebildet werden und zur Ablagerungsneigung beitragen [Osawa et al. 2009; Schumacher 2008; Schumacher 2013, S. 35-38].

### 5.2.5 Bildung von polymeren Aldehyd-Ketten

Die Addition von Aldehyd-Molekülen zu langen Kohlenstoff-Sauerstoff-Ketten (Selbstaddition) wird bei erhöhten Temperaturen (70-100 °C) beobachtet und das Produkt weist die Struktur eines Polyethers auf. Bei dieser Selbstadditions-Reaktion wird das Aldehyd-Kohlenstoff-Atom, welches partiell positiv geladen ist, nukleophil von einem Elektronenpaar der Aldehyd-Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung angegriffen. Daraufhin wird ein Elektronenpaar der angegriffenen Aldehyd-Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung zu dem Sauerstoff-Atom verschoben und es wird eine einfache negative Ladung dort lokalisiert. Das freie Elektronenpaar vermag nun erneut ein partiell positives Aldehyd-Kohlenstoff-Atom anzugreifen, wobei theoretisch eine unendlich lange Kohlenstoff-Sauerstoff-Kette gebildet wird. In der Realität werden Kettenlängen deutlich über 100 Gliedern beobachtet. In der Abbildung 5-28 wird vereinfacht der genannte Mechanismus beschrieben.

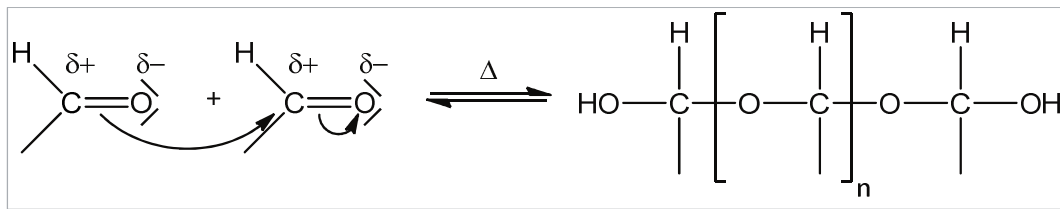


Abbildung 5-28: Mechanismus der Selbstaddition von Aldehyd-Molekülen zu Paraformaldehyd [Stoye und Freitag 1996, S. 131].

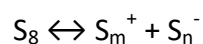
Die beschriebene Gleichgewicht-Reaktion liegt bei Raumtemperatur auf der rechten Seite und es wird Energie in Form von Wärme frei gesetzt. Bei Zufuhr von Temperaturen oberhalb des Schmelzbereiches (180-230 °C) tritt die Rückreaktion ein und das Polymer wird wieder gespalten. Diese Spaltung kann in Anwesenheit von organischen Säuren bei erhöhten Temperaturen (140 °C) durch Veresterung der endständigen Hydroxy-Gruppen unterbunden werden [Stoye und Freitag 1996, S. 127-152].

## 5.2.6 Bildung von Schwefelbrücken in Anwesenheit von elementarem Schwefel

In der großtechnischen Industrie ist die Heißvulkanisation von Dien-Kautschuken mit Schwefel am weitesten verbreitet. Bei erhöhten Temperaturen von 120 bis 160 °C werden dabei Schwefel und der Kautschuk miteinander zur Reaktion gebracht und Gummi- und Kunststoff-Werkstoffe hergestellt.

Ein genauer Mechanismus konnte bislang nicht bestätigt werden und es wird postuliert, dass die Reaktion über Ionen abläuft, da diese über Basen und Säuren katalysiert werden kann und nicht über Radikale.

Als Start-Reaktion wird die Polarisierung oder auch Dissoziation von elementarem Schwefel angenommen, der üblicherweise in Form von Acht-Ring-Molekülen vorliegt.



Die bisherigen Erkenntnisse stützen sich darauf, dass das Schwefelkation  $S_m^+$  nukleophil von einer Doppelbindung einer Monomereinheit I angegriffen wird und es wird ein kationisches Persulfonium-Ion II gebildet. Der Schwefel wird also an die Doppelbindung addiert. Jenes Ion vermag nun von einer weiteren Monomereinheit nukleophil angegriffen zu werden und es werden die substituierte Monomereinheit III, sowie das Carbenium-Ion IV gebildet. Schwefel-Moleküle mit unterschiedlicher Länge (hier: Zyklotochtaschwefel  $S_8$ ) werden an das Carbenium-Ion addiert und es wird erneut ein Persulfonium-Ion gebildet.

Die positive Ladung ist an den Schwefel-Atomen lokalisiert und daher wird diese erneut von einer Monomer-Einheit I angegriffen. Das Carbenium-Molekül VI wird ausgebildet, in welchem zwei Monomer-Einheiten über eine Schwefelbrücke miteinander verknüpft sind.

Durch die Reaktion mit einer weiteren neutral geladenen Monomer-Einheit I, wird die Ladung am Dimer-Molekül VII ausgeglichen und ein neues Carbenium-Ion IV entsteht, an das erneut ein Schwefel-Molekül angelagert werden kann. In Anwesenheit von einem Überschuss an elementarem Schwefel kann auf diese Weise ein engmaschiges Netzwerk ausgebildet werden. Die Abbildung 5-29 macht den beschriebenen Mechanismus deutlich.

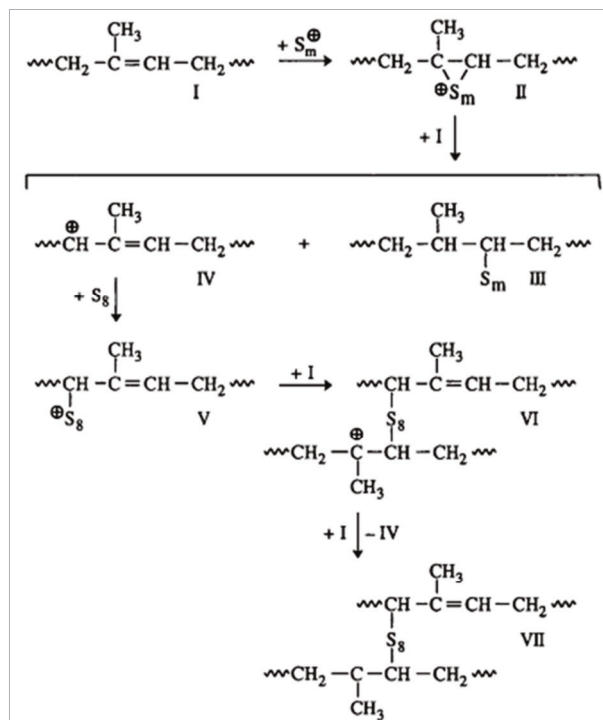


Abbildung 5-29: Postulierter Mechanismus der Heißvulkanisation von Dien-Komponenten mit elementarem Schwefel [Elias 2003, S. 259].

Neben der Ausbildung der oben genannten poly-Schwefel-Brücken werden auch vicinale Verbindungen und intramolekulare zyklische Strukturen beobachtet. In der Abbildung 5-30 sind mögliche Strukturen dargestellt.

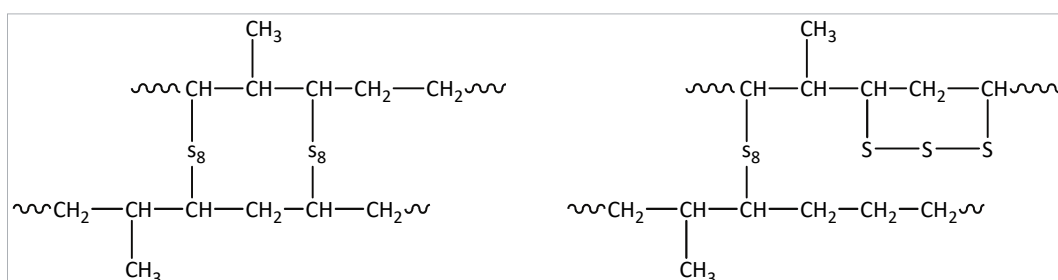


Abbildung 5-30: Darstellung von vicinalen (benachbarten) Schwefelbrücken (links), sowie intramolekularen Schwefelring-Systemen (rechts) [Röthemeyer und Sommer 2013, S. 316].



Die Schwefel-Brücken bestehen zum größten Teil aus Schwefelbrücken mit mehr als einem Schwefel-Atom. Diese Erkenntnis trägt dem Umstand Rechnung, als dass rund 50 Schwefel-Atome auf eine Vernetzungsbrücke entfallen [Elias 2003, S. 259-262; Röthemeyer und Sommer 2013, S. 310-326].

## 5.3 Thermodynamische Ablagerungsmechanismen

### 5.3.1 Wärmeleitung

Die Anlagerung von organischem Material stellt thermodynamisch ein Hindernis für die Wärmeleitung des AGR-Kühlers dar. Die anfallende Wärme des vorbeiströmenden Abgases kann nicht ordnungsgemäß über die Edelstahl-Kühlerrohre abgeführt werden. Es ergibt sich daraus eine Erhöhung der Temperatur an der Oberfläche der Ablagerungen, die zu ausgewählten Reaktionen (v.a. Pyrolyse-Reaktionen) führen und die Bildung der Ablagerung noch verstärken können.

Es ist daher von Bedeutung die Wärmeleitfähigkeit der kritischen Ablagerungen mit der Wärmeleitfähigkeit des unkritischen Zustandes zu vergleichen.

Wird von Wärmeleitung gesprochen ist es zunächst wichtig den Begriff der *Wärme* und den des *Wärmestroms* präzise zu definieren. Im Gegensatz zum tagtäglichen Sprachgebrauch wird Wärme in der Thermodynamik speziell als Energie definiert. Hat ein Körper eine höhere Temperatur als seine Umgebung (er ist wärmer) und ist dieser nicht thermisch isoliert, so bildet sich ein Temperaturgradient aus. Jenes Gefälle bewirkt nun einen Ausgleich der Temperatur des besagten Körpers und mit der Umgebung und es wird thermische Energie transportiert, welche als Wärme bezeichnet wird. Die Wärme fließt dabei in Richtung des Temperaturgradienten.

Wird die transportierte thermische Energie  $Q$  in Bezug zu einem Zeitintervall  $t$  betrachtet, so wird diese Größe als *Wärmestrom*  $\dot{Q}$  bezeichnet. Die Gleichung stellt den mathematischen Zusammenhang zwischen den beiden Größen her:

$$\dot{Q} = \frac{Q}{t}$$

Die transportierte thermische Energie und der Wärmestrom sind direkt proportional zu der *Fläche*  $A$ , über die die Energie transportiert wird, sowie dem *Temperaturgradienten*  $\Delta T$  am Phasenübergang der Ablagerung-Oberfläche zum Abgasmassenstrom. Zudem nimmt die materialabhängige *Proportionalitätskonstante*  $\kappa$  Einfluss auf den Wärmestrom. Dieser Proportionalitätsfaktor wird als *Wärmedurchgangskoeffizient* oder auch als *Wärmeleitfähigkeit* bezeichnet.

Wird die Wärme über eine definierte *Strecke*  $s$  transportiert, so nimmt der Wärmestrom über diesen Weg ab und daher steht die Strecke in einem anti-proportionalen Zusammenhang zum Wärmestrom.

Aus den genannten Einflussfaktoren ergibt sich nun folgende Gleichung zur Berechnung des Wärmestroms:

$$\dot{Q} = \frac{Q}{t} = \frac{\kappa \cdot A \cdot \Delta T}{s}$$

Mit Hilfe der genannten Gleichung kann nun die Veränderung des Wärmestroms und damit auch die Veränderung der Oberflächentemperatur der Ablagerungen betrachtet werden. [Eichler 2014, S. 134-136; Doering et al. 2008, S. 20; Giancoli 2010, S. 675-677; Kramer und Mühlbauer 2002, S. 24-27].

## 5.4 Darstellung künstlicher organischer Motor-Ablagerungen im Labor

Die Nachstellung von kritischen Fahrprofilen zur Erzeugung von organischen Ablagerungen am Motoren-Funktionsprüfstand ermöglicht es die Betriebszustände des Motors realitätsnah abzubilden, da sich Massenströme und Temperaturen gemäß den Vorgaben im Motorsteuergerät einstellen. Damit erfassbare Ablagerungs-Massen realisiert werden, muss der Motor auf dem Prüfstand über lange Laufzeiten betrieben werden. In der Regel werden dazu Prüfstandzeiten zwischen 20 und mehreren 100 Stunden veranschlagt. Hohe Betriebskosten und lange Versuchsprogramme sind damit verbunden. Im Rahmen von Motor-Versuchen lassen sich nicht alle Einflussparameter voneinander entkoppeln.

Motor-Prüfstand-Versuche sind eine etablierte Methode zur Darstellung der Einflüsse bei der Ölalterung und jene Einflussfaktoren können auch im Labor nachgestellt werden. Die Arbeiten von Koch und Schumacher beweisen diesen Ansatz [Koch 2014; Schumacher 2008; Schumacher 2013].

Zur Nachbildung von Ablagerungen im AGR-System sind keine Methoden im Labor-Maßstab bekannt. Es wird daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit sowohl ein Motoren-Prüfstand, als auch ein Labor-Aufbau gewählt, um organischen Ablagerungen darzustellen und die beiden Versuchsansätze miteinander zu vergleichen.

Ein Laborversuch bildet zwar immer nur einen definierten Teil des Motorbetriebs ab und dafür können Versuchszeiten und eingesetzte Chemikalien kurz bzw. niedrig gehalten werden. Zudem ist auf diese Weise eine gezielte Variation und Entkopplung der einzelnen Einflussparameter möglich. Dieser Umstand bedingt eine gute Nachverfolgbarkeit der entsprechenden Parameter auf die Alterung bzw. die Ablagerungsbildung. Auf Basis dieses Ansatzes konnten bereits in den Arbeiten von Koch und Schumacher gezeigt werden, dass eine Nachstellung von organischen Ablagerungen im Dieselmotor möglich ist [Koch 2014; Schumacher 2008; Schumacher 2013].

Bei dem genannten Verfahren wird auf die Bestimmung von Alterungsprodukten in Kraftstoffen in Anlehnung an die Rancimat-Methode zurückgegriffen. Das Verfahren beruht darauf, dass die zu untersuchende Substanz erhöhten Temperaturen in Anwesenheit einer Sauerstoff-haltigen Atmosphäre ausgesetzt wird und dabei einer vorzeitigen Alterung unterworfen wird. Die dabei entstehenden leichtflüchtigen Substanzen werden in einer wässrigen Lösung aufgefangen. Bei den leichtflüchtigen Alterungsprodukten handelt es sich um Sauerstoff-haltige Moleküle, die in wässrigen Lösungen sauer reagieren, der pH-Wert wird verändert und damit ändert sich auch die Leitfähigkeit der Messzelle. In der Abbildung 5-31 wird der schematische Labor-Aufbau der Rancimat-Methode dargestellt.

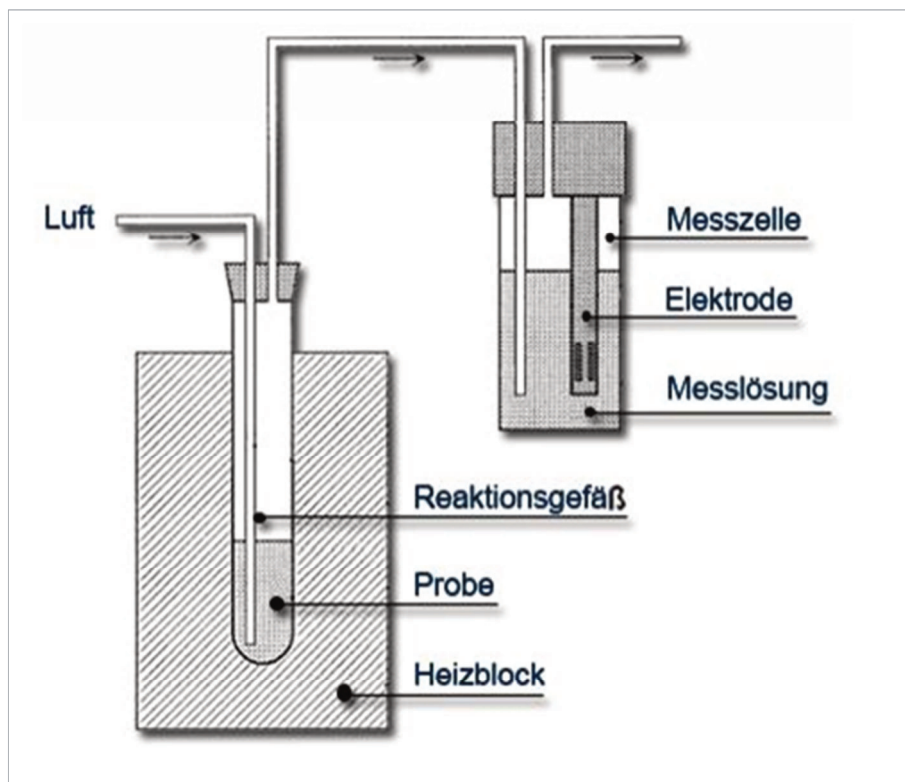


Abbildung 5-31: Labor-Aufbau des Rancimat-Tests zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen [Koch 2014, S. 53].

In der vorliegenden Arbeit wurde auf die genannte Methode aufgebaut und diese modifiziert. So konnte auf die nachgeschaltete Messzelle verzichtet werden, da die Nachbildung der gefundenen organischen Ablagerungen und deren Entstehung im Vordergrund stand. Daher konnten mehrere Versuchsansätze parallel durchgeführt werden.

Auf diese Weise kann eine Zuordnung des Einflusses der Abgasbestandteile auf die Bildung von organischen Ablagerungen im AGR-System gelingen. Wie bereits erwähnt, vermag das Labor-System nur ein Teil des Motorbetriebes nachzustellen. Bedingt durch den Aufbau und Sicherheitsbestimmungen war ein Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 180 °C gegeben, wobei im Abgas Temperaturen bis zu 830 °C erreicht werden. Diese Temperaturen werden allerdings nur direkt am Abgaskrümmen, unter Vollast bzw. während der Dieselpartikel-Regeneration und in der Mitte des Abgasmassenstromes realisiert. Je näher sich das Abgas an den Kühlerwandungen befindet, desto weiter wird es auch abgekühlt. Der Labor-Versuch ist daher im Stande, Reaktion darzustellen, die direkt an der Kühloberfläche stattfinden. Eine Erhöhung der Temperatur bedingt eine angehobene Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Realisierung von Versuchszeiten im vertretbaren Rahmen. Auf Basis der Erfahrungen von Schumacher, Ogawa et al. und Hörnig et al. sind Versuchszeiten zwischen 20 und 100 Stunden sinnvoll. Bei zu kurzer Reaktionszeit findet keine effektive Durchmischung statt und es werden damit keine signifikanten Ablagerungsmassen gebildet.

Zum anderen zeigen Versuchszeiten von mehr als 100 Stunden keine weiteren Effekte auf die Ablagerungsbildung [Hörnig et al. 2011, S. 55-95; Schumacher 2008; Schumacher 2013, Ogawa et al. 2008].

Im Abgas herrscht nur ein leichter Überdruck von maximal 500 mbar und daher wurde in der Ablagerung-Nachbildung-Apparatur mit demselben Überdruck durch Druckluft gearbeitet.

Die innermotorische Dieselerbrennung wird mit einem Luftüberschuss mit Lambda-Werten zwischen eins und zehn betrieben bzw. es befinden sich noch rund 9 Massen-% Sauerstoff im Abgasmassenstrom. Dementsprechend liegt eine oxidierende Atmosphäre im Abgassystem vor. Diese Atmosphäre wird auch durch die Druckluft im Labor abgebildet, welche mit 20 Massen-% Sauerstoff ebenfalls eine oxidierende Atmosphäre mit Sauerstoff-Überschuss zur Verfügung stellt.

## 6 Material und Methoden

### 6.1 Motor-Funktionsprüfstand

Im Rahmen der Arbeit wurden Versuche am Motor-Funktionsprüfstand bei der Volkswagen Aktiengesellschaft in Wolfsburg durchgeführt. Dazu wurde ein Volkswagen Turbodiesel-Motor mit Common-Rail-Direkt-Einspritzsystem verwendet. Der Motor hat bereits Serienreife erlangt und wird derzeit noch in vielen Modellen von Volkswagen eingesetzt. Im Modell Golf wird seit September 2012 die Nachfolge-Generation der Volkswagen Dieselmotoren bis zwei Liter Hubraum auf Basis des modularen Dieselbaukastens (MDB) eingesetzt. In der Tabelle 6-1 sind die wichtigsten Eckdaten des Motors zusammengestellt.

Tabelle 6-1: Die wichtigsten Motoraten eines Volkswagen 2.0 Liter Common-Rail-TDI [Selbststudienprogramm 403 2007].

| Kenndaten              | Einheit         | Wert   |
|------------------------|-----------------|--|
| Zylinderanzahl         | -               | 4  |
| Ventile pro Zylinder   | -               | 4  |
| Hubraum                | cm <sup>3</sup> | 1968   |
| Bohrung                | mm              | 81   |
| Hub                    | mm              | 95,5   |
| Zylinderabstand        | mm              | 88   |
| Max. Leistung          | kW              | 103 bei 4.200 min <sup>-1</sup>  |
| Max. Drehmoment        | Nm              | 320 bei 1.750 bis 2.500 min <sup>-1</sup>                                    |
| Verdichtungsverhältnis | -               | 16,5 : 1   |
| Abgasreinigung         | -               | Hochdruck-Abgasrückführung<br>Oxidations-Katalysator<br>Dieselpartikelfilter |
| Abgasnorm              | -               | EU 5   |
| Motormanagement        | -               | EDC 17, Fa. Bosch:<br>Common-Rail-Hochdruck-Direkt-Einspritzsystem           |

Bei dem genannten Motor kommt das Common-Rail-Hochdruck-Einspritzsystem der Firma Bosch („CRS3.2“) mit Magnetventil-Injektoren zum Einsatz und mit diesem System werden Einspritzdrücke von bis zu 1.800 bar ermöglicht. Die injizierte Kraftstoffmenge ist dabei nahezu frei wählbar und es sind bis zu drei Vor- und auch drei Nacheinspritzungen möglich. Zur Abgasreinigung werden in diesem Motor eine gekühlte Hochdruck-Abgasrückführung (HD-AGR), sowie eine motornahe Abgasreinigung (MAR) eingesetzt. Die MAR setzt sich aus einem Oxidations-Katalysator und einem Dieselpartikelfilter zusammen. In der Abbildung 6-1 wird der Grund-Motor mit Ansaugtrakt und heißer Abgas-Seite (rot unterlegter Luftpfad) schematisch dargestellt.

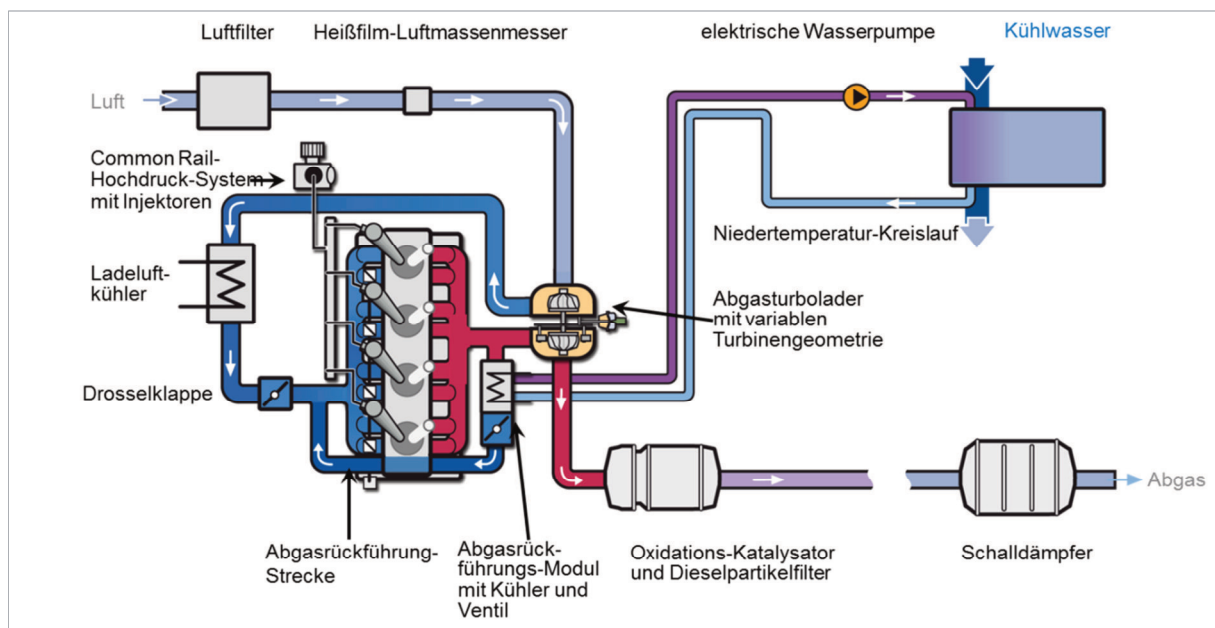


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Konstruktion eines 2.0 L Common-Rail-TDI Motor von Volkswagen [Hadler et al. 2008].

Zur Bremsung des Motors wurde die Prüfstandbremse vom Modell ISR9314-20Z90-Z der Fa. Siemens eingesetzt. Diese besteht aus einer Asynchronmaschine mit einer maximalen Bremsleistung von 230 kW und 220 Nm. Die Kraftstoffversorgung des Prüfstandes wird zum einen über das Volkswagen interne Prüfstand-Versorgungssystem und zum anderen durch ein zugehöriges Vorfördersystem gewährleistet. Letzteres erlaubt die Verwendung von 200 L Kraftstofffässern, in denen Kraftstoff gezielt angemischt werden kann.

Der Motor wurde auf einem Prüfstand betrieben, auf dem relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur gezielt eingestellt werden können; es wird von einer so genannten *Klimakammer* gesprochen. Diese wird bei Volkswagen in der Technischen Entwicklung in der Halle 72 von der Fa. Imtech Deutschland GmbH (ehemals Rudolf Otto Meyer ROM Umweltsimulation/Prüfstandtechnik) aufgebaut und gewartet. Es sind dabei relative Raumfeuchten zwischen 20 und 90 %, sowie Umgebungs-Temperaturen zwischen -35 und 40 °C möglich.

Eine Variation des Umgebungsdruckes zur Simulation von verschiedenen Meeresspiegelhöhen ist im Bereich zwischen 1.020 und 500 mbar variabel einstellbar. Die Kühlwassertemperatur des Ladeluft- und AGR-Kühler werden durch einen externen Wärmetauscher separat temperiert.

Die Bedienung und Überwachung des Versuchs erfolgte mit dem Volkswagen Prüfstandregelungs- und Überwachungssystem VENUS. Die Motorsteuerung erfolgte über das Diagnosesystem DiagRA, sowie die Applikationssoftware INCA.

## 6.2 Labor-Alterungs-Apparatur

Auf Basis der Forschungsarbeiten von Koch und Schumacher konnte die in diesen Arbeiten verwendete Ölalterungsapparatur auf die Darstellung von künstlichen Ablagerungen im AGR-System als Ausgangspunkt genutzt werden [Koch 2014, Schumacher 2008, Schumacher 2013].

Die Ablagerungen im AGR-System werden Gastemperaturen zwischen 200 und 800 °C ausgesetzt. Demgegenüber stehen niedrige Temperaturen an der Kühleroberfläche zwischen Umgebungstemperatur und maximaler Kühlwassertemperatur von rund 90 °C. Um eine Umsetzung der eingesetzten Chemikalien in akzeptablen Zeiträumen zu erzielen wurde eine Reaktionstemperatur von maximal 180 °C gewählt. Diese Temperaturgrenze liegt 20 K unter der Zündtemperatur des Dieselmotors und es wird durch diese Maßnahme gewährleistet, dass sich keine zündfähige Atmosphäre bilden kann. Temperaturen darüber wurden mit den gegebenen Geräten nicht realisiert. Es wurde auch eine Wärmebadtemperatur von 90 °C und Raumtemperatur gewählt, um Reaktionen bei ausgeschaltetem Motor und betriebswarmen Kühlwasser zu beurteilen.

Das AGR-System, sowie die auftretenden Ablagerungen werden von Abgas durchströmt, welches noch einen Restsauerstoff-Gehalt von bis zu 9 Volumen-% aufweist. Auf Basis dieser Messung wurde die Alterungs-Apparatur mit Druckluft mit einem Sauerstoff-Gehalt von 20 Volumen-% durchströmt. Die Darstellung einer Druckluft-Atmosphäre mit einem Sauerstoff-Gehalt von 9 Volumen-% war technisch nicht möglich, daher wurde auf eine Druckluft-Atmosphäre mit 20 Volumen-% Sauerstoff zurückgegriffen. Bei den Labor-Ablagerungs-Versuchen war die Überstöchiometrie des Sauerstoff-Gehaltes entscheidend und daher wird die Spanne zwischen 9 und 20 Volumen-% als akzeptabel betrachtet.

Bei der Auswahl der eingesetzten Chemikalien wurde auf die Ergebnisse der chemischen Analysen und die entsprechenden Hypothesen zurückgegriffen. So wurde ein Schwefel-Gehalt von bis zu 2.600 ppm in den Feldproben nachgewiesen und in den Versuchen wurde zur deutlichen Herausarbeitung eines Effekts ein Schwefel-Gehalt von bis zu 10.000 ppm realisiert.



Es wurde sowohl organisch gebundener Schwefel in Form von Dibenzothiophen, wie auch elementarer gelber Schwefel in Pulverform eingesetzt. Die Strichformel der Substanz Dibenzothiophen ist in der Abbildung 6-2 zu erkennen.

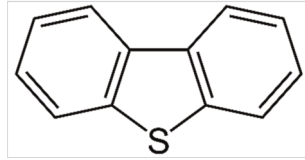


Abbildung 6-2: Chemische Strichformel des Moleküls Dibenzothiophen.

Die Komponente Dibenzothiophen ist ein Vertreter der Stoffklasse der Hetero-Aromaten und wird als Schwefel-Hauptkomponente in schweren Rohöl-Destillaten erfasst. Aus diesem Grund wird diese Substanz häufig stellvertretend für alle weiteren organischen Schwefel-Verbindungen in Rohöl-Fractionen und Kraftstoffen beschrieben.

Der Einsatz von elementarem Schwefel geht auf das klassische Vulkanisations-Verfahren basierend auf den Untersuchungen von Charles Goodyear zurück. Auf diese Weise kann abgeprüft werden, welcher Mechanismus der Ablagerungsbildung zu Grunde liegt und ob die beiden Schwefel-Komponenten miteinander verglichen werden können [Röthemeyer und Sommer 2006, S. 310-326].

Aus den chemischen Analysen wurde ein signifikanter Anteil von rund 3 Massen-% an Biokraftstoffanteilen und Fettsäuren identifiziert. Auf Basis dieser Erkenntnis und dem Wissen, dass bis zu 7 Volumen-% laut DIN in Dieselmotorkraftstoffen enthalten sein darf, wurde der Anteil an Biokraftstoff-Komponenten in der Vorlage auf 7 Massen-% gesteigert, um einen deutlichen Effekt bei der Bildung von organischen Ablagerungen zu erzielen. In den praktischen Untersuchungen wird auf zwei Biodieselmotorkraftstoff-Komponenten, Rapsmethylester und Sojamethylester, zurückgegriffen. In der nachfolgenden Tabelle 6-2 sind die jeweiligen Fettsäuremuster der Ausgangsöle aufgestellt. Die Zahl nach dem Buchstaben C gibt Aufschluss über Kohlenstoff-Kettenlänge. Die Anzahl der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen geht aus der Ziffer nach dem Doppelpunkt hervor.



Tabelle 6-2: Fettsäuremuster von zwei ausgewählten Pflanzenölen [ASTM D6761a 2003, Baltés und Matissek 2011, S. 87].

| Fettsäure             | Pflanzenöl  |             |
|-----------------------|-------------|-------------|
|                       | Rapsöl      | Sojaöl      |
| Volumen-%             |             |             |
| Myristinsäure (C14:0) | -           | < 0,4       |
| Palmitinsäure (C16:0) | 3,2 - 5,0   | 2,3 - 10,6  |
| Stearinsäure (C18:0)  | 1,0 - 2,5   | 2,4 - 6,0   |
| Ölsäure (C18:1)       | 52,6 - 63,2 | 23,5 - 30,8 |
| Linolsäure (C18:2)    | 20,7 - 28,1 | 49,0 - 51,0 |
| Linolensäure (C18:3)  | 10,1 - 15,5 | 2,0 - 10,5  |
| Arachinsäure (C20:0)  | -           | < 0,5       |
| Erucasäure (C22:1)    | < 1,7       | -           |

Aus der Tabelle geht hervor, dass in Sojaöl über 50 Volumen-% an mehrfach ungesättigten Fettsäuren enthalten sind. Rapsöl ist dagegen besonders reich an der einfach ungesättigten Ölsäure. Insbesondere die mehrfach ungesättigten Fettsäuren vermögen an den Elektronenreichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen Sauerstoff-Atome aufzunehmen. Auf diese Weise können Verbindungsstellen und Anknüpfungspunkte zu weiteren Molekülen bzw. ein organisches Netzwerk aufgebaut werden. Es liegt daher der Schluss nahe, dass je mehr Doppelbindungen in einem Fettsäuremolekül enthalten sind, umso mehr neigen diese Moleküle zur Bildung von Netzwerken. Diese Annahme wird durch die Arbeiten von Schumacher und Koch bestätigt und wurde bereits im theoretischen Teil beschrieben [Koch 2014, Schumacher 2008, Schumacher 2013].

Bevor die Fettsäuren als Biokraftstoff eingesetzt werden können, werden diese mit Methanol versetzt und einer Umesterung unterworfen, so dass das Triglyzerid Glykol durch eine Methyl-Gruppe ersetzt und der entsprechende Säuremethylester gebildet wird. Die chemischen Strukturformeln der jeweiligen Hauptkomponente Ölsäuremethylester und Linolsäuremethylester sind in der Abbildung 6-3 dargestellt.

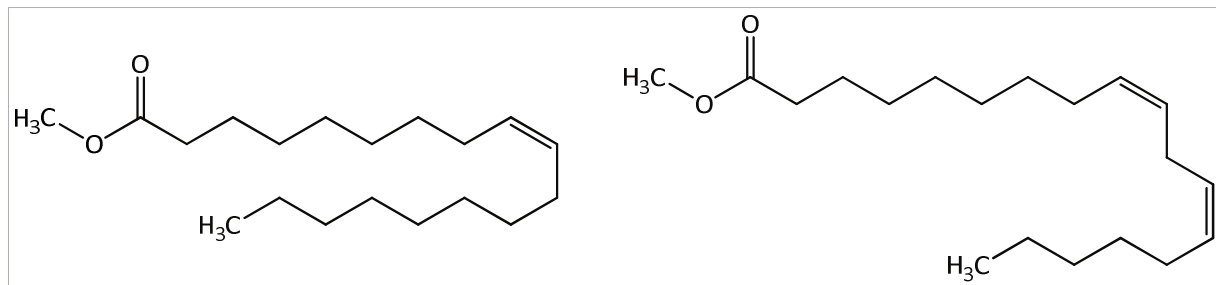


Abbildung 6-3: Chemische Strukturformeln der Moleküle Ölsäuremethylester (links, Hauptkomponente in Rapsmethylester, RME) und Linolsäuremethylester (rechts, Hauptkomponente in Sojaölmethylester, SME) [Belitz et al. 2008, S.162].

Es wurde kein signifikanter Einfluss der aliphatischen Kohlenwasserstoffe beobachtet, die aus nicht-verbranntem Dieseldieselkraftstoff stammen. Daher wurde die analytisch gefundene Menge an gesättigten Kohlenwasserstoffen in der Reaktionsmatrix nicht angehoben und bei rund 20 Massen-% konstant gehalten. Zur Darstellung einer realistischen Verteilung der Dieseldieselkraftstoff-Komponenten wird auf drei verschiedene Kraftstoffe zurückgegriffen. Die nachfolgende Tabelle 6-3 gibt einen Überblick über die eingesetzten Kraftstoffe, sowie ausgewählte Parameter.

Tabelle 6-3: Ausgewählte Parameter der eingesetzten Kraftstoffe [Krause 2012, S. 30].

| Parameter                         | Einheit            | Kraftstoff         |                            |                 |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|-----------------|
|                                   |                    | EU-Referenz-diesel | Gas-to-Liquid (GtL) Diesel | US-Winterdiesel |
| Dichte bei 15 °C                  | kg/m <sup>3</sup>  | 831,2              | 786,5                      | 853,1           |
| Cetanzahl                         | -                  | 53,5               | 80,0                       | 40              |
| Spezifischer unter Heizwert       | MJ/kg              | 45,59              | 44,2                       | 45,53           |
| Flammpunkt                        | °C                 | 66,0               | 59,0                       | 53,5            |
| Kinematische Viskosität bei 40 °C | mm <sup>2</sup> /s | 2,3                | 2,3                        | 2,3             |
| Kohlenstoffanteil                 | m%                 | 85,53              | 84,8                       | 86,29           |
| Wasserstoffanteil                 | m%                 | 13,58              | 14,9                       | 13,66           |
| Sauerstoffanteil                  | m%                 | <0,01              | 0,2                        | <0,01           |
| FAME-Gehalt                       | Vol%               | 0,0                | 0,0                        | 0,0             |
| Schwefelanteil                    | mg/kg              | <5                 | <5                         | <5              |

Tabelle 6-3: Fortsetzung

| Parameter                  | Einheit | Kraftstoff         |                            |                 |
|----------------------------|---------|--------------------|----------------------------|-----------------|
|                            |         | EU-Referenz-diesel | Gas-to-Liquid (GtL) Diesel | US-Winterdiesel |
| Monoaromaten               | m%      | 18,3               | 1,0                        | 31,2            |
| Di-Aromaten                | m%      | 7,24               | 0,0                        | 6,41            |
| Tri <sup>+</sup> -Aromaten | m%      | 0,17               | 0,0                        | 0,06            |
| Poly-Aromaten              | m%      | 7,41               | 0,0                        | 6,47            |
| Summe Aromaten             | m%      | 25,8               | 1,0                        | 37,7            |

Als Absprungbasis wird der Zertifizierungskraftstoff CEC RF 06-03 (Volkswagen interne Bezeichnung *EU4 Zertifizierungskraftstoff ohne Biodiesel*) herangezogen. Dieser Kraftstoff weißt keine Zusätze zur Leistungsverbesserung (z.B. Cetanzahl- oder Schmierfähigkeit-Verbesserung) auf und es sind nur Additive enthalten, die den sicheren Umgang mit dem Kraftstoff gewährleisten (Leitfähigkeit-, Anti-Schaumbildung- und Oxidationsstabilität-Verbesserung). Der Kraftstoff besteht zum größten Teil aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und enthält üblicherweise zwischen 3 und 8 Massen-% polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.

Zur Beschreibung des Einflusses an aromatischen Komponenten aus dem Kraftstoff wird der Volkswagen interne Prüf-Kraftstoff VW ZL DK 04/01 (*US-Winterdiesel*) verwendet. Dieser Kraftstoff weißt eine sehr niedrige Cetanzahl von 40 auf und wird als grenzwertig zum Betrieb in modernen Dieselmotoren betrachtet. Im engen Zusammenhang mit dem niedrigen Wert der Cetanzahl steht ein hoher Gehalt an aromatischen Komponenten von 38 Massen-%.

Synthetische Kraftstoffe aus fossilen Quellen enthalten geringe Mengen oder gar keine aromatischen Komponenten und setzen sich ausschließlich aus gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zusammen. Eine Möglichkeit flüssige synthetische Kraftstoffe herzustellen, basiert auf dem Fischer-Tropsch-Verfahren. Bei diesem Prozess werden Methan-Moleküle aus dem Erdgas über Metall-Katalysatoren in Kohlenwasserstoffe von Kohlenstoff-Kettenlängen zwischen 1 und 21 umgewandelt. Dieser Prozess wird als Gas-to-Liquid (GtL)-Verfahren bezeichnet. Die auf diese Weise erhaltenen GtL-Flüssigkeiten werden, wie andere Mineralöle ebenfalls, rektifiziert und es wird eine entsprechende Dieseldieselkraftstoff-Fraktion erhalten, die je nach Mineralöl-Produzent mit unterschiedlichen Additiven versetzt wird.

In den Ablagerungen werden kleine Mengen an Kohlenwasserstoffen erfasst, die einen Siedepunkt von mehr als 360 °C aufweisen. Diese Komponenten haben demnach ihren Ursprung nicht im Dieselkraftstoff, sondern werden als Motorenöl-Tröpfchen in das Abgas eingetragen. Die Welle des Abgasturboladers wird in einem Ölfilm gleitgelagert. Mit der Laufzeit des Motors und durch geringe Undichtigkeiten am Abgasturbolader gelangen kleine Mengen an Motorenöl in das Abgassystem.

Das Motorenöl, welches in Volkswagen Dieselmotoren eingesetzt wird, wird von der Fa. Castrol entwickelt und hergestellt. Aus diesem Grunde ist die exakte Zusammensetzung des Öls nicht bekannt. Bekannt ist jedoch, dass verschiedene *Grundöle* eingesetzt werden, so genannte *base oils*. Je nach Herkunft, Ausgangsmaterialien und chemischer Zusammensetzung werden diese in fünf verschiedenen Klassen eingeteilt. Das genannte und eingesetzte Motorenöl setzt sich nun aus 65 Massen-% Gruppe III Grundöl, sowie aus 10 Massen-% Gruppe IV Grundöl zusammen. Der Rest der Motorenöl-Masse wird durch diverse Additive zur Oxidationsstabilität, Korrosionsschutz, Säureschutz, Viskositätsverbesserer und Schmierfähigkeitsverbesserungen charakterisiert, die jeder Hersteller selbst wählt und daher die genaue Zusammensetzung geheim ist. An dieser Stelle wird auf eine weitere Betrachtung der anderen Grundöle verzichtet und es wird auf weiterführende Literatur verwiesen, z.B. Mortier et al. [Mortier et al. 2010]. Das Gruppe III Grundöl ist ein mineralisches Öl und wird aus der Erdöl-Destillation gewonnen. Es besteht nahezu ausschließlich aus gesättigten langkettigen, sowie verzweigten zyklischen Kohlenwasserstoffen. Durch die Abwesenheit von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen wird ein Angriff durch Sauerstoff-Radikale erschwert und damit die Bildung von organischen Säuren stark verzögert. Organische Säuren vermögen polare Komponenten aus dem Abgas im Motorenöl zu binden und damit das Volumen des Öls zu vergrößern. Die Ölwanne am Motor vermag nur eine begrenzte Zunahme des Motoröl-Volumens zu kompensieren, bevor diese überläuft oder die Kurbelwelle den Ölsumpf schaumig schlägt.

Die Kurbelwelle muss dadurch gegen einen starken Widerstand arbeiten und ein Motorschaden ist die Folge. Darüber hinaus sind saure Komponenten in der Lage Oberflächen im Motor korrosiv anzugreifen und auf diese Weise den Verschleiß im Motor stark zu erhöhen.

Das zweite eingesetzte Grundöl (Gruppe IV) besteht ebenfalls aus Kohlenwasserstoffen und wird aus chemischen Komponenten gezielt hergestellt. Der Ausgangsstoff für dieses Grundöl ist ebenfalls Rohöl, welches über Crack-Prozesse in Anwesenheit in kleinere Kohlenwasserstoff-Moleküle zerlegt wird. Bei diesem Verfahren fällt unter anderen das gasförmige Produkt Ethen an, das über Polymerisationsprozesse in das langkettigen Kohlenwasserstoff-Molekül *1-Decen* überführt wird. Bei diesem Molekül ist eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in  $\alpha$ -Position lokalisiert. Über diese (einzige) funktionelle Gruppe werden die Kohlenwasserstoff-Ketten miteinander verknüpft und ein polymeres Kohlenwasserstoff-Netzwerk gebildet, die sogenannten poly- $\alpha$ -Olefine (PAO). Die nachfolgende Abbildung 6-4 zeigt stark vereinfacht das Herstellungs-Verfahren.

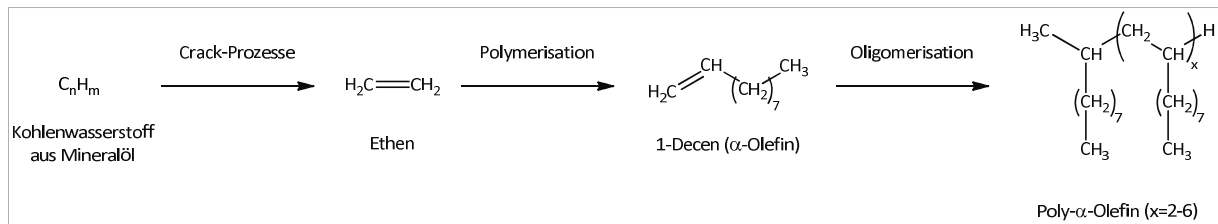


Abbildung 6-4: Stark vereinfachtes Herstellungs-Verfahren von Poly- $\alpha$ -Olefinen [Rudnick 2013, S. 8].

Das Kohlenstoff-Grundgerüst ist in der Lage, sich frei im Raum zu drehen, da die Ketten nur an einer Position gebunden sind. Eine Eigenschaft, die diesem Grundöl gute Charakteristika in Bezug auf Viskosität und Schmiereigenschaften gibt. Darüber hinaus erweisen sich PAOs als sehr oxidationsstabil und wenig toxisch, da diese ausschließlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt werden und werden daher auch in der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie eingesetzt [Rudnick 2013, S. 3-15].

Ein hoher Anteil zwischen 35 und 45 Massen-% in den Ablagerungen wird durch nicht verdampfbare und verbrennbare Bestandteile, also durch Ruß charakterisiert. Für die Simulation von künstlichen Ablagerungen im AGR-System wird Dieselruß verwendet, welcher am Motoren-Prüfstand aus einem Dieselpartikelfilter entnommen wird. Darüber hinaus wird als Ersatz für den Dieselruß industriell hergestellter Gasruß eingesetzt, da die Sammlung und Entnahme von Dieselruß aus einem Dieselpartikel-Filter im Gramm-Maßstab sich als schwierig erweist. Bei einer Gegenüberstellung von verschiedenen Rußen konnte die Arbeitsgruppe um Fiebig zeigen, dass Gasruß bzw. Graphitfunkengenerator-Ruß vergleichbare Eigenschaften in Bezug auf thermische Eigenschaften und reaktive Oberfläche wie Dieselruß zeigt [Fiebig et al. 2010].

Die extrem amorphe Struktur der industriell hergestellten Ruße weist sogar eine größere reaktive Oberfläche als Dieselruß auf. Im Gegensatz zu den genannten Rußen verfügt Graphit mit seiner sehr geordneten Kristall-Struktur über nur eine geringe reaktive Oberfläche. Der in dieser Arbeit eingesetzte Gasruß wird von der Fa. Orion Carbon Engineering bereitgestellt.

Große Mengen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von bis zu 17,6 Massen-% konnten gefunden werden und es wird ein starker Einfluss auf die Ablagerungsbildung vermutet, daher wurde die Menge von drei- und vierkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen zwischen vier und 40 Massen-% variiert. Dabei wurden auf die PAK-Komponenten Anthracen und Pyren zurückgegriffen. Zum einen werden jene beiden Moleküle während der innermotorischen Dieselerbrennung im Abgasmassenstrom detektiert und zum anderen werden die beiden Substanzen als nicht krebserregend eingestuft; ein Umstand der den Umgang mit diesen Komponenten erleichtert.

Im Fahrzeug-Betrieb können unter bestimmten Rahmenbedingungen in den organischen Ablagerungen oxidierte aliphatische Kohlenwasserstoffe detektiert werden.

Zu dieser Gruppe werden u.a. auch die Aldehyde gezählt. Wie bereits im theoretischen Abschnitt näher erläutert vermögen diese Substanzen in Verbindung mit Phenolen, welche ebenfalls im Diesellabgas zu finden sind, organische Harze nach dem Typ von Formaldehyd-Phenol-Harz zu bilden. Zur Abbildung von unwahrscheinlich hohen Phenol- und Aldehyd-Konzentrationen wurde in den Labor-Experimenten der Massenanteil auf bis 20 Massen-% angehoben.

Die Gruppe der Phthalate, zu der auch das Molekül Phthalsäurehydrid gehört, stellen mit rund 1,3 Massen-% einen vergleichsweise kleinen und nicht vernachlässigbaren Anteil in die Ablagerungen dar. Um einen signifikanten Einfluss der Reaktion von Phthalaten, z.B. mit Biodieselskomponenten zu beobachten zu können, wurde der Anteil von gänzlicher Abwesenheit bis zu 10 Massen-% gesteigert.

Die Labor-Alterungs-Apparatur wird in Anlehnung der Ölalterungsapparatur von Koch und Schumacher aufgebaut. Die Erzeugung von Ablagerungen steht dabei im Vordergrund und die entstehenden Gase werden nicht aufgefangen, da diese während des Motor-Betriebs ebenfalls rasch ausgetrieben werden. Das Ziel dieses Verfahrens ist die Darstellung von künstlichen Ablagerungen wie sie AGR-System von Dieselmotoren gefunden werden und die Validierung eines Simulationsverfahrens, um teure und zeitintensive Motor-Funktionsprüfstand-Versuche zu ersetzen.

In der Abbildung 6-5 wird schematisch der Aufbau der Labor-Alterungs-Apparatur beschrieben.

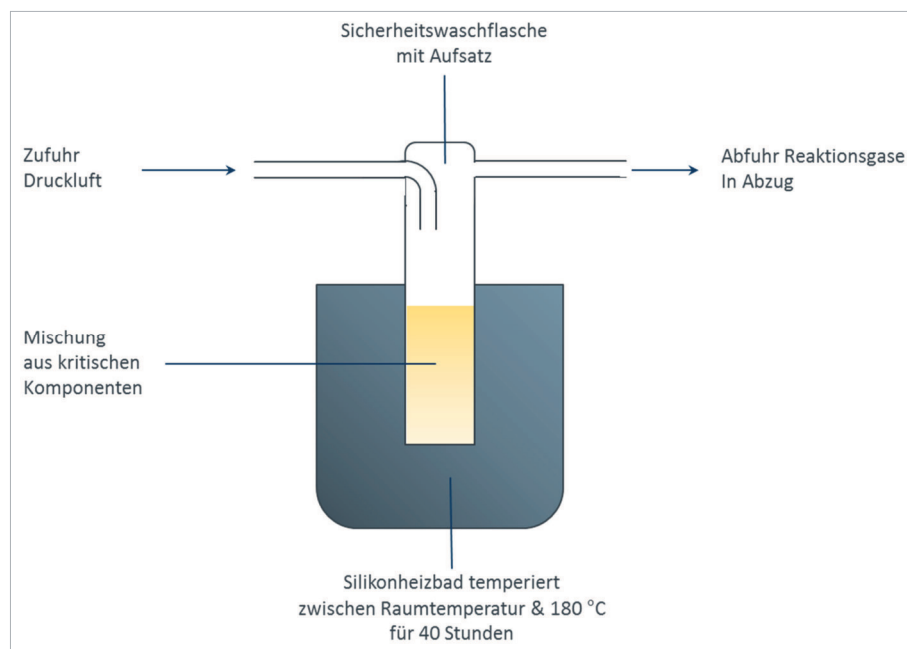


Abbildung 6-5: Schematischer Aufbau der Labor-Alterungs-Apparatur zur Darstellung von synthetischen Ablagerungen aus dem AGR-System.

Zur Herstellung der künstlichen AGR-Ablagerungen werden die kritischen Komponenten in die Duran Glasflaschen gegeben und mit einem Löffelspatel miteinander vermengt. Die Menge der jeweiligen Komponenten wird mit einer Laborwaage erfasst, die Reihenfolge der Zugabe erfolgt zufällig.

Bevor die fertige Mischung in die Sicherheitswaschflasche gegeben wird, wird das Leergewicht der Sicherheitswaschflaschen mit der Laborwaage erfasst, um nach Versuchsende das Gesamtgewicht und damit die Masse der Ablagerungen bestimmen zu können. Nach erfolgter Tara-Wägung der Waschflaschen werden zwischen zehn und 30 g der Mischung in der Waschflasche vorgelegt und das Reaktionsgefäß bis zum Start des Versuchs mit einem Glasstopfen verschlossen. Der Schliff wird dabei mit einer Teflon-Hülse abgedichtet. Zudem verhindert die Teflon-Hülse während des Versuches ein Zusammenkleben von Schliff-Hülse und Kern.

Während einer Versuchsreihe können bis zu sechs Sicherheitswaschflaschen gleichzeitig im Silikonbad des Wärmethermostaten erhitzt werden. Die Druckluft wird durch Y- oder T-Stücke und über die PVC-Schläuche auf die Aufsätze der Waschflaschen verteilt.

Sind alle Sicherheitswaschflaschen mit den Edukten beschickt, so werden die Glasstopfen entfernt und durch die Sicherheits-Waschflaschen-Aufsätze ersetzt. Um ein Herausrutschen der Waschflaschen und Aufsätze zu verhindern, werden die Kegelschliffe mit Kunststoff-Schliffklemmen gesichert.

Sind alle Waschflaschen mit Aufsätzen verbunden, werden diese in das Silikonbad abgesenkt, die Druckluft mit 1,5 bar Überdruck angeschaltet und das Heizbad auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Apparatur wird auf diese Weise für acht Stunden betrieben und über Nacht ausgeschaltet. Diese Ruhephasen zwischen den Versuchstagen simulieren Motorstillstandzeiten. Während dieser Phasen können die gebildeten Reaktionsprodukte unter Umgebungstemperatur weiter reagieren. In der Abbildung 6-6 ist ein Foto der Reaktions-Apparatur zu sehen, welche sich gerade in der Benutzung befindet.



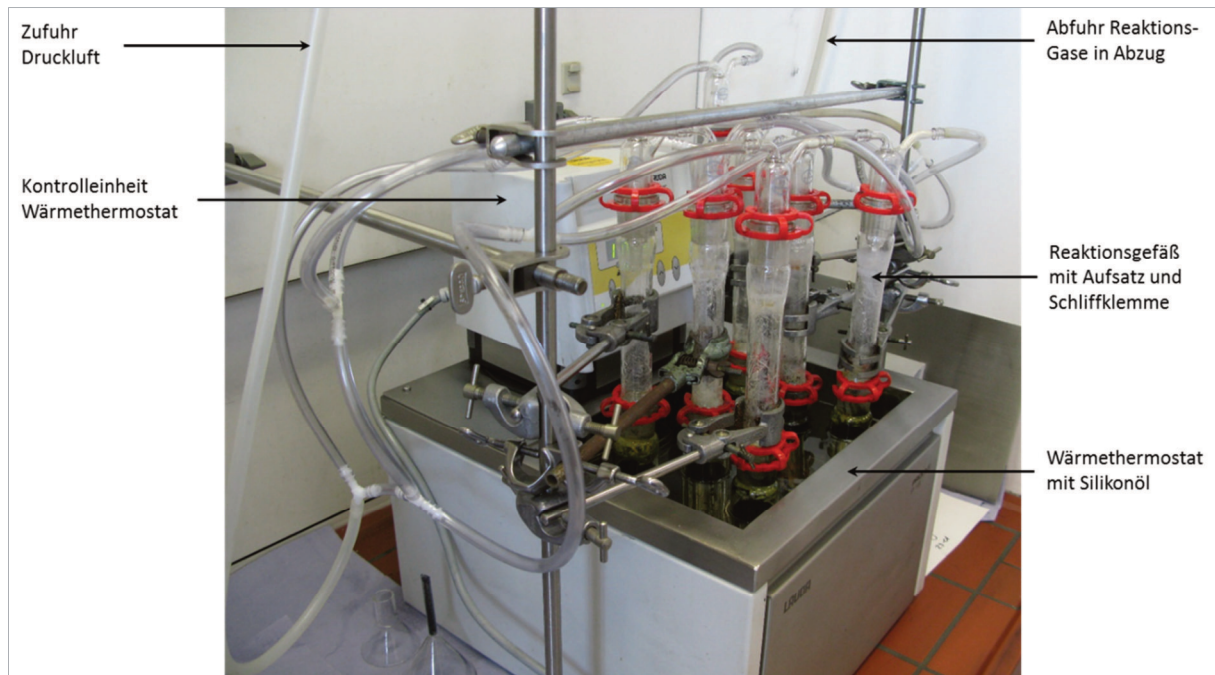


Abbildung 6-6: Silikonheizbad des weiterentwickelten Rancimat-Tests mit sieben Reaktionsgefäßen während des Betriebs.

Nach Erreichen der Versuchszeit von 40 Stunden werden die Waschflaschen mit Aufsatz aus dem Silikonbad angehoben und lässt über 1-2 Tage das Silikonöl abtropfen.

Nach dieser Zeit werden die Waschflaschen von den Aufsätzen getrennt, mit einem Glasstopfen wieder verschlossen und das restliche Silikonöl mit einem Einmal-Papiertuch abgewischt. Das gefüllte Reaktionsgefäß wird mit den Ablagerungen gewogen. Wird das Leer-Gewicht der Waschflasche von der Messung subtrahiert, wird die Masse der Ablagerung erhalten. Die gebildeten Ablagerungen werden aus den Reaktionsgefäßen entnommen und in kleinere Laborgläser, z.B. Head-Space-Vials mit Schraubverschluss, zur Analyse überführt.

Die verwendeten Sicherheitswaschflaschen und deren Aufsätze werden mit Dichlormethan im Ultraschallbad für 30 Minuten gereinigt, anschließend mit Dichlormethan gespült und unter dem Abzug über Nacht getrocknet.



# 7 Ergebnisse und Diskussion

## 7.1 Analyse von Realteilen

Vor einer Freigabe zur Serienproduktion und auch während der Serienproduktion werden Fahrzeuge und Motoren kontinuierlich durch die Qualitätssicherung überwacht und erprobt. Aus diesen Erprobungsflotten wurden aus einer großen Stichprobe fünf Fahrzeuge ausgewählt, die Ablagerungen im AGR-System aufwiesen und die Ablagerungen miteinander verglichen.

In der betrachteten Volkswagen Motorengeneration wurde der quer eingebaute Dieselmotor mit zwei verschiedenen Hubräumen und unterschiedlichen Leistungsvarianten von 55 bis 125 kW angeboten. Bei Fahrzeugauslieferungen waren die Motoren mit einem Hubraum von 1.6 L und einer Nennleistung von 77 kW bzw. mit 2.0 L Hubraum und 103 kW Nennleistung bei Kunden sehr beliebt. Die Marktdurchdringung dieser beiden Dieselmotorvarianten bei Volkswagen Fahrzeugen ist dementsprechend hoch. Aus diesem Grunde wurden zum weiteren Vergleich Proben aus einem PKW-Dieselmotor mit einem vergleichbaren Hubraum und einer vergleichbaren Leistung (1,6 L und 77 kW, Probe AGR 2) entnommen). Daneben wurde auf Probenmaterial aus einem Fahrzeug mit dem nächsten größeren Volkswagen Dieselmotor mit einer höheren Leistung (2.0 L und 105 kW, Probe AGR 3) zurückgegriffen. Die Tabelle 7-1 gibt Auskunft über die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Bauteile und die Fahrzeuge aus denen diese ausgebaut wurden.

Alle Fahrzeuge sind mit einer Common Rail Hochdruck-Einspritzung ausgestattet und die Kraftübertragung erfolgt bei allen Modellen über die Fronträder. Die Angabe *NFZ* (Nutzfahrzeug) weist auf einen Motor hin, der in einem Nutzfahrzeug verbaut war. Mit der Abkürzung *i.O.* (in Ordnung) kommt die Tatsache zum Ausdruck, dass in dem angegebenen Motor über die genannte Laufleistung Ablagerungen erzeugt wurden, die sich als nicht kritisch erweisen. Unter dem Begriff *Doppel-Kupplung-Getriebe* wird das automatisierte Volkswagen Getriebe verstanden, welches auch unter dem Begriff *Direkt-Schalt-Getriebe* (kurz: *DSG*) bekannt ist.

Tabelle 7-1: Aufstellung und Vergleich der betrachteten Ablagerungsproben aus den fünf verschiedenen betrachteten Fahrzeugen bzw. den AGR-Kühlern.

| Probennummer      | AGR 1           | AGR 2   | AGR 3   | AGR 4   | AGR 5 (i.O.)    |
|-------------------|-----------------|---------|---------|---------|-----------------|
| Hubraum / L       | 1,6 (NFZ)       | 1,6     | 2,0     | 1,6     | 2,0             |
| Nennleistung / kW | 75              | 77      | 105     | 77      | 125             |
| Laufleistung / km | 19.538          | 22.700  | 67.548  | 33.610  | 100.069         |
| Getriebe          | Doppel-Kupplung | Manuell | Manuell | Manuell | Doppel-Kupplung |
| Anzahl Gänge      | 7               | 5       | 6       | 5       | 6               |

Verschmutzungen in Hochdruck-AGR-Modulen von Dieselmotoren, bestehend aus dem AGR-Kühler und AGR-Ventil, werden durch nicht gereinigte Rohabgase verursacht und führen zu einer Abnahme der Kühlleistung, sowie zu einer Verringerung des durchfließenden Abgasmassenstroms. Mit diesem Umstand ist die Tatsache verbunden, dass die Grenzwerte für Stickstoffoxide im Rohabgas nicht mehr eingehalten werden können und es zu einem Eintrag in dem Fehlerspeicher des Motorsteuergerätes kommt.

In der Abbildung 7-1 wird ein metallografischer Querschliff gezeigt, der aus einem AGR-Kühler eines Dieselmotors (Probennummer AGR 1, weitere Motordetails siehe Tabelle 7-1) angefertigt wurde.



Abbildung 7-1: Metallografischer Schliff vor der 180°-Umlenkung eines AGR-Kühlers aus einem PKW Turbo-Dieselmotor (Probennummer AGR 1).

Die einzelnen Kühlerrohe, die von innen mit ungereinigtem Abgas durchströmt werden, sind noch zu erkennen. Ebenso deutlich zu sehen sind die schwarzen Ablagerungen auf der Innenseite der Rohre. Diese Ablagerungen sind derart mächtig, dass diese die Rohre von innen verschließen und aus dem Kühlsystem herauswachsen. Ein effektiver Wärmeaustausch und eine Durchströmung mit zurück geführtem Abgas sind mit diesem AGR-Kühler nicht mehr möglich und dieser muss getauscht werden.

Über die Zusammensetzung und Bildung jener Ablagerungen liegen nur wenige Erkenntnisse und Erfahrungen vor. Daher wurde als erster Schritt zur Beschreibung der Ablagerungen eine chemisch-analytische Betrachtung angewendet. Zur Eingrenzung des Aufwandes wurden mehrere Methoden ausgewählt und theoretische Erkenntnisgewinne abgeleitet. Im Folgenden werden die ausgewählten analytischen Verfahren kurz zusammengefasst aufgestellt.

### 7.1.1 Erstellung eines Analyseregisters

Zur Einschätzung der abgelagerten Masse in dem AGR-Modul bietet sich eine Wägung an. Sowohl die Masse des Bauteils und der Ablagerungen sind unbekannt, allerdings besteht die Möglichkeit das Leergewicht des Bauteils nach einer Ausspülung zu bestimmen. Mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln wurden die Ablagerungen aus dem Bauteil gelöst und ausgespült. Die Wahl des Lösungsmittels wird in dem Abschnitt der Lösungsmittel-Extraktion näher beschrieben. Es wird die Masse des AGR-Kühlers vor und nach dem Spülvorgang erfasst und aus der Differenz der beiden Werte kann die Masse der Ablagerungen bestimmt werden.

Die Ablagerungen im AGR-System sind von schwarzer Optik und verströmen einen charakteristischen Geruch nach Dieselabgasen. Es liegt daher der Schluss nahe, dass es sich bei den Ablagerungen um eine organische Matrix handelt. Zur quantitativen Erfassung des organischen Anteils wurde die Thermogravimetrie ausgewählt, da sich mit Hilfe dieser Methode, gut die Mengen an verdampfenden und verbrennbaren bzw. auch die nicht-verdampfenden (anorganischen) Substanzen bestimmen lassen. Wird die thermische Behandlung mit einem gaschromatografischen Verfahren gekoppelt und ein Massenspektrometer als Detektor eingesetzt, können zudem die verdampften Bestandteile quantitativ erfasst und definierte Molekülgruppen zugeordnet werden. Ein großer Vorteil dieser Methoden trägt dem Umstand Rechnung, dass die Proben aus dem AGR-System ohne Vorbehandlung untersucht werden können.

Besteht die Gefahr eine Zersetzung der Probe durch eine thermische Analyse, kann zur Identifikation von einzelnen Molekülen oder Molekülgruppen eine Probenvorbereitung mit organischen Lösungsmitteln angewandt werden. Dazu wird die Probe mit einem Lösungsmittel versetzt und über gas- oder flüssigchromatografische Verfahren analysiert werden.

Ist die Probenmatrix zu komplex für eine Analyse kann eine Selektion der gelösten Moleküle über verschiedene Lösungsmittel erfolgen, z.B. durch Veränderung der Polarität des Lösungsmittels. Die Detektion der erfassten Moleküle wird dabei über Massenspektrometer und Flammen-Ionisations-Detektoren realisiert. Ist das Lösungsvermögen eines Lösungsmittels nicht ausreichend, kann die Probe, versetzt mit Lösungsmittel, einer Ultraschall- oder Druck-Extraktion unterzogen werden. Durch Anwendung einer der beiden Techniken kann die Extraktionsfähigkeit des Lösungsmittels stark erhöht werden.

Wird die quantitative Bestimmung der nichtmetallischen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel gefordert, wird auf die so genannte *CHOS-Analyse* zurückgegriffen. Der Name der Analyse ergibt sich aus den Namen der Elemente, die bestimmt werden. Bei dieser Technik wird die Probe bei hohen Temperaturen von bis zu 1.500 °C in einer oxidierenden Atmosphäre schnell verbrannt. Alle organischen Bestandteile werden bei diesen Bedingungen sofort zu den entsprechenden Oxiden umgesetzt. Die entstehenden Moleküle sind bei Umgebungsdruck und den entsprechenden Temperaturen gasförmig und werden über einen Infrarotspektroskopie-Detektor in ihrer Menge erfasst.

Definierte Molekülgruppen in organischen und anorganischen Materialien können gut mit Infrarotspektroskopie erfasst werden. Wenn bestimmte organische funktionelle Gruppen in einer Probe vorhanden sind, können diese mittels der genannten Technik qualitativ bestimmt und Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gemacht werden. Z.B. können auf diese Weise Kohlenstoff-Wasserstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff- oder auch Silizium-Sauerstoff-Verbindungen erkannt werden. Auch diese Analysemethode erfordert keine Vorbereitung der Ablagerungs-Proben.

Gerade an Vorgängen, die sich an Oberflächen ereignen, ist eine optische Analyse der Grenzschichten hilfreich zur Aufklärung von Ablagerungsmechanismen. Dabei kann auf die Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) zurückgegriffen werden. Diese Technik bietet die Möglichkeit Objekte bis zu 10.000-fach zu vergrößern. Wird REM in Verbindung mit energie-dispersiver Röntgenstrahlung-Spektroskopie (EDX) eingesetzt, kann auch eine qualitative Erfassung und Verteilung der enthaltenen Elemente ab dem Element Kohlenstoff erfolgen. Mit dieser Kombination lassen sich z.B. Schichtaufbauten und auch die Akkumulation von Elementen darstellen.

Die nachfolgende Tabelle 7-2 stellt tabellarisch die genannten Analysemethoden und Ihre Aussagekraft gegenüber.

Tabelle 7-2: Vergleich der jeweiligen Analysemethoden in Bezug auf Aussagekraft, räumliche Auflösung und Aufwand der Probenvorbereitung.

| Analysemethode   | Information / Aussage   | Qualitative /<br>Quantitative<br>Aussage | räumliche<br>Auflösung | Probenvorbereitung  |
|--|---|--|------------------------|---|
| Ausspülen des Bauteils<br>und anschließende<br>Wägung  | Bestimmung der Gesamtmasse der Ablagerungen   | Quantitativ                              | nein                   | Ja, Behandlung mit<br>organischem<br>Lösungsmittel, z.B.<br>Dichlormethan im<br>Ultraschall-Bad |
| Thermogravimetrie (TGA)  | Massenverteilung von verdampfbaren (Kraftstoff,<br>Motorenöl, Pyrolyseprodukte) und nicht-<br>verdampfbaren Bestandteilen (Ruß)<br>Schneller und 1. Vergleich der Ablagerungsproben | Qualitativ /<br>Quantitativ              | Nein                   | Nein  |
| Thermodesorption /<br>Pyrolyse gekoppelt mit<br>2-dimensionaler<br>Gaschromatografie und<br>Massenspektrometrie<br>(TD / Pyr 2D-GC-MS) | Desorption der Moleküle an Ablagerungen +<br>Bruchstücke der Ablagerungsmatrix<br>→ Rückschlüsse auf Ablagerungsmatrix möglich  | Qualitativ /<br>Quantitativ              | Nein                   | Nein  |
| CHOS-Analyse   | Bestimmung des Gehalts der Elemente<br>Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel  | Quantitativ                              | Nein                   | Nein  |

Tabelle 7-2: Fortsetzung

| Analysemethode  | Information / Aussage   | Qualitative /<br>Quantitative<br>Aussage | räumliche<br>Auflösung | Probenvorbereitung   |
|---|---|--|------------------------|--|
| Gaschromatografie gekoppelt<br>mit Flammenionisations-<br>Detektor oder<br>Massenspektrometer-Detektor<br>(GC-FID, GC-MS) | Massenverteilung von Kraftstoff, Motorenöl,<br>Biodiesel, 2-5-Kern PAKs, Hetero-Aromaten  | Qualitativ /<br>Quantitativ              | Nein                   | Extraktion mit<br>organischen<br>Lösungsmitteln,<br>z.B. MeOH/Toluol-<br>Gemisch<br>Aufreinigung über<br>Festphasen-<br>Kartuschen |
| Fourier-Transformation-<br>Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)   | Erfassung der Anwesenheit von organischen<br>Gruppen, z.B. Ester- oder Hydroxy-Funktionen | Qualitativ                               | Nein                   | Tablettenpressung  |
| Raster-Elektronen-Mikroskopie<br>gekoppelt mit mit energie-<br>dispersiven Röntgenstrahlung-<br>Spektroskopie (REM-EDX)   | Erkennung von Oberflächenstrukturen /<br>Schichtaufbau und Verteilung von Elementen       | Qualitativ                               | Ja                     | Metallografischer<br>Schliff   |

## 7.1.2 Entwicklung einer geeigneten Analysesystematik

Anhand von den fünf Fahrzeugproben wurden die genannten Analysetechniken auf ihre Fähigkeit hin überprüft, die organischen Ablagerungen zu erfassen.

Zunächst erfolgte eine Analyse der Ablagerungsproben mit Hilfe der Thermogravimetrie. In der Abbildung 7-2 ist der Massenverlauf der Ablagerungsprobe AGR 2 bis zu einer Temperatur von 800 °C dargestellt.

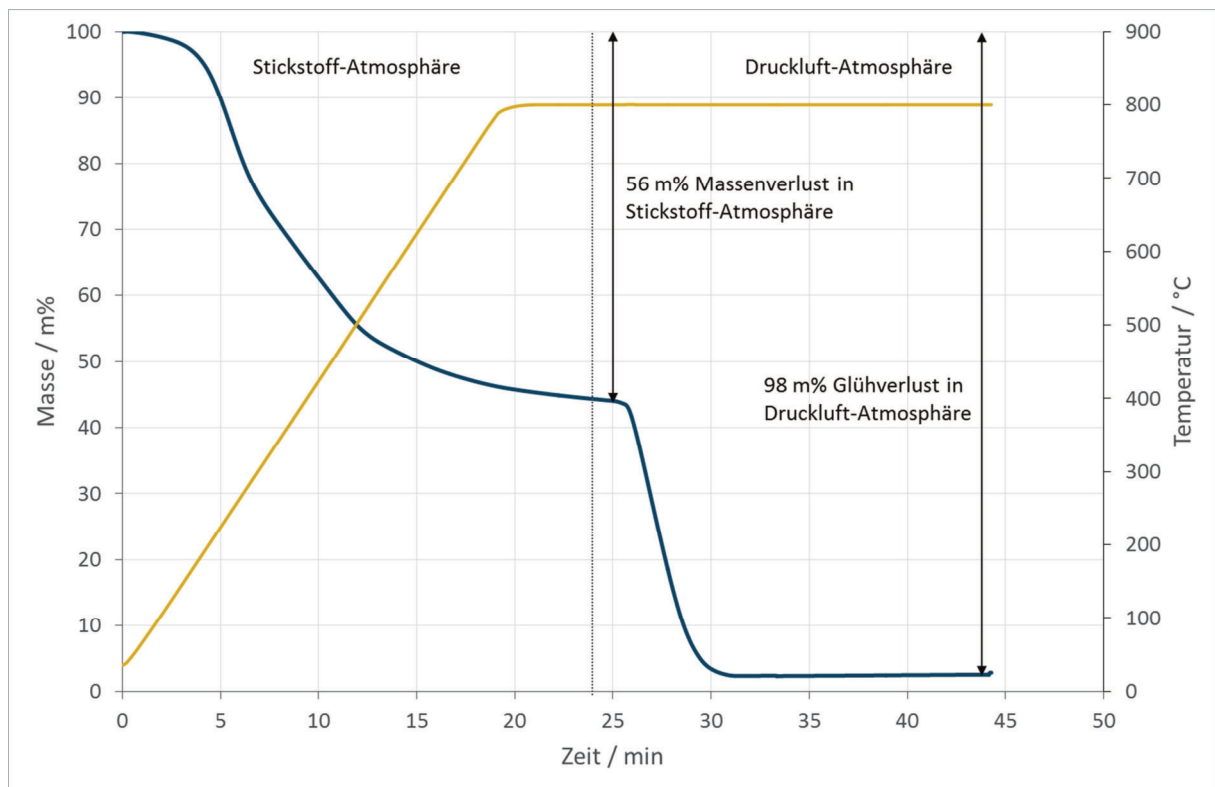


Abbildung 7-2: Thermogravimetrie-Kurve (schwarze Linie) der Masse von Ablagerungen aus einem AGR-Kühler eines Nutzfahrzeug-Dieselmotors (Probe: AGR 1) nach dem Temperaturprofil 1 aus dem Methodenteil. Die orangene Linie zeigt den Temperaturverlauf auf.

Gut zu erkennen ist der, mit der Verdampfung bzw. der Pyrolyse einhergehende, Masse-Verlust bis 800 °C unter inerter Stickstoff-Atmosphäre. Es lassen sich demnach mehr als die Hälfte des Materials in die Gasphase überführen, was auf einen hohen organischen Anteil in der Probe hinweist.

Wird bei der genannten Temperatur auf die oxidierende Druckluft-Atmosphäre umgeschaltet, werden alle organischen Bestandteile zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt. Während des Verbrennungsvorgangs wird die Ablagerungs-Masse auf nahezu Null abgesenkt.

Die Vermutung, die Probe bestehe hauptsächlich aus organischen Substanzen wird durch dieses Verhalten bestätigt. Bei einer Verbrennung der Probe von 98 Massen-% ist davon auszugehen, dass nahezu die gesamte Probe verbrannt wird. Aus dieser Erkenntnis kann gefolgert werden, dass die Ablagerungen in AGR-Systemen fast vollständig aus organischen Komponenten bestehen und demnach auch aus organischen Substanzen im Abgas gebildet werden müssen.

### 7.1.3 Vergleich von Ablagerungsproben mit Hilfe von TGA

Zum Vergleich der Ablagerungen wurden aus zwei weiteren Fahrzeugen, bzw. aus den darin verbauten AGR-Modulen, Proben entnommen und einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen. Alle Fahrzeuge sind mit einer Common-Rail-Hochdruck-Einspritzung ausgestattet und die Kraftübertragung erfolgt bei allen Modellen über die Fronträder.

Die Abbildung 7-3 zeigt die Ergebnisse einer Thermogravimetrie-Analyse dieser zwei weiteren Proben im Vergleich zur der Probe AGR 1.

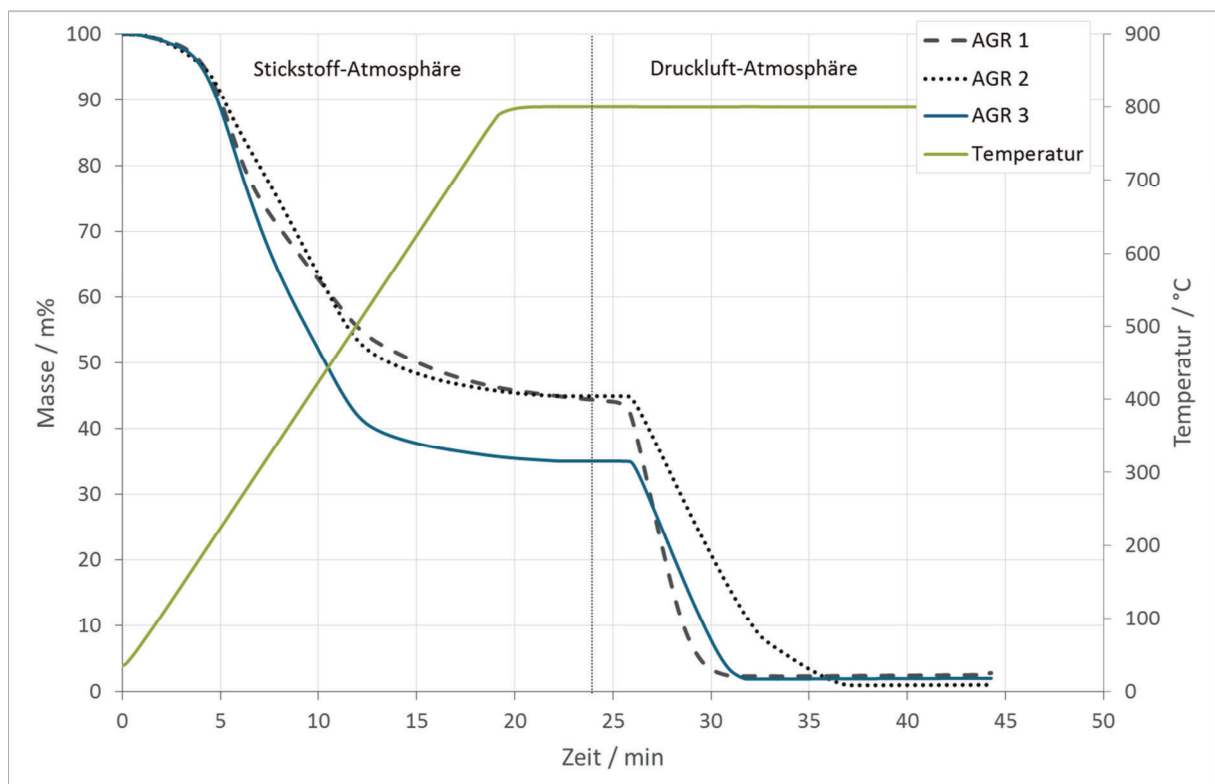


Abbildung 7-3: Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus AGR-Kühlern aus drei verschiedenen Dieselmotor-Fahrzeugen in Abhängigkeit ihres Hubraums und ihrer Leistung nach dem Temperaturprofil 2 aus dem Methodenteil.



Auch wenn der Massenverlust unter der Inertgas-Atmosphäre der Probe aus dem 105 kW Motor deutlich größer ist als bei den anderen beiden Proben, so zeigen dennoch alle drei Thermogravimetrie-Kurven einen ähnlichen Verlauf des Massenverlusts. Unter inerter Stickstoff-Atmosphäre werden ausschließlich Pyrolyseprozesse beobachtet und die Proben AGR 1 und AGR 2 weisen in diesem Bereich ein sehr ähnliches Temperaturprofil auf. Die Probe AGR 3 weicht insofern deutlich von den anderen beiden Ablagerungen ab, als dass mehr Material verdampft bzw. pyrolysiert wird. Dennoch entspricht der Kurvenverlauf den der Proben AGR 1 und AGR 2, die Kurve liegt um etwa 9 °C tiefer.

Die Verläufe der Thermogravimetrie-Kurven aller drei Proben bei Umstellung auf die oxidierende Druckluft-Atmosphäre zeigen Abweichungen voneinander. Die Probe AGR 1 wird am schnellsten verbrannt, die Proben AGR 2 und AGR 3 zeigen ähnliche Verbrennungsverläufe. Dies wird nicht sofort ersichtlich, da die beiden Kurven einige Grad auseinanderliegen.

Am Ende der Verbrennung weisen alle Proben eine niedrige Restmasse von 1 bis 3 Massen% auf, die nach der Verbrennung zurückbleibt. Es wird damit deutlich, dass die Ablagerungen in AGR-System auch bei anderen Fahrzeugen nahezu vollständig organischer Natur sind und dementsprechend ein vergleichbarer Bildungsmechanismus zu Grunde liegen muss. Der Mechanismus der Ablagerungen ist damit unabhängig von Fahrzeug, Hubraum bzw. Leistung.

Parallel zu den Untersuchungen der beeinträchtigten AGR-Kühler wurden auch Proben aus einem AGR-System entnommen, welche keine kritischen Ablagerungen aufweisen. Bei diesen unkritischen Ablagerungen handelt es sich ebenfalls um Rückstände aus der innermotorischen Verbrennung und die Funktionsfähigkeit des AGR-Kühlers und des Ventils werden durch diese nicht beeinträchtigt. Zudem beträgt die Belegung der Kühleroberfläche mit 2,84 g von organischem Material signifikant weniger als bei einem kritischen Bauteil (89,39 g). Darüber hinaus sind keine Aufwachsungen oder Anhäufungen von organischem Material zu erkennen.

Um die die kritischen und unkritischen Proben miteinander zu vergleichen und evtl. bereits erste Unterschiede feststellen zu können, wurden auch an diesen Proben thermogravimetrische Analysen durchgeführt. In dem folgenden Diagramm (Abbildung 7-4) ist der Vergleich einer kritischen und einer nicht-kritischen Ablagerungen aus dem AGR-Kühler dargestellt.

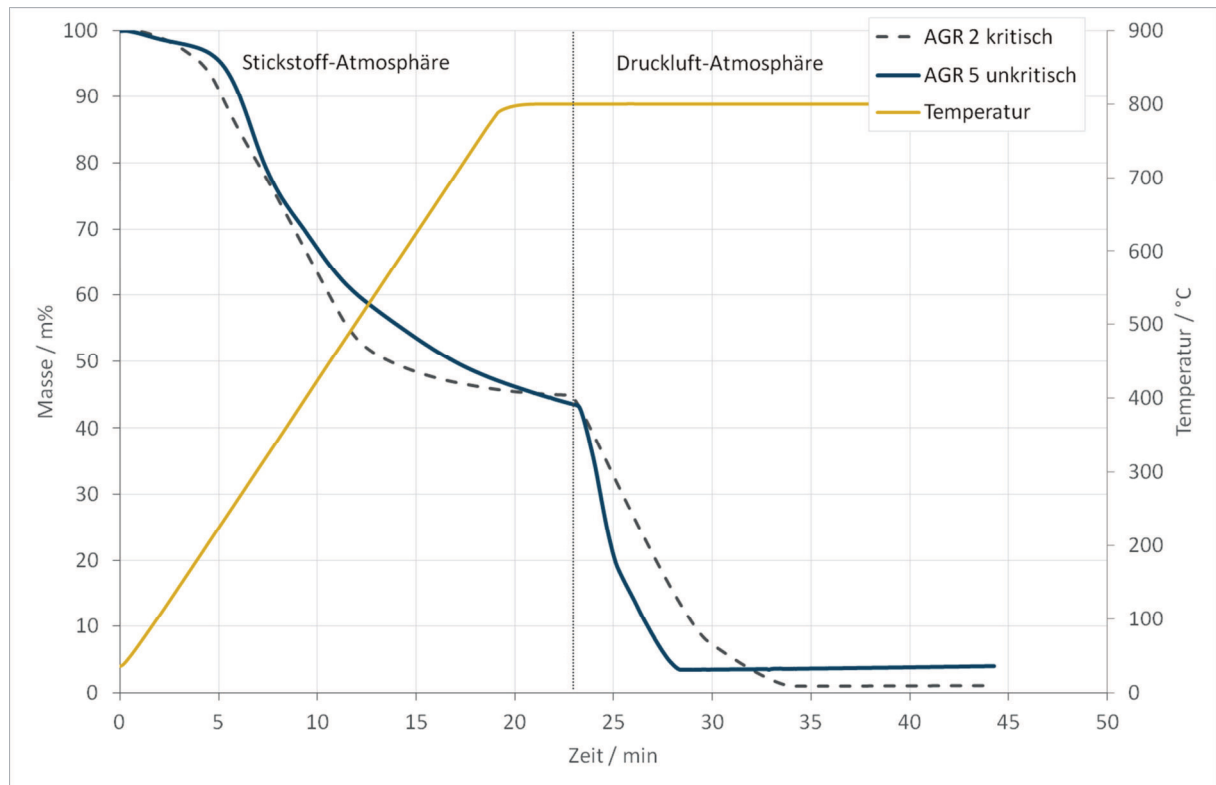


Abbildung 7-4: Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus einem AGR-Kühler, die sich als kritisch Ablagerungen erweisen (dunkelgraue gestrichelte Linie, Probe: AGR 2) und Ablagerungen aus einem AGR-Kühler, welche zu keiner Beeinträchtigung des AGR-Systems führen (petrol-farbene durchgezogene Linie, Probe AGR 5) nach dem Temperaturprofil 2 aus dem Methodenteil.

Wider der Erwartung sind keine signifikanten Unterschiede im Verdampfungs- bzw. im Pyrolyse-Verhalten der beiden Ablagerungen zu erkennen. Die nicht-kritischen AGR-Ablagerungen weisen mit einem trockenen pulvrigen Aggregatzustand eine vollkommen andere Morphologie, als die kritischen AGR-Ablagerungen auf. Beide Proben werden bei 800 °C und in oxidierender Atmosphäre verbrannt, daher liegt der Schluss nahe, dass es sich bei dem Rückstand nach der thermogravimetrischen Untersuchung um hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (z.B. PAKs) oder um reinen Kohlenstoff (z.B. Diesel-Ruß) handelt. Insofern ergibt sich, in Bezug auf den Rückstand, kein Unterschied zwischen den beiden Ablagerungsproben den Substanzen. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich in der Gasphase während der thermischen Behandlung unterschiedliche chemische Komponenten finden lassen. Eine geeignete Methode zu Erfassung der gasförmigen Bestandteile bietet die gaschromatografischen Trennung in Kombination mit einem entsprechenden Detektor (hier: Massenspektrometer) an. Zu diesem Zwecke ist die Technik der Thermodesorption in Verbindung mit einem Pyrolyse-Ofen geeignet.

### 7.1.4 Gas-Chromatografie

Die Abbildung 7-5 zeigt das Gaschromatogramm einer unbehandelten AGR-Probe (Feststoffaufgabe) nach der Thermodesorption bei 300 °C. Auf der Abszissen-Achse ist die Zeit in Minuten angegeben und auf der Ordinatenachse wird die Anzahl der detektierten Molekül-Ionen (Total Ion Count, TIC) aufgetragen. Die Daten zur Extraktion und zu den verwendeten Säulen und Gaschromatografie-Programmen werden im Teil *Material und Methoden* näher erläutert.

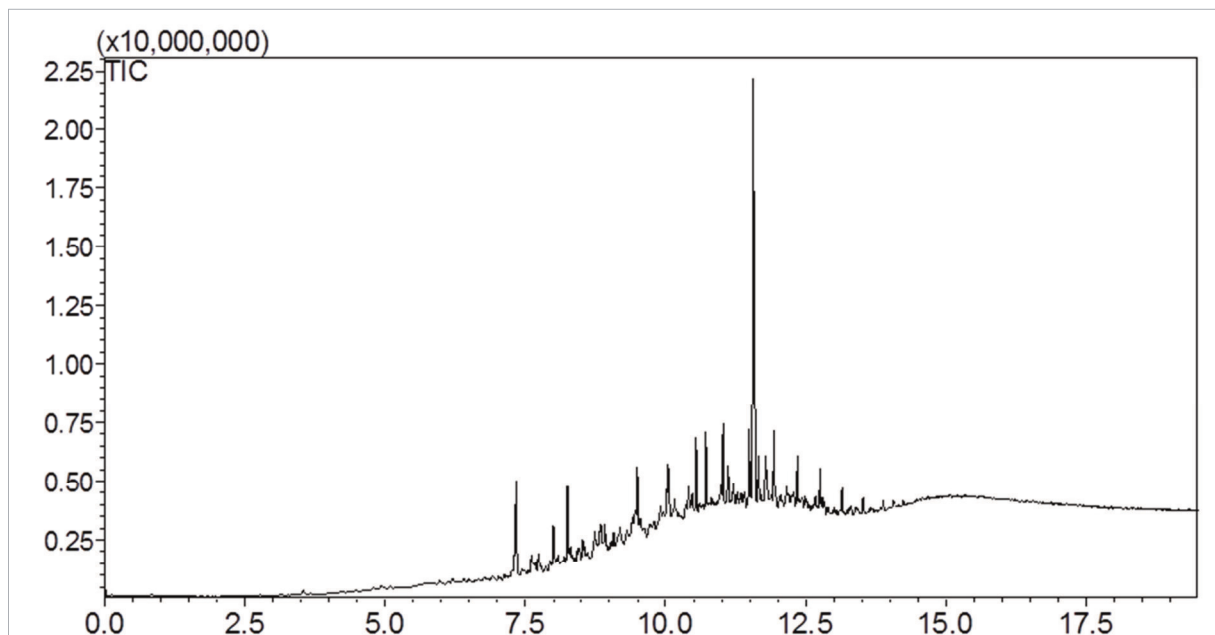


Abbildung 7-5: Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor, 1,6 L Hubraum, Nennleistung 77 kW) bei einer Thermodesorptions-Temperatur von 300 °C.

Das Gaschromatogramm offenbart zunächst nur wenige Erkenntnisse. Zum einen sind regelmäßige Maxima und zum anderen ein besonders signifikantes Maximum bei einer Retentionszeit von 11,5 min zu erkennen. Die nahezu äquidistanten Maxima deuten auf eine gleichmäßige Verteilung von Dieselmotorkraftstoff in der Probe hin. Die nicht trennbaren Maxima ab einer Retentionszeit von 14 min werden unter dem Begriff *Ölberg* zusammengefasst. In diesem Bereich werden alle langkettigen Kohlenwasserstoffe erfasst, die ihren Ursprung im Motorenöl haben. Die Gaschromatografie vermag diese schwerflüchtigen Komponenten aufgrund ihres hohen Siedepunktes nicht mehr ausreichend in der Gasphase zu detektieren.

In Kombination mit dem massenspektrometrischen Detektor werden weitere Komponenten qualitativ nachgewiesen. So konnten in den Ablagerungen die Substanzen Phenol, Phthalsäureanhydrid, Anthracen, Pyren, Alkane, Aldehyde, sowie Ölsäuremethylester gefunden werden. Die Komponenten Phenol und Phthalsäureanhydrid sind typische Substanzen, die während der innermotorischen Dieselmotorenverbrennung gebildet werden.

Die Moleküle Anthracen und Pyren werden den 3- bzw- 4-kernigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zugeordnet. Im theoretischen Abschnitt wurde bereits auf die Herkunft und Bedeutung dieser Moleküle für die Bildung von Dieselruß eingegangen.

Werden bei innermotorischen Dieselerbrennung nicht alle Kohlenwasserstoff-Moleküle des Dieselmkraftstoffs verbrannt werden diese als nicht-verbrannter Dieselmkraftstoff emittiert. Diese Komponenten können durch Abkühlung in nachgelagerten Bauteilen abgeschieden werden. Auf diese Weise kann die Menge der Alkane in den AGR-Proben erklärt werden, bei denen es sich um oben genannten nicht-verbrannten Dieselmkraftstoff handelt.

Wie bereits in den theoretischen Überlegungen erwähnt werden dem Dieselmkraftstoff, der aus fossilen Quellen gewonnen wird, aktuell bis zu 7 Volumen-% Biodieselmkraftstoff der Tankstellenware beigemischt. Der Biodieselmkraftstoff wird aus der Veresterung von Fetten (Triglyzeride) zu Fettsäureestern erhalten. Bei der Veresterungs-Reaktion werden nur wenige unterschiedliche Biodieselmkraftstoff-Moleküle gebildet. Ebenso wie der *fossile* Dieselmkraftstoff kann es bei der innermotorischen Verbrennung zu einer unvollständigen oder keiner Verbrennung der Biodieselmkraftstoffmoleküle kommen und die Substanzen werden im Abgassystem wiedergefunden. Das signifikante Maximum bei einer Retentionszeit von 11,5 min konnte mit Hilfe des Massenspektrometers dem Ölsäuremethylester-Molekül zugeordnet werden, welches ein Hauptbestandteil des Biodieselmkraftstoffs ist. Wie bereits beschrieben setzt sich der Biodieselmkraftstoff nur aus wenigen Substanzen zusammen, daher werden die Komponenten angereichert und können gut detektiert werden.

Aldehyde, v.a. das Molekül *Nonanal* werden bevorzugt bei Anwesenheit von Biodieselmkraftstoffen detektiert. Aldehyde entstehen bei der oxidativen Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an der Position 9 und 10 in Fettsäureester-Moleküle. Die nachfolgende Abbildung 7-6 zeigt stark vereinfacht die Spaltung eines Fettsäureester-Moleküls an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

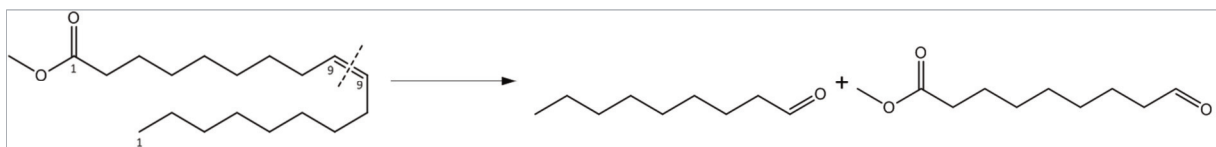


Abbildung 7-6: Vereinfachte Darstellung der Spaltung der C-C-Doppelbindung an Position 9 am Beispiel des Ölsäuremethylester-Moleküls [Frankel 1991, Belitz et al. 2008, S. 194-210].

Für eine tiefergehende Analyse der organischen Matrix wird die bereits erhitzte Probe direkt anschließend weiter auf 550 °C aufgeheizt. Mit dieser Technik kann das organische Netzwerk aufgebrochen werden und aus den Bruchstücken in der Gasphase können Rückschlüsse auf die Matrix gezogen werden.

Die Abbildung 7-7 zeigt das Gaschromatogramm der oben verwendeten Probe bei einer Pyrolyse-Temperatur von 550 °C. Wie in der vorangegangenen Grafik wird auf der Abszissen-Achse die Zeit in Minuten angegeben und auf der Ordinatenachse wird die Anzahl der detektierten Molekül-Ionen (Total Ion Count, TIC) aufgetragen.

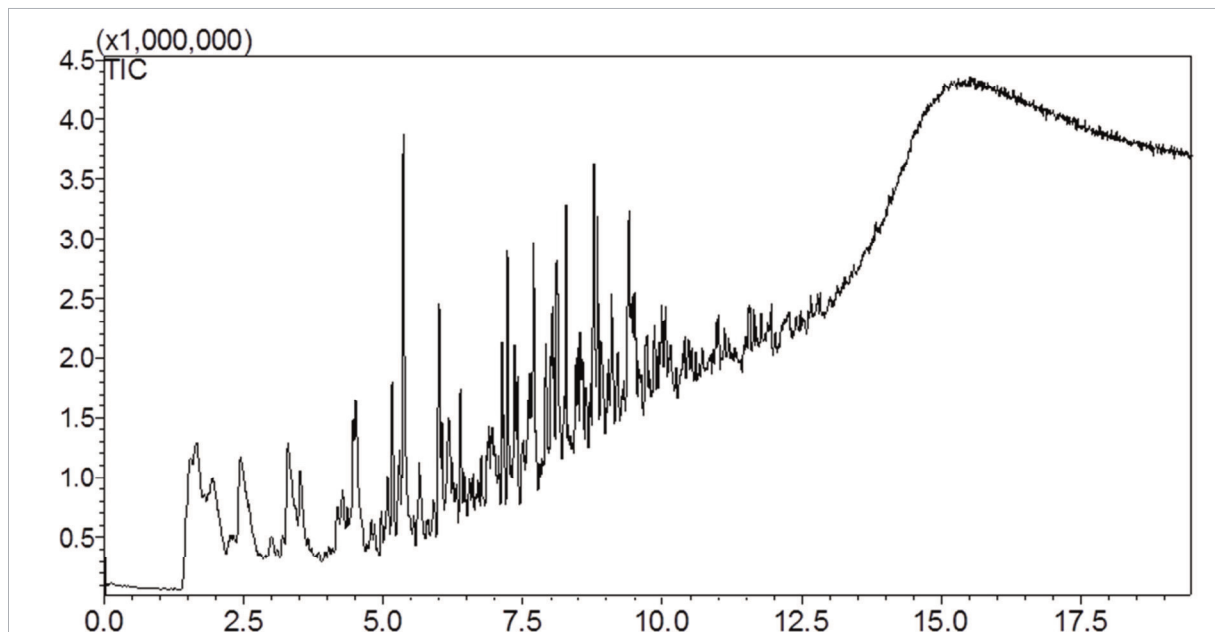


Abbildung 7-7: Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor, 1,6 L Hubraum, Nennleistung 77 kW) bei einer Pyrolyse-Temperatur von 550 °C.

Im Vergleich mit dem Gaschromatogramm der Thermodesorption ist keine Regelmäßigkeit mehr zu erkennen. Diese Tatsache trägt dem Umstand Rechnung, dass bei der Pyrolyse Bindungen in zufälliger Weise aufgebrochen werden und damit eine Vielzahl an Molekülen und Molekülbruchstücken entstehen. Erst mit dem Massenspektrometer kann eine Zuordnung der gasförmigen Substanzen erfolgen.

Es werden die Substanzen Phenol und dessen Derivate, sowie Phthalsäureanhydrid detektiert, die bereits bei der der Thermodesorption dieser Probe gefunden wurden. Neu sind die Moleküle, die zu der Klasse der 2-Kern-PAKs gehören und als Naphthaline bezeichnet werden. Ebenso wie die höher-kernigen aromatischen Abkömmlinge des Naphthalins, Anthracen und Pyren, wird Naphthalin während der innermotorischen Dieselerbrennung gebildet und ist ein Vorläufer der Dieselruß-Bildung.

In der Abbildung 7-8 werden das Thermodesorptions- und das Pyrolyse-Gaschromatogramm miteinander verglichen.

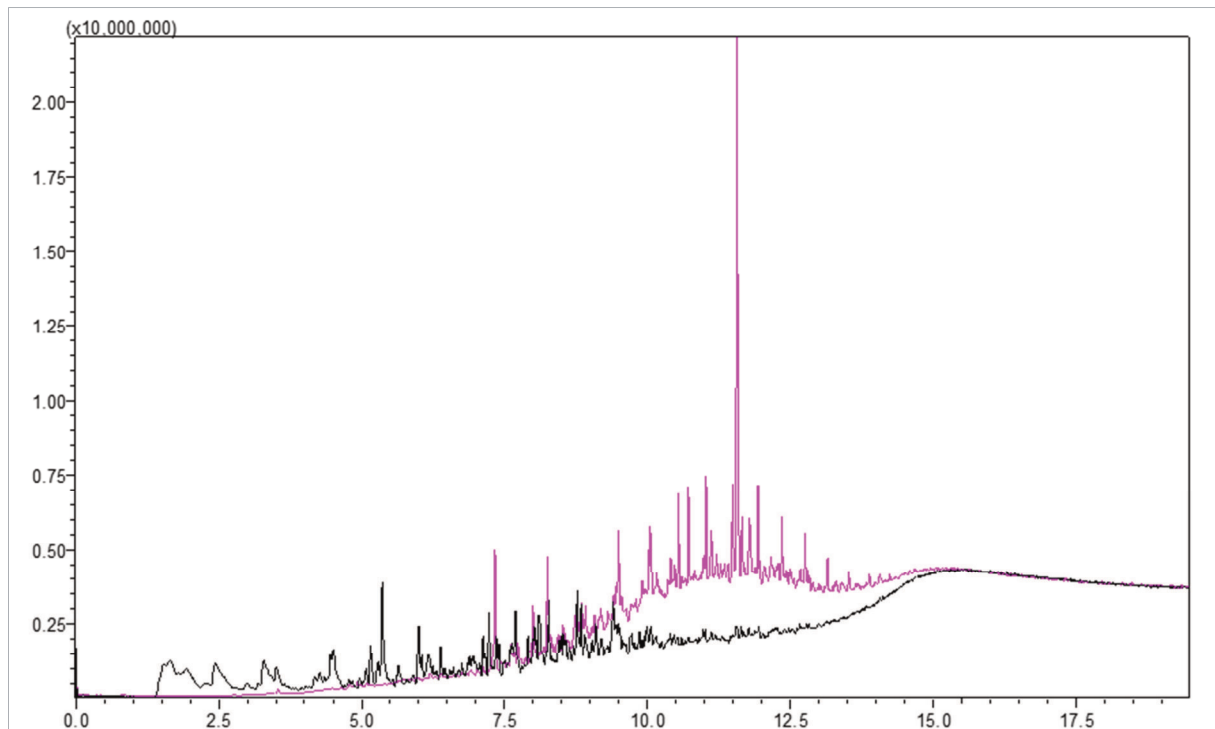


Abbildung 7-8: Vergleich des Thermodesorptions-Gaschromatogramms (pink) und des Pyrolyse-Gaschromatogramms (schwarz) der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor, 1,6 L Hubraum, Nennleistung 77 kW).

Werden die beiden Chromatogramme miteinander verglichen fällt eine deutlich höhere Signalintensität der Thermodesorption auf. Dieser Umstand ist ein Hinweis darauf, dass ein Großteil der chemischen Komponenten nur an der Oberfläche der Ablagerung adsorbiert ist und wieder verdampft werden können. Das darunterliegende organische Material besteht damit aus einer hochmolekularen Struktur, die sich nicht verdampfen lässt. Zu diesen Substanzen zählen insbesondere mehrkernige PAKs mit mehr als drei aromatischen Kernen (Siedepunkte  $> 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ausgedehnte aromatische Netzwerke und Ruß. Organische Harze kommen bei dieser Betrachtung nicht in Frage, denn mit Ausnahme von Silikonharzen (Temperatur-Dauerbeständigkeit bis  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kurzzeitbeständigkeit zwischen  $500$  und  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sind organische Harze nicht bis  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  hitzebeständig und werden zersetzt [Goldschmidt und Streitberger 2002, S. 79; Raupach und Orlowsky 2008, S. 94].

Ein weiterer Erklärungsansatz ist die Tatsache, dass die Ablagerungsprodukte bis zu der Desorptions-Temperatur von  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  Zerfallsreaktionen unterworfen werden. Darüber hinaus zeigt die Verschiebung der Maxima der Pyrolyse-Stufe zu kürzeren Retentionszeiten, dass bei der Pyrolyse hauptsächlich Bruchstücke von größeren Kohlenwasserstoffen und organischen Netzwerken in Gasphase überführt werden. Demnach wird die Vermutung bestätigt, dass der nicht-desorbierbare Anteil aus schwer- und nicht-flüchtigen Komponenten zusammengesetzt ist.

Die dichte Aneinander-Lagerung der einzelnen Maxima und die damit verbundene Überlagerung verhindert die eindeutige Bestimmung jedes Signals. Insofern kann nicht jedem detektierten Signal eindeutig eine chemische Komponente zugeordnet werden und demzufolge können keine quantitative Aussage über die jeweiligen Substanzklassen getroffen werden. Die Fähigkeit dieser gaschromatografischen Methode weitergehende Untersuchungsergebnisse zu produzieren stößt damit an ihre Grenzen. Die Methode der 2-Dimensionalen Gaschromatografie bietet durch die erhöhte Trennleistung eine bessere Auflösung der einzelnen Substanzen und damit auch die Möglichkeit der Quantifizierung.

Bei dieser Technik werden die beiden Gaschromatogramme gegeneinander aufgetragen und die Intensität wird aus der Blattebene heraus projiziert. Der Übersicht halber werden 2D-Gaschromatogramme flächig dargestellt und die detektierten Signale in Form von Punkten dargestellt, die in Abhängigkeit der enthaltenen Menge der jeweiligen Substanz unterschiedlich groß ausfallen. Diese Punkte werden als *Blobs* bezeichnet. Im Hintergrund ist das ursprüngliche Gaschromatogramm zu erkennen, auf welches die Blobs projiziert werden. Die Trennleistung der beiden Gaschromatografie-Säulen sind physikalische Grenzen gesetzt und daher werden die Punkte in die Länge gezogen.

In der Abbildung 7-9 ist ein 2-Dimensionales Gaschromatogramm der Probe AGR 2 dargestellt. Das entnommene Material wurde unbehandelt dem Analyseaufbau zugeführt.

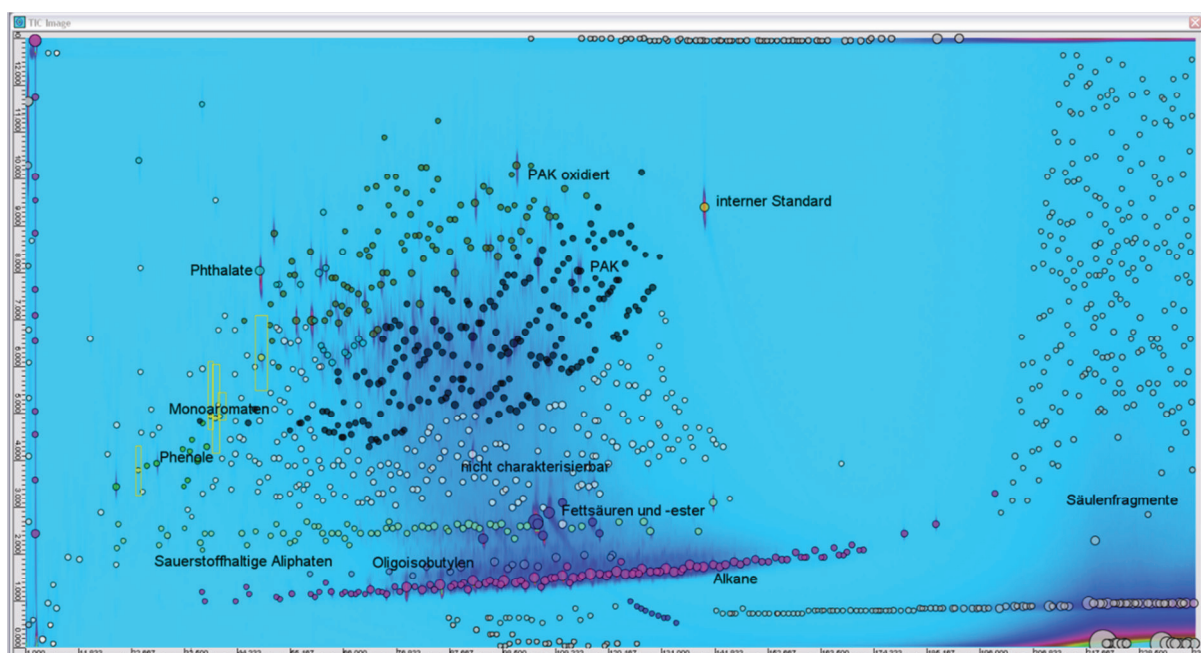


Abbildung 7-9: 2-Dimensionales Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 bei einer Thermodesorptions-Temperatur von 100 bis 200 °C.

Bereits bei niedrigen Temperaturen von 200 °C ist eine Fülle an verschiedenen Komponenten zu erkennen. Zur Vereinfachung der Auswertung der 2-Dimensionalen Chromatogramme werden die einzelnen Blobs in Clustern zusammengefasst.



Im ganz unteren und rechten Bereich des Diagramms werden die Säulenfragmente detektiert (ausgegraute Blobs). Diese werden bei jeder Analyse erfasst, da es sich dabei um Bruchstücke der Trennsäule im Molekülbereich handelt. Sie werden bei der Analyse nicht weiter berücksichtigt. Darüber liegt die Gruppe der Alkane (hier lila eingefärbt), welche sich nahezu über die gesamte Breite des Chromatogramms erstreckt. Die Alkane unterscheiden sich lediglich in ihrer Kohlenstoff-Kettenlänge und der Verzweigung der Ketten und diese nimmt von links nach rechts im Diagramm kontinuierlich zu. In der 1-Dimensionalen Gaschromatografie konnten die Alkane bereits erfasst und dem nicht-verbrannten Dieselmotorkraftstoff zugeordnet werden.

Direkt darüber werden die Alkene erfasst (hellblaue Blobs), die neben einer oder mehreren Doppelbindungen keine weitere funktionelle Gruppe aufweisen. Auch bei dieser Gruppe nimmt die Kohlenstoff-Kettenlänge von links nach rechts zu. Die Blobs liegen alle ähnlich weit auseinander, was den Schluss nahelegt, dass es sich um eine *homologe Reihe* handelt. Also die Kohlenstoff-Kettenlänge von einem detektierten Signal (Blob) zum Nächsten um ein Kohlenstoff-Atom wächst. Die Herkunft dieser Substanzklasse wird im Fortlauf dieses Kapitels geklärt.

Je weiter die Auswertung des Diagramms nach oben fortschreitet, desto polarer bzw. polarisierbarer werden die erfassten Substanzen. So ist es nicht verwunderlich, dass über die Alkenen Kohlenwasserstoffe detektiert werden, die ein oder mehrere Sauerstoff-Atome enthalten und damit polarisierbarer werden. Hinter diesem Cluster verbergen sich Substanzen, wie Alkohole, Ester, Aldehyde und organische Säuren (mint-grüne Blobs). Die Intensität der meisten Komponenten ist derart niedrig, dass eine eindeutige Zuordnung eines bestimmten Moleküls nicht möglich ist. Allerdings stechen bei der Betrachtung dieser Gruppe einzelne Moleküle besonders hervor, die als Fettsäuren und deren Ester identifiziert werden konnten (dunkel-blaue Blobs). Wie bereits weiter oben beschrieben werden Fettsäureester als Biodieselmotorkraftstoff-Komponenten eingesetzt und setzen sich nur aus wenigen Komponenten zusammen und können daher sicher detektiert werden.

Bei der weiteren Betrachtung nach oben werden Molekül-Ionen detektiert, welche nicht eindeutig mit der Datenbank abgeglichen und damit auch nicht zugeordnet werden können. Es ist davon auszugehen, dass sich die Cluster der aromatischen Systeme und die der aliphatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe überlagern und daher keine korrekte Grenze dazwischen gezogen werden kann. In Hinblick auf eine vollständige Betrachtung werden diese Blobs der Gruppe der *nicht charakterisierbaren* Moleküle zugeordnet und sind hier weiß dargestellt.

Über der unbekannteren Molekül-Gruppe werden aromatische Substanzen erfasst. Dazu zählen im linken Bereich der *Wolke* Phenole und Monoaromaten (hell-grüne und gelbe Blobs). Den größten Teil der aromatischen Systeme werden durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe charakterisiert. Es wird dabei unterschieden, ob ein PAK-Molekül eine sauerstoff-haltige Funktion trägt (z.B. Alkohol-, oder Säurefunktion) oder nicht.



Zwischen den ein- und mehr-kernigen Molekülen werden noch Phthalate erfasst, also Moleküle wie Phthalsäure, als auch die entsprechenden Anhydride.

In der folgenden Abbildung 7-10 werden all jene Moleküle erfasst, welche sich bei höheren Temperaturen desorbieren lassen. Es wird die oben genannte und untersuchte Probe AGR 2 weiterverwendet.

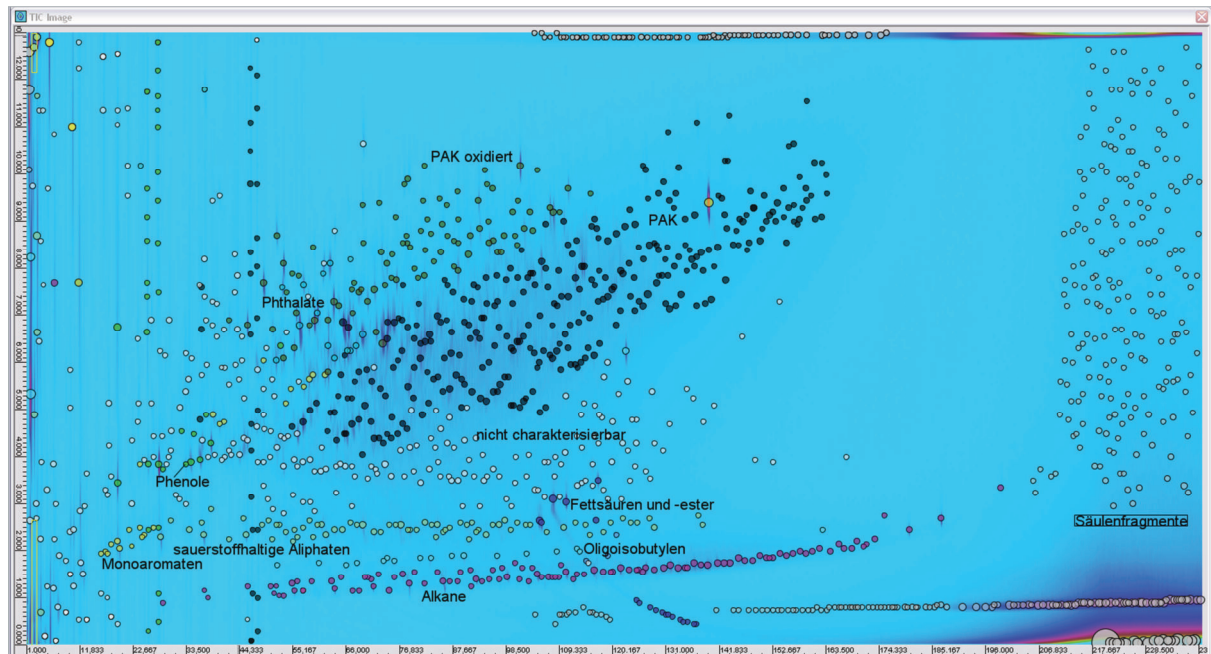


Abbildung 7-10: 2-Dimensionales Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 bei einer Thermodesorptions-Temperatur von 200 bis 400 °C, nachdem diese bis 200 °C behandelt wurde.

Bei den Thermodesorption-Untersuchungen in einem Temperatur-Bereich von 200 bis 400 °C werden alle Cluster wieder detektiert, wie bei der vorangegangenen Untersuchung. Das Chromatogramm hat sich insofern geändert, als dass im unteren Bereich nicht mehr so zahlreiche Blobs der Alkane und Alkene finden und dafür das Gebiet der mehr-kernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe deutlich ausgedehnt hat. Dies trägt dem Umstand Rechnung, dass die meisten Kohlenwasserstoffe durch ihre niedrigen Siedpunkte unter 200 °C bereits aus der Probe entfernt worden sind. Im Gegensatz dazu sind alle mehr-kernigen PAKs nur schwer verdampfbar und weisen Verdampfungs-Temperaturen auf, die weit über 300 °C liegen, mit einer Ausnahme: der 2-kernige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff Naphthalin wird bereits bei rund 220 °C in Gasphase überführt.

Die letzte Stufe der Untersuchungen ist die Pyrolyse der Ablagerungs-Probe unter Ausschluss von Sauerstoff – die Probe würde sonst einfach verbrennen und es könnten keine Moleküle detektiert werden. Die Pyrolysetemperatur beträgt bei der vorliegenden Untersuchung 700 °C unter das Ergebnis der gaschromatografischen Auswertung ist in der Abbildung 7-11 dargestellt.

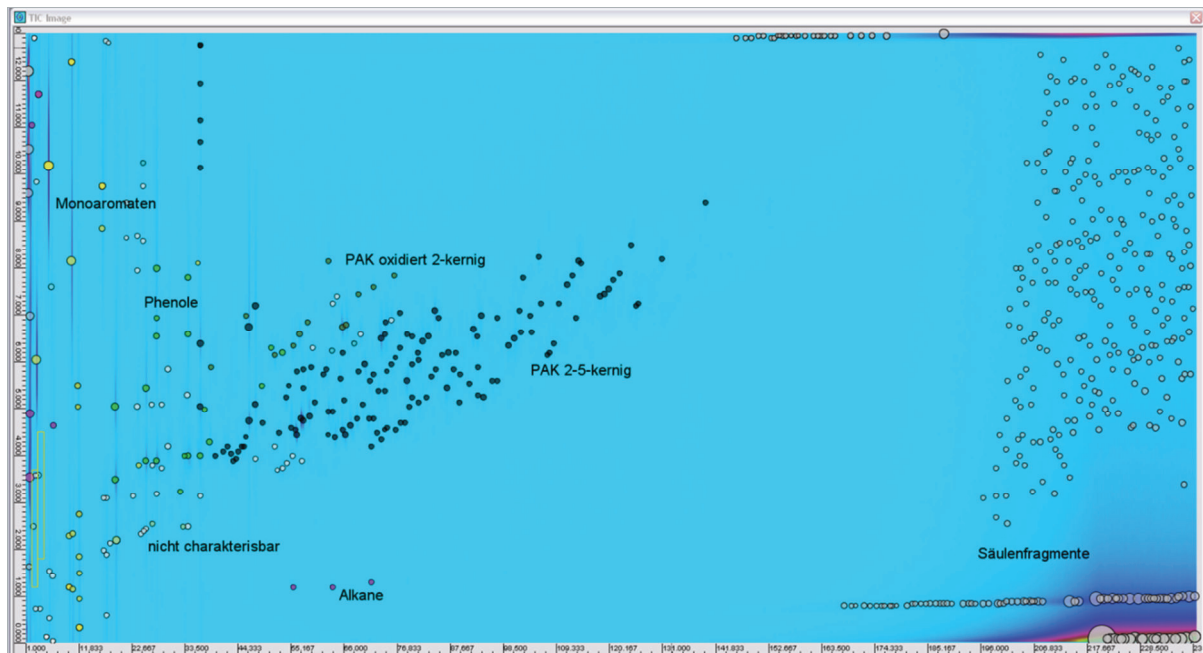


Abbildung 7-11: 2-Dimensionales Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 bei einer Pyrolyse-Temperatur von 700 °C, nachdem diese einer Thermodesorption bis 400 °C behandelt wurde.

Im Vergleich zu den beiden beschriebenen Gaschromatogrammen der Thermodesorption ist die Anzahl der Moleküle in der Gasphase bei der Pyrolyse-Temperatur von 700 °C deutlich zurückgegangen. Es ergibt sich damit ein ähnliches Bild wie bei der 1D-Gaschromatografie, die zeigte, dass der größere Teil der enthaltenen organischen Komponenten thermisch desorbiert werden kann. Dieser Umstand ist ein Beleg für die Adsorption der Moleküle bzw. die Ablagerungen bestehen zu einem erheblichen Anteil aus einem Material, welches weitere Moleküle zu adsorbieren vermag. Bei der Pyrolyse-Stufe wird das organische Netzwerk aufgebrochen und es werden nur noch Moleküle erfasst, deren Verdampfungstemperatur über der Thermodesorptions-Temperatur liegt. Diese Substanzen haben demnach ihren Ursprung in der organischen Matrix und geben eine direkte Rückkopplung über die Zusammensetzung des organischen Netzwerks. Alle weiteren Komponenten, die nicht in dieser letzten Pyrolyse-Stufe detektiert werden, haben entweder einen Siedepunkt deutlich über 700 °C oder sind derart fest in der Matrix verankert, so dass diese thermisch nicht herausgebrochen und damit auch nicht detektiert werden können.

Demnach sind die, in der Pyrolyse, detektierten Alkane, Phenole und Monoaromaten Bruchstücke aus der organischen Matrix und lassen darauf schließen, dass es sich dabei um ein ausgedehntes aromatisches Netzwerk handelt. Die Phenole in der Gasphase legen zudem den Schluss nahe, dass neben dem polyzyklischen aromatischen Netzwerk parallel ein Netzwerk aus Phenolen besteht, z.B. ein Phenol-Harz. In den vorangegangenen Auswertungen konnten neben den Phenol-Molekülen auch organische Säuren detektiert werden und erhärten damit diese Vermutung.

In der oben gezeigten Pyrolyse-Stufe werden hauptsächlich polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe erfasst und es wird damit die Hypothese eines aromatischen Netzwerks bestätigt. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind in den meisten Fällen bis zu Temperaturen von 800 °C stabil und werden bevorzugt verdampft bevor diese Molekül-Strukturen zerfallen bzw. thermisch zersetzt werden.

Die bereits weiter oben erwähnte Thermogravimetrie-Analyse der unbehandelten Ablagerungen hat gezeigt, dass bis zu einer Temperatur von 800 °C unter Inertgas-Atmosphäre ein Rückstand zurück bleibt, der nicht weiter verdampft werden kann. In Anwesenheit von Sauerstoff wird dieser Rückstand vollständig verbrannt und es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um ein hochmolekulares organisches Netzwerk aus ausgedehnten aromatischen Kohlenwasserstoffen und graphit-ähnlichen Strukturen handelt.

Im Gegensatz zu der genannten 1-Dimensionalen-Gaschromatografie wird mit der 2-Dimensionalen Gaschromatografie die Möglichkeit eröffnet, alle detektierte Molekülonen einzeln zu erfassen und in den meisten Fällen auch korrekt zuzuordnen, mit Hilfe einer Datenbank. Durch diese Zuordnung ist es möglich die Menge der erfassten chemischen Substanz und damit auch die Zusammensetzung der Probe abzuschätzen.

Werden die Flächen der einzelnen Blobs entsprechend ihrer Gruppen-Zuordnung und über den gesamten Temperaturen-Bereich von 100 bis 700 °C addiert, so ergibt sich eine Verteilung der jeweiligen Komponenten. Die nachfolgende Abbildung 7-12 stellt diese in einem Tortendiagramm grafisch dar.

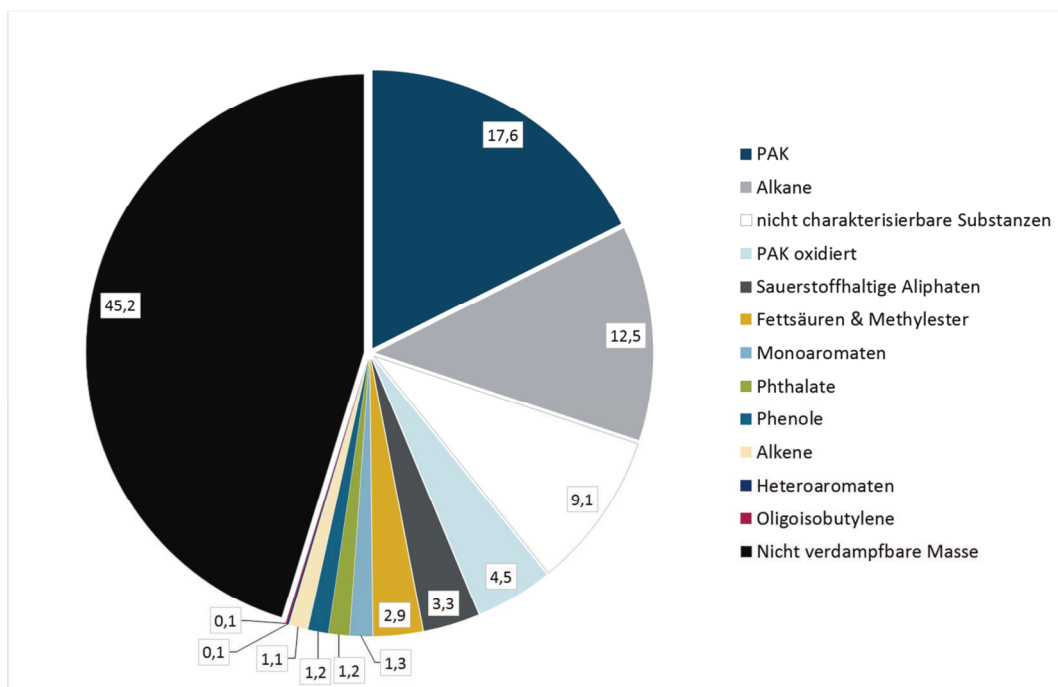


Abbildung 7-12: Auswertung-Tortendiagramm der 2-Dimensionalen Gaschromatografie-Analyse der kritischen Ablagerungsprobe AGR 2 in einem Analyse-Temperatur-Bereich von 100 - 700 °C. Die Angaben sind in Massen-% dargestellt.

Mit über 45 Massen-% ist der Anteil der nicht verdampfbaren Masse in den kritischen Ablagerungen AGR 2 am größten. Demnach besteht nahezu die Hälfte dieser Ablagerungen aus dem AGR-System aus hochmolekularen Komponenten, sowie aus Dieselruß. Der zweitgrößte Teil wird durch die Anwesenheit von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen charakterisiert. Diese Tatsache ist insofern ungewöhnlich, als dass Dieselmotoren zwar einen signifikanten Anteil an Dieselruß und auch an PAKs ausstoßen, allerdings nicht in derart hohen Konzentrationen. Wird der Anteil an sauerstoff-haltigen Aromaten mit zu dem Gruppen der PAK gerechnet, wird ein Wert von über 21 Massen-% erhalten, was ein ungewöhnlich hoher Wert ist. Diese Erkenntnis führt damit zu der ersten Annahme, dass eine Anhäufung bzw. die Bildung von PAKs eine Ablagerungsbildung begünstigt.

Die Verteilung an nicht verbranntem Dieseldieselkraftstoff findet sich in der dritten großen Gruppe wieder. Wie in Fortlauf der Analysen erkannt werden wird, ist die hier erfasste Menge als unkritisch einzustufen.

Der nächste große Anteil ist analytisch nicht zu erfassen und es ist davon auszugehen, dass es sich bei diesen Substanzen um eine Mischung aus aliphatische Komponenten mit gebundenen Sauerstoff-Atomen, sowie um aromatische Systeme handelt.

Neben den oxidierten PAKs, deren Bedeutung bereits bei der Analyse der PAKs beschrieben wurde, weisen alle weiteren Komponenten einen Anteil von kleiner 4 Massen-% auf. Ihr Einfluss auf die Ablagerungsbildung ist dennoch gegeben, denn insbesondere der hohe Anteil an Biodieseldieselkraftstoff-Anteilen ist mit 2,9 Massen-% hoch. Wird diese Menge in Bezug auf die gefundene Dieseldieselkraftstoffmenge gesetzt, ergibt sich ein Biodieseldieselkraftstoff-Anteil von knapp 23 Massen-%. Demgegenüber steht die DIN Norm DIN EN 590, die einen Volumenanteil an Biodieseldieselkraftstoff von maximal 7 Volumen-% in Dieseldieselkraftstoff erlaubt. Bei einer Dichte von Biodieseldieselkraftstoff von ungefähr  $0,88 \text{ gL}^{-1}$  kann näherungsweise ein Massenanteil von 6 Massen-% angenommen werden. Beide Werte liegen deutlich unter den gefundenen Mengen und daher kann davon ausgegangen werden, dass eine Anreicherung von Biodieseldieselkraftstoff stattfindet. Aufgrund des hohen Siedepunkts von Biodieseldieselkraftstoff von über  $300 \text{ °C}$  wird dieser leicht bei Temperaturen im AGR-Kühler auskondensiert und eine erneute Verdampfung wird erschwert. Anhand der im theoretischen Teil beschriebenen Mechanismen ist eine Beteiligung von Biodieseldieselkraftstoff und dessen Abbauprodukte an der Ablagerungs-Bildung wahrscheinlich.

Auffällig ist auch der hohe Anteil an Phenol-Molekülen in Verbindung mit Phthalaten und Sauerstoff-haltigen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Aldehyde oder Alkohole. Alle drei Komponenten reagieren und polymerisieren unter den herrschenden Temperaturen (Kühlmitteltemperatur:  $\sim 90 \text{ °C}$ ) miteinander und deshalb liegt der Schluss nahe, dass in den Ablagerungen ebenfalls Kunststoff- bzw. Harz-artige Strukturen aufgebaut werden. Diese Strukturen werden im motorischen Betrieb nur durch die erhöhte Wärmezufuhr ab  $200 \text{ °C}$  zersetzt und abgebaut.

Die Harze werden im AGR-Kühler gebildet und da die Abgastemperatur auf die Kühlmitteltemperatur abgesenkt wird, ist ein Abbau-Mechanismus über die Temperatur unwahrscheinlich.

Die Gruppe der Oligoisobutylene und der Heteroaromaten werden zwar detektiert und aufgrund ihres geringen Anteils von ca. 0,1 Massen-% wird ihr Einfluss auf die Ablagerungsbildung als nicht signifikant eingestuft. Die Herkunft der Oligoisobutylene konnte ebenfalls durch 2-Dimensionale Gaschromatografie aufgeklärt werden. Diese Substanzklasse hat ihren Ursprung in den in Volkswagen Motoren eingesetzten Motorenöl.

Werden nun die nicht-kritischen Ablagerungen einer quantitativen und qualitativen 2-Dimensionalen Gaschromatografie unterzogen, so ergibt sich ein vollkommen anderes Bild. In der Abbildung 7-13 wird in Form eines Torten-Diagramms die Verteilung der jeweiligen chemischen Komponenten in den nicht-kritischen Ablagerungen grafisch dargestellt.

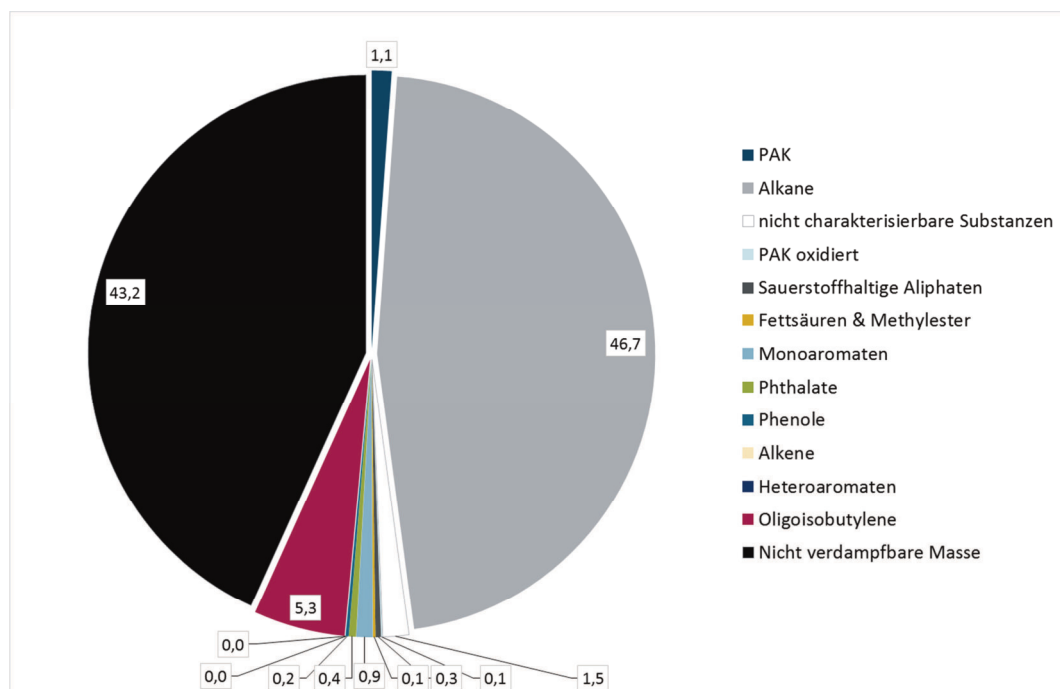


Abbildung 7-13: Auswertung-Tortendiagramm der 2-Dimensionalen-Gaschromatografie-Analyse der nicht-kritischen Ablagerungsprobe AGR 5 in einem Analyse-Temperatur-Bereich von 100 bis 700 °C. Die Angaben sind in Massen-% dargestellt.

Bereits im Abschnitt der Thermogravimetrie wurde aufgezeigt, dass die absolute Masse der nicht-kritischen Ablagerungen mit 2,84 g im Vergleich zu den kritischen Ablagerungen gering ist. Der Anteil an nicht-verdampfenden Bestandteilen ist mit rund 43 Massen-% vergleichbar mit den Werten der kritischen Ablagerungen aus dem AGR-Kühler (zum Vergleich: ~45 Massen-%). Der eindeutigste Unterschied zwischen den nicht-kritischen und kritischen Ablagerungen ergibt sich in der Zusammensetzung des verdampfenden Anteils.

So setzt sich der verdampfbare Anteil der nicht-kritischen Ablagerungen zum größten Teil aus nicht-verbrannten Kohlenwasserstoffen des Dieselkraftstoffs wieder.

Mit knapp über 5 Massen-% werden über 60-Mal mehr Oligoisobutylene in den nicht-kritischen Ablagerungen erfasst als in den kritischen Ablagerungen. Eine Anhäufung von dieser Substanzklasse, die ihren Ursprung aus dem Motorenöl hat, hat demnach keinen Einfluss auf die Ablagerungsbildung.

Noch deutlicher fällt der Unterschied der Massen-Anteile der Gruppen der aromatischen Komponenten (PAK, oxidierte PAK, Phenole, Monoaromaten), der Phthalate, der sauerstoffhaltigen Aliphaten und auch der Fettsäuren und der Ester auf. Werden diese genannten Substanzklassen summiert, werden nur knapp über 3 Massen-% in den nicht-kritischen Ablagerungen erfasst.

Im Umkehrschluss bedeutet dies nun, dass eine Anhäufung dieser chemischen Komponenten zu einer Art *kritischen Masse* zusammenkommen muss, um ein Anwachsen der Ablagerungen zu ermöglichen und damit einen Funktionsausfall des Bauteils zu verursachen.

### Zusammenfassung TGA/TD-Pyr-GC-MS

Die Kombination aus einer thermischer Methode und der Gaschromatografie gekoppelt mit einem Massenspektrometer erweist sich als wirksame Untersuchungs-Methode zur qualitativen und quantitativen Erfassung der chemischen Komponenten, die in den Ablagerungen enthalten sind. Es hat sich herausgestellt, dass zwischen 43 und 45 Massen-% sowohl in den kritischen als auch den nicht-kritischen Ablagerungen im AGR-System, nicht in die Gasphase überführt werden kann. Der nicht verdampfbare Rückstand wird nahezu vollständig bei erhöhten Temperaturen über 700 °C in einer Sauerstoff-Atmosphäre verbrannt. Es ist demnach davon auszugehen, dass es sich um hochmolekulare PAKs und / oder eine Graphit-ähnliche Kohlenstoffmodifikation in Form von Dieselruß handelt.

Der größte Unterschied der nicht-kritischen und der kritischen Ablagerungen konnte in der starken Anhäufung an aromatischen Komponenten (PAK, oxidierte PAK, Phenole, Monoaromaten), Phthalaten, sauerstoffhaltigen Aliphaten und auch an Fettsäuren und deren Ester gefunden werden. Mit Ausnahme der PAKs und Monoaromaten, neigen alle Substanzen dazu miteinander in Reaktion zu treten und ausgedehnte organische und feste Netzwerke zu bilden. Die hohe Konzentration an aromatischen Systemen deutet auf Pyrolyse-Reaktionen an der Oberfläche der Ablagerungen hin. Organische Substanzen, die nicht mehr von der Kühlerwand beeinflusst werden, werden durch den heißen Abgasmassenstrom bei Temperaturen über 250 °C pyrolysiert und werden zu ausgedehnten PAK-Netzwerken umgewandelt.



## 7.1.5 Infrarot-Spektroskopie

Ergänzend zu den thermogravimetrischen Analysen wurden an den Ablagerungen Infrarot-Spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um eine weitergehende Analyse und Informationen zu deren Aufbau zu erhalten. In der Abbildung 7-14 ist ein Infrarot-Spektrogramm einer Ablagerung dargestellt. Auf der Vertikalachse wird die Transmission, auf der Horizontalachse die Wellenzahl angegeben.

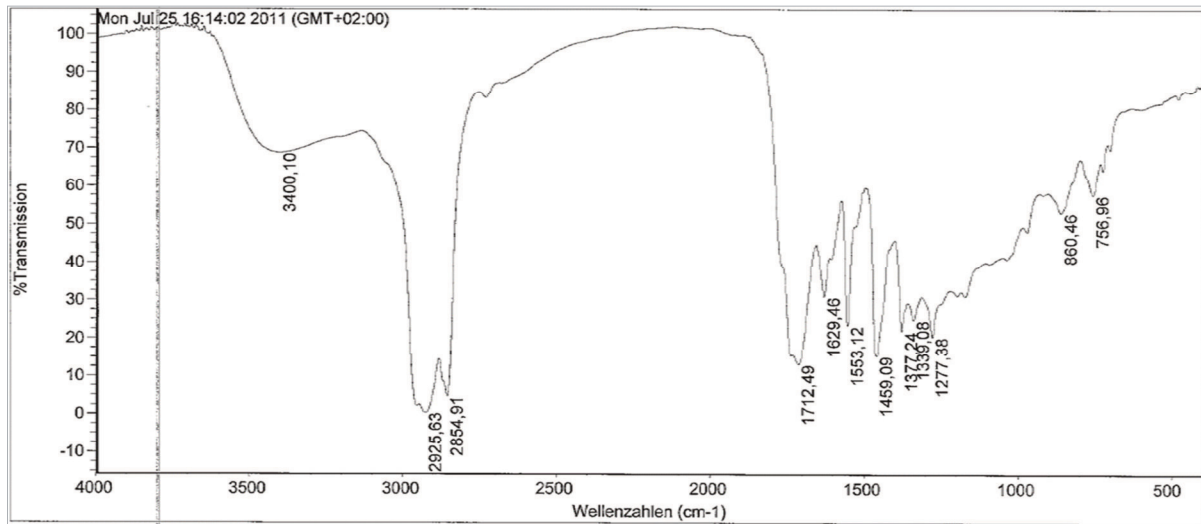


Abbildung 7-14: Infrarot-Spektrogramm der Ablagerung AGR 2 nach Aufarbeitung als KBr-Tablette.

Das Maximum bei einer Wellenzahl von  $3.400\text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich der Sauerstoff-Wasserstoff-Streckschwingungen und ist damit ein Hinweis auf eine Wasserstoff-Brückenbindung. Diese Art der Bindung tritt häufig in Anwesenheit von Wasser oder Säuren in der Probe auf. Aliphatische Kohlenwasserstoffe bzw. deren Kohlenstoff-Wasserstoff-Grundgerüst zeigen bei Anregung mit infraroter Strahlung Streckschwingungen entlang der Achse der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe kann dabei gleichmäßig oder in entgegengesetzter Richtung schwingen und daher treten in einem engen Frequenzbereich zwei Absorptionsmaxima ( $2.926$  und  $2.855\text{ cm}^{-1}$ ) auf, welche die asymmetrische und symmetrische Streckschwingung widerspiegeln.

Wird ein Absorptionsmaximum im Bereich von  $1.800$  bis  $1.650\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, liegt der Schluss nahe, dass in der Probe Moleküle mit Karboxyl-Gruppen (Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen) enthalten sind. Wird diese organische Gruppe mittels der Infrarot-Spektroskopie untersucht, wird die Doppelbindung zwischen den beiden Atomen gestreckt (Streckschwingung). Auf Basis der Lage des Maximums ist davon auszugehen, dass sich in der vorliegenden Probe eine aliphatische oder eine ungesättigte Karbonsäure bzw. deren Alkyl-Ester befinden.

Die Lage der Doppelbindung liegt dabei in  $\alpha$ -Position zum Carbonyl-Kohlenstoff-Atom. Diese Erkenntnis korreliert mit dem breiten Absorptionsmaximum bei  $3.400\text{ cm}^{-1}$ , welches bereits auf eine Karbonsäure hindeutete [Moore und Langley 2010, S. 130].

Die nachfolgenden Absorptionsmaxima sind nicht mehr eindeutig zuzuweisen und liegen teilweise bereits im *Fingerprint-Bereich*. Dieser Bereich ist nur dann sinnvoll, wenn einzelne Moleküle durch direkten Vergleich mit einer Datenbank nachgewiesen werden sollen.

Bei der vorliegenden Probe handelt es sich um ein komplexes Gemisch von Kohlenwasserstoffen, daher ist ein direkter Vergleich bzw. eine Zuordnung zu einzelnen Molekülen nicht möglich.

Die Aussagekraft der Infrarot-Spektroskopie beschränkt sich lediglich auf die einzelne Bestätigung der bereits erfassten Molekül-Gruppen und vermag nur eine qualitative Aussage zu treffen. Diese Analysetechnik ist damit nicht für weitere Untersuchungen geeignet.

### 7.1.6 CHOS-Analyse

Wird die quantitative Bestimmung der nichtmetallischen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel benötigt, wird auf die so genannte *CHOS-Analyse* zurückgegriffen.

Mit dieser Herangehensweise kann die Menge an enthaltenen Schwefel bestimmt werden. Dieser Hinweis der Schwefel-Konzentration ermöglicht Rückschlüsse auf einen Einfluss des Motorenöls, da einige Motorenöl-Additive auf Schwefel basieren. Darüber hinaus gibt der Schwefel-Anteil Aussage darüber, ob eine Akkumulation von elementarem Schwefel vorliegt, der zusätzlich für eine weitere Vernetzung über Schwefel-Brücken und damit einen Aufbau in den Ablagerungen führen kann.

Gleichzeitig wird mit der genannten Untersuchungsmethode die Konzentration der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erfasst, was einen Rückschluss auf die elementare Zusammensetzung zulässt. So legt ein großer Überschuss an Kohlenstoff-Atomen zu Wasserstoff-Atomen nahe, dass in der Probe hauptsächlich ungesättigte und polymere Kohlenwasserstoffe vorliegen. Ist der Anteil an Wasserstoff-Atomen dagegen höher als der Kohlenstoff-Anteil, so ist davon auszugehen, dass die Probe gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält.

Die nachfolgende Tabelle 7-3 zeigt die Ergebnisse der Probenuntersuchungen aus fünf verschiedenen Fahrzeugen bzw. AGR-Kühlern. In der obersten Zeile sind die verschiedenen Motoren mit Hubraum in Litern (L), der Nennleistung in Kilowatt (kW) und der Laufleistung in Kilometern (km) angegeben. Die Werte in den Spalten ist die Massenverteilung des jeweiligen Elements in der Probe und wird in Massen-% angegeben. Die Summe der einzelnen Werte ergibt nicht 100 Massen-%. Die Differenz wird durch weitere Elemente bzw. deren Oxide erzeugt, die nicht durch die genannte Technik erfasst werden.



Die Angabe *NFZ* (Nutzfahrzeug) weist auf einen Motor hin, der in einem Nutzfahrzeug verbaut war. Mit der Abkürzung *i.O.* (in Ordnung) kommt die Tatsache zum Ausdruck, dass in dem angegebenen Motor über die genannte Laufleistung Ablagerungen erzeugt wurden, die sich als nicht-kritisch erweisen.

Tabelle 7-3: Ergebnisse der CHOS-Untersuchungen in Massen-% und Vergleich von Ablagerungsproben aus fünf verschiedenen Fahrzeugen bzw. AGR-Kühlern.

| Probennummer           | AGR 1       | AGR 2     | AGR 3     | AGR 4     | AGR 5        |
|------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| Motor:                 |             |           |           |           |              |
| Hubraum                | 1,6 L (NFZ) | 1,6 L     | 2,0 L     | 1,6 L     | 2,0 L (i.O.) |
| Nennleistung           | 75 kW       | 77 kW     | 105 kW    | 77 kW     | 125 kW       |
| Laufleistung           | 19.538 km   | 22.700 km | 67.548 km | 33.610 km | 100.069 km   |
| Elemente               |             |           |           |           |              |
| Kohlenstoff (carbon)   | 66,50       | 72,80     | 69,50     | 66,70     | 71,60        |
| Wasserstoff (hydrogen) | 4,80        | 5,00      | 5,90      | 5,50      | 5,10         |
| Sauerstoff (oxygen)    | 23,60       | 19,40     | 22,20     | 21,30     | 19,10        |
| Schwefel (sulfur)      | 0,26        | 0,05      | 0,12      | 0,06      | 0,07         |

Aus der obenstehenden Tabelle geht hervor, dass sich die Zusammensetzung in Bezug auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff der kritischen Ablagerungsmasse nicht signifikant von der Zusammensetzung der unkritischen Ablagerungen unterscheidet. Auffällig sind die hohen Schwefel-Werte in zwei der kritischen Ablagerungen (AGR 1 und AGR 3), die auf einen Ablagerungsmechanismus auf Basis von Schwefel-Brücken hindeuten. Auf Basis der thermogravimetrischen Untersuchungen unterscheiden sich jene beiden Proben nicht von der Ablagerungsprobe AGR 2, welche eine ähnliche Masse-Abnahme zeigt. Allerdings weisen die Proben AGR 1 und AGR 3 einen Massenunterschied der nicht-verdampfenden Masse um rund 8 Massen-% auf, so dass sich die Ausbildung von Schwefel-Brücken ablagerungsfördernd auswirkt und nicht die hauptsächliche Ursache darstellt.

Bei allen Ablagerungen sind die Kohlenstoff-Anteile rund 12-Mal höher, als die Wasserstoff-Werte. Eine Tatsache, die den Schluss nahelegt, dass die Ablagerungen nur zu einem geringen Teil aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt werden und vielmehr aus polymeren oder Graphit-ähnlichen Strukturen bestehen.

Die Untersuchungen mit Hilfe der thermischen Methoden bestätigen diesen Ansatz, dass in den kritischen Ablagerungen ein großer Anteil an PAKs und Dieselruß zu finden ist. Diese Substanzen weisen einen hohen Kohlenstoff-Anteil und einen niedrigen Wasserstoff-Anteil auf.

Rund ein Fünftel der Masse aller Ablagerungen besteht aus Sauerstoff. Aus den Thermogravimetrie-Ergebnissen geht hervor, dass knapp 2 Massen-% nicht organischer Natur sind und es sich bei diesen Substanzen dementsprechend um anorganische Oxide handelt. Daraus kann geschlossen werden, dass der größte Teil an Sauerstoff in organischen Molekülen gebunden ist. Organische Moleküle wie Phthalsäure, Karbonsäuren und Phenol-Aldehyd-Harze enthalten pro Molekül bzw. pro Monomer-Einheit mehrere Sauerstoff-Atome. Die Ergebnisse der CHOS-Analyse untermauert damit, die Vermutung, in den kritischen Ablagerungen werden Sauerstoff-haltige Polymere aufgebaut. In den nicht-kritischen Ablagerungen werden zwar auch hohe Sauerstoff-Gehalte detektiert, allerdings geht aus dem thermischen Untersuchen hervor, dass nur wenige Sauerstoff-haltige Substanzen erfasst werden. Der Sauerstoff wird demnach in Form von Wasser an der Oberfläche des Dieselrußes adsorbiert. Diese Annahme korreliert auch mit der Tatsache, dass eine dünne Ruß-Schicht im AGR-Kühler die Kühlleistung nicht signifikant senkt und daher trotz hoher Abgastemperaturen die Wasser-Moleküle nicht von der Ruß-Oberfläche desorbiert werden.

### 7.1.7 REM-EDX-Analyse in Verbindung mit einem metallografischen Schliff

An der Oberfläche des AGR-Kühlers werden organische Ablagerungen angelagert und aufgebaut, daher liegt der Schluss nahe, die Oberfläche bzw. den Aufbau der Ablagerungen mit Hilfe Raster-Elektronen-Mikroskopie und Energie-dispersiver Röntgen-Spektroskopie auf einen Schichtaufbau zu untersuchen.

Mit Hilfe eines metallografischen Schliffs wurde ein AGR-Kühler quer zur Strömungsrichtung zerschnitten und der Übergang von den metallischen Kühlerrohren zur organischen Ablagerungsmasse untersucht. Die Abbildung 7-15 zeigt einen ausgeschnittenen Teil des AGR-Kühlers und die Stelle an der die Probe untersucht worden ist, sowie die REM-EDX-Untersuchung.

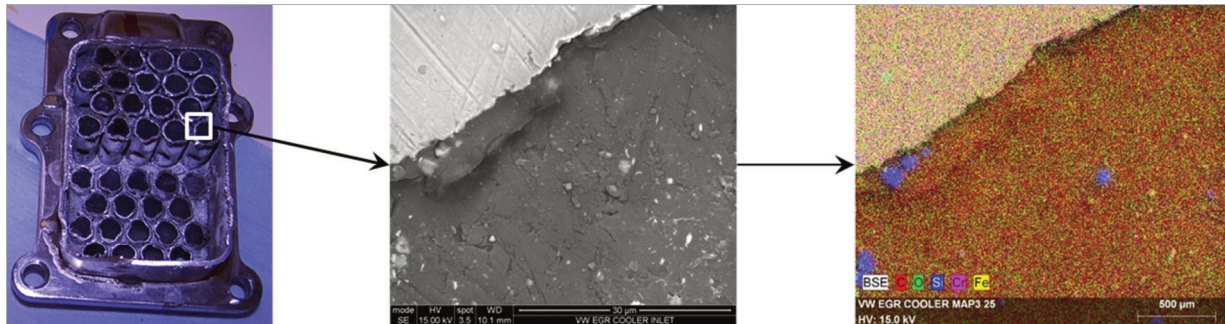


Abbildung 7-15: Linkes Bild: metallografischer Schliff des AGR-Kühlers AGR 2 und Markierung (weißes Quadrat) der REM-EDX-Analyse. Mittleres Bild: REM-Bild des Übergangsbereichs Metalloberfläche zu den organischen Ablagerungen (2.600-fache Vergrößerung). Rechtes Bild: EDX-Flächen-Analyse des Übergangsbereichs aus dem REM-Bild (2.600-fache Vergrößerung).

Auf dem Raster-Elektronenmikroskopie-Bild werden keine Schichtstrukturen sichtbar. Aus der Abwesenheit von diesen Strukturen kann gefolgert werden, dass all jene Moleküle beim Auftreffen entweder die Grundlage für eine gleichmäßige Durchmischung von weiteren Molekülen bilden oder durch bereits vorhandenes organisches Material durchmischt werden. Eine ergänzende Hypothese basiert auf der Vorstellung, dass Komponenten in das vorhandene organische Netzwerk eingebaut oder zu großflächigen polyzyklischen aromatischen Netzwerken bzw. Graphit-ähnlichen Strukturen umgewandelt werden.

Diese Annahme wird durch die Röntgen-spektroskopische Untersuchung bestätigt. Es liegt eine homogene Mischung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome vor. Demnach werden während des Aufbaus der Ablagerungen fortwährend Kohlenstoff-haltige Moleküle angelagert und durch den Restsauerstoff im Abgasmassenstrom oxidiert. Darüber hinaus werden Sauerstoff-haltige organische Substanzen aus dem Abgasmassenstrom in die vorhandene organische Matrix eingebaut und miteinander vernetzt.

Die Röntgen-Spektroskopie-Analyse offenbart noch ein weiteres Detail, nämlich, dass die detektierten Silizium-Atome isoliert in der organischen Matrix vorliegen und aus diesem Grund nicht in Wechselwirkung miteinander treten können. Ein Ablagerungs-Mechanismus, basierend auf dem Aufbau von Glas-artigen 3-dimensionalen Silizium-Oxid-Strukturen, kann daher ausgeschlossen werden.

## 7.1.8 Extraktions-Untersuchungen in Verbindung mit chromatografischen Methoden

In Ergänzung zu den thermischen Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt Extraktions-Verfahren beschrieben, die in der gemeinsamen Arbeit mit der Arbeitsgruppe um Wolff Palm von der Fakultät Nachhaltigkeit in Lüneburg entstanden sind.

Mit Hilfe dieser Verfahren soll abgeprüft werden, ob eine Extraktion mit einem flüssigen Lösungsmittel und damit auch die quantitative Erfassung von einzelnen chemischen Komponenten bzw. Komponentengruppen möglich ist.

Die gefundene organische Matrix besteht aus diversen polaren und apolaren Komponenten, so dass davon auszugehen ist, dass ein einzelnes Lösungsmittel nicht in der Lage sein wird, das Beste Extraktionsergebnis zu erzielen. Es kommt daher eine Lösungsmittelreihe in Frage, bei der die Polarität variiert wird. Darüber hinaus wird auch ein Lösungsmittel-Gemisch in Betracht gezogen, da auf diese Weise mehrere einzelne Extraktionsschritte in einem zusammengefasst werden können.

### Vergleich der Extraktionsmethoden: Soxhlet-, Ultraschall-Extraktion und ASE

Es wird zunächst eine Lösungsmittel-Reihe beginnend von einem unpolarem (Hexan) über ein mittelpolares (Chloroform) bis hin zu einem polaren organischen Lösungsmittel (Methanol) gewählt. Die Extraktion erfolgt über die Technik nach *Soxhlet*. Die erhaltenen Extrakte werden anschließend jeweils einzeln über eine Gaschromatografie-Säule mit einem Massenspektrometer als Detektor untersucht.

Die nachfolgende Tabelle 7-4 zeigt die Massenverluste einer Ablagerungs-Probe nach dem jeweiligen Extraktionsschritt.

Tabelle 7-4: Auswaagen vor und nach drei hinter folgenden Extraktionen mit drei verschiedenen organischen Lösungsmitteln der Ablagerungs-Probe AGR 2.

| Lösungsmittel | Masse vor Extraktion<br>g | Masse nach<br>Extraktion<br>g | Massenverlust<br>m% |
|---------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Hexan         | 2,0163                    | 1,7477                        | 13,32               |
| Chloroform    | 1,7477                    | 0,8902                        | 49,06               |
| Methanol      | 0,8907                    | 0,6398                        | 28,16               |

Aus den obenstehenden Daten geht hervor, dass die Extraktion mit einem mittelpolaren Lösungsmittel am besten erfolgt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass im letzten Extraktionsschritt mit dem polaren Lösungsmittel noch immer etwa 28 Massen-% der Ablagerungen extrahiert werden können. Die Extraktionsversuche mit einem sehr unpolaren Lösungsmittel, z.B. dem aliphatischen Kohlenwasserstoff Hexan, sind dagegen nicht effektiv.

Werden die Extraktionsuntersuchungen mit den thermischen Methoden verglichen, so stellt sich heraus, dass der Massenverlust der Hexan-Extraktion, der Menge an verdampften Kohlenwasserstoffen entspricht, die dem Dieselkraftstoff entstammen. Ein unpolares Lösungsmittel wie Hexan ist damit ungeeignet, Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Ablagerungen ziehen zu können, da mit dieser Herangehensweise lediglich aliphatische Kohlenwasserstoffe aus dem Dieselkraftstoff nachgewiesen werden können.

In Verknüpfung mit den Ergebnissen der thermischen Untersuchungen gekoppelt mit chromatografischen Methoden konnte ein hoher Anteil (~47 Massen-%) an aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Ablagerungen in nicht-kritischen Ablagerungen nachgewiesen werden. Ein hoher Anteil an dieser Substanzklasse in Ablagerungen hat damit keinen signifikanten Einfluss auf die Ablagerungs-Bildung.

Im Gegenzug vermögen die mittelpolaren bzw. polaren Lösungsmittel Chloroform und Methanol die kritischen polaren und polarisierbaren chemischen Komponenten zu lösen, die für die Ablagerungen verantwortlich sind.

Allerdings verbleiben nach den drei Extraktions-Schritten noch immer rund 37 Massen-% eines Feststoffs zurück, der nicht in Lösung gebracht werden kann. Diese Erkenntnis korreliert mit den Ergebnissen aus der Thermodesorption bei der rund 45 Massen-% nach der thermischen Behandlung zurückbleiben.

Die Abbildung 7-16 zeigt eine Gegenüberstellung der Gaschromatogramme der drei Extraktionsschritte.

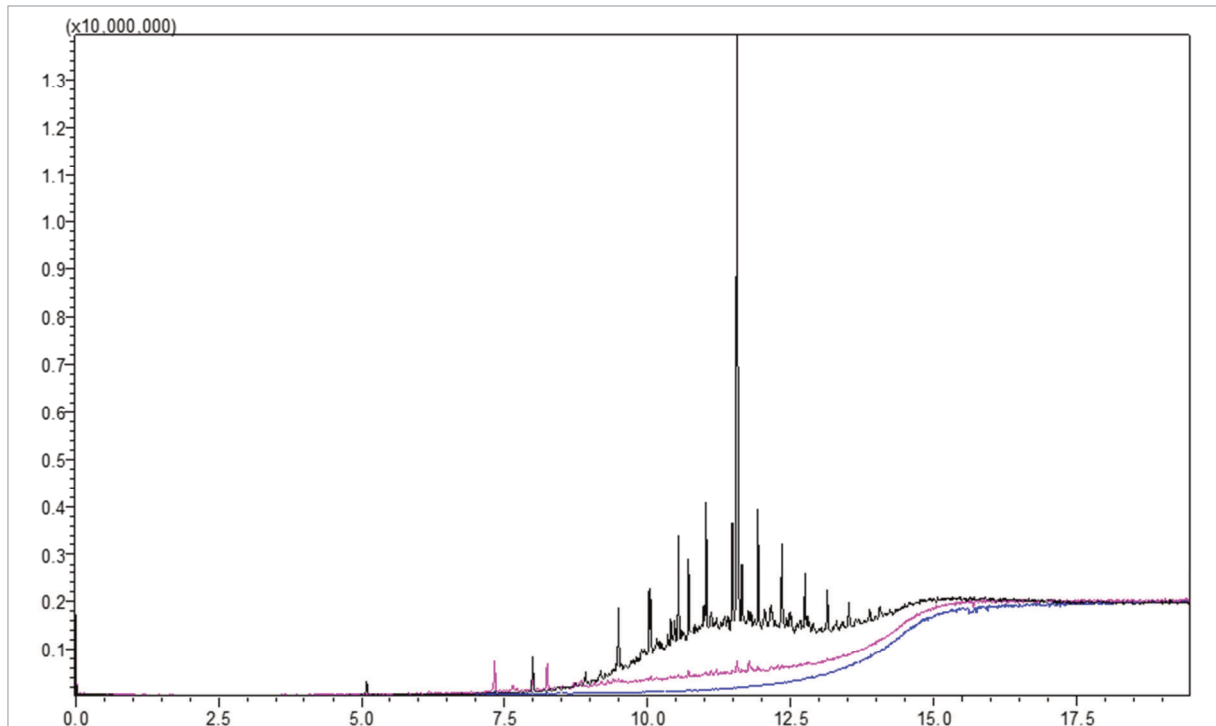


Abbildung 7-16: Vergleich der Gaschromatogramme der Hexan-Extraktion (schwarz), der Chloroform-Extraktion (pink) und der Methanol-Extraktion (blau) der kritischen Ablagerungsprobe AGR 2.

Es ergeben sich signifikante Unterschiede der Signal-Intensitäten der einzelnen Chromatogramme, die mit den Substanzen in der jeweiligen Lösungsmittelfraktion korrelieren werden können. Obwohl mit Hexan die geringste Extraktion-Leistung verbunden ist, wird das intensivste Chromatogramm erhalten.

Eine mögliche Erklärung für dieses unerwartete Verhalten liefert die Tatsache, dass Hexan nur die aliphatischen Kohlenwasserstoffe und die Fettsäuremethylester (aus dem nicht-verbrannten Dieselkraftstoff) und damit einen definierten Anteil zu lösen vermag. Auf diese Weise ist die Hexan-Extraktion reich an bestimmten Komponenten, die die Intensität am Massenspektrometer erhöhen. Im Gegensatz dazu stehen die anderen beiden Lösungsmittel Chloroform und Methanol, die weitaus mehr organisches Material und damit auch einen größeren Bereich an Substanzen zu extrahieren vermögen. Die jeweiligen Einzelkomponenten sind nur in geringeren Konzentrationen vorhanden und dementsprechend sind die Signalintensitäten niedrig. Werden die einzelnen Komponenten aufsummiert, so ergeben diese eine größere Masse als die Hexan-Extraktion.

Bei der Extraktion und der anschließenden gaschromatografischen Auftrennung, gekoppelt mit einem massenspektrometrischen Detektor, wird aufgrund der hohen Anzahl an Einzelkomponenten keine vollständige Auftrennung erreicht. Es ist demnach nicht möglich Substanzen oder Substanzklassen zu quantifizieren, die Leistungsgrenze dieser Methode ist damit erreicht und liefert eine qualitative Aussage über die Inhaltsstoffe.

Im Gaschromatogramm der Hexan-Extraktion (schwarz) sind Maxima erkennbar, die nahezu äquidistant zueinander liegen und auf die Extraktion von aliphatischen Kohlenwasserstoffen des Dieselkraftstoffs hinweisen. Besonders auffällig ist das Maximum der Biokraftstoff-Komponenten (Retentionszeit  $\sim 11,5$  Minuten), die als Monokomponenten im Extrakt stark angereichert ist und damit eine besonders starke Intensität aufweist.

Die massenspektrometrische Analyse bestätigt die Vermutung, dass im Hexan-Extrakt nahezu ausschließlich Kraftstoff- und Biodiesel-Komponenten enthalten sind. Darüber hinaus werden noch Bruchstücke des Biodiesels, die Moleküle Nonanal und 9-Oxo-Nonansäuremethylester, erfasst.

In der mittelpolaren bzw. polaren Fraktion des Chloroform- und Methanol-Extrakts werden die Moleküle Phthalsäureanhydrid, Naphthalin, Naphthol, diverse Einkern-Aromaten (Benzol, Toluol, Cresole) und Phenole detektiert. Die Komponenten Phthalsäureanhydrid, Naphthalin und Naphthol liegen nicht nur als reine Substanzen vor, sondern in Mischung mit Derivaten, die an verschiedenen Positionen noch kurze aliphatische Kohlenwasserstoff-Seitenketten tragen (z.B. Methyl oder Ethyl).

### Ausspülen eines gesamten AGR-Kühlers

Der Einsatz von Chloroform als Extraktionsmittel zeigte die besten Löse-Eigenschaften, so dass dieses Lösungsmittel auch als Spülmedium von gesamten Bauteilen herangezogen werden kann. Aufgrund des immensen Lösungsmittel-Aufkommens und der damit verbundenen Umweltbelastung wurde in dieser Arbeit nur ein Kühler ausgespült.

Die Unterbringung eines kompletten AGR-Kühlers in einer Soxhlet-Apparatur ist nicht möglich, daher wurde der Kühler mit Chloroform geflutet und in einem Ultraschall-Bad für 30 Minuten behandelt. Die Ablagerungen innerhalb der Kühlerrohre werden zwar nicht komplett aufgelöst und dafür insoweit von der Innenwand der Kühlerrohre abgelöst und aufgeschlämmt, dass diese aus dem AGR-Kühler gegossen werden können. Wird der Kühler vor und nach Spülung gewogen, kann aus der Massendifferenz die Ablagerungsmasse bestimmt werden. So wurden exemplarisch aus einem AGR-Kühler rund 89 g Ablagerungen gespült (Probe: AGR 2).

### Weitere Extraktionsverfahren: Ultraschall-Extraktion und ASE

Die drei genannten Extraktions-Schritte in Kombination mit der Soxhlet-Extraktions-Technik ist sehr zeitaufwändig und die eingesetzten Lösungsmittel-Volumina groß. Die Extraktionszeiten liegen bei mehreren Stunden pro Extraktion und es werden Lösungsmittel im Liter-Maßstab verbraucht bzw. müssen nach der Extraktion wieder entfernt werden.



Aufbauend auf dieser Erkenntnis ist die Suche nach einem einfacheren Extraktionsverfahren sinnvoll, welches idealerweise alle drei Extraktionsschritte in einem vereinigt. Hier bietet es sich auf ein Lösungsmittel-Gemisch zurückzugreifen, welches auch in der Lage ist die Fraktion der aromatischen und polyaromatischen Kohlenwasserstoffe zu erfassen. Aus den verschiedenen Verfahren zur Lösungsmittel-Extraktion wurde in der vorliegenden Arbeit auf zwei Techniken zurückgegriffen: *Ultraschall* und *beschleunigte Lösungsmittel-Extraktion (Accelerated Solvent Extraction, ASE)*.

In einem ersten Schritt wurden mit Hilfe der Ultraschall-Extraktion verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittelmischungen eingesetzt. Die Tabelle 7-5 gibt über die eingesetzten Lösungsmittel Aufschluss; es wurde ein Volumen von jeweils 5 mL Lösungsmittel eingesetzt.

Tabelle 7-5: Extrahierbare Anteile der Ablagerungsprobe AGR 2 mittels Ultraschall-Extraktion in Massen-% für unterschiedliche Lösungsmittel.

| Lösungsmittel           | Einwaage<br>Ablagerungs-<br>probe | Masse Head<br>Space-Vial | Masse Head<br>Space-Vial +<br>Rückstand | Extrahier-<br>barer Anteil<br>Ablagerungs-<br>probe |
|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---|---|
|                         | mg                                | mg                       | mg                                      | m%  |
| n-Hexan                 | 24,90                             | 15958,83                 | 15982,88                                | 3   |
| Toluol                  | 23,75                             | 15991,77                 | 16011,88                                | 15  |
| Dichlormethan           | 24,39                             | 15966,98                 | 15982,97                                | 34  |
| Methanol                | 25,04                             | 16044,10                 | 16057,38                                | 47  |
| Methanol/Toluol (3,3:1) | 24,98                             | 15929,67                 | 15937,22                                | 70  |
| Tetrahydrofuran         | 28,28                             | Nicht zentrifugierbar    |   |   |

Die obenstehende Tabelle untermauert die Erkenntnis, dass der Einsatz von einem unpolaren Lösungsmittel nur einen geringen Anteil an Bestandteilen aus den Proben zu extrahieren vermag. Die Extraktionsleistung kann unter Zuhilfenahme eines teilpolaren (Dichlormethan) bzw. eines polaren Lösungsmittels (Methanol) auf nahezu 50 Massen-% verbessert werden. Werden ein unpolares (Toluol) und ein polares Lösungsmittel (Methanol) miteinander vermischt, welche in einem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar sind, können die polaren Komponenten, als auch unpolare und aromatische Substanzen in Lösung gebracht werden.

Aus der Literatur (Bergvall und Westerholm 2008, Poster et al. 2003, Schantz et al. 1997) geht hervor, dass sich ein Verhältnis von 3,3 zu 1 einer Methanol-Toluol-Mischung als sehr effektiv bei der Extraktion von Rußproben erwiesen hat.

Die vorliegenden Ablagerungsproben sind zwar keine reinen Rußproben und dafür besteht ein signifikanter Anteil der Masse aus Dieselruß. Es ist daher davon auszugehen, dass das genannte Extraktionsmedium effektiv Bestandteile an Rußen in Lösung bringt. Die obenstehende Tabelle bestätigt diesen Ansatz.

Parallel zu den Extraktionsversuchen im Ultraschall-Bad wurden auch Untersuchungen zur Extraktionseffizienz mit Hilfe der ASE unternommen.

In der Tabelle 7-6 sind die Ergebnisse der einzelnen ASE Extraktions-Zyklen zusammengestellt. Zur Bewertung der Extraktionseffizienz der einzelnen Zyklen wurden über GC-MS exemplarisch die Peakflächen für Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und C18-Methylester (Ölsäuremethylester / (Z)-9-Octadecensäure) aus den fünf Extraktionszyklen (E1-E5) und dem Blindwert ausgewertet. Es wurden dabei jeweils die prozentualen Flächen bezogen auf die Summe aus allen fünf Extraktionsschritten gebildet.

Tabelle 7-6: Extraktionseffizienz von fünf aufeinanderfolgenden Zyklen (E1-E5) mittels der ASE Methode für die Moleküle Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und C18-Methylester aus einem PKW mit einem TDI-Motor (1.6 L Hubraum, Nennleistung 55 kW).

| ASE - Zyklus | Phenanthren<br>% | Fluoranthren<br>% | Pyren<br>% | C18-Methylester<br>% |
|--------------|------------------|-------------------|------------|----------------------|
| E1           | 89,7             | 89,8              | 90,7       | 94,8                 |
| E2           | 8,7              | 9,3               | 8,7        | 5,2                  |
| E3           | 0,8              | 0,5               | 0,5        | 0,0                  |
| E4           | 0,5              | 0,1               | 0,1        | 0,0                  |
| E5           | 0,3              | 0,3               | 0,1        | 0,0                  |

Die Ergebnisse veranschaulichen, dass unter den gewählten Bedingungen in den ersten beiden Extraktionszyklen mit über 98 % eine nahezu vollständige Extraktion für alle vier Verbindungen erfolgt. Im ersten Zyklus wird eine Extraktionseffizienz von ca. 90 % erreicht, daher ist eine Extraktion mit nur einem Zyklus ausreichend. Weitere Extraktionszyklen führen zu Vielfachen des Extraktionsvolumens, welches entsprechend länger eingeeengt werden muss. Die hierbei anzunehmenden Abdampfverluste relativieren die Vorteile eines weiteren Extraktionsschrittes.

## Aufreinigung der Extrakte

Bei der Entnahme des Extraktes zu weiteren Untersuchungen werden stets geringe Mengen an Rußpartikeln aufgenommen. Es ist daher eine Aufreinigung der Extrakte über eine Festphase erforderlich, um die anschließende Gaschromatografie und deren Geräte vor nicht-löslichen Partikeln zu schützen.

Zur Reinigung wurden *Aminopropyl-Festphasen-Kartuschen* (NH<sub>2</sub> solid phase extraction, NH<sub>2</sub> SPE) in Glas-Hülsen eingesetzt, die vier Mal hintereinander mit einer Mischung aus den Lösungsmitteln Hexan und Dichlormethan (Hexan / 2 Vol% DCM, 8 mL) eluiert wurden. SPE-Kartuschen aus Polypropylen eignen sich nicht zur Aufreinigung der Extraktions-Lösungen, da diese auch nach vier aufeinander folgenden Elutionen, noch immer Störsignale zeigen. Die entsprechenden GC-MS Chromatogramme (Fullscan m/z = 100-400) aus den vier nacheinander aufgegebenen Elution-Lösungen, sowie der Blindwert des Elution-Gemisches sind in der Abbildung 7-17 dargestellt.

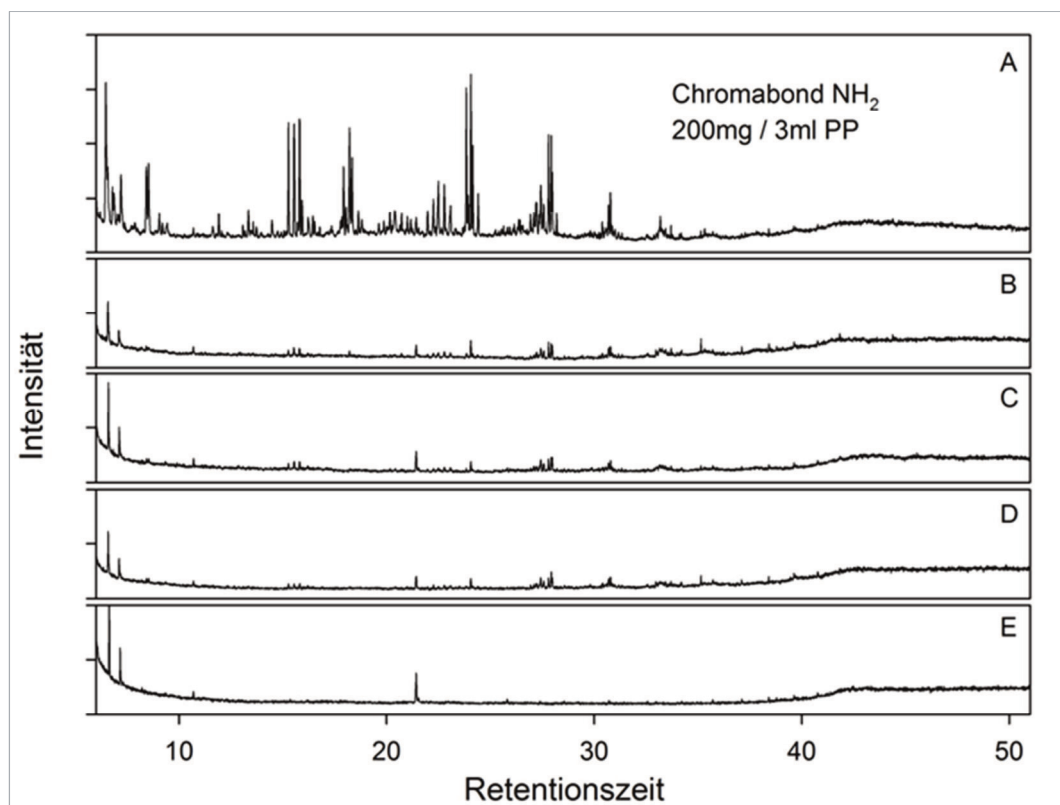


Abbildung 7-17: Gas-Chromatogramme (GC-MS, Fullscan m/z = 100-400) von vier aufeinanderfolgenden Elutionen einer Aminopropyl-SPE-Kartusche aus Polypropylen (A-D) sowie eine Blindwert-Messung des Elutionsgemisches (E).

Ein einmaliges Vorspülen ist demnach unbedingt erforderlich. Geringere Verunreinigungen können jedoch bei Verwendung der SPE Kartuschen in Polypropylen-Ausführung auch nach mehrmaligem Spülen nicht verhindert werden.

Dagegen wurden für entsprechende Kartuschen in der Glasausführung schon nach einmaliger Elution keine Störsignale gefunden (Daten nicht näher dargestellt). Für weitere Untersuchungen und im Besonderen für GC-MS Messungen im Fullscan-Modus wurden demnach die SPE-Kartuschen in der Glasausführung verwendet.

Die Abbildung 7-18 zeigt die GC-MS Chromatogramme (Fullscan  $m/z = 100-400$ ) der jeweiligen Eluate aus den fünf nacheinander aufgegebenen ASE-Extrakten (je 200  $\mu\text{L}$ ) nach der Vorspülung der Festphasen-Kartuschen.

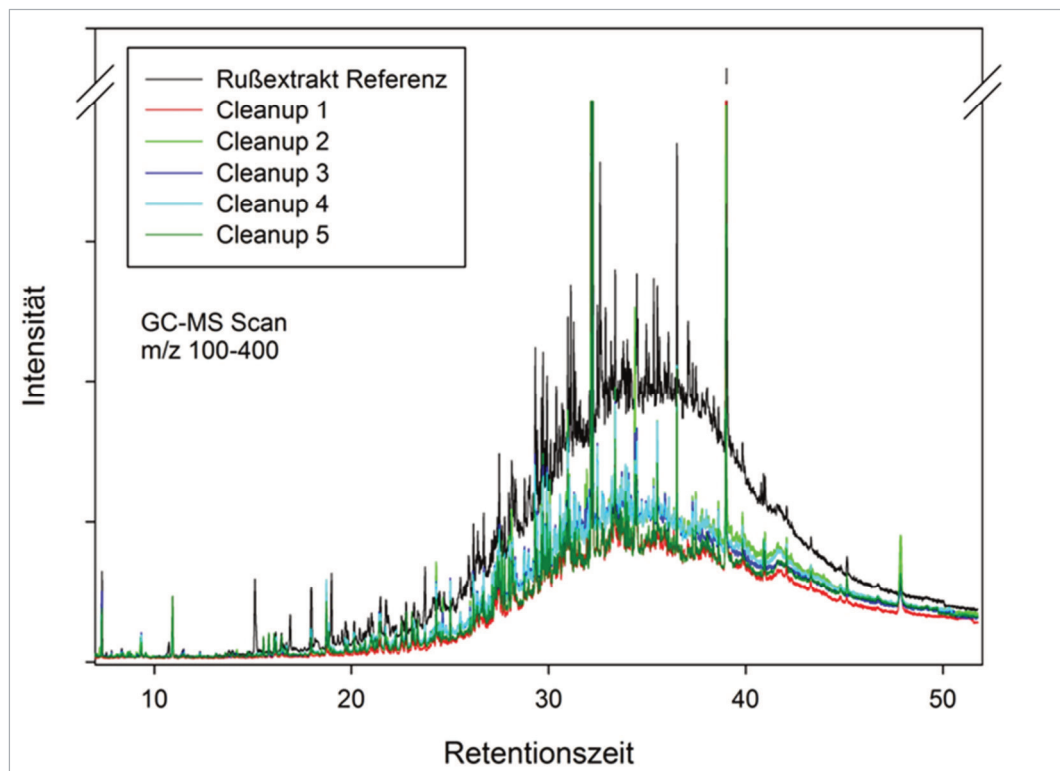


Abbildung 7-18: Kapazitätsvergleich einer Aminopropyl-Festphasen-Kartusche aus Polypropylen nach fünffacher Beladung des ASE-Extraktes der Ablagerungsprobe AGR 2. Dargestellt sind die Chromatogramme (GC-MS, Fullscan  $m/z = 100-400$ ) der einzelnen Eluate.

Eindeutig ist eine Reduktion des Hintergrundes im GC-MS Chromatogramm durch die Aufreinigung (cleanup) über der Festphasen-Kartusche zu erkennen. Die auch nach 5-facher Aufgabe erhaltenen Chromatogramme sind dabei praktisch identisch. Daraus kann gefolgert werden, dass ein Durchbrechen der Verunreinigungen auch nach 5-maliger Aufgabe des Extraktes auf die SPE-Kartuschen nicht gegeben ist.

Zur Bewertung des Gesamtverfahrens (ASE-Extraktion und anschließende Aufreinigung über Aminopropyl-Kartuschen) wurde die Wiederfindung der einzelnen Substanz-Gruppen bewertet. Die Daten sind in der Tabelle 7-7 dargestellt. In dieser Datenaufstellung sind zusätzlich auch die über zwei interne Standards (Acenaphthen D10, Acridin D9) korrigierten Werte aufgeführt.

Die Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wird in der Analytik häufig als EPA PAK zusammengefasst. Vor mehr als 30 Jahren wurden von der US Umweltbehörde (Environmental Protection Agency, EPA) 16 PAK Komponenten zusammengestellt. Der primäre Grund für diese Auflistung war die Beurteilung dieser Substanzen hinsichtlich ihrer krebserregenden Eigenschaften. Zu den EPA PAK zählen folgende Substanzen:

1. Naphthalin
2. Acenaphthylen
3. Acenaphthen
4. Fluoren
5. Phenanthren
6. Anthracen
7. Fluoranthen
8. Pyren
9. Benzo[a]anthracen
10. Chrysen
11. Benzo[b]fluoranthen
12. Benzo[k]fluoranthen
13. Benzo[a]pyren
14. Dibenzo[a,h]anthracen
15. Indeno[1,2,3-cd]pyren
16. Benzo[ghi]perylen

Heteroaromatischen Verbindungen, in denen ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom in das aromatische Ringsystem eingebaut ist, werden als *N-HET*, *O-HET* und *S-HET* abgekürzt [Düsing 2002, S. 2-4; Yan et al. 2004].

Tabelle 7-7: Wiederfindungen (Mittelwerte) der einzelnen Substanzgruppen über das Gesamtverfahren. Die Wiederfindung entspricht den nicht korrigierten Werte, die Wiederfindung über Acenaphthen D10 bzw. Acridin D9 ergibt die, um den jeweiligen internen Standard korrigierte, Daten. Die Angabe der Wiederfindungs-Rate der EPA PAK erfolgt ohne Naphthalin.

| Substanzgruppe                  | Wiederfindung | $\pm \sigma$ | korrigierte<br>Wiederfindung<br>Acenaphthen<br>D10 | $\pm \sigma$ | korrigierte<br>Wiederfindung<br>Acridin D9 | $\pm \sigma$ |
|---------------------------------|---------------|--------------|--|--------------|--|--------------|
|                                 | m%            |              | m%   |              | m%   |              |
| Aromaten &<br>Alkyl-naphthaline | 53            | 2            | 93   | 2            | 77   | 6            |
| EPA PAK                         | 71            | 4            | 127  | 4            | 106  | 4            |
| N-HET                           | 60            | 6            | 104  | 5            | 87   | 6            |
| O-HET                           | 52            | 5            | 91   | 4            | 76   | 6            |
| Phenole                         | 44            | 9            | 76   | 20           | 63   | 26           |
| S-HET                           | 61            | 2            | 106  | 3            | 89   | 5            |
| Sonstige                        | 34            | 7            | 57   | 16           | 48   | 20           |

Die im Verfahren auftretenden Substanzverluste sind vorwiegend auf Verdampfungs- und Adsorptionseffekte auf Oberflächen zurückzuführen und können über geeignete interne Standards korrigiert werden. Aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften des sehr heterogenen Substanzspektrums ist die Verwendung mehrerer interner Standards erforderlich. Während die Verluste der hohen EPA PAK beispielsweise überwiegend auf Adsorptionseffekte zurückzuführen sind, treten für Verbindungen wie Indan, Benzofuran oder Naphthalin vorwiegend Verdampfungsverluste auf.

Polare Verbindungen des Substanzspektrums wie z.B. die Phenole und einige Vertreter der N-Heterozyklen werden durch den erforderlichen Aufreinigung-Schritt beeinträchtigt. Die Verwendung der internen Standards Acenaphthen D10 und Acridin D9 liefert für viele Substanzen eine sehr gute Korrektur. Allerdings sind damit auch geringfügig falsche positive Ergebnissen über 100 % möglich, wie z.B. im Falle der hohen EPA PAK zu.

### 7.1.9 Qualitative GC-MS-Untersuchungen

Die ASE-Extrakte wurden nach ihrer Aufreinigung einer qualitativen gaschromatografischen Trennung unterworfen und mit einem Massenspektrometer als Detektor untersucht. In der Abbildung 7-19 ist ein GC-MS Chromatogramm im Fullscan-Modus einer extrahierten Ablagerungsprobe dargestellt.

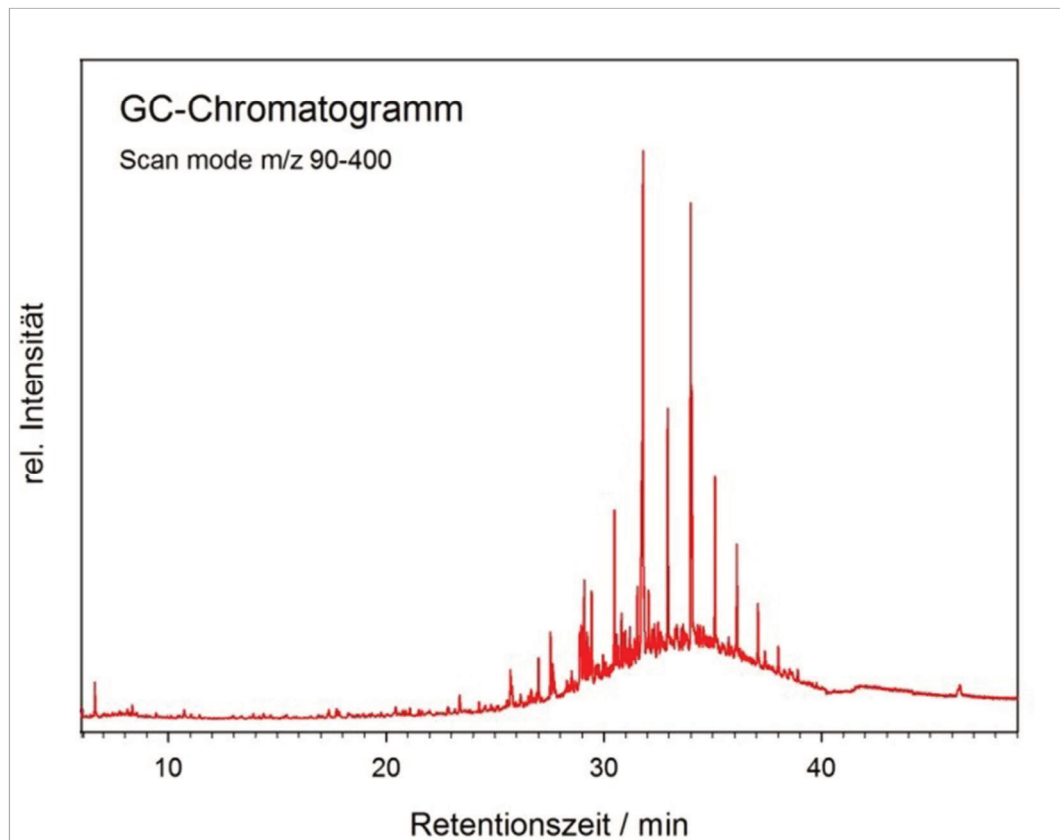


Abbildung 7-19: Qualitatives GC-MS Chromatogramm (Fullscan  $m/z = 90 - 400$ ) einer extrahierten Ablagerungsprobe aus den Kühlerrohren eines Hochdruck-AGR-Kühlers der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor mit 1,6 L Hubraum und 77 kW Nennleistung).

Ähnlich den Untersuchungen mit Hilfe der Thermodesorption / Pyrolyse-GC-MS wird ein charakteristisches Chromatogramm detektiert. Insbesondere die äquidistanten Maxima weisen auf die aliphatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Dieselkraftstoff hin. Diese Kohlenwasserstoffe überdecken allerdings andere Maxima, so dass eine weitere Interpretation des Chromatogramms nicht möglich ist. Werden nur ausgewählte Molekülmassen angezeigt (*selected ion molecules*, SIM), so ist eine weiterführende Aussage anhand des Chromatogramms möglich. Die Abbildung 7-20 zeigt das Chromatogramm, bei dem selektiv nach Molekülmassen von (polzyklischen) aromatischen Kohlenwasserstoffen gesucht wird.



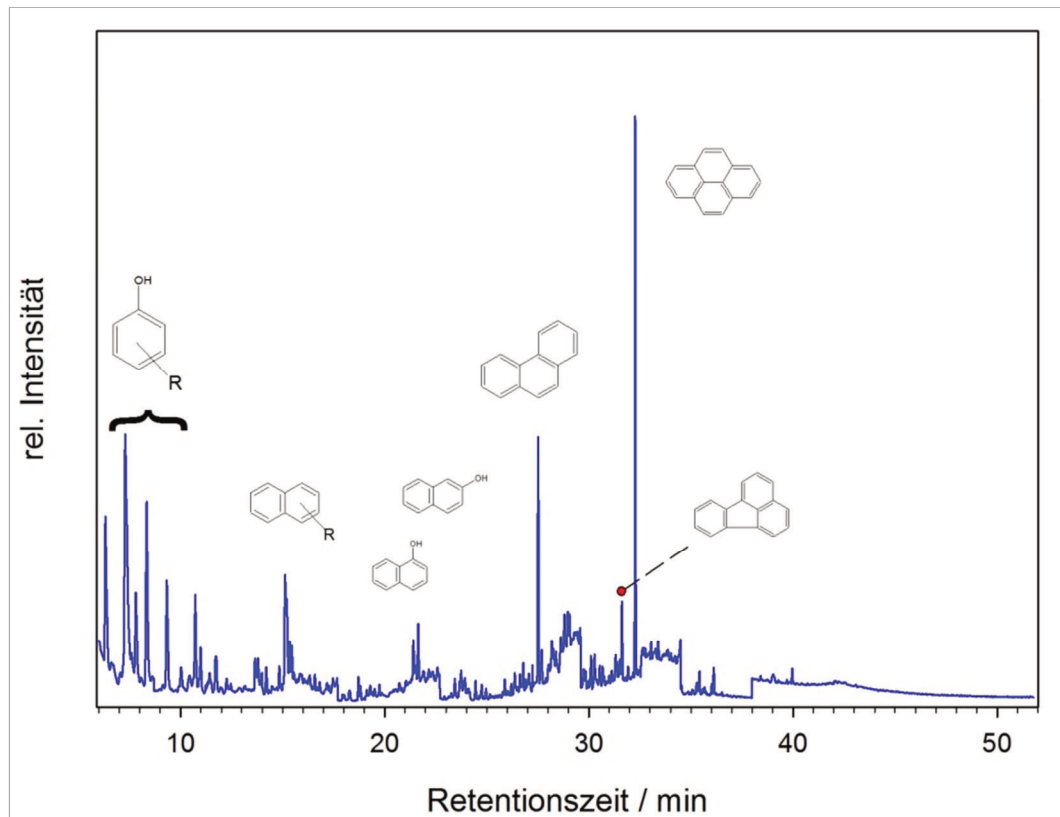


Abbildung 7-20: Qualitatives GC-MS Chromatogramm (Selected Ion Monitoring Modus, SIM-Modus) einer extrahierten Ablagerungsprobe aus den Kühlerrohren eines Hochdruck-AGR-Kühlers der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor mit 1,6 L Hubraum und 77 kW Nennleistung).

In dem Chromatogramm werden neben einigen Naphthalin-Molekülen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie deren Derivate, ebenfalls Phenol-Derivate qualitativ detektiert. Die Molekül-Signale der Komponenten Phenanthren und Pyren sind gegenüber den anderen Maxima signifikant intensiv und liegen demnach angereichert als Reinkomponenten in den Ablagerungen vor.

In Erweiterung des in der Abbildung 7-20 dargestellten im Fullscan gemessenen GC-MS Chromatogramms wurden die Fettsäuremethylester (FAME) im SIM-Modus in der GC-MS näher untersucht und mit einem verfügbaren Standardgemisch verglichen. Aus dem in der Abbildung 7-21 dargestellten GC-MS-Chromatogramm im SIM-Modus sind qualitativ ein C16-Fettsäuremethylester und drei C18-Fettsäuremethylester als Hauptkomponenten nachzuweisen.

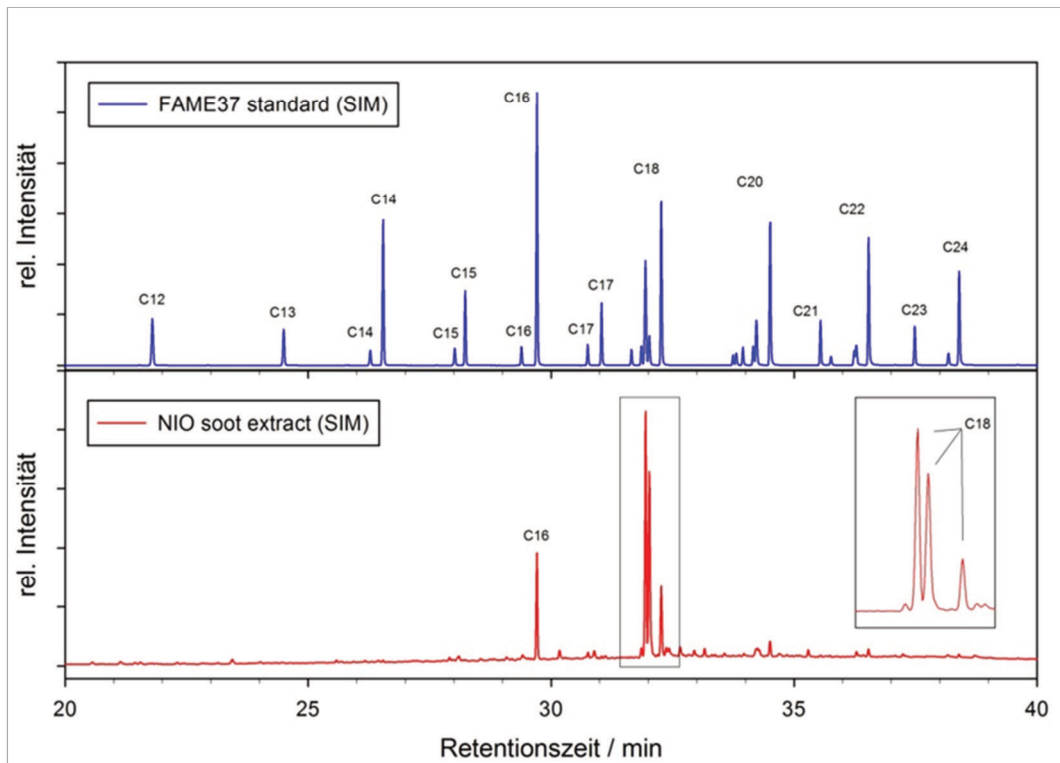


Abbildung 7-21: GC-MS Chromatogramm (Selected Ion Monitoring Modus, SIM-Modus) eine Messung des FAME 37 Standards (oberes blaues Chromatogramm) im Vergleich mit einer qualitativ aufgearbeiteten Ablagerungsprobe (unteres rotes Chromatogramm) der Ablagerungs-Probe AGR 2.

Bei einer Gegenüberstellung des GC-MS Chromatogramms mit einem Standardgemisch von unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird ersichtlich, dass die höchsten Siedepunkte der extrahierbaren Komponenten im Bereich von 530 °C liegen (Abbildung 7-22),

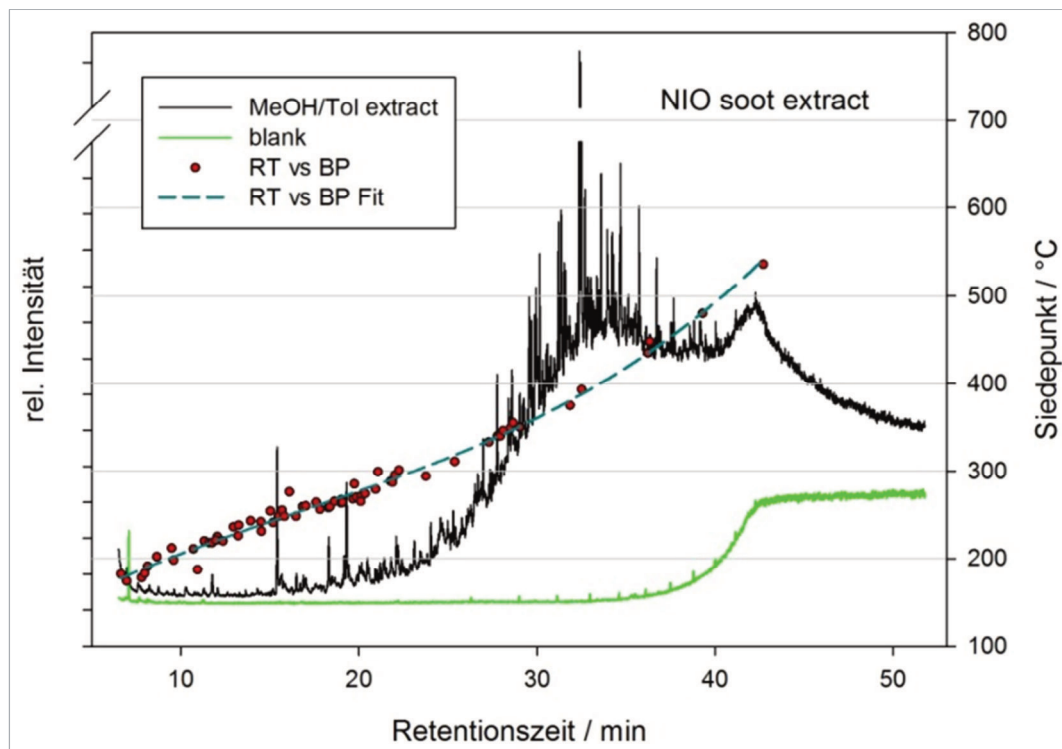


Abbildung 7-22: Vergleich der Siedepunkte, der in der GC-MS gefundenen Verbindungen (retention time RT vs. boiling point BP bzw. RT vs. BP Fit) mit einem typischen GC-MS Chromatogramm eines Extraktes der Ablagerungs-Probe AGR 2, sowie zum Vergleich eine GC-MS Blindwert-Analyse.

Bei der näheren Betrachtung der Abbildung fällt auf, dass die höchsten Siedepunkte des Extraktes im Bereich um 530 °C in einem vergleichbaren Bereich der Endtemperatur liegen, bei der in der Thermogravimetrie der gesamte Massenverlust unter Stickstoff-Atmosphäre erhalten wurde. Wird demnach der Masse-Verlust in der Thermogravimetrie, unter Stickstoff-Atmosphäre im Besonderen, als ein Verlust der ad- bzw. absorbierten Verbindungen aus dem Ruß interpretiert und wird weiterhin davon ausgegangen, dass dieser Anteil extrahierbar ist, können diese Verbindungen auch in der GC-MS erfasst werden können.

### 7.1.10 Zusammenfassung Analytik

Mit Hilfe der thermischen Methoden Thermogravimetrie und Thermodesorption bzw. Pyrolyse in Kombination mit chromatografischen Methoden konnte die Zusammensetzung der Ablagerungen im Hochdruck-AGR-Modul bestimmt werden. Dabei war besonders auffällig, dass der Anteil der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu einer unkritischen Ablagerung sehr hoch ist. Der größte Massenanteil in den kritischen, wie auch den unkritischen organischen Ablagerungen wird von Dieselruß eingenommen.

Die Ablagerungen sind nahezu vollständig oxidierbar und bestehen demnach zu nahezu 100 Massen-% aus organischem Material.

Eine Analyse mittels der Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie zeigte Absorptionsmaxima im Bereich der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen und im Bereich der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Ablagerungen konnte kein Absorptionsmaximum einer bestimmten Verbindung zugeordnet werden und es ergaben sich damit keine weiteren Erkenntnisse über den Aufbau der Ablagerungen.

Im Gegensatz dazu konnten mit Hilfe der Bestimmungen des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und des Schwefel-Gehalts in der Probe neue Erkenntnisse gewonnen werden. Besonders auffällig war der hohe Anteil an Sauerstoff-Atomen, der auf eine große Anzahl an Sauerstoff-haltigen Verbindungen bzw. Verknüpfungen hindeutet. Vor dem Hintergrund, dass aktuelle europäische Dieselkraftstoffe nicht mehr als 10 ppm Schwefel enthalten dürfen, ist der Schwefel-Anteil in den Ablagerungen signifikant auf mehrere Tausend ppm erhöht. Eine Tatsache, die auf eine Akkumulation des Schwefels aus dem Kraftstoff hinweist bzw. eine Vernetzung über Schwefel-Brücken wahrscheinlich erscheinen lässt. Die Menge an Kohlenstoff-Atomen liegt um das 12-fache höher als der Anteil an Wasserstoff-Atomen, was den Schluss nahelegt, dass große Bestandteile der Ablagerungen aus (polyzyklischen) aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie Graphit-ähnlichen Strukturen zusammengesetzt. Der Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen ist damit vergleichsweise gering.

Nach einem metallografischen Schliff und Raster-Elektronen-mikroskopischen Aufnahmen konnte kein Schichtaufbau der Ablagerungen auf der Innenseite der Metalloberfläche der Kühlerrohe erkannt werden. Auch eine Elektronen-Strahl induzierte Röntgenfluoreszenz-Analyse, mit der einen Elementen-Karte des Querschliffs erzeugt wurde, offenbarte keine Ansammlung von ausgewählten Elementen. Es liegt vielmehr eine homogene Mischung aus Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atomen in den organischen Ablagerungen vor.

Bei dem Vergleich von verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Gemischen, sowie drei ausgewählten Extraktions-Techniken konnte herausgestellt werden, dass der Einsatz eines Methanol-Toluol-Gemisches in Kombination mit Ultraschall-Extraktion oder ASE die besten Extraktions-Ergebnisse lieferte. Mit diesen Methoden werden nur geringe Mengen an Lösungsmittel eingesetzt und damit ist der Aufwand an Material und Zeit gering. Darüber hinaus ist der Einsatz von kleinen Volumina an Lösungsmittel unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit wertvoll. Mit den genannten Extraktions-Techniken und in Kombination mit chromatografischen Verfahren konnten qualitativ Moleküle aus den Stoffklassen der Fettsäuremethyl-Ester, der PAKs und der hetero-aromatische Verbindungen nachgewiesen werden. Die Bestimmung bei dieser Methode erfolgte qualitativ mit Schwerpunkt auf der Detektion der genannten Stoffklassen, um die Möglichkeiten von Extraktions-Methoden zu eruieren.

Neben der qualitativen Aussage der detektierten Moleküle, konnte mit Hilfe der Ultraschall-Bad-Extraktion ein AGR-Kühlermodul komplett ausgespült und damit die Masse der extrahier- und ausspülbaren Bestandteile darin bestimmt werden.

In der folgenden Tabelle 7-8 werden die angewendeten Methoden tabellarisch zusammengefasst, sowie der damit verbundene Informationsgewinn und die Bestimmung von Komponenten aufgelistet.

Tabelle 7-8: Tabellarische Zusammenstellung der angewendeten Untersuchungsmethoden und der daraus resultierende Informationsgewinn bzw. Komponentenzuordnung.

| Analysemethode  | Gefundene Komponente(n)  | Komponentenherkunft   | Information / Aussage  |
|---|--|---|--|
| Ausspülen des Bauteils und anschließende Wägung   | Keine  | -   | Quantitative Bestimmung der gesamten Ablagerungsmasse  |
| Thermogravimetrie (TGA)   | Verdampfbare Komponenten, laut Literatur:<br>Alkane, Fettsäuremethylester, PAKs < 4 Kerne<br>Nicht-verdampfbare Bestandteile, laut Literatur:<br>PAKs < 4 Kerne, Dieselfuß | Kraftstoff,<br>Motorenöl,<br>innermotorische<br>Verbrennung   | Massenverteilung von verdampfbaren und nicht-verdampfbaren Bestandteilen<br>Schneller und<br>1. Vergleich der<br>Ablagerungsproben |
| Thermodesorption / Pyrolyse gekoppelt mit 2-dimensionaler Gaschromatografie und Massenspektrometrie (TD / Pyr 2D-GC-MS) | Alkane<br>Fettsäuremethylester<br>1-Kern-Aromaten, PAKs, oxidierte PAKs,<br>Hetero-PAKs, Phenole, Phthalate, Ruß<br>Aldehyde<br>Sauerstoffhaltige Aliphaten                | Dieselmotorenstoff,<br>Motorenöl,<br>Biodieselmotorenstoff,<br>innermotorische<br>Verbrennung,<br>thermische<br>Spaltprozesse | Desorption der Moleküle an Ablagerungen + Bruchstücke der Ablagerungsmatrix<br>→ Rückschlüsse auf<br>Ablagerungsmatrix möglich     |
| CHOS-Analyse (Carbon, Hydrogen, Oxygen, Sulfur)   | Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel   | Kraftstoff, Motorenöl   | Quantitative Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel   |

Tabelle 7-8: Fortsetzung

| Analysemethode   | Gefundene Komponente(n)   | Komponentenherkunft   | Information / Aussage   |
|--|---|---|---|
| Gaschromatografie gekoppelt mit Flammenionisations-Detektor oder Massenspektrometer-Detektor (GC-FID, GC-MS) | Fettsäuremethylester<br>Aromaten & Alkylinaphthaline<br>EPA PAK<br>N-HET<br>O-HET<br>Phenole<br>S-HET Doppelbindungen | Biodiesel-<br>Kraftstoff<br>Motorenöl<br>Innermotorische<br>Verbrennung | Qualitative Erfassung der genannten Komponenten   |
| Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)  | Kohlenwasserstoffe<br>Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen  | Biodiesel-<br>Kraftstoff<br>Motorenöl<br>Innermotorische<br>Verbrennung | Keine, Erfassung der Komponenten über TD/Pyr-2D-GCMS  |
| Raster-Elektronen-Mikroskopie gekoppelt mit mit energiedispersiven Röntgenstrahlung-Spektroskopie (REM-EDX)  | Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Silizium  | Biodiesel-<br>Kraftstoff<br>Motorenöl<br>Innermotorische<br>Verbrennung | Kein Schichtaufbau / gleichmäßige Verteilung von Kohlenstoff und Sauerstoff<br>„isolierte“ Silizium-Atome |

Aus den erzeugten Analyse-Ergebnissen konnte eine systematische Anwendung der Untersuchungs-Verfahren zusammengestellt werden. Diese wird in der Abbildung 7-23 näher betrachtet.

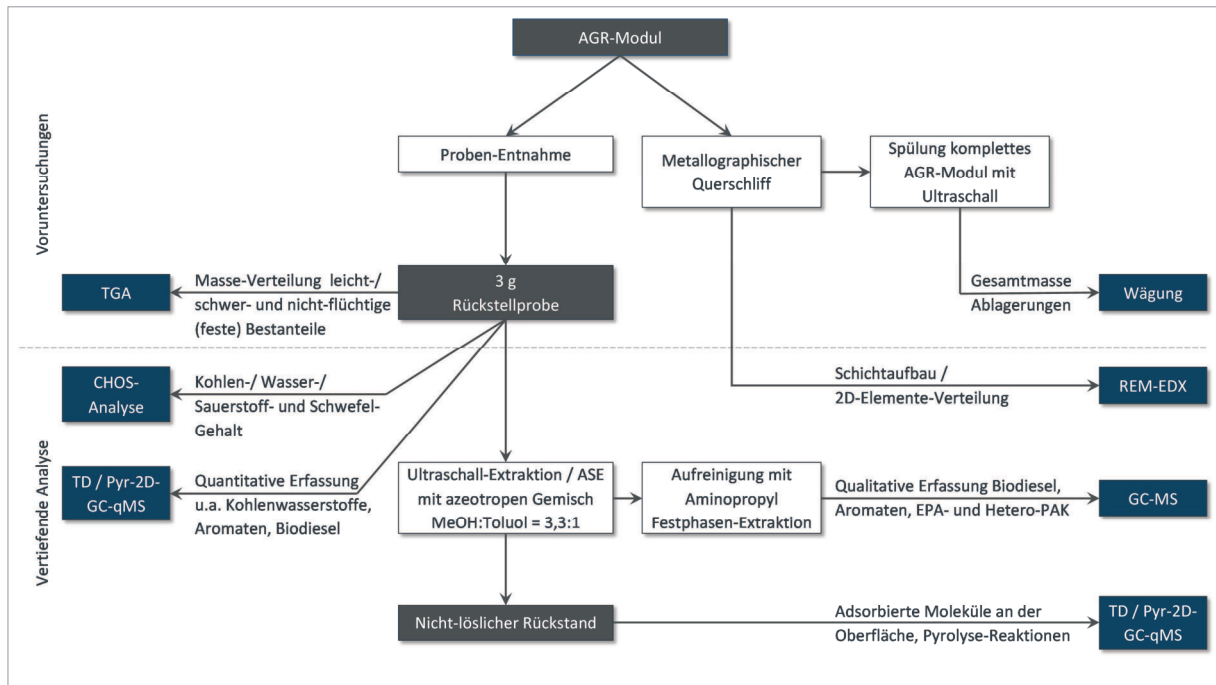


Abbildung 7-23: Analysesystematik zur Untersuchung der organischen Ablagerungen im Hochdruck-AGR-Modul. Bauteile und Proben werden in einem grauen Kasten, Präparation- und Aufreinigung-Schritte in einem weißen Kasten und die entsprechende Analyse-Technik wird in einem Petrol-farbenen Kasten dargestellt.

Die Analysesystematik wird in zwei Hälften geteilt: in der oberen Hälfte werden die beiden Analyse-Techniken dargestellt, die die schnelle Erfassung der Ablagerung bzw. deren Masse ermöglicht. Diese Untersuchungen ermöglichen zwar keine umfassende Beurteilungsmöglichkeit des chemischen Aufbaus und dafür eine erste Interpretation der Verteilung an organischen und anorganischen Komponenten, sowie dem Vergleich von verschiedenen Bauteilen. Z.B. können an dieser Stelle Bauteile aus weiteren Fahrzeug- oder Motor-Versuchen miteinander verglichen werden. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass eine vergleichende Untersuchung von nicht-kritischen Bauteilen weitere Aufschlüsse zu einer Fragestellung gibt.

In der unteren Hälfte der Systematik werden weitere und v.a. auch tiefergehende Analyse-Verfahren beschrieben. Diese sind meist mit einem hohen Untersuchungs- und Auswertungs-Aufwand verbunden und werden dann herangezogen, wenn eine konkrete Beschreibung des Ablagerungsmechanismus gefordert ist. Aus den genannten Gründen sind Untersuchungen von wenigen Bauteilen bzw. Proben sinnvoll, da sonst Analyse- und Interpretations-Aufwand exponentiell ansteigen.



Insbesondere die Auswertungszeiten der Thermodesorptions / Pyrolyse- und der massenspektrometrischen Untersuchungsmethoden sind immens.

Im Gegenzug bietet besonders die Analyse mit Hilfe der Thermodesorption / Pyrolyse, in Kombination mit der Thermogravimetrie, großen Aufschluss über die Zusammensetzung und damit auch zum Bildungsmechanismus der organischen Ablagerungsmasse.

## 7.2 Theoretische Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit

Im Abschnitt theoretische Grundlagen wurde das Prinzip der Wärme, des Wärmestroms und seinen möglichen Auswirkungen auf die Ablagerungen beschrieben. Im folgenden Abschnitt werden nun quantitative Betrachtungen zu der Wärmeleitfähigkeit durchgeführt.

Zwei Arbeitsgruppen haben sich mit den thermodynamischen Eigenschaften von organischen Ablagerungen im AGR-System beschäftigt. Die gefundenen Wärmeleitfähigkeitswerte differieren dabei stark um eine Zehnerpotenz. Die Arbeitsgruppe um Messerer fand einen Wärmeleitfähigkeitswert von 0,55 W/mK und Lance et al. konnten die Größe von  $\kappa$  bei 0,041 W/mK festlegen [Messerer et al. 2003; Lance et al. 2009]. Bei den nachfolgenden Betrachtungen werden daher beide Werte in die Berechnung miteinbezogen.

Die Gleichung zur Bestimmung des Wärmestroms wurde bereits aufgestellt, wobei die jeweiligen Faktoren nun indexiert werden:

$$\dot{Q} = \frac{\kappa \cdot A \cdot \Delta T}{s} = \frac{\kappa \cdot A_{AGR-Rohre} \cdot (T_{Ablagerung} - T_{AGR-Kühler})}{s_{Ablagerung}}$$

Für die Werte der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  werden jeweils die beiden oben genannten Werte der zwei Arbeitsgruppen zur Berechnung herangezogen. Die Temperatur des Abgases wird bei der genannten Betrachtung näherungsweise gleich der Temperatur an der Oberfläche der Ablagerungen  $T_{Ablagerung}$  gesetzt. Für die Temperatur an der Innenseite der Oberfläche des AGR-Kühlers  $T_{AGR-Kühler}$  wird die Temperatur des Kühlwassers angenommen. Der Wert  $A$  für die Fläche des Wärmetransports entspricht der Innenoberfläche der Kühlerrohre des AGR-Kühlers. Die übrigen Innenflächen des AGR-Moduls werden bei der Berechnung nicht miteinbezogen, da diese nicht mit Kühlwasser umspült werden und damit die Temperatur dort nicht erfasst werden kann.

Die Oberfläche eines geraden Zylinders wird nach folgender Gleichung berechnet, wobei  $r$  der Innenradius der Kühlerrohre (4 mm) ist und  $l$  für die Länge der Rohre (220 mm) steht:

$$A = O_{\text{Zylinder}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot (r + l) = 2 \cdot \pi \cdot 4 \text{ mm} \cdot (4 \text{ mm} + 220 \text{ mm}) = 5629,73 \text{ mm}^2$$

Der AGR-Kühler besteht aus 34 Kühlerrohren und daher wird der berechnete Wert noch mit dem Faktor 34 multipliziert: die Innenoberfläche des AGR-Kühlers entspricht damit näherungsweise  $0,19 \text{ m}^2$ .

Der Faktor  $s$  gibt die Strecke wieder, über welche der Wärmestrom fließt und entspricht damit der Dicke der Ablagerung. Es wird der Wärmestrom ab der Stahloberfläche der AGR-Kühlerrohre berechnet. Als Startwert wird der Wärmestrom durch die 1 mm dicken Stahlwandungen der Kühlerrohre gesetzt. Zur Berechnung des Wärmestroms durch den Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4301, X5CrNi18-10) wird eine Wärmeleitfähigkeit von  $15 \text{ W/mK}$  herangezogen [Lippold et al. 2011, S. 211]. Zur Berechnung und Darstellung der Daten wird ein Temperaturgradient von  $360 \text{ K}$  angenommen. Es ergeben sich damit folgende Verläufe des Wärmestroms (Abbildung 7-24).

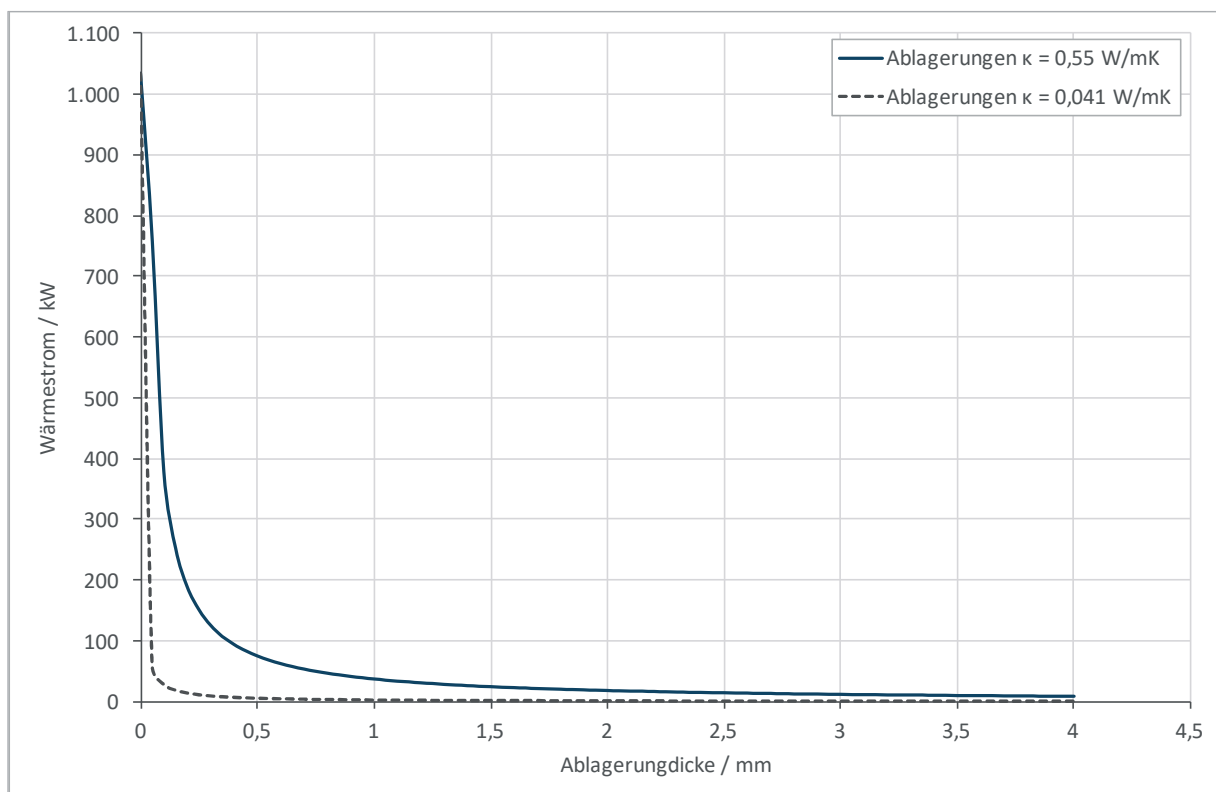


Abbildung 7-24: Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit der Schichtdicke der Ablagerungen bei zwei verschiedenen Wärmeleitfähigkeitswerten  $\kappa$  der Ablagerungen.

Bei einer Wärmeleitfähigkeit der Ablagerungen von  $0,55 \text{ W/mK}$  nimmt der Wärmestrom bis zu einer Schichtdicke von  $0,25 \text{ mm}$  stark linear ab und nähert sich ab diesem Wert asymptotisch dem Nullwert. Der Kurvenverlauf endet bei  $4 \text{ mm}$  Schichtdicke, wenn das komplette Kühlerrohr (Durchmesser:  $8 \text{ mm}$ ) mit Ablagerungen komplett verschlossen ist.

Wird der zweite Wärmeleitfähigkeitswert von 0,041 W/mK zur Berechnung angenommen, sinkt der Wärmestrom stärker ab, als bei dem anderen Wert. Bereits ab einer Ablagerung-Schichtdicke von etwa 0,1 mm verändert sich der Wärmestrom kaum noch und damit wird die Abgaswärme nur noch zu einem kleinen Teil von 0,55 % (in Bezug auf den blanken Stahl) abgeführt.

In beiden Fällen wird die Wärmeleitfähigkeit bereits bei geringen Ablagerung-Schichtdicken stark abgesenkt. Der Wärmestrom des vorbeiströmenden Abgases kann nur noch unzureichend abgeführt werden. Die Temperatur an der Oberfläche der Ablagerungen, die zu ausgewählten Reaktionen (v.a. Pyrolyse-Reaktionen) führt, wird angehoben und die Bildung der Ablagerung wird weiter forciert.

### 7.3 Ableitung einer Bildungs-Hypothese

Aus den gesammelten analytischen Daten konnte die Zusammensetzung der kritischen und nicht-kritischen Ablagerungen quantitativ und qualitativ erfasst werden. Die Tabelle 7-9 stellt die gefundenen Unterschiede und auch die Ähnlichkeiten der beiden Proben gegenüber.

Tabelle 7-9: Vergleich der Untersuchungsergebnisse der Proben AGR 2 und AGR 5. Die Werte der absoluten und relativen Differenz werden auf die Werte der nicht kritischen Ablagerung bezogen.

| Komponente                                | Kritische<br>Probe AGR 2      | Nicht-kritische<br>Probe AGR 5 | Differenz              |                |
|---|-------------------------------|--------------------------------|------------------------|----------------|
|   | Massen(anteil) /<br>g bzw. m% |                                | Absolut /<br>g bzw. m% | Relativ /<br>% |
| Absolute Masse<br>in g                    | 89,39                         | 2,78                           | 86,61                  | 3.115,47       |
| Nicht-<br>verdampfbare<br>Masse           | 45,21                         | 43,21                          | 2,00                   | 4,63           |
| PAK                                       | 17,62                         | 1,15                           | 16,47                  | 1432,17        |
| Alkane                                    | 12,49                         | 46,72                          | -34,23                 | -73,27         |
| nicht<br>charakterisierbare<br>Substanzen | 9,11                          | 1,52                           | 7,59                   | 499,34         |

Tabelle 7-9: Fortsetzung

| Komponente                     | Kritische<br>Probe AGR 2      | Nicht-kritisch<br>Probe AGR 5 | Differenz              |                |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------|
|                                | Massen(anteil) /<br>g bzw. m% |                               | Absolut /<br>g bzw. m% | Relativ /<br>% |
| PAK oxidiert                   | 4,47                          | 0,08                          | 4,39                   | 5487,50        |
| Sauerstoffhaltige<br>Aliphaten | 3,27                          | 0,32                          | 2,95                   | 921,88         |
| Fettsäuren und<br>Methylester  | 2,86                          | 0,14                          | 2,72                   | 1942,86        |
| Monoaromaten                   | 1,31                          | 0,95                          | 0,36                   | 37,89          |
| Phthalate                      | 1,20                          | 0,42                          | 0,78                   | 185,71         |
| Phenole                        | 1,10                          | 0,17                          | 0,93                   | 547,06         |
| Alkene                         | 1,12                          | 0,00                          | 1,12                   | -              |
| Heteroaromaten                 | 0,10                          | 0,00                          | 0,10                   | -              |
| Oligoisobutylene               | 0,08                          | 5,33                          | -5,25                  | -98,50         |
| Kohlenstoff                    | 72,80                         | 71,60                         | 1,20                   | 1,68           |
| Wasserstoff                    | 5,00                          | 5,10                          | -0,10                  | -1,96          |
| Sauerstoff                     | 19,40                         | 19,10                         | 0,30                   | 1,57           |
| Schwefel                       | 0,05                          | 0,07                          | -0,02                  | -28,57         |

Als größte Veränderung kann die Zunahme der absoluten abgelagerten Masse betrachtet werden, denn diese steigt auf mehr als das 30-fache an. Neben der starken Akkumulation an organischem Material wird eine stark erhöhte Konzentration der Komponenten PAK, Aromaten mit sauerstoffhaltigen Seitenketten (*PAK oxidiert*), sauerstoffhaltige aliphatischen Substanzen, den Fettsäuren und deren Methylester, sowie an Molekülstrukturen, die auf Phthalaten basieren, und Phenole detektiert. Im Gegensatz dazu werden in den kritischen Ablagerungen deutlich weniger Alkane sowie Oligoisobutylene erfasst. Die Gruppe der Alkane hat ihren Ursprung aus nicht-verbranntem Dieselkraftstoff. Oligoisobutylene werden üblicherweise als Lösungsstabilisator für Verunreinigungen in Motorenölen eingesetzt.

Diese Untersuchungsergebnisse führen zu der Hypothese, dass schwerflüchtige Substanzen wie PAKs und Fettsäuren unter bestimmten Umständen abgelagert werden. Ablagerungsbegünstigend wirkt sich dabei die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen polaren Substanzen aus, die zu Reaktionen mit weiteren Molekülen und damit zu einer Netzwerkbildung neigen. Zu diesen Substanzen zählen die detektierten Phenole, Phthalate und sauerstoffhaltigen Aliphaten.

Keine bzw. nur sehr kleine Veränderungen der kritischen und der nicht-kritischen Ablagerungen werden bei den nicht verdampfenden Bestandteilen und der Elementenverteilung erfasst. So wird auch in die nicht-kritischen Ablagerungen Ruß im Abgassystem abgeschieden, der als Grundlage zur weiteren Anlagerung von chemischen Komponenten führt. Im Falle der nicht-kritischen Ablagerungen werden hauptsächlich Alkane und Motorölbestandteile angelagert, sowie geringe Mengen an weiteren Komponenten aus dem Abgasmassenstrom.

Das Balkendiagramm in der Abbildung 7-25 stellt die beschriebenen Unterschiede deutlich heraus.

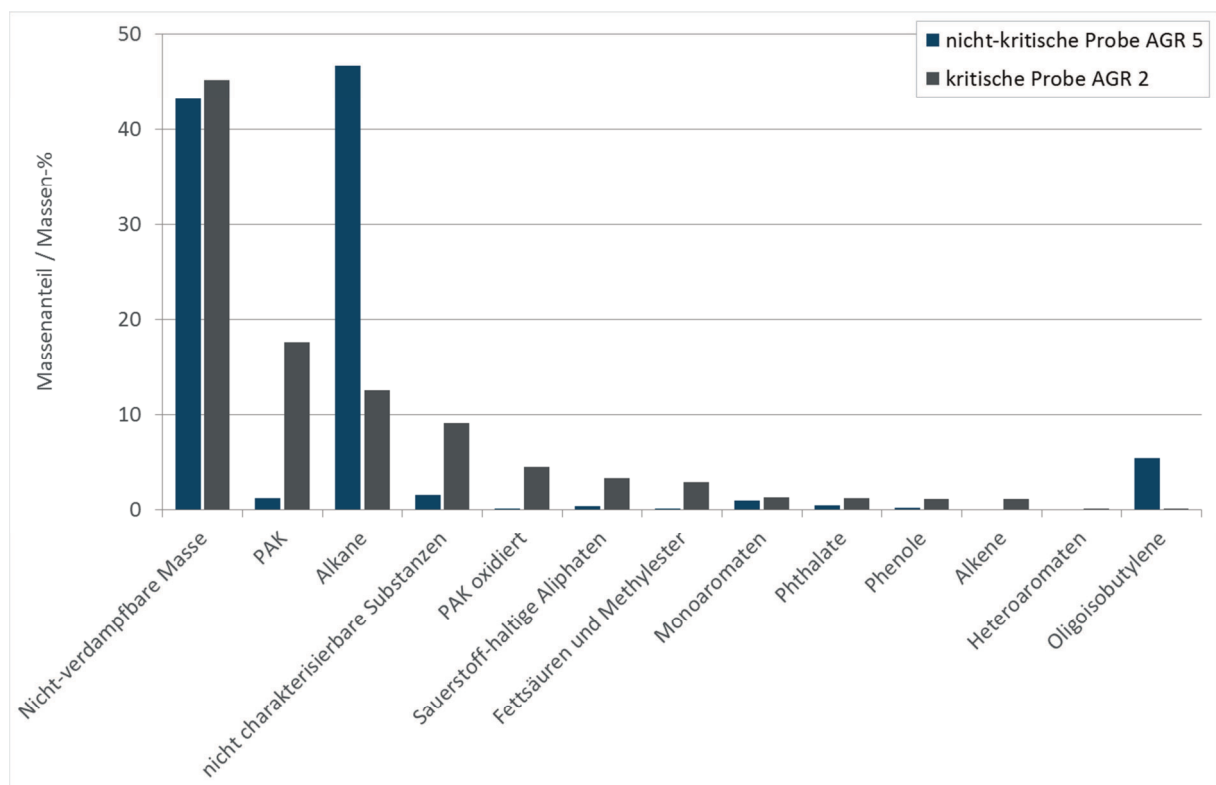


Abbildung 7-25: Grafischer Vergleich der Untersuchungsergebnisse der Proben AGR 2 und AGR 5.

Aufbauend auf diesen Analyse-Erkenntnissen konnte eine Hypothese zum Ablagerungs-Mechanismus abgeleitet werden.

Der AGR-Kühler wird während des Motor-Betriebes fortwährend mit einem Kühlmedium durchströmt und bei Temperaturen von 90 °C und niedriger gehalten. Insbesondere während der Kaltstart-Phase des Motors und in Verbindung mit niedrigen Außentemperaturen unter 10 °C liegt die Kühlmittel-Temperatur und damit auch die des Kühlers deutlich unter 90 °C. Auf diese Weise wirken die einzelnen Kühlerrohre wie ein eine Kühlmittelfalle und es werden alle gasförmigen Bestandteile aus dem bis zu 800 °C (Abgastemperatur unter Vollast) heißen Abgas abgeschieden, deren Siedepunkt unter 90 °C liegt. Besonders mittel- bis langkettige, sowie aromatische und polyaromatische zyklische Kohlenwasserstoffe verdampfen erst bei Temperaturen über 90 °C und werden daher bevorzugt an den Kühlerwänden abgeschieden. Aus den genannten Komponenten wird ein flüssiger Film gebildet, der weitere Kohlenstoff-Komponenten aus dem Abgas durch Lösungsvorgänge zu binden vermag, deren Siedepunkt unter 90 °C liegen. Darüber hinaus werden Ruß-Partikel durch Impaktion oder Thermophorese auf den Kühlerrohren bzw. in dem Flüssigkeitsfilm abgeschieden.

Diese Rußpartikel sind aufgrund ihres amorphen Charakters dazu in der Lage, weitere Substanzen zu adsorbieren. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe besitzen mit ihrem flächigen Sechsring-Aufbau eine ähnliche Struktur wie die Graphit-Schichten auf der Oberfläche der Rußteilchen und werden daher bevorzugt dort angelagert.

Im Vergleich zu den unkritischen Ablagerungen sind in den kritischen Ablagerungen hohe Anteile an aromatischen und polyaromatischen, sowie sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten. Die gefundenen aromatischen bzw. polyaromatischen Komponenten legen den Schluss nahe, dass durch Pyrolyseprozesse eine *innere Festigkeit* zwischen den partikulären Komponenten (Rußteilchen) aufgebaut werden und als *Netzwerk-Bildner* dienen. Parallel dazu werden Netzwerke aus oxidischen Komponenten aufgebaut, z.B. über Aldehyd-Phenol-Verbunde oder Veresterung-Reaktionen, die ebenfalls die Festigkeit in den Ablagerungen erhöhen.

Zu Beginn der Anlagerung der Rußpartikel und der flüssigen Komponenten wird ein gleichmäßiger Film auf der Kühloberfläche aufgebaut, was sich aus der ebenmäßigen Verteilung der Ablagerungen im gesamten AGR-System widerspiegelt.

Während des Motor-Betriebes werden die Ablagerungen an der Oberfläche ausausgetrocknet, verspröden und erhalten dadurch einen weiteren Zugewinn an Festigkeit. Diese Ablagerungen vermögen nun die Kühlleistung der Kühlerrohre zu verringern, indem die Wärmeleitfähigkeit stark verschlechtert wird. Die Temperaturen an der Oberfläche der Ablagerungen entsprechen dann nahezu den Temperaturen des Abgases. Insbesondere bei Temperaturen ab 250 °C werden Pyrolyse-Prozesse initiiert, die zum Aufbau von polyzyklischen aromatischen Systemen führen und erst bei Temperaturen über 1.000 °C wieder zersetzt werden. Jene Temperaturen werden im Abgas nicht erreicht.

Die genannten Phänomene treten bei jedem Fahrzeug auf, allerdings sind diese nicht immer derart stark ausgeprägt, um den Motorlauf zu beeinträchtigen. Besonders kritisch sollten daher Fahrtzyklen sein, die viele Kurzstrecken-Fahrten beinhalten bzw. lange Fahrten mit niedriger Leistung, z.B. das Herabrollen lassen von Steigungen mit nicht betriebswarmem Motor. In diesen Phasen wird das Motor-Kühlwasser nur sehr langsam erwärmt und im Niedriglast-Betrieb werden bereits Temperaturen von 300 °C erreicht. Die Phase des Anlagerns von Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln erfolgt sehr effektiv, da die Differenz von kalten Kühlerrohren und heißem Abgas während der Aufwärm-Phase des Motors gleichbleibt. Schließt sich nach der Zeit des Ablagerns eine Phase mit hoher Abgas-Temperatur an werden die angelagerten Substanzen nach den oben beschriebenen Prozessen miteinander zu Reaktion gebracht und verfestigt. Wird dieser Zyklus der langen Aufwärm-Phase und der anschließenden Heiz-Phase über mehrere Monate wiederholt, werden fortwährend Abgaskomponenten an- bzw. abgelagert und festgebrannt. Über die Laufzeit des Fahrzeugs wird derart viel organisches Material angelagert, dass die Kühlerrohre mit der genannten organischen Matrix verschlossen werden.

## 7.4 Motor-Prüfstand-Untersuchungen

Zur Beweisführung der oben beschriebenen Ablagerungs-Bildungs-Hypothese wurde ein Volkswagen Dieselmotor mit zwei Liter Hubraum und einer Nenn-Leistung von 103 kW auf einem Volkswagen Motor-Prüfstand betrieben. Der Dieselmotor ist mit vier direkt-einspritzenden Kraftstoff-Hochdruck-Injektoren ausgerüstet, die alle an eine gemeinsame Druckspeicher-Leiste (*common rail*) angeschlossen sind. Dieser Dieselmotor wurde als Versuchsträger ausgewählt, da dieser Motor das weiteste Fahrzeug-Einsatzspektrum von der Kompaktklasse bis hin zu schwereren Mittelklasse-Fahrzeugen und auch in Nutzfahrzeugen aufweist. Der Motor-Prüfstand war mit Klimatechnik ausgerüstet, so dass sowohl die Ansaugluft, sowie die Umgebungsluft gezielt temperiert werden konnte.

Die gefundenen Ablagerungen wurden erst nach einem Zeitraum von mehreren tausend Kilometern und mehreren Monaten Betrieb festgestellt. Um die Ablagerungen in nachweisbaren Mengen in einem Motor-Prüfstand-Versuch in wenigen Stunden abzubilden wurde ein kritisches Fahrprofil ausgewählt und mit niedrigen Umgebungs-Temperaturen kombiniert. In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Umgebungstemperatur und der Motor-Kühlmittel-Temperatur auf das Ablagerungsverhalten bewertet. Die Umgebungstemperatur wurde dabei von 8 auf -8 °C und die Motor-Kühlmittel-Temperatur in 20 °C-Schritten von 70 auf 30 °C abgesenkt. Der AGR-Kühler und der Ladeluft-Kühler wurden mit dem Kühlmittel-System des Motors verbunden, welches direkt an das Kühlsystem des Motoren-Prüfstands gekoppelt war. Auf diese Weise konnte die Kühlmittel-Temperatur des Motors bzw. der AGR-Kühlers direkt mit auftretenden Ablagerungen korreliert werden.

Das untere Ende des Umgebungstemperaturbereichs wurde auf  $-8\text{ °C}$  begrenzt, da sonst, bei einer konstanten relativen Raumfeuchte von 50 %, das Wasser in der Umgebungsluft auskristallisiert und der Ansaugluft nicht mehr zur Verfügung gestanden wäre. Als zwei weitere Temperaturen wurde eine Raumtemperatur von 0 und von  $+8\text{ °C}$  ausgewählt. Die Kühlmittel-Temperatur von  $70\text{ °C}$  entspricht einem nahezu betriebswarmen Motor. Eine weitere Steigerung der Kühlmittel-Temperatur ist zur Abbildung der organischen Ablagerungen nicht sinnvoll, da vermutet wird, dass die Ablagerungen bei niedrigen Kühlwasser-Temperaturen auftreten.

Der Motor wurde zunächst für zehn Stunden bei einer niedrigen Drehzahl von  $900\text{ min}^{-1}$  und einem niedrigen Drehmoment von 10 Nm betrieben. Dieser Fahrmodus entspricht dem leichten Dahinrollen eines Fahrzeugs bzw. der leichten Bergabfahrt mit wenig Last. Während dieser Fahrt sollen sich bei niedrigen Abgastemperaturen von  $180\text{ °C}$  bevorzugt Rußpartikel und flüssige Kohlenwasserstoffe auf der Innenseite der Kühlerwände anlagern. Anschließend wurde die Drehzahl auf  $1.500\text{ min}^{-1}$  und das Drehmoment auf 80 Nm erhöht und der Motor ebenfalls für zehn Stunden gefahren.

Auf diese Weise wird eine moderate Anhebung der Abgastemperatur auf rund  $430\text{ °C}$  bewirkt und damit die Ablagerungen festgebrannt und pyrolysiert werden. Der Motor wurde ohne Abgasreinigungsanlage betrieben und dementsprechend wurde auch keine Regeneration des Diesel-Partikel-Filters durchgeführt. Zum Betrieb des Motors wurde Dieselkraftstoff nach der europäischen Norm DIN EN 590 eingesetzt. Die nachfolgenden Tabellen 7-10, 7-11, 7-12 stellen die Versuche den gefundenen Ablagerungen gegenüber.

Tabelle 7-10: Ergebnisse der Motor-Prüfstand-Untersuchungen bei einer Ansaugluft-Temperatur von  $8\text{ °C}$  und einer relativen Raumfeuchte von 50 %.

| Drehzahl          | Drehmoment | AGR-Kühlwasser-Temperatur | Ablagerungen im AGR-Kühler   |
|-------------------|------------|---------------------------|--|
| $\text{min}^{-1}$ | Nm         | $\text{°C}$               |  |
| 900               | 10         | 70                        | Gleichmäßige lockere und dünne Bedeckung der Oberfläche mit trockener rußartiger Schicht |
| 1.500             | 80         |                           |  |
| 900               | 10         | 50                        | Partielle lockere Bedeckung der Oberfläche mit trockener rußartiger Schicht              |
| 1.500             | 80         |                           |  |
| 900               | 10         | 30                        | keine  |
| 1.500             | 80         |                           |  |



Tabelle 7-11: Ergebnisse der Motor-Prüfstand-Untersuchungen bei einer Ansaugluft-Temperatur von 0 °C und einer relativen Raumfeuchte von 50 %.

| Drehzahl          | Drehmoment | AGR-Kühlwasser-Temperatur | Ablagerungen im AGR-Kühler   |
|-------------------|------------|---------------------------|--|
| min <sup>-1</sup> | Nm         | °C                        |  |
| 900               | 10         | 70                        | Gleichmäßige lockere und dünne Bedeckung der Oberfläche mit trockener rußartiger Schicht           |
| 1.500             | 80         |                           |  |
| 900               | 10         | 50                        | Partielle lockere Bedeckung der Oberfläche mit trockener rußartiger Schicht                        |
| 1.500             | 80         |                           |  |
| 900               | 10         | 30                        | Überwiegend blankes Metall, partielle Bedeckung mit feuchten und trockenen rußartigen Ablagerungen |
| 1.500             | 80         |                           |  |

Tabelle 7-12: Ergebnisse der Motor-Prüfstand-Untersuchungen bei einer Ansaugluft-Temperatur von -8 °C und einer relativen Raumfeuchte von 50 %.

| Drehzahl          | Drehmoment | AGR-Kühlwasser-Temperatur | Ablagerungen im AGR-Kühler  |
|-------------------|------------|---------------------------|---|
| min <sup>-1</sup> | Nm         | °C                        |   |
| 900               | 10         | 70                        | Gleichmäßige lockere und vergleichsweise mächtige Bedeckung der Oberfläche mit trockener rußartiger flockiger Schicht |
| 1.500             | 80         |                           |   |
| 900               | 10         | 50                        | Gleichmäßige lockere und dichte Bedeckung der Oberfläche mit trockener rußartiger Schicht                             |
| 1.500             | 80         |                           |   |
| 900               | 10         | 30                        | Überwiegend blankes Metall, partielle Bedeckung mit feuchten und trockenen rußartigen Ablagerungen                    |
| 1.500             | 80         |                           |   |

Die Auswertung der Ablagerungen konnte nur auf subjektive Weise ohne quantitative Erfassung erfolgen, da zu wenig Material auf der Oberfläche der Kühlerrohe abgelagert worden ist. Dieser Umstand führt auch zu der Aussage der Versuche, dass der gewählte Prüfzyklus nicht zur Erzeugung einer ausreichenden Masse von organischen Ablagerungen führt. Tendenziell ändert sich mit Absenkung der Ansaugluft-Temperatur die Morphologie der Ablagerungen von einer dünnen zu einer „flockigen“ Bedeckung, die allerdings keinen signifikanten Effekt auf die Ablagerungen hat.

Darüber hinaus werden feuchte Ablagerungen bei Kühlwasser-Temperaturen von 30 °C erfasst, die auf einen gewünschten Mechanismus hindeuten.

Zur Erzeugung von ausreichender Ablagerungsmasse muss auch genügend verbranntes Material während der innermotorischen Verbrennung zur Verfügung stehen, welches auch abgelagert werden kann. Daher wird in den folgenden Motor-Untersuchungen die Einspritzmenge konstant bei 17 mgHub<sup>-1</sup> gehalten, was einem Drehmoment von etwa 80 Nm und einem typischen Punkt im Teillast-Bereich entspricht. Die Konstant-Fahrt in einem Betriebspunkt erweist sich als nicht zielführend und aus diesem Grund wird der Fahrzyklus angepasst. Die Drehzahlen des Motors werden in einem Drehzahlbereich zwischen 1.000 und 2.500 min<sup>-1</sup> variiert und das Drehmoment bei den o.g. 80 Nm konstant gehalten. Für 10 s wird der Motor von 1.500 min<sup>-1</sup> auf die Zieldrehzahl 2.500 min<sup>-1</sup> gebracht und anschließend in einem Zeitintervall von 10 s wieder auf die Ausgangsdrehzahl abgesenkt. Dieses Beschleunigungs- und Abbremsverhalten beschreibt die an- und absteigende Temperatur in einem Fahrzyklus, in dem zurückhaltend Leistung abgefordert wird bzw. das Fahrzeug auf ebener Strecke dahin rollt. Der Motor wird für 4 Stunden in diesem Modus betrieben und daraufhin abgestellt für eine Stunde bei einer Umgebungsluft-Temperatur von 10 °C ausgekühlt. Die Auskühlphase simuliert eine Stillstandzeit eines Fahrzeugs.

Im Anschluss wird der Motor erneut für 4 Stunden betrieben gefolgt von einer einstündigen Stillstand-Phase. Dieser Wechsel wird so lange durchgeführt bis sich eine Betriebszeit von 20 Stunden ergibt.

Die Versuchsbedingungen wird insofern verschärft, als dass die Kühlwasser-Temperatur des Motors auf 40 °C gehalten wird und der AGR- und Ladeluft-Kühler abgekoppelt bei einer Kühlwasser-Temperatur von 10 °C betrieben wird. Die niedrige Kühlwassertemperatur simuliert einen Motor, welcher die Betriebstemperatur durch zu geringe Lastzustände nicht erreicht. Über die niedrigen AGR- und Ladeluft-Kühler-Temperaturen werden kalte Außentemperaturen und ebenfalls ein nicht betriebswarmer Motor dargestellt. Die genannten Temperaturwerte ergeben sich aus der maximalen Kühlleistung der externen Kühlmittelversorgung. Die Ansaug- und Umgebungsluft-Temperatur wird ebenfalls auf 10 °C eingestellt, um einen vergleichbaren Wert zu den AGR- und Ladeluft-Kühlmittel-Temperaturen zu realisieren. Aus dem genannten Versuchsprogramm ergibt sich eine starke Temperatur-Differenz zwischen dem heißen Abgas (430 °C) und der kalten AGR-Kühlerwand (10 °C). Die Abgas-Temperatur verändert sich kaum, wenn die Einspritzmenge konstant gehalten wird.

Als Kraftstoff kamen Dieseldieselkraftstoff nach der europäischen Norm DIN EN 590, sowie eine Mischung aus dem genannten Kraftstoff mit einem Biodiesel-Anteil von 10 Volumen-% zum Einsatz. Der Biodiesel wurde aus der Sojabohne gewonnen (Sojamethylester SME) und enthält einen hohen Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäureestern (z.B. Linolsäureester). Diese Komponente neigt unter erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff dazu, polymere Strukturen zu bilden und konnte damit die Ablagerungsneigung erhöhen.

Neben den genannten Prüfstand-Parametern werden zusätzlich zwei Versuche durchgeführt, bei denen Mischungen aus verschiedenen Kohlenwasserstoff-Komponenten in den AGR-Kühler vor Versuchsbeginn injiziert wurden. Auf diese Weise wurde ein Flüssigkeitsfilm auf der Innenseite der Kühlerrohe geschaffen und damit die erste Stufe zur Ausbildung von Ablagerungen initiiert. Auf und in diesem Flüssigkeitsfilm konnten dann die vermuteten Prozesse zur Ablagerung und Vernetzung stattfinden.

Die nachfolgende Tabelle 7-13 gibt Aufschluss über die Ergebnisse der Motor-Prüfstand-Untersuchungen. Der Übersicht halber wurden die Begriffe Dieseldieselkraftstoff mit *DK* und die Biodieseldieselkomponenten Sojamethylester mit *SME* abgekürzt.

Tabelle 7-13: Ergebnisse Ablagerung-Untersuchungen an einem Motor-Prüfstand bei einer Ansaugluft- und AGR-Kühler-Temperatur von 10 °C, sowie einer relativen Raumfeuchte von 50 %. Die Drehzahl wurde periodisch zwischen 1.000 auf 2.500 min<sup>-1</sup> variiert. Als Versuchsaggregat wurde ein 2.0 L TDI Motor eingesetzt.

| Kraftstoff / Vorlage im AGR-Kühler   | Ablagerungen   | Masse Ablagerung / g |
|--|--|----------------------|
| DK nach DIN EN 590   | Gleichmäßige lockere, feinpulverige und dünne Bedeckung der Oberfläche mit trockener rußartiger Schicht  | 6,13                 |
| DK DIN EN 590 + 10 Vol% SME  | Gleichmäßige Bedeckung mit feuchter, grobkörniger sowie teilweise mit trockener feinpulveriger Schicht   | 19,16                |
| DIN EN 590 mit 10 Vol% SME + Komponenten-Mischung: 50 m% DK, 10 m% SME, 20 m% Öl, 20 m% Aromaten                     | Ungleichmäßige Bedeckung mit trockenen feinpulverigen und grobkörnigen, sowie feuchten klebrig Bestandteilen   | 26,75                |
| DIN EN 590 mit 10 Vol% SME + Komponenten-Mischung: 50 m% DK, 10 m% SME, 20 m% Öl, 20 m% Aromaten, 1.000 ppm Schwefel | Ungleichmäßige Bedeckung mit trockenen grobkörnigen und z.T. fest haftenden Ablagerungen. Zusätzlich ungleichmäßige Bedeckung feuchten und grobkörnigen organischem Material | 44,18                |

Aus den oben genannten Daten geht hervor, dass der gewählte Zyklus zu einer signifikanten nachweisbaren Menge an organischen Ablagerungen führt. Zudem wird ausreichend Material abgeschieden, als dass eine Wägung möglich ist. Dazu wird vor und nach Beendigung des Versuchs der AGR-Kühler gewogen und aus Differenz die abgelagerte organische Masse erfasst.

Der Einsatz von normgerechten Biodiesel-haltigen Dieselkraftstoff (bis zu 7 Volumen-% Biodiesel) zeigt keine Auffälligkeiten in Abzug auf die abgelagerte organische Masse. Die Haptik der rußartigen Ablagerungen aus dem ersten Versuch ist mit seiner flächigen feinpulverigen Erscheinung jenen Ablagerungen ähnlich, die sich als nicht kritisch erweisen.

Wird dagegen Dieselkraftstoff eingesetzt, bei dem der Anteil der Biodieselskomponenten stark angehoben wird und welcher einen hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren enthält (z.B. Linolensäuremethylester), so erhöht sich die Ablagerungsmasse signifikant auf etwa das Dreifache. Dieses Verhalten bestätigt die Vermutung, dass der Einsatz von ungesättigten Biokraftstoffkomponenten das Ablagerungsverhalten verstärkt. Der Einsatz von Biokraftstoffkomponenten beeinflusst demnach nicht immer das Ablagerungsverhalten, sondern die darin enthaltenen ungesättigten Komponenten nehmen Einfluss auf das Ablagerungsverhalten.

Durch die Vorlage eines Flüssigkeitsfilms im AGR-Kühler wird das genannten Ablagerungsverhalten noch weiter gesteigert. Diese Tatsache trägt dem Umstand Rechnung, als dass bei Vorhandensein dieses Films der Aufbau von Ablagerungen ermöglicht bzw. verstärkt wird. Bei der Zusammensetzung des künstlichen Flüssigkeits-Films wurde darauf geachtet, dass nur ausgewählte chemische Komponenten zum Einsatz kommen. So wurde bei den Motor-Versuchen der Schwerpunkt auf den Einfluss von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch gezielte Einsatz von Biodieselskraftstoff-Komponenten gelegt. Zusätzlich wird der Anteil an mehrkernigen aromatischen Systemen drastisch erhöht, um eine Verknüpfung bzw. eine Reaktion mit dem Dieselruß zu verbessern. Als polyzyklische Aromaten-Substanz wurde Pyren ausgewählt, da diese keine krebserregenden Eigenschaften aufweist. Nach den Daten von Klingenberg et al. wird bei der innermotorischen Dieselerbrennung das Molekül Pyren gegenüber anderen PAKs, in Bezug auf die Masse, am meisten gebildet [Klingenberg et al. 1988, S. 70]. Die Komponenten Dieselkraftstoff und Motorenöl dienen bei den Versuchen als Lösungsmittel bzw. als Dispersionsmittel für Pyren. Diese sorgen für eine gleichmäßige Verteilung der beiden Komponenten SME und Pyren und für eine ausreichende Benetzung der Metalloberfläche. Gleichzeitig verhindern die hochsiedenden Komponenten des Motorenöls, dass der Flüssigkeitsfilm durch den Abgasmassenstrom zu Versuchsbeginn fortgespült wird.

Im vierten Versuch wurde zusätzlich der Einfluss von hohen Schwefel-Konzentrationen bewertet. Zu diesem Zweck wurde die chemische Substanz Dibenzothiophen eingesetzt, welche in schwefelhaltigem Dieselkraftstoff gefunden wird. In Anwesenheit der genannten Substanz wurde die Ablagerungsneigung erneut signifikant gesteigert.

Daraus lässt sich ableiten, dass die Bildung der Ablagerungen nicht durch eine ausgewählte chemische Komponente initiiert wird, sondern durch ein Zusammenspiel von mehreren verschiedenen Substanzen, welche während des Motorbetriebes miteinander vernetzt werden.

Mit Hilfe der Untersuchungen am Motoren-Prüfstand konnte gezeigt werden, dass sowohl der Fahrzyklus, als auch chemische Reaktionen einen signifikanten Einfluss auf die Ablagerungs-Bildung nehmen. Im Folgenden werden die chemischen Reaktionen, welche an der Metalloberfläche des AGR-Kühlers ablaufen können näher betrachtet. Motor-Prüfsand-Untersuchungen sind mit einem hohen Zeit- und Materialaufwand verbunden, so dass die Bewertung der chemischen Reaktionen im Labor erfolgt. Im Labor konnten zwar nicht alle Parameter des Motors nachgestellt werden, insbesondere nicht die hohen Abgastemperaturen und dafür konnten die einzelnen Vernetzungs-Reaktionen voneinander abgekoppelt und der Einfluss der jeweiligen Reaktion einzeln betrachtet werden.

## 7.5 Laboratorium-Untersuchungen

Für die Untersuchungen im Labor wurden verschiedene Substanzen eingesetzt, miteinander vermischt und für 40 Stunden bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Diese Substanzen wurden derart ausgewählt, so wie diese im Abgas vorkommen können. Dazu gehören u.a. unverbrannter Dieselmotorkraftstoff (ohne Biodiesel), Biodieselmotorkraftstoff, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (Anthracen und Pyren), sowie Netzwerkbildner wie Phthalsäureanhydrid und Phenol und Aldehyde (Nonanal). Die Anwesenheit von Schwefel-Atomen wurde durch den Einsatz der aromatischen Komponente Dibenzothiophen und elementarem Schwefel realisiert. Die oben genannten Komponenten wurden in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt und miteinander kombiniert. Auf diese Weise konnten gezielt Substanzen variiert werden, um den Einfluss der jeweiligen Komponente auf die Ablagerungsbildung zu beurteilen.

Die Einwaagen der Reaktionsmasse wurden zwischen 10 und 20 g variiert und dementsprechend unterscheiden sich die erfassten Ablagerungsmassen. Eine Einwaage von 15 g erwies sich als diejenige Masse, die das beste Verhältnis aus der Füllung der Waschflasche und der erhaltenen Ablagerungsmasse darstellt. Die Angaben der erzielten Ablagerungsmasse wurden daher auf 15 g normiert, um eine Vergleichbarkeit der Versuchsreihen herzustellen. Die Masse der Vorlage wird dazu durch den Faktor 15 geteilt und die gemessenen Ablagerungsmassen mit dem Quotienten multipliziert. Die nachfolgende Formel macht den mathematischen Zusammenhang deutlich.

$$m_{\text{Ablagerung, normiert}} = \frac{m_{\text{Vorlage}}}{15} \cdot m_{\text{Ablagerung, gemessen}}$$

Die Tabelle 7-14 stellt alle hier beschriebenen Versuche hinsichtlich Ablagerungsmasse und normierter Masse zusammen.

Tabelle 7-14: Massenauswertung der in dieser Arbeit betrachteten Laborversuche. Alle Werte sind in der Einheit Gramm angegeben.

| Labor-<br>versuch | Masse<br>Vorlage<br>Reaktionsmasse | Masse<br>Waschflasche<br>nach Versuch | Masse<br>Waschflasche<br>vor Versuch | Masse<br>Ablagerungen | Masse<br>Ablagerungen<br>normiert auf<br>15 g |
|-------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|---|
| 01-01             | 15,05                              | 168,22                                | 158,53                               | 9,69                  | 9,66  |
| 01-02             | 15,02                              | 166,83                                | 157,07                               | 9,76                  | 9,75  |
| 05-01             | 16,88                              | 173,94                                | 160,44                               | 13,50                 | 12,00   |
| 11-01             | 15,35                              | 172,06                                | 160,47                               | 11,59                 | 11,33   |
| 12-01             | 16,75                              | 165,42                                | 157,08                               | 8,34                  | 7,47  |
| 13-01             | 16,24                              | 168,77                                | 160,47                               | 8,30                  | 7,67  |
| 15-01             | 16,44                              | 166,76                                | 158,34                               | 8,42                  | 7,68  |
| 16-01             | 16,31                              | 166,24                                | 158,56                               | 7,68                  | 7,06  |
| 17-01             | 17,75                              | 174,86                                | 163,67                               | 11,19                 | 9,46  |
| 18-01             | 20,61                              | 176,86                                | 160,34                               | 16,52                 | 12,02   |
| 21-01             | 20,20                              | 173,59                                | 155,89                               | 17,70                 | 13,14   |
| 22-01             | 20,39                              | 181,86                                | 163,64                               | 18,22                 | 13,40   |
| 23-01             | 21,53                              | 175,18                                | 158,28                               | 16,90                 | 11,77   |
| 24-01             | 7,96                               | 161,88                                | 156,84                               | 5,04                  | 9,50  |
| 25-01             | 9,37                               | 165,83                                | 160,17                               | 5,66                  | 9,06  |
| 26-01             | 9,65                               | 163,30                                | 158,05                               | 5,25                  | 8,16  |
| 27-01             | 8,43                               | 163,44                                | 158,36                               | 5,08                  | 9,04  |
| 28-01             | 7,01                               | 167,27                                | 163,64                               | 3,63                  | 7,77  |
| 29-01             | 8,10                               | 163,86                                | 160,03                               | 3,83                  | 7,09  |
| 30-01             | 6,18                               | 160,70                                | 155,96                               | 4,74                  | 11,50   |

Im folgenden Abschnitt werden die jeweiligen Untersuchungsergebnisse bewertet und diskutiert.

### 7.5.1 Vergleich von realem Dieselruß und industriellem Gasruß

In den kritischen organischen Ablagerungen im AGR-Kühler, die in Versuch-Fahrzeugen gefunden wurden, wurde ein signifikanter Anteil an Dieselruß nachgewiesen. In diesem Zusammenhang wurde bei den Labor-Untersuchungen ebenfalls Dieselruß zur Darstellung von künstlichen Ablagerungen eingesetzt. Die Sammlung von Dieselruß, der auf von einem Dieselmotor auf einem Motoren-Prüfstand erzeugt wird, ist aufwändig und durch die karzinogene Wirkung des Rußes mit einem Gefahrpotential für den Anwender verbunden. Aus diesem Grund wurde zum Vergleich ein Industrieruß für die Versuche herangezogen.

In der nachfolgenden Abbildung 4-1 werden zum Vergleich und zur Bewertung der Thermogravimetrie-Kurven der realen Ablagerungen aus einem Feld-Fahrzeug, sowie die Laborablagerungen mit Dieselruß und Industrieruß dargestellt. Darüber hinaus zeigt jene Darstellung die Möglichkeit auf, im Labor reale Ablagerungen aus dem AGR-System nachzubilden.

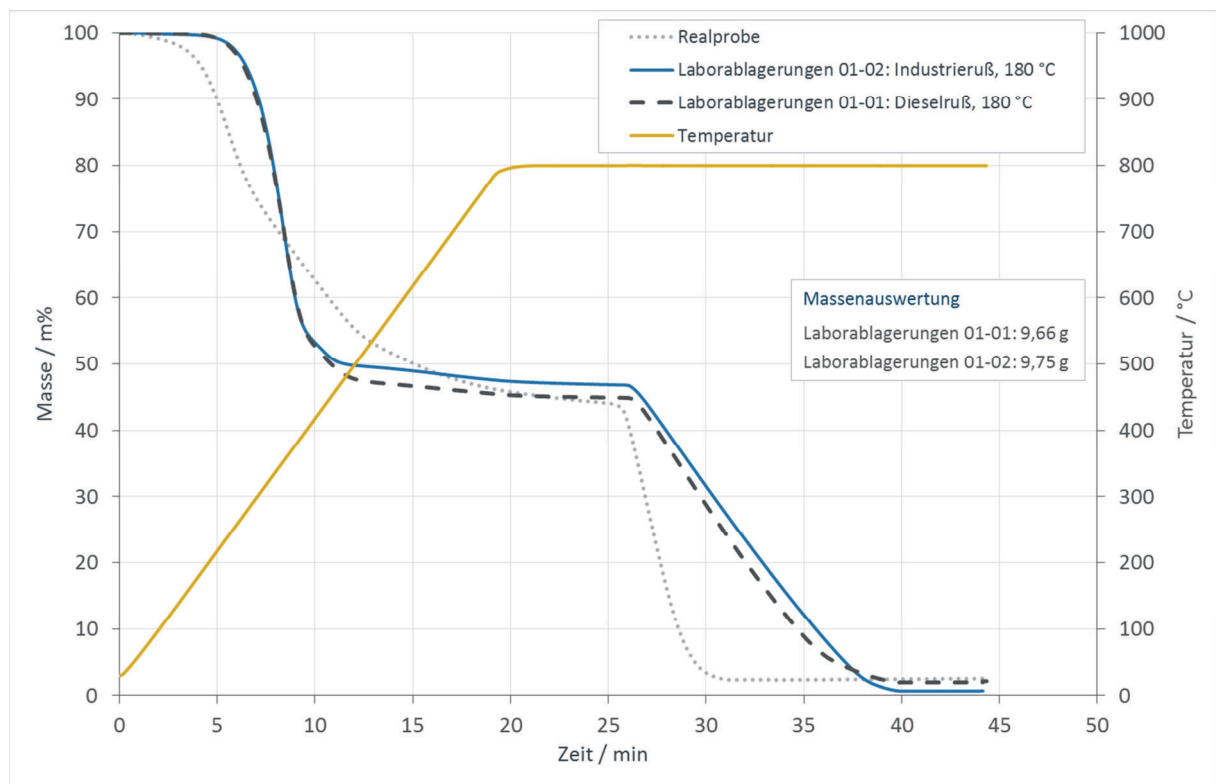


Abbildung 7-26: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen (hellgraue gepunktete Linie) aus einem AGR-Kühler eines Nutzfahrzeug-Dieselmotors (Probennummer AGR 1, 1.6 L Hubraum, 75 kW Nennleistung), von künstlich hergestellten Laborablagerungen mit Dieselruß (dunkelgraue gestrichelte Linie), sowie von künstlichen Laborablagerungen auf Basis von Industrieruß (blaue Kurve). Die Daten wurden bei einer Aufheizrate von  $40 \text{ Kmin}^{-1}$  bis zu einer Endtemperatur von  $800 \text{ °C}$  erfasst. Bis 25 min wurde unter Stickstoff-Atmosphäre aufgeheizt, danach unter oxidierender Druckluft-Atmosphäre (Methode 2).



Die Daten zeigen, dass, in Bezug auf die Verdampfungs- und Verbrennungsverluste, die Nachstellung der realen Ablagerungsproben im Labor sehr gut möglich ist. Während der Thermodesorption unter inerter Stickstoff-Atmosphäre bis 800 °C werden bei den realen Ablagerungen kontinuierlich Bestandteile in die Gasphase gebracht. In den beiden Laborablagerungen werden dagegen nahezu sprunghaft Substanzen thermisch desorbiert. Diese Umstände legen den Schluss nahe, dass die realen Ablagerungen aus einer weitaus komplexeren organischen Matrix zusammengesetzt sind, als es in einer Mischung im Labor möglich wäre. In der Literatur wird beschrieben, dass z.B. die Wärmebeständigkeit von Phenol-Harzen steigt, je höher das Molekulargewicht der reaktiven Komponenten ist [Salamone 1996, S. 5035; Hanabata et al. 1989]. Es ist daher davon auszugehen, dass in den realen Ablagerungsproben eine sehr weite Verteilung der Molekülmassen vorliegt. Darüber hinaus sind die Komponenten auf der Oberfläche des AGR-Kühlers, die in Reaktion miteinander treten, keinen hohen Temperaturen ausgesetzt, da die abgeschiedenen Substanzen sonst sofort wieder verdampft werden würden.

Dieser Umstand bekräftigt die Annahme, dass niedrige Abgas- und AGR-Kühlwasser-Temperaturen vorherrschen müssen, um ausreichend organisches Material abzulagern. Gleichzeitig ist die Temperatur hoch genug, um Reaktionen zu initiieren.

Interessant ist auch die Tatsache, dass noch leicht siedende Substanzen in den Ablagerungen vorhanden sind, obwohl diese mit heißem Abgas bei Temperaturen von bis zu 700 °C in Berührung kommen. Demnach werden die Abgas- und Ablagerungsbestandteile sehr fest in die organische Matrix eingebettet und darüber hinaus von darüber liegenden Schichten vor hohen Temperaturen geschützt. Die Temperatur in diesem Laborversuch betrug 180 °C und daher ist davon auszugehen, dass in den wandnahen Bereichen der realen Ablagerungen Temperaturen erreicht werden, die der des Kühlwassers (90 °C) und darunter entsprechen.

Bei der Verbrennung der organischen Laborproben zeigt sich, dass die realen Proben weitaus schneller (steile negative Steigung) oxidiert werden, als jene Ablagerungen aus dem Labor. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Oberfläche und auch die innere Struktur der realen Ablagerungen weitaus poröser sind, als die Zusammensetzung und die Oberfläche der Laborablagerungen, welche kompakter und damit schwerer zu verbrennen sind.

In Ergänzung zu den oben genannten Beobachtungen zeigt sich, dass die Laborablagerungen, welche mit Hilfe des synthetisch hergestellten Industrierußes erzeugt wurden, einen ähnlichen TGA-Kurvenverlauf aufweisen, wie die Ablagerungen auf Basis von Dieseleruß. Demnach werden Morphologie, Oberflächenbeschaffenheit und Reaktivität des Dieselerußes gut nachgebildet oder die genannten Parameter haben keinen signifikanten Einfluss auf die Ablagerungsbildung. In beiden Fällen bleibt die Aussage bestehen, dass der industriell hergestellte Gasruß in guter Näherung als Ersatz für Dieseleruß herangezogen und in den folgenden Experimenten verwendet werden kann.



Die Auswertung der Ablagerungsmassen der beiden Laborproben ergibt eine Abweichung von 0,07 g (0,71 %) und kann auf Ungenauigkeiten bei der Einwaage der Eduktmassen zurückgeführt werden. Der genannte Ansatz der Vergleichbarkeit von Dieselruß und Industrieruß wird damit weiterbekräftigt.

### 7.5.2 Bildung von Phenol-Alkyd-Harzen

Im ungereinigten Abgas von Dieselmotoren werden signifikante Phenol-Emissionen von bis zu  $2,61 \text{ mg km}^{-1}$  detektiert [Klingenberg et al. 1988, S. 49]. In Verbindung mit Aldehyd-Molekülen, die während der Oxidation von Fettsäureestern aus biodiesel-haltigem Kraftstoff entstehen, besteht die Möglichkeit der Reaktion zu einem Phenol-Aldehyd-Harz in den organischen Ablagerungen im AGR-System. Ähnlich wie bei der industriellen Darstellung eines Phenol-Formaldehyd-Harzes werden in den Ablagerungen die Komponenten Phenol und das Aldehyd-Molekül Nonanal im Verhältnis Nonanal : Phenol = 1,54 (m/m) in die synthetischer Ablagerungsmasse gegeben und bei Temperaturen von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  zu Reaktion gebracht.

Ein Überangebot von Aldehyd-Molekülen begünstigt die Ausbildung von Methylol-Gruppen, welche zur Ausbildung von stabilen Methylen- und Dimethylenether-Bindungen und damit zu einem verzweigten Harz führen [Stoye und Freitag 1996, S. 133-152]. In der folgenden Abbildung 7-27 wird der Einfluss jenes Phenol-Aldehyd-Harzes näher betrachtet. Die Abkürzung PSA steht für die chemische Komponente Phthalsäureanhydrid, deren Einfluss im Verlauf der Arbeit noch näher betrachtet werden wird.

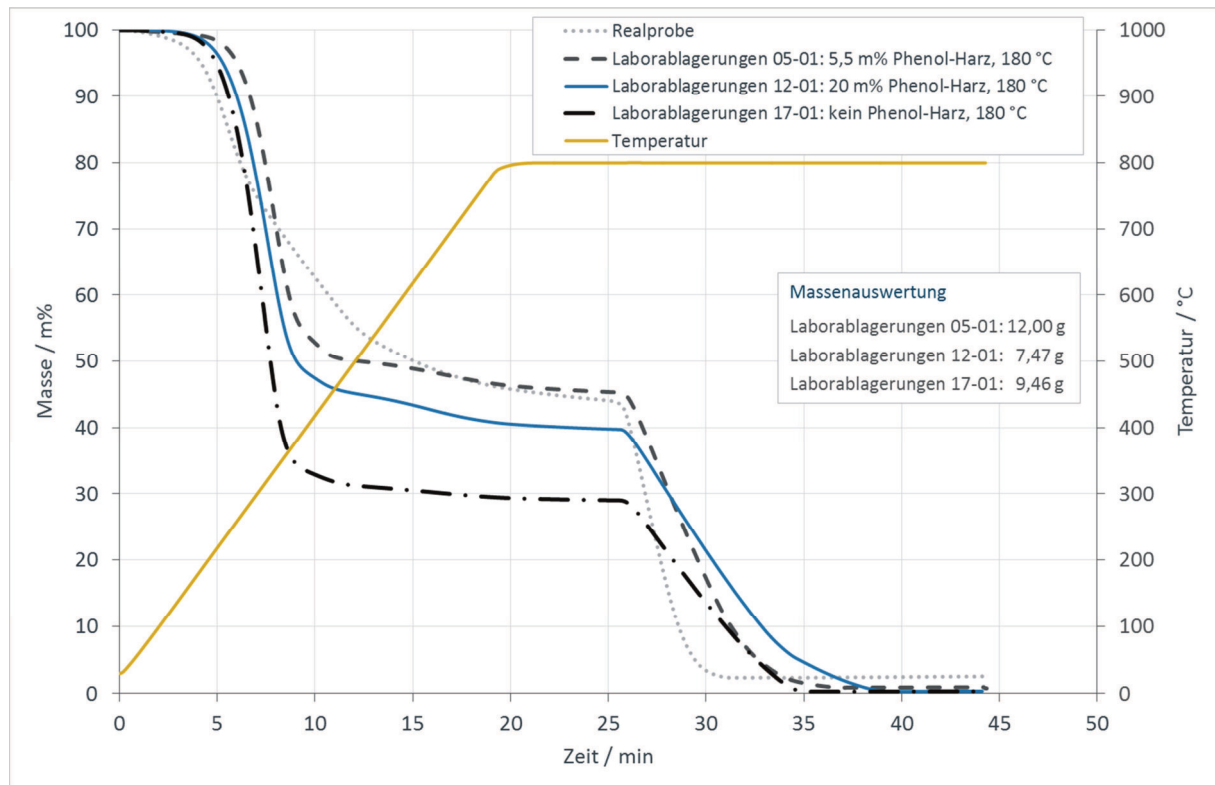


Abbildung 7-27: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten Laborablagernungen mit 5,5 m% Phenol-Aldehyd-Harz (dunkelgraue gestrichelte Linie), mit 20 m% Phenol-Aldehyd-Harz (blaue Kurve), sowie von Laborablagernungen ohne den Zusatz von Phenol und Nonanal (schwarze Strich-Punkt-Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst.

Im Vergleich zu den realen Ablagerungen weisen alle Thermogravimetrie-Kurven der Laborablagernungen einen steilen Massenverlust bis zu einer Temperatur von 800 °C auf. Im Gegensatz dazu wird ein kontinuierlicher Masseverlust der realen Ablagerungen bis 800 °C beobachtet. Dieses Erkenntnis wurde bereits im oberen Abschnitt näher betrachtet.

Viel interessanter ist der signifikante Unterschied zwischen den Kurven, die die unterschiedlichen eingesetzten Mengen der Komponenten Phenol und Nonanal widerspiegeln.

Der Einsatz von 5,5 Massen-% Phenol-Aldehyd-Harz entspricht dem thermischen Verhalten der AGR-Ablagerungen am besten. Erwartungsgemäß wird bei dieser Mischung auch die höchste Ablagerungsmasse erfasst. Entgegen der Erwartung führt eine Anhebung des Gehalts der genannten Harz-Komponenten auf 20 Massen-% nicht zu einer Erhöhung der abgelagerten Masse, sondern zu einer Verringerung der abgelagerten Masse und auch der thermischen Stabilität.

Die eingesetzte Masse an Aromaten und Motorenöl wurde verringert und in Form von Phenol-Aldehyd-Harz zugegeben. Die beiden Komponenten Aromaten und Motorenöl nehmen damit einen großen Einfluss auf die thermische Stabilität der Ablagerungen ein: In Abwesenheit des Phenol-Harzes sinkt zwar die thermische Stabilität weiter und im Gegensatz dazu wird mehr Ablagerungsmasse gebildet als bei hohen Phenol-Harz-Gehalten. Wie bereits aus den Messergebnissen ersichtlich wurde, haben hochsiedende Komponenten und polyzyklische Systeme einen signifikanten Einfluss auf die Masse und Harz-bildende Substanzen Einfluss auf die innere Festigkeit der Ablagerungen in AGR-Systemen.

### 7.5.3 Einfluss der Rußmenge

Bei der innermotorischen Dieselerbrennung werden signifikante Mengen an Ruß gebildet (rund 0,006 m%) und gelangen in das Hochdruck-AGR-System. Zur Erfassung des Einflusses des Rußes auf die Ablagerungs-Bildung wird der Anteil des Rußes in den Laborablagerungen auf das Dreifache erhöht und damit der Einfluss der nicht verdampfenden und brennbaren Bestandteile gesteigert. Wird gleichzeitig die Reaktionstemperatur verringert und damit die Reaktionsgeschwindigkeit gesenkt, spielen die Vernetzungsreaktionen der Phenol-Aldehyd-Komponenten, sowie der Alkyd-Harz-Bildung nur noch eine untergeordnete Rolle. Auf diese Weise kann der Status der Ablagerungen simuliert werden, der kurz nach dem Abstellen des Motors entsteht: Ruß-Teilchen werden zusammen mit organischen Substanzen und nicht-verbranntem Dieselkraftstoff bei niedrigen Kühlwassertemperaturen abgeschieden. Diese Situation entsteht z.B. nach einer Kurzstreckenfahrt. In der Abbildung 7-28 werden die Daten der unterschiedlichen Rußmengen und Reaktionstemperaturen grafisch dargestellt.

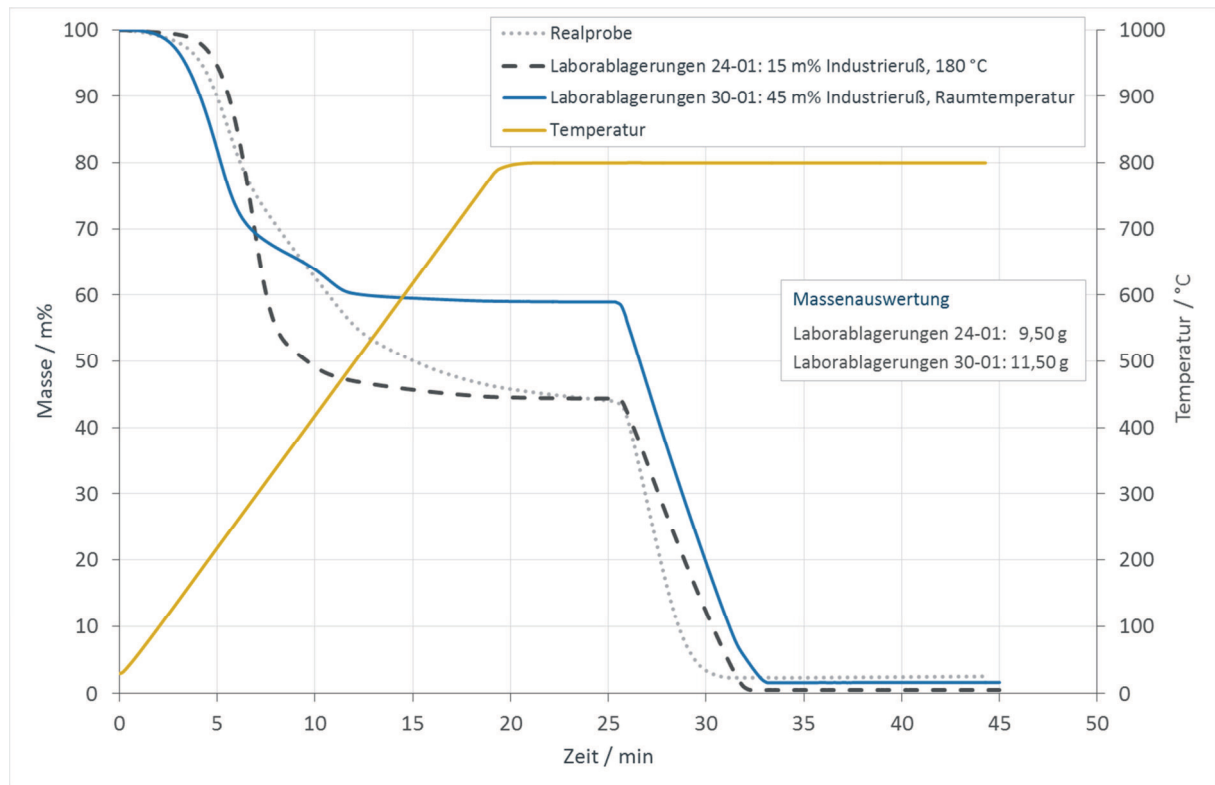


Abbildung 7-28: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten Laborablagerungen mit 15 m% Industrieruß (dunkelgraue gestrichelte Linie), sowie von Laborablagerungen mit 45 m% Industrieruß (blaue Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst.

Es ist ein signifikanter Anstieg der nicht verdampfenden Substanzen auf etwa 60 Massen-% zu erkennen. Der Anteil der eingesetzten Rußmasse beträgt allerdings lediglich 45 Massen-%, daher ist davon auszugehen, dass sich 15 Massen-% der anderen Komponenten miteinander vernetzt haben und an den Ruß gebunden wurden. Dieser Umstand ist insofern interessant, als dass die Reaktionstemperatur der Umgebungstemperatur entsprach. Es finden demnach auch bei niedrigen Temperaturen Vernetzungsreaktionen mit und an dem Dieselruß statt. Dieser Ansatz wird durch die vergleichbaren Ablagerungsmassen gestützt.

Auch wenn der Anteil der nicht verdampfenden Bestandteile zu hoch liegt, so zeigen die Daten, dass die Masse an Ruß einen entscheidenden Einfluss auf die Ablagerungsbildung hat. Die Menge des Rußes in den realen Ablagerungen entspricht damit, einem Wert zwischen den beiden Zusammensetzungen, also etwa bei 30 Massen-%.

Die linke obere Teil der Thermogravimetrie-Kurven der beiden verschiedenen Laborablagerungen, der den Massenverlust der leicht verdampfenden Bestandteile bis 300 °C wiedergibt, liegt jeweils über bzw. unter den realen Laborablagerungen. Bei Raumtemperatur werden nicht derart viele Komponenten in die Gasphase gebracht wie bei Temperaturen darüber.

Unter realen Motorbedingungen werden nur kurz nach Motorstart Temperaturen erreicht, die um die Raumtemperaturen liegen, die Abwärme des Motors steigert die Kühlwassertemperatur rasch. Dementsprechend werden leichtflüchtige Komponenten schnell verdampft, wenn diese nicht bereits an den Dieselruß angelagert bzw. die Komponenten noch nicht miteinander vernetzt worden sind. Die Masseverlust-Kurve der realen Ablagerungen liegt zwischen den beiden Laborablagerungs-Kurven und damit wird die Temperatur zwischen den beiden Maxima liegen, bei der sich die Ablagerungen im AGR-Kühler bilden, also etwa 90 °C. Diese Temperatur entspricht der Kühlwassertemperatur bei einem betriebswarmen Motor. Die bereits weiter oben aufgestellte These, dass die wandnahen Ablagerungen im AGR-Kühler durch darüber liegenden organischen Ablagerungsschichten vor weiterer „Austrocknung“ geschützt werden, wird dadurch weiter erhärtet.

#### 7.5.4 Einfluss der Reaktionstemperatur

Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird im nächsten Versuch die Reaktionstemperatur auf 90 °C gesenkt, um den Einfluss der Temperatur auf die Ablagerungsbildung herauszustellen. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde auch der Einfluss von einem anderen organischen Harzen untersucht. Auf Basis der analytischen Daten wurden Naphthalin-Derivate gefunden, die ein oder zwei Alkohol-Funktionalitäten aufweisen und damit als Reaktionspartner mit Säuren fungieren. Aus der Kunststoff-Technologie ist die Reaktion von ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit mehrwertigen Säuren bekannt, welche ein organisches Netzwerk ausbilden und als *Polyester* oder auch als *Alkyd-Harze* bezeichnet werden. Das populärste Beispiel dafür ist der Kunststoff aus dem viele Trinkflaschen hergestellt werden, das *Polyethylenterephthalat* (PET). In Anlehnung an diese Reaktion wird nun überprüft, ob die gefundenen Substanzen miteinander reagieren und damit die Ablagerungsbildung unterstützen. Über die nachfolgende Abbildung 7-29 werden die erhaltenen Daten veranschaulicht.

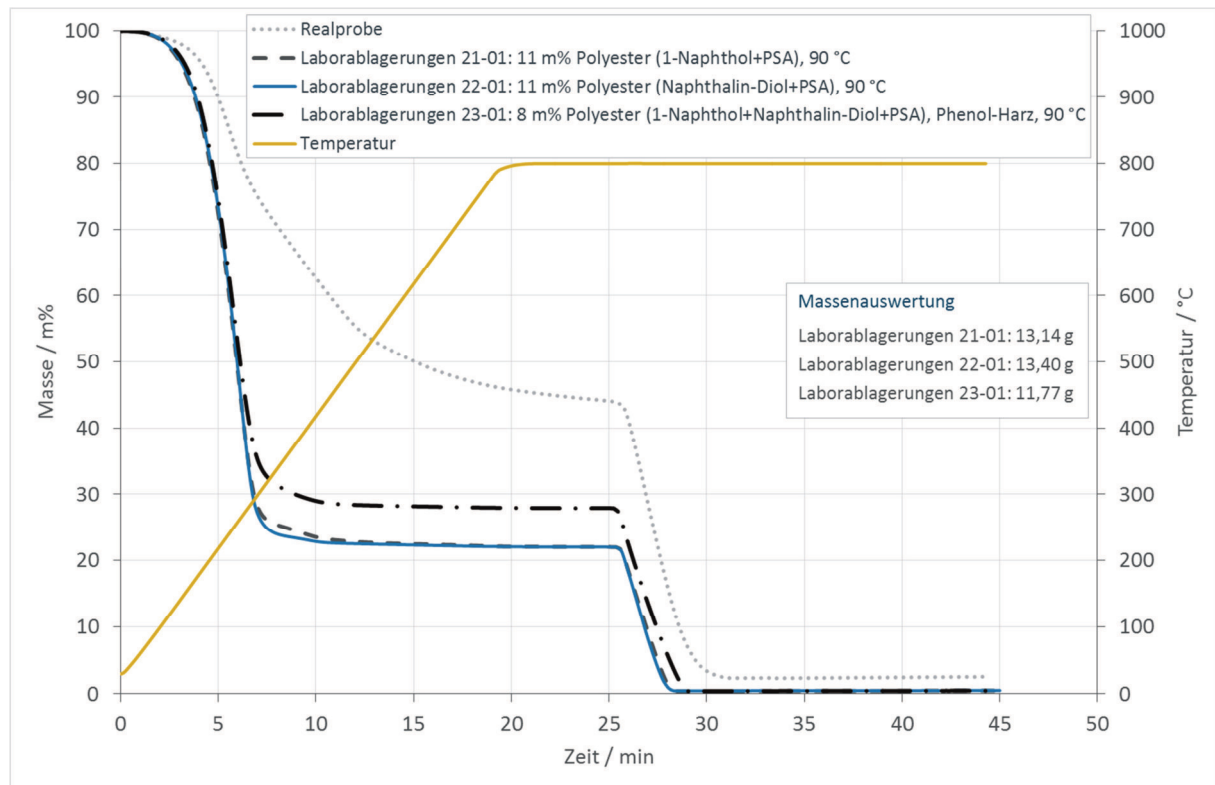


Abbildung 7-29: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten Laborablagerungen: Einsatz von zwei verschiedenen Harz-Typen (Polyester / Alkyd-Harz und Phenol-Harz, schwarze Strich-Punkt-Kurve), Ablagerungen mit einem Polyester-Harz auf Basis von 1-Naphthol (dunkelgraue gestrichelte Kurve), sowie von Laborablagerungen mit einem zweiwertigen Alkohol (Naphthalin-Diol, blaue Kurbe). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst.

Bei den genannten Versuchen fällt die deutlich abgesenkte Ablagerungsmasse auf, die sich während der thermischen Alterung bildet. Bei dem Einsatz der Komponenten 1-Naphthol, Naphthalin-Diol und Phthalsäureanhydrid (PSA), die zur Bildung von Polyestern führen, werden Ablagerungsmassen von rund 20 Massen-% erreicht. Es ergibt sich dabei kein signifikanter Unterschied in der Bildung von Ablagerungsmassen, ob ein Polyester-Bildner auf Basis von 1-Naphthol (einwertiger Alkohol) oder auf Basis von Naphthalin-Diol (zweiwertiger Alkohol). Dieser Umstand ist insofern unerwartet, als dass ein zweiwertiger Alkohol ein verzweigteres und damit festeres Netzwerk ausbilden sollte, als ein einwertiger Alkohol. Im direkten Vergleich zeigt die Mischung aus den Polyester-Bidnern und dem Phenol-Harz, eine leichte Erhöhung der nicht-verdampfbaren Masse auf knapp 30 Massen-%. Die abgelagerte Masse ist niedriger, im Vergleich zu den reinen Polyester-Ablagerungen. Offensichtlich vermögen Polyester mehr locker verknüpfte Masse in den Ablagerungen zu bilden und Phenol-Harze ein festeres inneres Netzwerk auszubilden. Die Versuche zeigen zudem deutlich, dass die Reaktionstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung und Vernetzung von Ablagerungsprodukten nimmt. Die nachfolgende Grafik (Abbildung 7-30) stellt diesen Effekt stärker heraus.

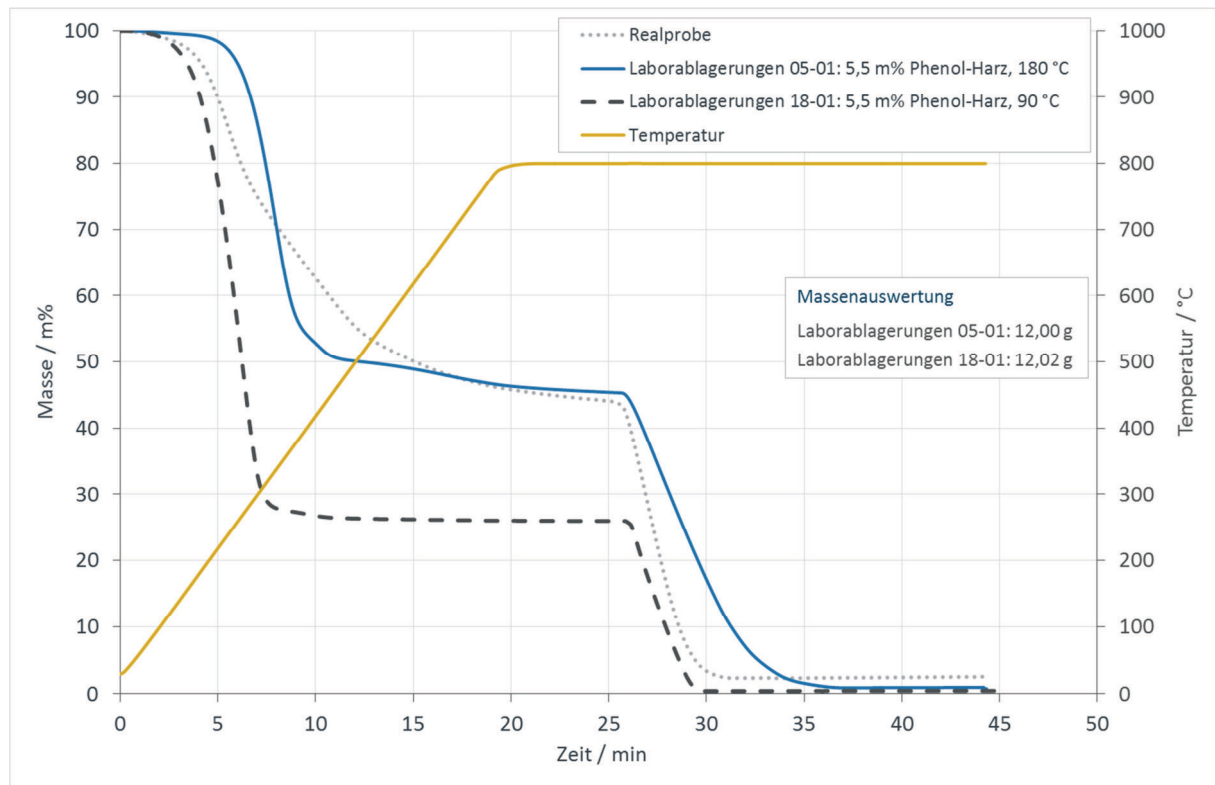


Abbildung 7-30: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten Laborablagerungen bei zwei verschiedenen Temperaturen: es wurde jeweils die gleiche Menge an Phenol-Harz eingesetzt und bei 180 °C (blaue Kurve), sowie bei 90 °C (dunkelgraue gestrichelte Kurve) gealtert. Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst.

Bei einer Temperatur von 180 °C werden organischen Ablagerungen im Labor erhalten, die den realen Ablagerungen sehr ähnlich sind. Dieses Verhalten wurde bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert. Wird dagegen die Reaktionstemperatur auf die Hälfte gesenkt, so wird auch die vernetzte Ablagerungsmasse um die Hälfte verringert. Die fest-haftenden Ablagerungen im AGR-Kühler werden bevorzugt dann gebildet, wenn die Reaktionstemperatur über 90 °C liegt. Liegt die Temperatur unter diesem Wert, so werden zwar ähnliche Ablagerungsmassen gebildet (siehe gleiche Auswaagen), die allerdings eine verringerte innere Festigkeit aufweisen. Dieser Umstand spricht für einen sich selbst verstärkenden Mechanismus, der überwiegend an der Oberfläche der Ablagerungen stattfindet. Dort kommt das organische Material mit dem heißen Abgasmassenstrom in Berührung und die organischen Substanzen werden zu polyzyklischen Kohlenwasserstoffen pyrolysiert und die jeweiligen Harz-bildenden Komponenten reagiert zu ausgedehnten Netzwerken. Diese Netzwerke erhöhen die innere Festigkeit in den Ablagerungen.

Direkt an der Wand der Kühlerrohre werden Temperaturen bis maximal Kühlwassertemperatur erreicht, welche zwischen 90 und 100 °C liegt. Bei diesen herrschenden Temperaturen werden keine weiteren Vernetzung-Reaktionen initiiert, die zur Ablagerungsbildung beitragen.



## 7.5.5 Bildung von organischen Polymeren

Aus den vorangegangenen Daten konnte eine Temperaturabhängigkeit in Zusammenhang mit verschiedenen organischen Polymeren herausgearbeitet werden. Zum Vergleich der verschiedenen eingesetzten Polymere wurden diese auch bei einer einheitlichen Reaktionstemperatur von 180 °C künstlich gealtert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Abbildung 7-31 dargestellt.

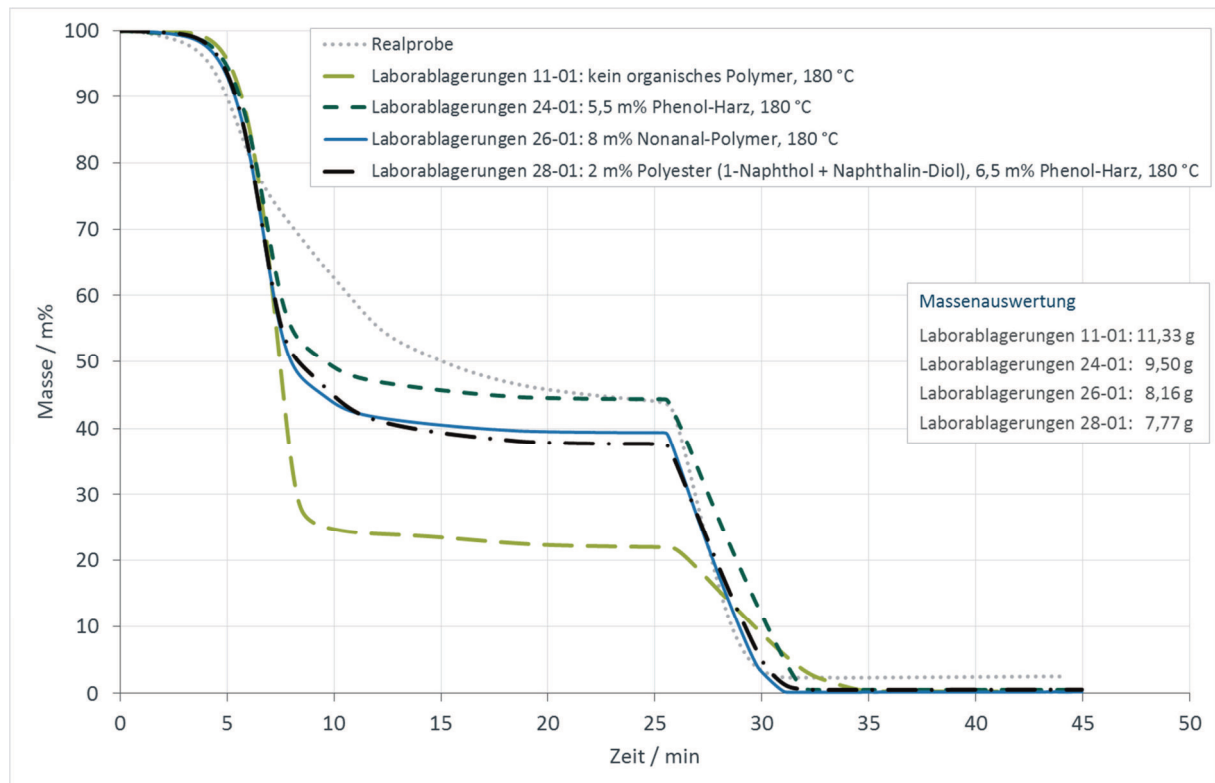


Abbildung 7-31: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit drei unterschiedlichen organischen Polymeren: Phenol-Harz haltige Ablagerungen (dunkelgraue gestrichelte Kurve), Laborablagerungen auf Basis einer Polymerisationsreaktion von Nonanal-Molekülen (blaue durchgezogene Kurve), Polymer-Mischung aus einem Polyester auf Basis von Naphtholen und Phthalsäureanhydrid (schwarze Strich-Punkt-Linie). Zum Vergleich wurden Thermogravimetrie-Daten einer Laborablagerung ohne organisches Polymer eingefügt (grüne gestrichelte Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst. Aus Gründen der Übersicht wurde bei diesem Diagramm auf die Einbindung der Temperaturkurve verzichtet.

Aus den vorangegangenen Betrachtungen wurde bereits herausgearbeitet, dass in Anwesenheit von 5,5 Massen-% Phenol-Harz am wirkungsvollsten Ablagerungen gebildet werden. Aldehyd-Moleküle vermögen ebenfalls Polymerisationsreaktionen zu initiieren, die zu festen Ablagerungen führen.



Auf Basis der thermogravimetrischen Daten werden ähnliche Kurvenverläufe erhalten, wie bei dem Einsatz von Phenol-Harzen. Die nicht verdampfbare Masse dieses Polymer-Typus wird um 4 Massen-% abgesenkt, im Vergleich zur der TGA-Kurve des Phenol-Harzes.

Der Einsatz von ein- und mehrwertigen Alkoholfunktionen in Verbindung mit Phthalsäureanhydrid und einem Phenol-Harz führt zu einer weiteren Absenkung der Ablagerungsmasse im Vergleich zu *reinem* Phenol-Harz.

Die Menge an Phenol-Harz wurde nicht verändert, daher ist davon auszugehen, dass die Menge an Polyester die Polymerbildung stört bzw. ein Netzwerkaufbau nicht derart vollständig gelingt wie bei einem *reinen* Phenol-Harz als Netzwerk-Bildner. Diese Erkenntnis wird von der Tatsache gestützt, dass lediglich 2 Massen-% Polyester-Harz eingesetzt wurden und trotzdem die nicht-verdampfbare Ablagerungsmasse um 5 Massen-% abgesenkt wird, im Vergleich zu einer Laborablagerung nur mit Phenol-Harz.

Wird eine Ablagerungsmasse ohne jegliches organisches Polymer thermisch gealtert, werden Ablagerungsmassen von lediglich 23 Massen-% erhalten. Der Einfluss eines organischen Netzwerk-Bildners ist damit signifikant, denn dadurch wird die nicht-verdampfbare Masse nahezu verdoppelt.

Besonderes Augenmerk wird hier auf die Ablagerungsmassen gelegt. Die höchste Ablagerungsmasse wird bei der Labormischung ohne ein Polymer erzielt, wenn also hohe Anteile an Komponenten vorhanden sind, die keinen oder nur einen geringen Beitrag zu einem Netzwerk liefern. Zu diesen Komponenten zählen Dieselmotorenöl, Motorenöl, PAKs und auch Biodieselmotorenöl. Mengenmäßig haben diesen Substanzen den größten Einfluss auf die Ablagerungen ohne jedoch die innere Festigkeit zu gewährleisten. Erst durch die Anwesenheit von Harz-bildenden Substanzen wird ein Netzwerk aufgebaut. Den größten Beitrag liefert das Phenol-Harz. Die Polymerisation von Aldehyden trägt ebenfalls stark zu einer Netzwerk-Bildung bei. Der Einfluss von Polyester-Netzwerken trägt zwar auch zur inneren Festigkeit bei und nicht so stark wie die beiden anderen genannten Netzwerk-Typen.

### 7.5.6 Einfluss von Phthalsäureanhydrid

Bei der Zusammenstellung der künstlichen Ablagerungen wurde in geringen Mengen Phthalsäureanhydrid (PSA) als zusätzlicher Netzwerkbildner eingesetzt. Im Folgenden werden die Einflüsse des Phthalsäureanhydrid-Moleküls auf die Ablagerungsbildung, sowie die Interaktion mit Biodieselmotorenöl (Rapsmethylester, RME) näher betrachtet (Abbildung 7-32).

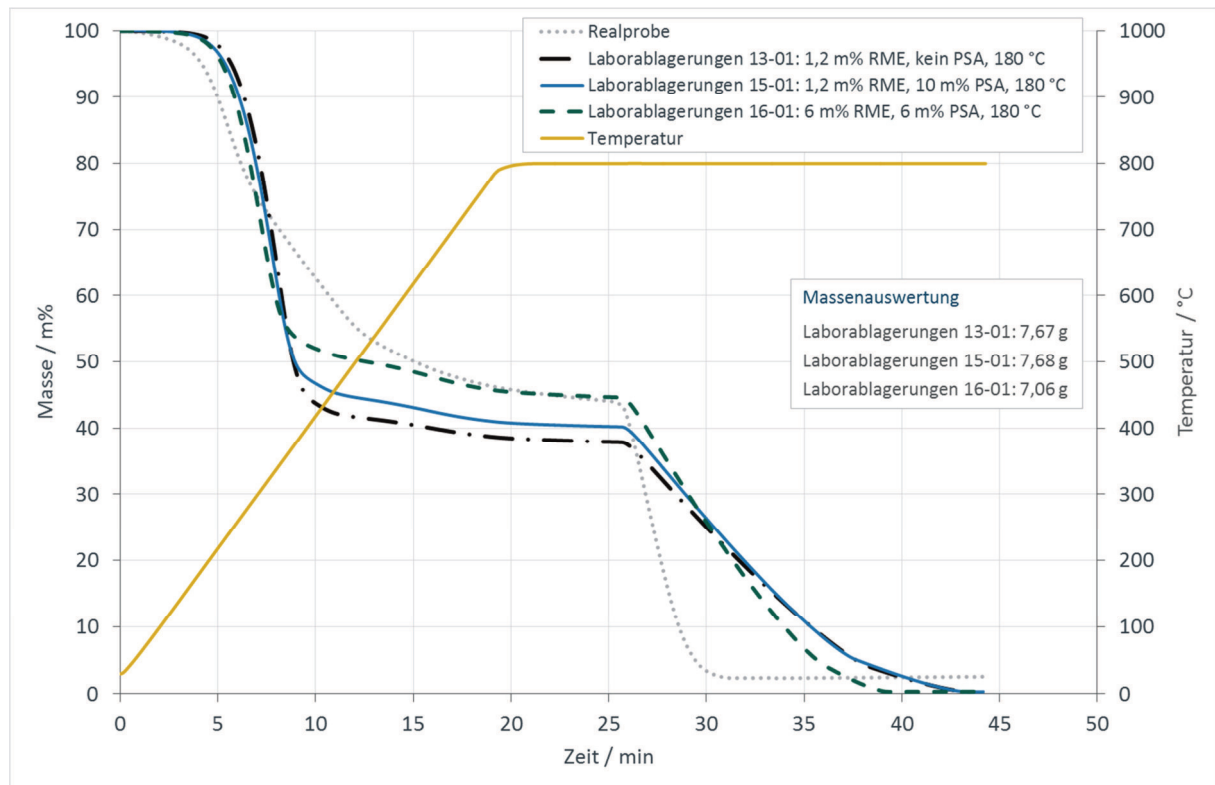


Abbildung 7-32: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit unterschiedlichen Gehalten an Phthalsäureanhydrid (PSA) und Biodieselmethylester (Rapsmethylester, RME): gleiche Mengen an PSA und RME (dunkelgraue gestrichelte Kurve), Laborablagerungen mit großem Anteil an PSA (blaue durchgezogene Kurve), kein Anteil an PSA (schwarze Strich-Punkt-Linie). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst.

Alle drei Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf und weisen hohe Anteile an nicht-verdampfenden Ablagerungen auf. Bei allen drei Mischungen wurde 5,5 Massen-% Phenol-Harz eingesetzt. Bei der Zugabe von Rapsmethylester und Phthalsäureanhydrid zu gleichen Teilen wird die beste Nachbildung der realen Ablagerungen erhalten. Wird die Menge an Phthalsäureanhydrid stark erhöht und gleichzeitig der Anteil an RME gesenkt, so wird eine Verringerung der nicht-verdampfenden Masse von etwa 4 Massen-% beobachtet.

Der Einfluss auf die Netzwerkbildung des Biodieselmethylesters ist damit höher, als der des Phthalsäureanhydrids. Die ungesättigten Fettsäureester vermögen durch ihre Doppelbindungsfunktion weiteraus mehr Anknüpfungspunkte zu den übrigen Komponenten zu knüpfen, als die zwei Säurefunktionen des Phthalsäureanhydrid-Moleküls.

Wird dagegen die Komponente Phthalsäureanhydrid nicht zugegeben wird die Ablagerungsmasse um weitere 3 Massen-% auf rund 37 Massen-% gesenkt. Der Einfluss der Phthalsäureanhydrid-Moleküle auf die Ablagerungsbildung ist damit signifikant und trägt zur Ausbildung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen, sowie zur Verzweigung (zwei Säurefunktionen) von Polymerketten bei.

Beide Komponenten weisen mehrere polare bzw. polarisierbare Bindungen (Methylester, Doppelbindungen, delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, Säurefunktion) und vermögen darüber hinaus über Doppelbindungen und Säure- und Ester-Funktionen Verknüpfungen zu anderen Molekülen auszubilden. Diese Verknüpfungen können zum einen auf chemischen Bindungen basieren, z.B. bei der Ausbildung von neuen Ester-Bindungen. Zum anderen vermögen die beiden genannten Moleküle auch physikalische Bindungen über schwache intermolekulare Bindungen, z.B. Wasserstoff-Brückenbindungen und / oder London-Kräfte auszubilden. Die Komponenten Rapsmethylester und Phthalsäureanhydrid sind damit in der Lage an polaren Molekülen (Polyester und organische Harze), als auch an unpolare Substanzen gebunden zu werden, wie etwa an ausgedehnte PAK-Moleküle. Diese Eigenschaft macht sie besonders effektiv zwischen verschiedenen Komponenten im Abgasstrom als *Vermittler* zu wirken. Darüber hinaus weisen beide Komponenten einen Siede- / Zersetzungspunkt von 300 °C bzw. darüber auf und sind damit beständig gegenüber angehobenen Abgastemperaturen.

Bei der Betrachtung der Ablagerungsmassen zeigt sich erneut der Effekt, dass eine Verringerung der nicht-verdampfenden Masse keine Absenkung der absoluten abgelagerten Masse mit sich bringen muss. Die Komponenten, welche nicht an der Netzwerk-Bildung teilnehmen, werden dennoch abgelagert und tragen damit zur Gesamtmasse bei. Bei der dritten Kurve ohne Phthalsäureanhydrid und in Anwesenheit von geringen Mengen an Rapsmethylester wird eine Verringerung der Ablagerungsmasse beobachtet. Diese Beobachtung trägt der Tatsache Rechnung, dass die eingesetzten Komponenten weder zur Ablagerungsbildung noch zur inneren Festigkeit beitragen.

### 7.5.7 Einfluss des Diesel-Kraftstoffs

Bei dem Auftreten von Ablagerungen im Motor wird nach dem Einfluss des Kraftstoffs auf den Bildungsmechanismus gefragt. Aus diesem Grund wurden drei Dieseldieselkraftstoffe miteinander verglichen, die sich stark in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden.

Als Basis dient der EU4-Referenz-Dieseldieselkraftstoff, da dieser Kraftstoff frei von Biodieseldieselkraftstoff ist und nur mit einem Grundpaket an Additiven ausgestattet ist, um den sicheren Umgang und einen reibungslosen Motorlauf zu gewährleisten (Anti-Schaum, Anti-Statik- und Schmierfähigkeits-Verbesserungs-Additiv). Der GtL-Dieseldieselkraftstoff wird aus der synthetisch hergestellten GtL-Flüssigkeit fraktioniert destillativ gewonnen und entspricht von seinem Siedeverlauf her, der Dieseldieselkraftstoff-Fraktion. Der Kraftstoff wird aus Erdgas gewonnen und ist daher frei von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Als Gegenbeispiel wird der Test-Dieseldieselkraftstoff herangezogen, der in den Vereinigten Staaten von Amerika im Winter gefunden werden kann. Dieser Kraftstoff ist reich an aromatischen und polyaromatischen Komponenten und besitzt daher eine extrem schlechte Eigendzündwilligkeit (niedrige Cetanzahl von 40 und darunter). Die nachfolgende Abbildung 7-33 zeigt den Einfluss der drei genannten Kraftstoffe auf die Ablagerungsbildung.

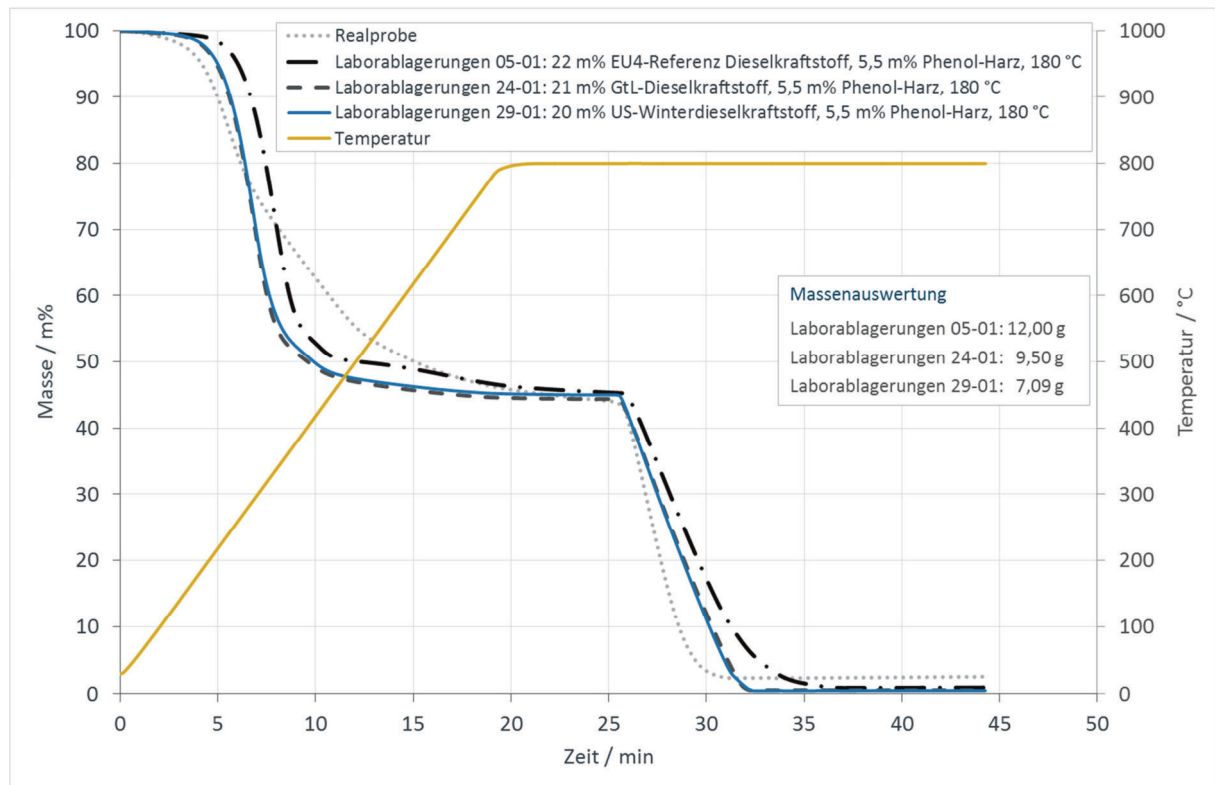


Abbildung 7-33: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit unterschiedlichen Dieselkraftstoffen: *EU4-Referenz-Dieselmotoren* (schwarze Strich-Punkt-Linie), Test-Dieselmotoren *US-Winterdieselmotoren* mit hohen Anteilen an (poly-)aromatischen Komponenten (blaue durchgezogene Kurve) und synthetisch hergestellter GtL-Dieselmotoren (dunkelgraue gestrichelte Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst.

Bei dem Einsatz von unterschiedlichen Kraftstoffen ergeben sich keine signifikanten Unterschiede im Verdampfungsverhalten der Ablagerungen und damit kein Einfluss auf die innere Festigkeit der Ablagerungen.

Wie erwartet zeigt der synthetisch hergestellte GtL-Dieselmotoren eine geringere Ablagerungsmasse als bei dem Versuch mit dem Referenz-Dieselmotoren. Dieses Verhalten war erwartet worden, da der GtL-Dieselmotoren sehr geringe Mengen an aromatischen insbesondere keine polyaromatischen Moleküle aufweist. Der US-Winterdieselmotoren zeigt dagegen eine weitere Verringerung der abgelagerten Masse. Dieser Effekt kann darauf zurückgeführt werden, dass der hohe Anteil an mono-aromatischen Komponenten im US-Winterdieselmotoren nur einen kleinen Beitrag zur abgelagerten Masse liefert.

Der Siedeverlauf der künstlichen Ablagerungen auf Basis des EU4-Referenz-Dieselmotoren ist zu höheren Verdampfungstemperaturen verschoben, was mit einem erhöhten Anteil an eingesetztem Motorenöl erklärt werden kann.

Aus den ähnlichen Kurvenverläufen kann gefolgert werden, dass der nicht-verbrannte Kraftstoff, der in das Abgassystem gelangt, keinen messbaren Einfluss auf die innere Festigkeit der Ablagerungsmasse hat. Der Einsatz von US-Winterdieselmotorkraftstoff, einem so genannten *Test-Schlechkraftstoff* (Cetanzahl unter 40 infolge hoher Konzentrationen an aromatischen Kohlenwasserstoffen von bis zu 37 Massen-%), zeigte eine Absenkung der Ablagerungsmasse. Im Laufe der Arbeit war ein Mechanismus postuliert worden, der (poly-)aromatischen Kohlenwasserstoffen eine zentrale Rolle zuweist. Nach den oben beschriebenen Ergebnissen muss bei dem Einfluss von aromatischen Systemen zwischen mono- und poly-aromatischen Komponenten unterschieden werden. So vermag die Abwesenheit von PAK-Molekülen die Ablagerungsmasse zu verringern. Wird dagegen der Anteil an mono-aromatischen Komponenten gesenkt und im Gegenzug die Menge an paraffinischen Kohlenwasserstoffen angehoben, wird eine Steigerung der Ablagerungsmasse beobachtet.

### 7.5.8 Einfluss der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aus Biodiesel-Kraftstoffen

Bei den Versuchen zur Abbildung des Einflusses von Biodieselmotorkraftstoff und Phthalsäureanhydrid ist aufgefallen, dass ein Anteil von 6 bis 7 Massen-% in den synthetischen Labor-Ablagerungen sich als effektiv zur Nachstellung der realen Ablagerungen erweist. Bei der Diskussion der Kurvenverläufe konnte gezeigt werden, dass die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen einen Einfluss auf die Ablagerungsbildung nehmen. Durch die Reaktivität der Doppelbindungen könnten diese als Netzwurkbildner agieren, z.B. bei einem oxidativen Angriff durch Sauerstoff-Radikale. In der folgenden Diskussion wird der Fall diskutiert, dass die Anzahl der ungesättigten Funktionen in den Biodieselmotorkraftstoff-Molekülen angehoben wird.

Dies wird durch den Einsatz von Sojamethylester erreicht, welcher reich an Linolsäureester ist. Diese organische Säure sollte durch seine zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen doppelt so reaktiv sein, wie ein einfach ungesättigter Fettsäureester. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der Abbildung 7-34 dargestellt.

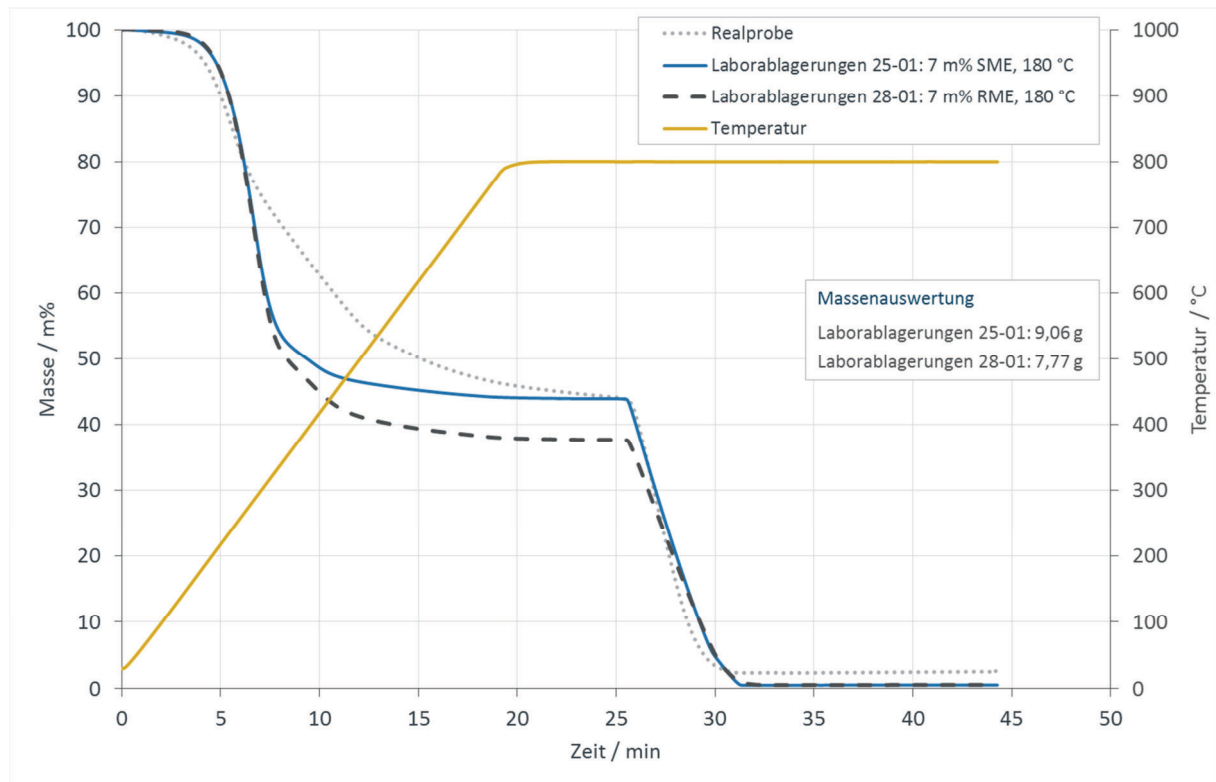


Abbildung 7-34: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit zwei unterschiedlichen Biodieselskraftstoffen: Rapsmethylester (dunkelgraue gestrichelte Linie), welcher hauptsächlich aus einfach gesättigten Fettsäureester (Ölsäuremethylester) besteht, sowie Sojamethylester, mit vielen zweifach ungesättigten Fettsäureestern (Linolsäureester) (blaue durchgezogene Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst.

Die beiden TGA-Kurven, als auch die Ablagerungsmasse zeigen einen eindeutigen Trend. Mit Zunahme der Doppelbindungen durch den Einsatz von Sojamethylester statt Rapsmethylester wird sowohl die innere Festigkeit der Ablagerungen verbessert, als auch die abgelagerte Masse vergrößert. Die Hypothese, dass Doppelbindungen die Ablagerungsneigung vergrößern kann damit unterstützt werden. Zudem lässt sich mit diesem Versuch weiter folgern, dass jegliche Art von Doppelbindungen die Bildung von Ablagerungen begünstigt, nicht nur in Fettsäure-Estern.

## 7.5.9 Einfluss von organisch-gebundenem Schwefel

In den realen Ablagerungen wurden erhöhte Schwefel-Gehalte von bis 2.600 ppm erfasst, die durch die Akkumulation über die Motorlaufzeit von Schwefel-Atomen aus dem Kraftstoff und dem Motorenöl stammen. Nach der DIN EN 590 gilt ein Dieselmotorkraftstoff in Europa als schwefelfrei, wenn maximal 10 ppm nachgewiesen werden. Der Schwefel liegt nicht in reiner Form im Kraftstoff vor, sondern ist im Molekül *Dibenzothiophen* (DBT) in ein aromatisches System eingebettet. Auf diese Weise können die Schwefel-Atome nicht oder nur schwer miteinander reagieren, wie z.B. bei einer Vulkanisierungs-Reaktion. Es wird daher, neben dem organischen gebundenen Schwefel, in einem zweiten Ansatz auch die gleiche Menge an anorganischem Schwefel-Pulver zugegeben und thermisch gealtert (Abbildung 7-35).

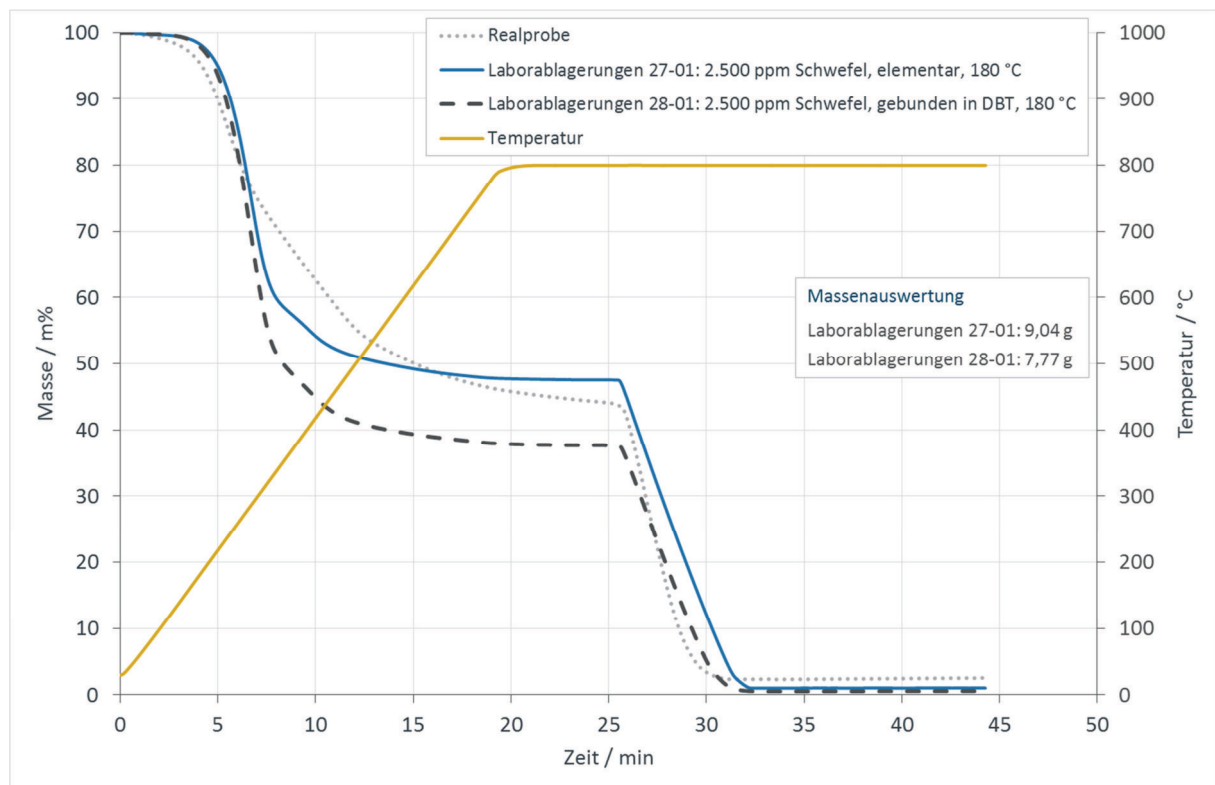


Abbildung 7-35: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit zwei verschiedenen Schwefel-Typen: organisch gebundener Schwefel in Form von Dibenzothiophen (graue gestrichelte Linie) und Schwefel-Pulver (blaue durchgezogene Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst.

Der Verlauf der beiden Thermogravimetrie-Kurven ist unterschiedlich. Bei dem Einsatz von elementarem Schwefel wird sowohl eine höhere Ablagerungsmasse, als auch eine höhere innere Festigkeit erzielt. Letztere Erkenntnis stützt sich auf die erhöhte Masse an nicht-verdampfenden Bestandteilen im Gegensatz zu dem Einsatz von organischen gebundenen Schwefel.



Diese Erkenntnis stützt die These, dass der Schwefel nicht nur in gebundener Form von aromatischen Molekülen vorliegt, sondern auch aktiv als Element an der Netzwerk-Bildung beteiligt ist. Infolge der Neigung von atomarem Schwefel, ein- bzw. mehratomige Ketten auszubilden, ist ein Mechanismus zu erwarten, der dem der Vulkanisierung ähnlich ist. Bei der Vulkanisation werden bei erhöhten Temperaturen intra- und intermolekulare Schwefelbrücken zu benachbarten Molekülen aufgebaut. Ähnlich der Anbindung von Sauerstoff-Radikalen an Moleküle werden bevorzugt Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungsfunktionen angegriffen. Dieser Logik folgend sind alle Fettsäureester-Moleküle, sowie langkettige Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen potentielle Verbrückungspartner. Aus den Versuchen kann gefolgert werden, dass der Schwefel in Form von organisch gebundenem Dibenzothiophen akkumuliert und im Laufe der Ablagerungsbildung als elementarer Schwefel freigesetzt wird.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Absenkung von dieselmotorischen Abgasemissionen kann auf verschiedene Arten erfolgen. Zum einen werden durch die Optimierung der innermotorischen Verbrennung die Abgasbestandteile gesenkt. Zum anderen kann mit Hilfe von Abgasnachbehandlungssystemen der Ausstoß von umweltschädlichen und toxikologisch relevanten Abgasbestandteilen minimiert werden. Dazu kommen verschiedene Abgasreinigungssysteme zum Einsatz, z.B. Oxidations-Katalysatoren, Diesel-Partikelfilter oder die hier näher betrachtete wassergekühlte Hochdruck-Abgasrückführung. Bei dieser konstruktiven Maßnahme wird in den Frischluft-Massenstrom, zur Reduktion von Stickstoffoxid-Emissionen bei Dieselmotoren, Abgas direkt vor dem Abgas-Turbolader entnommen und dabei nicht durch Abgasnachbehandlungssysteme gereinigt. Stattdessen werden alle Abgasbestandteile über den AGR-Kühler und über das AGR-Ventil geführt. Dabei kann es zu Verschmutzungen kommen, die die Kühlleistung, sowie die zurück geführte Abgasmasse und schlussendlich das Brennverfahren beeinträchtigen.

In der vorliegenden Dissertation wurden eingehend die organischen Verschmutzungen und Ablagerungen untersucht. Es wurden dabei drei ausgewählte Aspekte näher betrachtet.

Erster Aspekt: Zunächst wurden theoretischen Hintergründe zur innermotorischen Dieselerverbrennung, sowie die damit verbundene Bildung von Schadstoffen beschrieben. Im Anschluss wurden die physikalischen und chemischen Ablagerungsmechanismen aufgezeigt, die zu Verschmutzungen bzw. zu Ablagerungen in AGR-Systemen führen können. Der Schwerpunkt der physikalischen Ablagerungsmechanismen wurde dabei auf die Betrachtung von Thermophorese, Kondensation und Diffusophorese gelegt. Darüber hinaus wurden auch mechanische Einflüsse wie Impaktion und Interzeption näher beschrieben. Bei der Betrachtung von chemischen Effekten wurde ein Ansatz gewählt, der auf der thermischen Umwandlung von organischem Material (Desorption und Pyrolyse) basiert. Weiterführend wurden Netzwerkbildungsreaktionen auf Basis der Bildung von organischen Harzen, sowie Verbrückungsreaktionen mit Sauerstoff- und Schwefel-Atomen beschrieben, die sich aus der Anwesenheit von Abgasbestandteilen ergeben.

Zweiter Aspekt: Die Ablagerungen wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. Zu diesem Zweck wurden aus der Fülle der verfügbaren chemischen Analysemethoden aussagerelevante Techniken ausgewählt und daraus eine Analysesystematik entwickelt. Bei der chemischen Analyse der Ablagerungen konnte festgestellt werden, dass die gefundenen Ablagerungen vollständig organisch-chemischer Natur sind. Diese bestehen nahezu zu Hälfte aus nicht-verdampfbarem organischem Material, welche sich aus Dieselruß und hochpolymeren Strukturen zusammensetzen.

Darüber hinaus werden hohe Konzentrationen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen detektiert, die sich während der Anlagerung und Pyrolyse im AGR-Kühler bilden. Ein weiterer signifikanter Anteil der Ablagerungen wird durch diverse organische polymere Strukturen charakterisiert.

Letztere werden *in situ* im Kühler durch die vorherrschenden Temperaturen und vorliegenden Reaktionspartner dargestellt. Es wurden polymere Strukturen auf Basis von Umesterungsreaktionen detektiert. Darüber hinaus konnten organische Polymer-Strukturen erfasst werden, welche durch die Verzweigung und die Polymerisation von Biodieselmolekülen gebildet werden und welche, die aus und verschiedenen organischen Harzen bestehen. Die letzte Gruppe von Polymeren wird durch die parallele Bildung von verschiedenen organischen Harzen charakterisiert. Es werden organische Harze auf Basis der Reaktion von Phenol und Aldehyden (vergleichbar mit der Reaktion von Phenol-Formaldehyd-Harzen) und es werden Polyester aus der Reaktion von mehrfach ungesättigten organischen Säuren mit Alkoholen gebildet.

Dritter Aspekt: Die Einfluss-Faktoren und der Mechanismus der Ablagerungsbildung werden beschrieben und in Motor-Funktionsprüfstand- und Labor-Versuchen nachgestellt. Insbesondere der Einfluss von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und der Aufbau von organischen Polymeren auf Basis von Phenol-Aldehyd-Harzen, als auch Netzwerk-Bildungsmechanismen mit Biodieselmolekülen und Veresterungs-Reaktionen haben sich als signifikante Mechanismen herausgestellt. Darüber hinaus kann ein starker Einfluss der Abgas- und Kühler-Temperaturen nachgewiesen werden. Je größer die Temperaturdifferenz zwischen Kühlwasser-Temperatur und Abgas-Temperatur ist, desto besser werden chemischen Komponenten auf der Kühler-Oberfläche abgeschieden. Zusätzlich verstärken Abgas-Temperaturen von bis zu 800 °C die Pyrolyse-Reaktion und damit die Bildung von Netzwerken aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. In Verbindung mit anschließenden Abkühlphasen werden die kondensierten Abgas-Bestandteile abgekühlt und der Status einer Netzwerk-Bildungs-Reaktion *eingefroren*. In Zusammenspiel mit Dieselruß-Partikeln wird eine Oberfläche geschaffen, die weitere Abgas-Komponenten aufzunehmen vermag. Die sich daran anschließenden Hoch-Temperatur-Phasen pyrolysieren das organische Material erneut und erzeugen damit eine feste und auch festhaftende Oberfläche bzw. Isolationsschicht. Die im Abgas enthaltene Wärme kann nicht mehr über die Metalloberfläche des Wärmetauschers abgeführt werden und die Pyrolyse-Reaktionen werden durch steigende Temperaturen an der Oberfläche verstärkt. Die Ablagerungsbildung katalysiert sich somit selbst.

Die Bildung der organischen Ablagerungen wird nicht durch einen einzelnen Effekt und auch nicht durch eine ausgewählte chemische Komponente initiiert, sondern durch ein Zusammenspiel von mehreren verschiedenen Faktoren und Substanzen, welche miteinander vernetzt werden. Dazu zählen die Kühlwassertemperatur im AGR-Kühler, der Lastzustand des Motors bzw. die damit einhergehende Abgastemperatur, sowie die verschiedenen Abgaskomponenten.

Insbesondere die Abgaskomponenten ungesättigte Fettsäuren, Phenole, Aldehyde, PAKs und Phthalsäuren, sowie deren Anhydride nehmen einen entscheidenden Einfluss auf die Menge der gebildeten Ablagerungen. Als unkritisch haben sich die aliphatischen Kohlenwasserstoffe erweisen, die dem nicht verbrannten Dieselmotorkraftstoff entstammen.

Diese Komponenten konnten in nicht kritischen Ablagerungen aus Fahrzeug-Dauerläufen in großen Mengen (rund 47 m%) nachgewiesen werden und haben demnach einen untergeordneten bzw. keinen Einfluss auf die Bildung von Ablagerungen.

Die organischen Ablagerungen treten also insbesondere dann auf, wenn sich Phasen mit kaltem und heißem Abgasstrom häufig abwechseln. Für weiterführende Untersuchungen kann es daher zielführend sein, Motorversuche durchzuführen, bei der der genannte Wechselzyklus näher betrachtet wird. Zu dieser Betrachtung können neben den motorischen Parametern, wie Kühlwassertemperatur vor und nach dem AGR-Kühler und Abgastemperatur vor und nach dem AGR-Kühler sinnvoll sein. Darüber hinaus ist die Erfassung von ausgewählten Abgasparametern, wie z.B. von ungesättigten Fettsäuren aus dem Biodieselmotorkraftstoff, von Phenole und Aldehyden, PAKs und Phthalsäuren sinnvoll. Möglicherweise kann daraus eine Art *Leitparameter* abgeleitet werden, der eine schnelle Indikation von Ablagerungen ermöglicht.

## 9 Literaturverzeichnis

Abarham, M., Hoard, J., Assanis, D., Styles, D., *Modeling of thermophoretic soot deposition and hydrocarbon condensation in EGR coolers*, SAE Paper 2009-01-1939, **2009**, 1-11.

Abarham M., Hoard J., Assanis, D., Styles, D., *Numerical modeling and experimental investigations of EGR cooler fouling in a diesel engine*, SAE Paper 2009-01-1506, **2009**, 459-469.

Abd-Elhady, M. S., Malayeri, M. R., Müller-Steinhagen, H., *Fouling Problems in Exhaust Gas Recirculation Coolers in the Automotive Industry*, Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning VIII, Schladming (Austria), June 14-19, **2009**, 125-133.

ACEA Report, *ACEA programme on Emissions of fine Particles from passenger cars [2]*, ACEA Association des Constructeurs Européens d'Automobiles, Brüssel, 2002.

Amnéus, P., Mauß, F., Kraft, M., Vressner, A., Johansson, B., *NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O formation in HCCI engines*, SAE Paper 2005-01-0126, **2005**, 115-124.

ASTM D6761a, *Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels*, Beuth Verlag, Berlin, **2003**.

Bäßler, S., *Einfluss des Vorverdampfungsgrades auf die Stickoxidbildung in Sprayflammen*, Dissertation, Technische Universität München, **2008**.

Ballschmiter, K., Bacher, R., *Dioxine, Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane*, Wiley VCH, Weinheim, **1996**.

Baltes, W., Matissek, R., *Lebensmittelchemie, 7., vollständig überarbeitete Auflage*, Springer Verlag, Heidelberg, **2011**.

Bareis, B., Blank, T., Deichmann, G., Flaig, B., *Abgasrückführungssysteme: Emissionssenkung bei Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotor*, Verlag Moderne Industrie, **2004**.

Bartz, W. J., *Additive für Schmierstoffe*, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**.

Batts, B. D., Zuhdan Fathoni, A., *A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil*, Energy Fuels 5 (1), **1991**, 2–21.

Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J. A., Pilling, M. J., Troe, J., Walker, R. W., Warnatz, J., *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 21 (3), **1992**, 411.

Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J. A., Murrells, T., Pilling, M. J., Troe, J., Walker, R. W., Warnatz, J., *Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1*, Combustion and Flame 98 (1–2), **1994**, 59 – 79.

- Bechmann, O., *Untersuchungen zur Ablagerung von Ru-partikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren*, Dissertation, Universität Hannover, **2000**.
- Becker, G. W., Braun, D., Woebcken, W., Adam, W., *Kunststoff-Handbuch 10: Duroplaste*, 2., völlig neu bearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **1988**.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P., *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 6. vollständig überarbeitete Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **2008**.
- Bergles, A. E., Somerscales, E. F. C., *The Effect of Fouling on Enhanced Heat Transfer Equipment*, Journal of Enhanced Heat Transfer 2 (1-2), **1995**, 157-166.
- Bergvall, C., Westerholm, R., *Determination of 252–302 Da and tentative identification of 316–376 Da polycyclic aromatic hydrocarbons in Standard Reference Materials 1649a Urban Dust and 1650b and 2975 Diesel Particulate Matter by accelerated solvent extraction–HPLC–GC–MS*, Analytical and Bioanalytical Chemistry 391 (6), **2008**, 2235-2248.
- Berry, T. M., *The Alkylation of Benzene, Toluene and Naphthalene and die chlorination of acetylene*, Dissertation, The John Hopkins University, Baltimore, **1923**.
- Bermejo, J., Menendez, R., Figuerias, A., Granda, M., *The role of low-molecular-weight components in the pyrolysis of pitches*, Fuel 74 (12), **1995**, 1792-1799.
- Berthelot M., *Théorie des corps pyrogenés*, Annales de Chimie et de Physique 9, **1866**, 469-480.
- Binnewies, M., Jäckel, M., Willner, H., Rayner-Canham, G., *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**.
- Blass, E., *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozess: Methode, Zielsuche, Lösungssuche, Lösungsauswahl*, 2. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **1997**.
- Blondel, V. D., Boyd, S. P., Kimura, H., *Recent Advances in Learning and Control*, Springer Verlag, London, **2008**.
- Bolgar, M., Hubbal, J., Groeger, J., Meronek, S., *Handbook for chemical analysis of plastic polymer additives*, CRC Press, Boca Raton, **2008**.
- Bott, T. R., *Fouling of Heat Exchangers*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **1995**.
- Braess, H.-H., Seiffert, U., *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*, 7., aktualisierte Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2013**.
- Brandau, E., *Duroplastwerkstoffe: Technologie, Prüfung, Anwendung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**.
- Bravo, Y., Lazaro, J. L., Garcia-Bernad, J. L., *Study of Fouling Phenomena on EGR Coolers due to Soot Deposits: Development of a Representative Test Method*”, SAE Paper 2005-01-1143, **2005**.

Bravo, Y., Moreno, F., Longo, O., *Improved Characterization of Fouling in Cooled EGR Systems*, SAE Paper 2007-01-1257, **2007**.

Bregg, R. K., Kusch, P., Knupp, G., Morrisson, A., *Analysis of Synthetic Polymers and Copolymers by Pyrolysis–Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Horizons in Polymer Research*, Nova Science Publishers, New York, **2005**, 141-191.

Carey, F. A., Sundberg, R. J., *Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*, 5<sup>th</sup> Edition, Springer Verlag, Heidelberg, **2007**.

Chang, S. S., Peterson, R. J., Ho, C. T., *Chemical Reactions Involved in the Deep-fat Frying of Foods 1*, Journal of the American Oil Chemists' Society 55 (10), **1978**, 718-727.

Cheng, A. S., Dibble, R. W., Buchholz, B. A., *The Effect of Oxygenates on Diesel Engine Particulate Matter*, SAE Paper 2002-01-1705, **2002**.

Christopoulo, C. N., Perkins, E. G., *Isolation and Characterisation of Dimers Formed in Used Soybean Oil*, Journal of the American Oil Chemist's Society 66 (9), **1989**, 1360-1370.

Christjanson, P., Pehk, T., Paju, J., *Structure and curing mechanism of resol phenol–formaldehyde prepolymer resins*, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences 59 (3), **2010**, 225–232.

Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2001**,

Collin, G., Höke, H., *Tar and Pitch*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

Collin, G., Zander, M., *Aspekte moderner Stehkohlenteerchemie*, Chemie in unserer Zeit 17 (6), **1983**, 181–189.

Collin G., Zander M., Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, W. M., Weise, E., *Teer und Pech*, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**.

Coran, A. Y., Vineyard, B. D., *“Gasoline Engine Deposition: II. Sludge Binder”*, Symposium on Deposit, Wear and Emissions Control by Lubricant and Fuel Additives, American Chemical Society Division of Petroleum Chemistry, New York Meeting, September 7-12, **1969**, A35-A44.

Cowan, J. C., *Encyclopedia of Chemical Technology Volume 8*, 3. Auflage, Wiley Interscience, New York, **1979**.

Cowan, J. C., *Polymerization, Copolymerization and Isomerisation*, Journal of the American Chemical Society 31 (11), **1954**, 529-535.

- Cui, Q., Morokuma, K., Bowman, J. M., Klippenstein, S. J., *The spin-forbidden reaction  $CH(^2\Pi)+N_2 \rightarrow HCN+N(^4S)$  revisited. II. Nonadiabatic transition state theory and application*, Journal of Chemical Physics 110 (9), **1999**, 9469.
- dela Cruz, E., Chang, C. S., Ewing, D., Berezin, A. A., Cotton, J. S., Gerges, E., Berdeleben, M., *Neutron Radiography of Convective and Thermophoretic Diesel Engine Exhaust Soot Depositions in a Cooled Rectangular Chamber*, SAE Paper 2008-01-1174, **2008**, 181-190.
- dela Cruz, E., Chang, J. S., Berezin, A. A., Ewing, D., *Neutron radiography study of diesel engine exhaust soot depositions in a exhaust pipe with and without water coolant*, SAE Paper 2009-01-1533, **2009**, 311-319.
- Davies, C. N., *Aerosol Science*, Academic Press, New York, **1966**.
- Denisov, E. T., Khudyakov, I. V., *Mechanism of Action and Reactivities of the Free Radicals of Inhibitors*, Chemical Reviews 87 (6), **1987**, 1313-1357.
- Dimitroff, E., Moffitt, J. V., Quillian, R. D. Jr., *What, What and How: Engine Varnish*, Transactions of the ASME, Journal of Lubrication Technology 91 (3), **1969**, 406-416.
- Dobbin, R.A., Subrameniasivam, H., *Soot Formation in Combustion, Springer Series in Chemical Physics*, Volume 59, Springer Verlag, Berlin, **1994**.
- Doering, E., Schedwill, H., Dehli, M., *Grundlagen der Technischen Thermodynamik: Lehrbuch für Studierende der Ingenieurwissenschaften*, 6., überarbeitete und erweiterte Auflage, Vieweg und Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- Dorenkamp, R., *Vorlesung: Schadstoffarme Antriebskonzepte heute und morgen*, Hochschule für Technik und Wirtschaft, Dresden, Volkswagen Aktiengesellschaft, Wolfsburg, **2013**.
- Düsing, R., *Multidimensionale Fluoreszenzspektroskopie in der Umweltanalytik*, Herbert Utz Verlag, München, **2002**.
- Eichler, J., *Physik für das Ingenieurstudium*, 5. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **2014**.
- Eilts, P., *Zur Ablagerungsbildung im Schwachlastbetrieb hochaufgeladener Dieselmotoren*, VDI-Forschungsheft 57 (3), **1991**, 104.
- Elias, H.-G., *Makromoleküle Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*, 6., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- Elias, H.-G., *Makromoleküle Band 4: Anwendung von Polymeren*, 6., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- Elschenbroich, C., *Organometall-Chemie*, 6., überarbeitete Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- Epstein, N., Hewitt, G. F., *A model of the initial chemical reaction fouling rate for flow within a heated tube and its verification*, Institution of chemical engineers symposium Band 5, **1994**, 225-230.



Fang, H. L., McCormick, R. L., *Spectroscopy Study of Biodiesel Degradation Pathways*, SAE Paper 2006-01-3300, **2006**.

Fenimore, C. P., *Effects of Diluents and Mixing on Nitric Oxide from Fuel Nitrogen Species in Diffusion Flames*, Sixteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, **1976**, 1065.

Fetzer, J. C., Winefordner, J. D., *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*. Band 158: Large (C<sub>n</sub>≥24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, John Wiley & Sons, Weinheim, **2000**.

Fiebig, M., Schönen, M., Grütering, U., Pischinger, S., *Einflüsse motorischer Betriebsparameter auf die Reaktivität von Dieselruß*, Motortechnische Zeitschrift 07-08, **2010**, 524-531.

Fischer, P., Stadelhofer, J. W., Zander, M., *Structural investigation of coal-tar pitches and coal extracts by <sup>13</sup>C n.m.r. spectroscopy*, Fuel 75 (6), **1978**, 345-352.

Flynn, P. F., Durrett, R. P., Hunter, G. L., zur Loye, A. O., Akinyemi, O. C., Dec, J. E., Westbrook, C. K., *Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics and Empirical Validation*, SAE Paper 1999-01-0509, **1999**.

Formo, M. W., Jungermann, E., Noris, F., Sonntag, N. O. V., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Volume 1, 4. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1979**.

Frankel, E. N., *Recent Advances in Lipid Oxidation*, Journal of the Science of Food and Agriculture 54 (4), **1991**, 495-511.

Garbe, T., *Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmten Siede- und Zündverhalten*, Dissertation, Universität Hannover, **2002**.

Gardziella, A., Pilato, L. A., Knop, A., *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*, 2<sup>nd</sup> Completely Revised Edition, Springer Verlag, Heidelberg, **2000**.

Giancoli, D. C., *Physik: Lehr- und Übungsbuch*, 3., erweiterte Auflage, Pearson Studium, München, **2010**.

Gieré, R., Stille, P., *Energy, Waste and the Environment: A Geochemical Perspective*, Geological Society, Special Publication 236, London, **2004**.

Giri, B. R., *Kinetic Investigation of Gas Phase Reactions Relevant to the Formation and Degradation of Aromatic Hydrocarbons*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2005**.

Goldschmidt, A., Streitberger, H.-J., *BASF Handbuch Lackiertechnik*, Vincentz Verlag, Hannover, **2002**.



Goldsmith, P., May, F.G., Davies, C. N., *Diffusiophoresis and Thermophoresis in Water Vapor Systems in Aerosol Science*, Academic Press, New York, **1966**.

Gormley, P. G., Kennedy, M., *Diffusion from a Stream Flowing a Cylindrical Tube*, Proceedings of the Royal Irish Academy 52 (A), **1949**, 163-169.

Grandgeorge, S., Jallut, C., Thonon, B., *Particulate Fouling of Corrugated Plate Heat Exchangers, Global Kinetic and Equilibrium Studies*, Chemical Engineering Science 53 (17), **1998**, 3050-3071.

Greiner, M., Hilzendege, J., Rhode, W., Schmidt, A., Stehr, H., *Das Aufladungskonzept des 2.0L-CR-103kW-Motors von Volkswagen mit Hoch- und Niederdruck-Abgasrückführung zur Erfüllung der Bin5-Emissionsanforderungen*, 13. aufladetechnische Konferenz, Dresden, 25. – 26. September, **2008**.

Griffiths, J. F., Barnard, J. A., *Flame and Combustion*, 3<sup>rd</sup> Edition, Blackie Academic & Professional, London, **1995**.

Grohe, H., Russ, G., *Otto- und Dieselmotoren: Arbeitsweise, Aufbau und Berechnung von Zweitakt- und Viertakt-Verbrennungsmotoren*, 14., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Vogel Buchverlag, Würzburg, **2007**.

Gutermuth, T., Fiebig, B., Kuchling, T., *Verfahren zur Herstellung von Phthalsäure / Phthalsäureanhydrid*.  
Offenlegungsschrift EP 2281800 A1, 2011-02-09, Lurgi GmbH.

Guillén, M. D., Domínguez, A., Iglesias, M. J., Fuentea, E., Blanco, C. G., *Analysis of coal tar pitch: relations between thermal behaviour and composition*, Fuel 75 (9), **1996**, 1101–1107.

Habenicht, G., *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 5., erweiterte und aktualisierte Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **2006**.

Hadler, J., Rudolph, F., Dorenkamp, R., Stehr, H., Düsterdiek, T., Hilzendege, J., Mannigel, D., Kranzusch, S., Veldten, B., Kösters, M., Specht, A., *Der neue 2.0l TDI- Motor von Volkswagen zur Erfüllung niedrigster Abgasgrenzwerte*, 29. internationales Wiener Motorensymposium, 24. – 25. April, **2008**.

Haines, A. H., *Methods for the Oxidation of Organic Compounds: Alkanes, Alkenes, Alkynes and Arenes*, Academic Press, London, **1985**.

Hanabata, M., Uetani, Y., Furuta, A., *Design concept for a high-performance positive photoresist*, Journal of Vacuum Science & Technology B 7 (4), **1989**, 640-651.

Haynes B. S., Wagner H. G., *Soot formation*, Progress in Energy and Combustion Science 7 (4), **1981**, 229-273.

He, C., Ahmadi, G., *Particle Deposition with Thermophoresis in Laminar and Turbulent Duct Flows*, Aerosol Science and Technology 29 (6), **1998**, 525–546.

- He, Z., Xuan, T., Jiang, Z., Yan, Y., Study on effect of fuel injection strategy on combustion noise and exhaust emission of diesel engine, *Thermal Science* 17 (1), **2012**, 81-90.
- Herdmann, J. D., *The Role of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Soot Formation: A Theoretical and Experimental Study*, Dissertation, The George Washington University, Washington, D.C., **2012**.
- Hermann, S., *Selektivoxidation von Naphthalin in CO/H<sub>2</sub>-Mischungen an Mo/V/W-Mischoxiden - Ein Beitrag zur Biomassevergasung*, Dissertation, Technischen Universität Darmstadt, **2007**.
- Hesse, M., Meyer, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8., überarbeitete und erweiterte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **2011**.
- Hirner, A. V., Rehage, H., Sulkowski, M., *Umweltgeochemie: Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **2000**.
- Hoard, J., Abarham, M., Styles, D., Giuliano, J. M., Sluder, C. S., Storey, J. M. E., *Diesel EGR Cooler Fouling*, SAE Paper 2008-01-2475, **2008**.
- Hock, H., Lang, S., *Autoxydation von Kohlenwasserstoffen*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 77B, **1944**, 257–264.
- Hoepke, E., Breuer, S., Appel, W., Brähler, H., Dahlhaus, U., Esch, T., Kopp, S., Rhein, B., *Nutzfahrzeugtechnik: Grundlagen, Systeme, Komponenten*, 5., vollständig überarbeitete Auflage, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- Hourani, M. J., Hessell, E. T., Abramhse, A., Liang, J., *Alkylated Naphthalenes as High-performance Synthetic Lubricating Fluids*, *Tribology Transactions* 50 (1), **2007**, 82-87.
- Hörnig, G. T. M., *Untersuchungen zur Aersolbildung in AGR-Wärmetauschern*, Dissertation, Technische Universität München, **2012**.
- Hörnig, G. T. M., Völk, P., Wachtmeister, G., Nießner, R., *Verschmutzung von AGR-Kühlern I: Untersuchung der Ablagerungsmechanismen auf der gasseitigen Oberfläche von Abgaswärmetauschern und die Entwicklung von Lösungsansätzen zu ihrer Vermeidung und zum Ablösen der Ablagerung*, Abschlussbericht FVV-Vorhaben Nr. 966, Heft Nr. 929, Forschungsvereinigung Verbrennungsmotoren (FVV e.V.), Frankfurt / Main, **2011**.
- Hörnig, G. T. M., Völk, P., Wachtmeister, G., Nießner, R., *Verschmutzung von AGR-Kühlern II: Modellbildung zum Verständnis der an der Ablagerungsbildung im AGR-Kühler beteiligten Mechanismen inklusive experimenteller Bestätigung*, Abschlussbericht FVV Vorhaben Nr. 1048, Forschungsvereinigung Verbrennungsmotoren (FVV e.V.), Frankfurt / Main, **2012**.
- Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin / New York, **2007**.
- Holmes, S. M., Garforth, A., Dwyer, J., *Pyrolysis GC-MS study of external coke composition on H-ZSM-5 zeolith catalysts*, *Thermochimica Acta* 294 (1), **1997**, 75-64.

Ishiguro, T., Takatori, Y., Akihama, K., *Microstructure of diesel Soot Particles Probed by Electron Microscopy: First Observation of Inner Core and Outer Shell*, Combustion and Flame 108 (1-2), **1997**, 231-234.

Ismail, B., Charles, F., Ewing, D., Cotton, J. S., Chang, J. S., *Mitigation of the Diesel Soot Deposition Effect on the Exhaust Gas Recirculation (EGR) Cooling Devices for Diesel Engines*, SAE Paper 2005-01-0656, **2008**, 55-62.

Ismail, B., Ewing, D., Cotton, J. S., Chang, J. S., *Characterization of the Soot Deposition Profiles in Diesel Exhaust Gas Recirculation Cooling Devices Using a Digital Neutron Radiography Imaging, Technique*, SAE Paper 2004-01-1433, SAE Transactions Journal of Fuel and Lubricants 4, **2004**, 791-800.

Jansson, K., Wampler, T., Zawodny, C., *Pyrolysis GC/MS used to Profile Cracking Products of Bio-oils, Pyrolysis applications and reprints*, CDS Analytical, Inc, Oxford, **2012**.

Joos, F., *Technische Verbrennung: Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, Springer Verlag, Heidelberg, **2006**.

Junjie, B., Jing, L., Xiangsheng, W., Xinmei, L., Xinhe, B., *Characterization of the deposit on zeolith  $\beta$  catalyzed benzene propylation*, Materials Chemistry and Physics 77 (2), **2002**, 406–410.

Kahrstedt, J., Dorenkamp, R., Engler, H.-J., *Modularer Diesel-Baukasten: neue Dieselmotorenbaureihe von Volkswagen*, interne Präsentation, Wolfsburg, **2011**.

Keim, W., *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

Kim, S., *Immissions-, Depositions-, und Dieselmotoremissionsmessungen von PAK, Nitro-PAK und 3-Nitrobenzanthron*, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2005**.

Kitson, F. G., Larsen, B. S., McEwen, C. N., *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*, Academic Press, San Diego / London, **1996**.

Klingenberg, H., Lies, K.-H., Schulze, J., Wienecke, H., Kuhler, M., Kraft, J., Hartung, A., Postulka, A., Gring, H., Schröter, D., *Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten*, Sonderdruck, Volkswagen Aktiengesellschaft, Forschung und Entwicklung, Wolfsburg, **1988**.

Knapp, D. R., *Handbook of analytical derivatization reactions*, John Wiley & Sons, Weinheim, **1979**.

Koch, M., *Entwicklung von Motorenölalterungsuntersuchung bei Eintrag verschiedener Kraftstoffqualitäten zur Bewertung des Dauerlaufverhaltens von Diesel-PKW*, Dissertation, Leuphana Universität Lüneburg, **2014**.

Köhler, E., Flierl, R., *Verbrennungsmotoren: Motormechanik, Berechnung und Auslegung des Hubkolbenmotors*, 6. Auflage, Vieweg und Teuber, Wiesbaden, **2011**.

Kohse-Höinghaus, K., Oßwald, P., Cool, T. A., Kasper, T., Hansen, N., Qi, F., Westbrook, C. K., Westmoreland, P. R., *Verbrennungschemie der Biokraftstoffe: von Ethanol bis Biodiesel*, *Angewandte Chemie* 122 (21), **2010**, 3652-3679.

Korus, R. A., Mousetis, T. L., Lloyds, L., *Polymerization of vegetable oils*, In *Vegetable Oil Fuels — Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, Fargo, North Dakota, 2-4 August, **1982**, 218-223.

Krause, E., *Untersuchung der Abschätzbarkeit von Fahrzeugemissionen in Abhängigkeit von Fahrzyklus und Kraftstoff*, Diplomarbeit, HTW Dresden, **2012**.

Kramer, C., Mühlbauer, A., *Praxishandbuch Thermoprozess-Technik*, Band 1: Grundlagen und Verfahren, Vulkan Verlag, **2002**.

Kröcher, O., Mehring, M., Elsener, M., Jacob, E., *Dieselruss II – Differenzierte Mikroanalytik von Particulate Matter (PM)*, *FVV-Vorhaben Nr. 1006*, Abschlussbericht, Heft 923, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV e.V.), Frankfurt / Main, **2011**.

Kweon, C. B., Foster, D. E., Schauer, J. J., Okada, S., *Detailed Chemical Composition and Particle Size Assessment of Diesel Engine Exhaust*, SAE Paper 2002-01-2670, **2002**.

Lance, M. J., Sluder, C. S., Wang, H., Storey, J. M., *Direct measurement of EGR cooler Deposits thermal properties for improved understanding, of cooler fouling*, SAE Paper 2009-01-1461, **2009**, 1-6.

Lapuerta, M., Ballestores, R., Martos, F. J., *The effect of diesel engine conditions on the size and morphology of soot particles*, *International Journal of Vehicle Design* 50 (1/2/3/4), **2009**, 91 – 106.

Lazar, M., Rychly, J., Klimo, V., Pelikan, P., Valko, L., *Free Radicals in Chemistry and Biology*, CRC Press, Boca Raton, **1989**.

Lechner, M. D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4., überarbeitete und erweiterte Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, **2010**.

Leong, K. H., *Thermophoresis and Diffusiophoresis of Large Aerosol Particles of Different Shapes*, *Journal of Aerosol Science* 15 (4), **1984**, 511-517.

Lepperhoff, G., Houben, M., *Mechanisms of deposit formation in internal combustion engines and heat exchangers*, SAE Technical Paper 931032, **1993**.

Lewis, I.C., *Chemistry of pitch carbonization*, *Fuel* 66 (11), **1987**, 1527–1531.

Lewis, I.C., *Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons*, *Carbon* 18 (3), **1980**, 191–196.

- Lichtenstein, N., Buchwald, K.-E., Hennig, M., Bernards, M., Werner, S., Hahn, J.-U., Assenmacher, H. -Maiworm, Kreyenschmidt, M., Brodkorb, F., Dettbarn, G., Jacob, J., Seidel, A., *Inhalative Exposition von Dachdeckern gegenüber 2-Naphthylamin und anderen krebserzeugenden aromatischen Aminen bei der Heißverarbeitung von teerhaltigen Klebmassen*, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 71 (5), **2011**, 199-207.
- Lim, M. L., *Bestimmung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Reifen zur Überprüfung der Richtlinie 2005/69/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*, Diplomarbeit, Hochschule Reutlingen, **2006**.
- Lippold, J., Böllinghaus, T., Cross, C. E., *Hot Cracking Phenomena in Welds III*, Springer Verlag, Heidelberg, **2011**.
- Lu, M., *PAH Growth from the pyrolysis of CPD, indene and naphthalene mixture*, Chemosphere 55 (4), **2004**, 605–610.
- Mackovic, M., *Charakterisierung von Rußpartikeln aus Dieselmotoren und Zinndioxid-Partikeln gemahlen in Rührwerkskugelmühlen*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2012**.
- Mänz, J. S., *NSO-Heterocyclen und verwandte Verbindungen im Grundwasser von teerbelasteten Altlaststandorten und in angrenzenden Fließgewässern - Analytik, Vorkommen und Adsorption auf Aktivkohle*, Dissertation, Leuphana Universität Lüneburg, **2012**.
- Manabile, S. I., *Study of the early stages of carbonization of some pitch materials of different composition*, Masterarbeit, University of Pretoria, **2009**.
- Mashau, S. N., *The preparation of pitches from anthracene oil*, Masterarbeit, University of Pretoria, **2007**.
- Mayo, F. R., Lan, B. Y., *Gum and deposit formation from jet turbine an diesel fuels at 130 °C*, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development 25 (2), **1986**, 333.
- Mayo, F. R., Mill, T., *Gum and deposit formation in diesel fuels*, Final Report DAAG-84-K-0161, U.S. Army Research Office, Research Triangle Park, North Carolina, **1988**.
- Merker, G. P., Schwarz, C., *Grundlagen Verbrennungsmotoren: Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung*, 4., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- Merker, G. P., Teichmann, R., *Grundlagen Verbrennungsmotoren: Funktionsweise, Simulation Messtechnik*, 7., vollständig überarbeitete Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.
- Merker, G. P., Stiesch, G., *Technische Verbrennung, Motorische Verbrennung*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1999**.

- Messerer, A., Niessner, R., Pöschl, U., *Thermophoretic deposition of soot aerosol particles under experimental conditions relevant for modern diesel engine exhaust gas systems*, Journal of Aerosol Science 34 (8), **2003**, 1009-1021.
- Meyer, R. J., Pietsch, E., *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8., völlig neu bearbeitete Auflage, Stickstoff, Lieferung 3, Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, System-Nummer 3, Verlag Chemie, Weinheim, **1936**, 600.
- Meyer, R. J., Pietsch, E., *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8., Völlig neu bearbeitete Auflage, Stickstoff, Lieferung 4, Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff, System-Nummer 4, Verlag Chemie, Weinheim, **1936**, 1006.
- Mochidaa, I., Koraia, Y., Kua, C.-H., Watanabea, F., Sakai, Y., *Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch*, Carbon 38 (2), **2000**, 305-328.
- Moldoveanu, S., *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry Vol. 25: Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers*, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier, Heidelberg, **2005**.
- Mollenhauer, K., Tschöke, H., *Handbuch Dieselmotoren*, 3., neubearbeitete Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **2007**.
- Montassier, N., Boulaud, D., Renoux, A., *Experimental Study of Thermophoretic Particle Deposition in Laminar Tube Flow*, Journal of Aerosol Science 22 (5), **1991**, 677-687.
- Moore, J. T., Langley, R. H., *Organic Chemistry II For Dummies*, Wiley, Indianapolis, **2010**.
- Mortier, R. M., Fox, M. F., Orszulik, S. T., *Chemistry and Technology of lubricants*, 3<sup>rd</sup> Edition, Springer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- Moskaleva, L. V., Xia, W. S., Lin, M. C., *The CH+N<sub>2</sub> reaction over the ground electronic doublet potential energy surface: a detailed transition state search*, Chemical Physics Letters 331 (2-4), **2000**, 269-277.
- Mücke, W., Huber, W., Horndasch, M., Hunstein, R., *Analytik & Mutagenität von verkehrsbedingten Feinstaub: PAK und Nitro-PAK*, Herbert Utz Verlag, München, **2009**.
- Müller, H., *Experimentelle Untersuchung am Hochdruckabgasrückführungssystem eines aufgeladenen 4 Zylinder Mono-Turbo Diesels*, Diplomarbeit, Fachhochschule Stralsund, **2011**.
- Neubauer, Y., *Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung, mit Lasermassenspektroskopie*, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2008**.
- Ogawa, T., Kajiyu, S., Kosaka, S., Tajima, I., Yamamoto, M., *Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel*, SAE Paper 2008-01-2502, **2008**.
- Olah, G. A., Krishnamurti, R., Surya Prakash, G. K., *Friedel-Crafts Alkylations*, Comprehensive Organic Synthesis 3, **1991**, 293-339.



- Osawa, M., Ebinuma, Y., Sasaki, S., Takashiba, T., Takaki, Y., Jetter, J. J., Rein-Schmidt, U., *Influence of Base Diesel Fuel upon Sludge Formation Tendency*, SAE Paper 2009-01-0482, **2009**.
- Pedersen, J. R., Ingemarrson, A., Olsson, J. O., *Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GC/MS*, Chemosphere 38 (11), **1999**, 2467-2474.
- Pérez, J. M., Rodríguez, F., Alonso, M. V., Oliet, M., Echevierría, J. M., *Characterization of a Novolac resin substituting phenol by ammonium lignosulfonate as a filler or extender*, BioResources 2 (2), **2007**, 270-283.
- Pérez, M., Grandaa, M., Santamaría, R., Morganb, T., Menéndez, R., *A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch*, Fuel 83 (9), **2004**, 1257-1265.
- Perkins, E. G., Kummerow, F. A., *The Isolation and Characterisation of the Polymers Formed During the Thermal Oxidation of Corn Oil*, Journal of the American Oil Chemist's Society 36 (9), **1959**, 371-375.
- Peters, N., *Vorlesungsskript Technische Verbrennung*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **2006**.
- Pflaum, S., Wachtmeister, G., Mackovic, M., Frank, G., Göken, M., *Wege zur Rußbildung*, 31. internationales Wiener Motorensymposium, 29. – 30. April, **2010**.
- Pöhlmann, M., *Thermisch härtende Polymerverbundmaterialien als Basis für neue Befestigungssysteme*, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2006**.
- Poster, D. L., Lopez de Alda, M. J., Schantz, M. M., Sander, L. C., Wise, S. A., Vangel, M. G., *Development and Analysis of Three Diesel Particulate-Related Standard Reference Materials for the Determination of Chemical, Physical, and Biological Characteristics*, Polycyclic Aromatic Compounds 23 (2), **2003**, 141-191.
- Poth, U., *Technologie des Beschichtens: Polyester und Alkydharze*, Vincentz Network, Hannover, **2005**.
- Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., Badertscher, M., *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 4., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **2001**.
- Pyl, S. P., Schietekat, C. M., van Geem, K. M., Reyniers, M.-F., Vercammen, J., Beens, J., Marin, G. B., *Rapeseed oil methyl ester pyrolysis: On-line product analysis using comprehensive two-dimensional gas chromatography*, Journal of Chromatography A 1218 (21), **2011**, 3217 - 3223.
- Raatz, T., Grieshaber, H., Wintrich, T., Durst, M., Keller, M., Stein, J. O., Breuer, N., Schaller, J. K., Hauber, T., Wirth, R., Stein, S., Ullmann, J., Becher, S., Eggert, T., Kreh, A., Hinner, B., Pelka, R., Drieger, G., Lehle, W., Schauer, W., *Abgastechnik für Dieselmotoren*, 1. Ausgabe, Robert Bosch GmbH, Plochingen, **2004**.

Raupach, M., Orlowsky, J., *Erhaltung von Betonbauwerken: Baustoffe und Ihre Eigenschaften*, 1. Auflage, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2008**.

Ramaswamy, A. V., *Catalysts Selectivity: Shape Selective Catalysis Over Zeoliths*, Bulletin of the Catalysis Society of India 2 (5), **2003**, 140-156

Reichenbacher, M., Popp, J., *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen; Ein Übungsbuch*, 1. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.

Reif, K., *Moderne Dieseleinspritzsysteme: Common Rail und Einzelzylindersysteme*, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2010**.

Richter, H., Benish, T. G., Mazyar, O. A., Green, W. H., Howard, J. B., *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a nearly sooting premixed benzene flame*, Proceedings of the Combustion Institute 28 (2), **2000**, 2609–2618.

Roesler, F., Auphan de Tesson, M., *Aromatics and Soot Growth Enhancement by Methane Addition to Fuel-Rich n-Heptane Combustion in a Flow Reactor*, Combustion Science and Technology 161 (1), **2000**, 245-268.

Röthemeyer, F., Sommer, F., *Kautschuk Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*, 3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **2013**.

Rosemann, R., *Substantielle Charakterisierung von Produkten einer Abfallpyrolyseanlage*, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, **1998**.

Rothe, D., *Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung*, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2006**.

Rudnick, L. R., *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*, 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, **2013**.

Rudnick, L. R., Gül, Ö., Schobert, H. H., *The effect of chemical composition of coal-derived jet fuels on carbon deposits*, Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 49 (29), **2004**, 770.

Rudnick, L. R., Shubkin, R. L., *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1999**.

Salamone, J. C., *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 7, CRC Press, Boca Raton, **1996**.

Schantz, M. M., Nichols, J. J., Wise, S. A., *Evaluation of Pressurized Fluid Extraction for the Extraction of Environmental Matrix Reference Materials*, Analytical Chemistry 69 (20), **1997**, 4210-4219.

Schrod, M., *Neue Methoden zur Synthese und Analyse von Phenol-Formaldehyd-Harzen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2002**.



- Schumacher, S., *Untersuchungen der Einflüsse auf die Alterung von Motoröl/Kraftstoff-Mischungen*, Diplomarbeit, Volkswagen Aktiengesellschaft, Wolfsburg, **2008**.
- Schumacher, S., *Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Diesel und Biodieselskomponenten auf den Mechanismus der Ölschlamm-Bildung im Motorenöl*, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, **2013**.
- Seidel, P., *Schweres Erdöl - ein alternativer Rohstoff zur Erzeugung von Treibstoffen, Technologie katalytischer Prozesse der Verarbeitung von Erdöl*, Band 1, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, **1994**.
- Selbststudienprogramm 403, *Der 2.0l-TDI-Motor mit Common-Rail-Einspritz-System: Konstruktion und Funktion*, Volkswagen Aktiengesellschaft, Wolfsburg, **2007**.
- Sluder, C. S., Storey, J. M. E., Lewis, S. A., Styles, D., Giuliano, J. M., Hoard, J. W., *Hydrocarbons and Particulate Matter in EGR Cooler Deposits: Effects of Gas Flow Rate, Coolant Temperature, and Oxidation Catalyst*, SAE Paper 2008-01-2467, **2008**.
- Song, J., Peng, P., *Characterisation of black carbon materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 87 (1), **2010**, 129-137.
- Stiesch, G., Merker, G., *Simulation der Dieselmotorischen Verbrennung – Möglichkeiten und Grenzen*, 5. Dresdener Motorenkolloquium, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden - Bericht und Informationen 11, **2003**, 143-151.
- Stoye, D., Freitag, W., *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Carl Hanser Verlag, München, **1996**.
- Sutton, J. A., Fleming, J. W., *Towards accurate kinetic modelling of prompt NO formation in Hydrocarbon flames via the NCN pathway*, Combustion and Flame 154 (3), **2008**, 630–636
- Sutton, J. A., Williams, B. A., Fleming, J. W., *Laser-induced fluorescence measurements of NCN in low-pressure CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flames and its role in prompt NO formation*, Combustion and Flame 153 (3), **2008**, 465–478.
- Szymkowicz, P. G., Knafl, A., *Modulation hydrodynamischer Strömungscharakteristiken, um eine Kontamination eines Kraftfahrzeugs-Wärmetauschers zu vermeiden*. Offenlegungsschrift DE 10 2011 110 914 A1, 2012-03-01, GM Global Technology Operations LLC.
- Teng, H., Regner, G., *Particulate fouling in EGR coolers*, SAE Paper 2009-01-2877, **2009**, 1-10.
- Thomé-Kozmiensky, K. J., Pahl, U., *Anwendung des Thermoselect-Verfahrens zur Klärschlamm-Sorgung und Altlastensanierung, Thermoselect-Verfahren zur Ent- und Vergasung von Abfällen*, EF-Verlag, Berlin, **1994**.
- Tieke, B., *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

- Tsao, R., Voorhees, K. J., *Analysis of smoke aerosols from nonflaming combustion by pyrolysis/mass spectrometry pattern recognition*, Analytical Chemistry 56 (3), **1984**, 368–373.
- Tsuge, S., Ohtani, H., Watanabe, C., *Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates*, Elsevier, Heidelberg, **2011**.
- Ullmann, J., Geduldig, M., Stutzenberger, H., Caprotti, R., Balfour, G., *Investigation into the Formation and Prevention of Internal Diesel Injector Deposits*, SAE Paper 2008-01-0925, **2008**.
- Usui, S., Ito, K., Kato, K., *The Effect of Semi-Circular Micro Riblets on the Deposition of Diesel Exhaust Particulate*, SAE Paper 2004-01-0969, **2004**, 159-170.
- van Basshuysen, R., *Ottomotor mit Direkteinspritzung - Verfahren, Systeme, Entwicklung, Potenzial*, Springer Verlag, Heidelberg, **2007**.
- van Basshuysen, R., Schäfer, F., *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen Komponenten, Systeme, Perspektiven, 7.*, vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- Venkataraman, R., Eser, S., *Characterization of Deposits Formed on Diesel Injectors in Field Test and from Thermal Oxidative Degradation of n-hexadecane in a Laboratory Reactor*, Proceedings of the 21<sup>th</sup> ILASS-Europe Meeting, **2007**.
- Vineyard, B. D., Coran, A. Y., *“Gasoline Engine Deposition: I. Blowby Collection and the Identification of Deposit Precursors”*, Symposium on Deposit, Wear and Emissions Control by Lubricant and Fuel Additives, American Chemical Society Division of Petroleum Chemistry, New York Meeting, September 7-12, **1969**, A25-A32.
- Voll, M., Kleinschmit, P., *Standard Article Carbon*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- Voorhees, K. J., Tsao, R., *Smoke aerosol analysis by pyrolysis mass spectrometry/pattern recognition for assessment of fuels involved in flaming combustion*, Analytical Chemistry 57 (8), **1985**, 1630–1636.
- Votsmeier, M., Kreuzer, T., Gieshoff, J., Lepperhoff, G., *Automobile Exhaust Control*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- Waldmann, L., Schmitt, K. H., Davies, C. N., *Thermophoresis and Diffusiophoresis of Aerosols in Aerosol Science*, Academic Press, New York, **1966**.
- Walter, W., Francke, W., *Beyer Walter: Lehrbuch der organischen Chemie*, 24., überarbeitete Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**.
- Wampler, T. P., *Applied Pyrolysis Handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- Watkinson, A. P., Wilson, D. L., *Chemical Reaction Fouling: A Review*, Experimental Thermal and Fluid Science 14 (4), **1997**, 361 – 374.

- Weber, H., Erling, M., *Strukturanalyse der Autoxidationsprodukte von ungesättigten Fettsäuremethylester mit der HPL-ESI/MS-Kopplung: Einfluss der Eluentenzusammensetzung auf die Electropray-Ionisierung*, Deutsche Lebensmittel-Rundschau 103 (3), **2008**, 111-119.
- Weber, O., Göbel-Vogt, D., Kaiping, P., *Verminderung der Ablagerungen in Abgaswärmeüberträgern von Verbrennungsmotoren*, FVV-Vorhaben Nr. 374, Abschlussbericht, Heft Nr. 429, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV e.V.), Frankfurt / Main, **1989**.
- Weissermel, K., Arpe, H. J., *Industrial Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup>, completely revised edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- Weiskirch, C., Eilts, P., *(Teil-) Homogene Dieselerbrennung*, 5. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen, Ludwigsburg, Technische Universität Braunschweig, **2008**, 51-70.
- Wenz, W., *Untersuchungen zur Bildung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen in brennerstabilisierten Flammen unterschiedlicher Brennstoffe und Gemischzusammensetzungen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1983**.
- Wenzel, S. P., *Modellierung der Ruß- und NO<sub>x</sub>-Emissionen des Dieselmotors*, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität, Magdeburg, **2006**.
- Willmes, A., *Taschenbuch chemische Substanzen*, Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, **2007**.
- Wollrab, A., *Organische Chemie: Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*, 2., durchgesehene Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **2002**.
- Wolfrum, J., *Bildung von Stickstoffoxiden bei der Verbrennung*, Chemie Ingenieur Technik 44 (10), **1972**, 656–659.
- Yan, J., Wang, L., Fu, P. P., Yu, H., *Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list*, Mutation Research / Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 557 (1), **2004**, 99–108.
- Yang, J., Lu, M., *Thermal Growth and Decomposition of Methylnaphthalenes*, Environmental Science and Technology 39 (9), **2005**, 3077–3082.
- Zander, M., *Polycyclische Aromaten: Kohlenwasserstoffe und Fullerene*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1995**.
- Zeldovich, Y. B., *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions*, Acta physicochimica URSS 21 (4), **1946**, 577-625.
- Zheng, F., *Thermophoresis of Spherical and Non-Spherical Particles, A Review of Experiments and Methods*, Advances in Colloid and Interface Science 97 (1-3), **2002**, 255–278.

# 10 Anhang

## 10.1 Abkürzungsverzeichnis

|     |  |
|-----|--|
| AGA | Abgasanlage  |
| AGR | Abgasrückführung   |
| AKM | Abgaskrümmersmodul   |
| ATL | Abgasturbolader  |
| °C  | Grad Celsius   |
| C   | chemisches Formelzeichen für Kohlenstoff (carbon)                              |
| CAD | Rechner-gestützte Konstruktion (Computer-aided design)                         |
| cm  | Zentimeter   |
| CR  | Kraftstoff-Hochdruck-Speicher zur Kraftstoff-Direkteinspritzung (common rail)  |
| DBT | Dibenzothiophen  |
| DCM | Dichlormethan  |
| DK  | Dieseldieselkraftstoff   |
| DIN | Deutsches Institut für Normung   |
| DOC | Diesel-Oxidations-Katalysator (Diesel oxidation catalyst)                      |
| DPF | Dieselpartikelfilter   |
| DTA | Differenz-Thermo-Analyse   |
| CEC | The Coordinating European Council  |
| EDC | elektronische Dieseldieselkraftstoff-Einspritzung (electronic Diesel control)  |
| EDX | Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (Energy dispersive x-ray spectroscopy) |
| EN  | Europäische Normung  |
| EPA | Nord-amerikanische Bundesumweltbehörde (US environmental protection agency)    |
| Fa. | Firma  |

|                 |   |
|-----------------|---|
| FT-IR           | Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie                                   |
| GC              | Gaschromatografie   |
| GCxGC / 2D-GC   | 2-Dimensionale-Gaschromatografie  |
| H               | chemisches Formelzeichen für Wasserstoff (hydrogen)                             |
| HD-AGR          | Hochdruck-Abgasrückführung  |
| HFM             | Heißfilm-Luftmassenmesser   |
| HPLC            | Hochleistungs-Flüssigchromatografie (High performance liquid chromatography)    |
| $\kappa$        | griechischer Buchstabe Kappa: Wärmeleitfähigkeit                                |
| K               | Grad Kelvin   |
| °KW             | Grad Kurbelwinkel   |
| m               | Meter   |
| m%              | Massen-%  |
| M-PST           | Motor-(Funktions-) Prüfstand  |
| MAR             | Motornahe Abgasreinigung  |
| mm              | Millimeter  |
| ms              | Millisekunde  |
| MS              | Massenspektrometrie   |
| MTZ             | Motortechnische Zeitschrift   |
| N-HET           | Stickstoff-haltige aromatische Kohlenwasserstoffe                               |
| ND-AGR          | Niederdruck-Abgasrückführung  |
| Nm              | Newtonmeter   |
| NMR             | Kernspin-Magnetresonanz-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy) |
| NO <sub>x</sub> | Stickstoffoxide unterschiedlicher Stöchiometrie                                 |
| O-HET           | Sauerstoff-haltige aromatische Kohlenwasserstoffe                               |
| OT              | Oberer Totpunkt   |
| Oxi-Kat         | Oxidations-Katalysator  |
| PAK / PAH       | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (polycyclic aromatic hydrocarbons) |

|           |  |
|-----------|--|
| PET       | Polyethylenterephthalat  |
| PSA       | Phthalsäureanhydrid  |
| PKW       | Personenkraftwagen   |
| ppm       | Konzentration von einem Teilchen in Bezug auf eine Million Teile (parts per million)       |
| Pyr       | Pyrolyse   |
| REM / SEM | Raster-Elektronen-Mikroskop (scanning electron microscopy)                                 |
| RME       | Rapsmethylester  |
| S         | chemisches Formelzeichen für Schwefel (sulfur)   |
| S-HET     | Schwefel-haltige aromatische Kohlenwasserstoffe  |
| SEC       | Größen-Ausschluss-Chromatografie (size exclusion chromatography)                           |
| SIM       | massenspektrometrische Erfassung ausgewählter Molekül-Ionen (selected ion monitoring)      |
| SME       | Sojamethylester  |
| TD        | Thermodesorption   |
| TDI       | direkteinspritzender Turbo-aufgeladener Dieselmotor von Volkswagen (Turbodiesel Injection) |
| TEM       | Transmissions-Elektronen-Mikroskop   |
| TGA       | Thermogravimetrie (thermo gravimetric analysis)  |
| THF       | Tetrahydrofuran  |
| u.a.      | unter anderem  |
| UT        | Unterer Totpunkt   |
| Vol%      | Volumen-%  |
| VTG       | Variable Turbinengeometrie   |

## 10.2 Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 4-1: Theoretische Beschreibung des thermodynamischen Gleichraumprozesses im spezifischen Volumen-Druck-Diagramm [Merker und Schwarz, 2009, S. 23]. .....   | 8  |
| Abbildung 4-2: Die vier verschiedenen Arbeitstakte bei dem Diesel-Arbeitsverfahren. Eigene Darstellung nach [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 39]. .....   | 9  |
| Abbildung 4-3: CAD Darstellung eines Volkswagen Dieselmotors in der Abgasstufe EU 5 mit einem Hubraum von 2.0 L und einer Nennleistung von 103 kW. Der Abgasturbolader, sowie das Hochdruck-AGR-Modul sind deutlich zu erkennen. Der Übersicht halber wird das Abgasnachbehandlungssystem (Oxidations-Katalysator und Diesel-Partikelfilter) nicht dargestellt [Hadler et al. 2008]. ..... | 11 |
| Abbildung 4-4: Drall-Strömungslinien der angesaugten Frischluftmasse mittels eines entsprechend konstruierten Einlasskanals (Spiralkanal) [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 70]. .....   | 12 |
| Abbildung 4-5: Rohemissionen eines PKW-Dieselmotors in Massen-%. Der Anteil der Ruß-Partikel (Particulate Matter, PM) wird in den unlöslichen Anteil des festen Rußes und den Anteil der löslichen organischen Bestandteile (Soluble Organic Fraction, SOF) zerlegt. Die Darstellung ist nicht Maßstabsgetreu. Eigene Darstellung nach [Raatz et al. 2004, S. 87; ACEA 2002, S. 37]. ..... | 15 |
| Abbildung 4-6: Vereinfachte Darstellung der aktuellen Ruß-Bildungs-Theorie auf Basis von Pyrolyse- und Hydrierungs-Prozessen von Kohlenwasserstoffen aus dem Dieselmotorkraftstoff. Eigene Darstellung nach [Merker und Schwarz 2009, S. 208]. .....   | 20 |
| Abbildung 4-7: Die vier Phasen der Bildung von Ruß-Primärteilchen [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 493]. .....  | 21 |
| Abbildung 4-8: REM-Aufnahmen von koagulierten primären Dieselruß-Partikeln [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 494]. .....   | 22 |
| Abbildung 4-9: Darstellung der chemischen Molekülstruktur und der organischen funktionellen Gruppen an der Oberfläche von Rußpartikeln [Voll und Kleinschmit 2002]. .....  | 22 |
| Abbildung 4-10: Zusammenhang zwischen Luftverhältnis ( $\lambda$ ), Brennraum-Temperatur und resultierender Rußbildung [Merker und Teichmann 2014, S. 491]. .....  | 23 |
| Abbildung 4-11: Schematische Darstellung der Entstehung von Kohlenwasserstoff-Emissionen an der Zylinderlauf-Buchse [Merker und Teichmann 2014, S. 479]. .....   | 26 |
| Abbildung 4-12: Postuliertes Schema der Oxidation, sowie der Bildung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen (Aldehyde und Ketone) während der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen unter 850 K.  |    |



|   |    |
|---|----|
| Eigene Darstellung nach [Merker und Schwarz 2009, S. 196; Merker und Teichmann 2014, S. 482; Griffiths und Barnard 1995, S. 130].   | 28 |
| Abbildung 4-13: Schematische Darstellung der Verbrennungstemperaturen und den zugehörigen Reaktionszonen der Abgasemissions-Bildung bei direkt eingespritztem Dieseldieselkraftstoff [Dorenkamp 2013].  | 31 |
| Abbildung 4-14: Zielkonflikt der beiden Abgasemissionsbestandteile $\text{NO}_x$ und Partikelmasse (PM) in Abhängigkeit des Einspritzzeitpunktes [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 496].  | 34 |
| Abbildung 4-15: Zusammenhang zwischen Einspritzdruck $p_{\text{Rail}}$ , $\text{NO}_x$ - und Partikel-Emissionen, sowie dem spezifischen Kraftstoffverbrauch bei einem Nfz-Dieselmotor bei $1.600 \text{ min}^{-1}$ und 50 % Last [Merker und Teichmann 2014, S. 164].        | 35 |
| Abbildung 4-16: Stickstoffoxid- und Partikel-Emissionen in Abhängigkeit des Kurbelwinkels bei einem Pkw-Dieselmotor bei $2.100 \text{ min}^{-1}$ und Volllast [He et al. 2012].   | 37 |
| Abbildung 4-17: Schematische Emissionsübersicht der limitierten Abgasemissionen in der Abhängigkeit der lokalen Temperatur, des lokalen Kraftstoff-Luft-Verhältnisses ( $\lambda$ ) und der Sauerstofffüllung im Brennraum [Dorenkamp 2013].                                  | 39 |
| Abbildung 4-18: Systemschaubild des Volkswagen Common Rail Turbo-Dieselmotor (TDI) [Hadler et al. 2008; Greiner et al. 2008].   | 40 |
| Abbildung 4-19: CAD-Zeichnung und Beschreibung des AGR-Moduls des Volkswagen Common Rail TDI mit 2.0 L Hubraum.   | 41 |
| Abbildung 4-20: Zusammenhang zwischen Stickstoffoxid- und Partikel-Emissionen bei variabler AGR-Rate [Hoepke et al. 2008, S. 349].  | 42 |
| Abbildung 4-21: Stickstoffoxid- und Partikel-Emissionen und globale $\lambda$ -Werte bei zwei verschiedenen Temperaturen nach dem Verdichterrad als Funktion der AGR-Rate bei $2.000 \text{ min}^{-1}$ im Teillastbereich (50 % Last) [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 502]. | 44 |
| Abbildung 4-22: Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise eines Diesel-Oxidations-Katalysators [Braess und Seiffert 2013, S. 329; Dorenkamp 2013].  | 46 |
| Abbildung 4-23: Schematische Darstellung eines Ausschnitts aus einem DPF-Grundkörper und der Wirkungsweise der Dieselruß-Filterung [Braess und Seiffert 2013, S. 330; Dorenkamp 2013].  | 47 |
| Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Struktur von zwei agglomerierten Dieselrußprimärpartikeln auf Basis von TEM-Untersuchungen. Gut zu erkennen sind die angelagerten Schichten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen [Ishiguro et al. 1997].           | 50 |
| Abbildung 5-2: TEM-Aufnahme von Dieselruß, welcher sich bei der innermotorischen Dieselerverbrennung bei 1.000 bar Einspritzdruck bildet [Pflaum et al. 2010].  | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der Partikelabscheidung durch Thermophorese [Hörnig 2012, S. 24].   | 52 |
| Abbildung 5-4: Schematische Darstellung der Analgerungen von organischer Materie bei der Diffusiophorese [Hörnig 2012, S. 23].  | 53 |
| Abbildung 5-5: Abscheidung von Partikeln im Abgasstrom mit Durchmessern größer 1 $\mu\text{m}$ durch Impaktion [Hörnig et al. 2011, S. 16].   | 54 |
| Abbildung 5-6: Abscheidung von Partikeln im Abgasstrom durch Interzeption [Hörnig et al. 2011, S. 17].  | 55 |
| Abbildung 5-7: Möglicher ablaufender Mechanismus der Bildung von Benz[a]pyren während der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen im Dieselmotorkraftstoff [Zander 1995, S. 213].  | 58 |
| Abbildung 5-8: Mechanismus der Bi- / Oligo-Aryl-Bildung während der Pyrolyse [Zander 1995, S. 204].   | 59 |
| Abbildung 5-9: Reaktionsschema der Bildung von ausgedehnten rußartigen aromatischen Netzwerken ( <i>aromatic growth</i> ) [Zander 1995, S. 202].  | 59 |
| Abbildung 5-10: Bildung von Ketonen und Phenolen am Beispiel der Reaktion von Benzol und Propen in Anwesenheit von Sauerstoff zu Propanon und Phenol [Hock und Lang 1944].  | 60 |
| Abbildung 5-11: Vereinfachte Darstellung der Spaltung der C-C-Doppelbindung an Position 9 am Beispiel des Ölsäuremethylester-Moleküls [Frankel 1991, Belitz et al. 2008, S. 194-210].   | 61 |
| Abbildung 5-12: Oxidative Bildung von Hydroperoxiden bei Wasserstoff-Atom-Abstraktion durch ein Alkylradikal am Beispiel der einfach ungesättigten Ölsäure [Belitz et al. 2008, S. 197].  | 62 |
| Abbildung 5-13: Zyklisierungs-Reaktion eines Peroxi-Radikals mit isolierter $\beta,\gamma$ -Doppelbindung und Bildung eines Hydroperoxi-epidioxids in Anwesenheit von Luft-Sauerstoff [Frankel 1991; Belitz et al. 2008, S. 199]. | 62 |
| Abbildung 5-14: Fragmentierungsreaktion von Hydroperoxi-epidioxiden bei thermischer Belastung [Frankel 1991, Belitz et al. 2008, S. 199].   | 63 |
| Abbildung 5-15: Bildung des elektrophilen Aldehyd-Kations, elektrophile aromatische Substitution am Phenol-Molekül und Bildung des Methylphenol-Kations durch Wassereliminierung [Schrod 2002, S. 8].                             | 64 |
| Abbildung 5-16: Elektrophile aromatische Substitution an einem weiteren Phenol-Molekül durch das Methylphenol-Kation [Schrod 2002, S. 9].   | 64 |
| Abbildung 5-17: Isomere Struktur eines Novolak-Moleküls während der Kondensation von Phenol und Formaldehyd in Anwesenheit von sauren Katalysatoren. Unabhängig der Position  |    |

|   |    |
|---|----|
| (ortho oder para-Stellung) des elektrophilen Angriffs des Aldehyd-Kations wird ein kettenförmiges Molekül aufgebaut [Gardziella et al. 2000, S. 24-55].   | 65 |
| Abbildung 5-18: Bildung eines Resol-Harzes: Deprotonierung des Phenol-Moleküls, nukleophiler Angriff des Phenolat-Antions auf das Aldehyd-Molekül (hier: Formaldehyd) und Bildung des Hydroxymethylphenol-Moleküls [Schrod 2002, S. 12].  | 65 |
| Abbildung 5-19: Reaktionspfade der mehrfachen Hydroxymethyl-Substitution [Schrod 2002, S. 13].  | 66 |
| Abbildung 5-20: Verschiedene Mechanismen der Reaktionen der Hydroxymethylol-Gruppen miteinander zur Knüpfung von Dimethylenether- und Methylenbrücken [Schrod 2002, S. 14].   | 66 |
| Abbildung 5-21: Mögliche Struktur eines gehärteten Phenol-Aldehyd-Harzes [Pöhlmann 2006, S. 20; Brandau 1993, S. 3].  | 67 |
| Abbildung 5-22: Thermischer Abbau von Phenol-Aldehyd-Harzketten während der Pyrolyse: Kondensation zweier Ketten und Wasserabspaltung, sowie Zyklisierungsreaktionen und Aufbau eines vielkernigen aromatischen Netzwerks bei Abspaltung von elementarem Wasserstoff [Becker et al. 1988, S. 1098]. | 68 |
| Abbildung 5-23: Großtechnischer Syntheseprozess von Phthalsäureanhydrid bzw. von Phthalsäure durch Luftsauerstoff-Oxidation bei erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von Katalysatoren [Wollrab 2002, S. 598].  | 69 |
| Abbildung 5-24: Syntheseweg der Herstellung von Alkydharzen / Polyestern: Kondensations- bzw. Veresterungsreaktion von ortho-Phthalsäureanhydrid, einem dreiwertigen Alkohol und einer Monokarbonsäure [Poth 2005, S. 36].  | 70 |
| Abbildung 5-25: Vergleich der Strukturformeln der Isolen- und der Konjugen-Fettsäuremethylester am Beispiel des Linolensäuremethylesters [Formo et al. 1979, S. 698-711].   | 71 |
| Abbildung 5-26: Mechanismus der Vinylpolymerisation: Initiierung der Reaktion durch ein Alkylradikal, Addition an eine Doppelbindung und Addition des entstehenden Alkylradikals an eine weitere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung [Tieke 2005, S. 95; Walter und Franke 2004, S. 80].          | 72 |
| Abbildung 5-27: Mechanismus der 1,4-Zykloaddition von Dialkenen und Alkenen. Entsprechend ihrer Entdecker wird die Reaktion auch als Diels-Alder-Addition bezeichnet [Carey und Sundberg 2007, S. 474].   | 73 |
| Abbildung 5-28: Mechanismus der Selbstaddition von Aldehyd-Molekülen zu Paraformaldehyd [Stoye und Freitag 1996, S. 131].   | 74 |
| Abbildung 5-29: Postulierter Mechanismus der Heißvulkanisation von Dien-Komponenten mit elementarem Schwefel [Elias 2003, S. 259].  | 75 |

|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 5-30: Darstellung von vicinalen (benachbarten) Schwefelbrücken (links), sowie intramolekularen Schwefelring-Systemen (rechts) [Röthemeyer und Sommer 2013, S. 316].<br>.....   | 75  |
| Abbildung 5-31: Labor-Aufbau des Rancimat-Tests zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen [Koch 2014, S. 53]. .....   | 78  |
| Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Konstruktion eines 2.0 L Common-Rail-TDI Motor von Volkswagen [Hadler et al. 2008]. .....  | 81  |
| Abbildung 6-2: Chemische Strichformel des Moleküls Dibenzothiophen. ....   | 83  |
| Abbildung 6-3: Chemische Strukturformeln der Moleküle Ölsäuremethylester (links, Hauptkomponente in Rapsmethylester, RME) und Linolsäuremethylester (rechts, Hauptkomponente in Sojaölmethylester, SME) [Belitz et al. 2008, S.162]. ....  | 85  |
| Abbildung 6-4: Stark vereinfachtes Herstellungs-Verfahren von Poly- $\alpha$ -Olefinen [Rudnick 2013, S. 8]......  | 88  |
| Abbildung 6-5: Schematischer Aufbau der Labor-Alterungs-Apparatur zur Darstellung von synthetischen Ablagerungen aus dem AGR-System. ....  | 89  |
| Abbildung 6-6: Silikonheizbad des weiterentwickelten Rancimat-Tests mit sieben Reaktionsgefäßen während des Betriebs. ....   | 91  |
| Abbildung 7-1: Metallografischer Schliff vor der 180°-Umlenkung eines AGR-Kühlers aus einem PKW Turbo-Dieselmotor (Probennummer AGR 1). ....   | 93  |
| Abbildung 7-2: Thermogravimetrie-Kurve (schwarze Linie) der Masse von Ablagerungen aus einem AGR-Kühler eines Nutzfahrzeug-Dieselmotors (Probe: AGR 1) nach dem Temperaturprofil 1 aus dem Methodenteil. Die orangene Linie zeigt den Temperaturverlauf auf.....   | 98  |
| Abbildung 7-3: Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus AGR-Kühlern aus drei verschiedenen Dieselmotor-Fahrzeugen in Abhängigkeit ihres Hubraums und ihrer Leistung nach dem Temperaturprofil 2 aus dem Methodenteil. ....  | 99  |
| Abbildung 7-4: Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus einem AGR-Kühler, die sich als kritisch Ablagerungen erweisen (dunkelgraue gestrichelte Linie, Probe: AGR 2) und Ablagerungen aus einem AGR-Kühler, welche zu keiner Beeinträchtigung des AGR-Systems führen (petrol-farbene durchgezogene Linie, Probe AGR 5) nach dem Temperaturprofil 2 aus dem Methodenteil. .... | 101 |
| Abbildung 7-5: Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor, 1,6 L Hubraum, Nennleistung 77 kW) bei einer Thermodesorptions-Temperatur von 300 °C.....   | 102 |
| Abbildung 7-6: Vereinfachte Darstellung der Spaltung der C-C-Doppelbindung an Position 9 am Beispiel des Ölsäuremethylester-Moleküls [Frankel 1991, Belitz et al. 2008, S. 194-210].<br>.....  | 103 |

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 7-7: Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor, 1,6 L Hubraum, Nennleistung 77 kW) bei einer Pyrolyse-Temperatur von 550 °C. ....  | 104 |
| Abbildung 7-8: Vergleich des Thermodesorptions-Gaschromatogramms (pink) und des Pyrolyse-Gaschromatogramms (schwarz) der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor, 1,6 L Hubraum, Nennleistung 77 kW). ....  | 105 |
| Abbildung 7-9: 2-Dimensionales Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 bei einer Thermodesorptions-Temperatur von 100 bis 200 °C. ....  | 106 |
| Abbildung 7-10: 2-Dimensionales Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 bei einer Thermodesorptions-Temperatur von 200 bis 400 °C, nachdem diese bis 200 °C behandelt wurde. ....   | 108 |
| Abbildung 7-11: 2-Dimensionales Gaschromatogramm der Ablagerungsprobe AGR 2 bei einer Pyrolyse-Temperatur von 700 °C, nachdem diese einer Thermodesorption bis 400 °C behandelt wurde. ....   | 109 |
| Abbildung 7-12: Auswertung-Tortendiagramm der 2-Dimensionalen Gaschromatografie-Analyse der kritischen Ablagerungsprobe AGR 2 in einem Analyse-Temperatur-Bereich von 100 - 700 °C. Die Angaben sind in Massen-% dargestellt. ....  | 110 |
| Abbildung 7-13: Auswertung-Tortendiagramm der 2-Dimensionalen-Gaschromatografie-Analyse der nicht-kritischen Ablagerungsprobe AGR 5 in einem Analyse-Temperatur-Bereich von 100 bis 700 °C. Die Angaben sind in Massen-% dargestellt. ....  | 112 |
| Abbildung 7-14: Infrarot-Spektrogramm der Ablagerung AGR 2 nach Aufarbeitung als KBr-Tablette. ....   | 114 |
| Abbildung 7-15: Linkes Bild: metallografischer Schliff des AGR-Kühlers AGR 2 und Markierung (weißes Quadrat) der REM-EDX-Analyse. Mittleres Bild: REM-Bild des Übergangsbereichs Metalloberfläche zu den organischen Ablagerungen (2.600-fache Vergrößerung). Rechtes Bild: EDX-Flächen-Analyse des Übergangsbereichs aus dem REM-Bild (2.600-fache Vergrößerung). .... | 118 |
| Abbildung 7-16: Vergleich der Gaschromatogramme der Hexan-Extraktion (schwarz), der Chloroform-Extraktion (pink) und der Methanol-Extraktion (blau) der kritischen Ablagerungsprobe AGR 2. ....   | 121 |
| Abbildung 7-17: Gas-Chromatogramme (GC-MS, Fullscan m/z = 100-400) von vier aufeinanderfolgenden Elutionen einer Aminopropyl-SPE-Kartusche aus Polypropylen (A-D) sowie eine Blindwert-Messung des Elutionsgemisches (E). ....  | 125 |
| Abbildung 7-18: Kapazitätsvergleich einer Aminopropyl-Festphasen-Kartusche aus Polypropylen nach fünffacher Beladung des ASE-Extraktes der Ablagerungsprobe AGR 2. Dargestellt sind die Chromatogramme (GC-MS, Fullscan m/z = 100-400) der einzelnen Eluate. ....   | 126 |

- Abbildung 7-19: Qualitatives GC-MS Chromatogramm (Fullscan  $m/z = 90 - 400$ ) einer extrahierten Ablagerungsprobe aus den Kühlerrohren eines Hochdruck-AGR-Kühlers der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor mit 1,6 L Hubraum und 77 kW Nennleistung).  
..... 129
- Abbildung 7-20: Qualitatives GC-MS Chromatogramm (Selected Ion Monitoring Modus, SIM-Modus) einer extrahierten Ablagerungsprobe aus den Kühlerrohren eines Hochdruck-AGR-Kühlers der Ablagerungsprobe AGR 2 (PKW-Dieselmotor mit 1,6 L Hubraum und 77 kW Nennleistung)..... 130
- Abbildung 7-21: GC-MS Chromatogramm (Selected Ion Monitoring Modus, SIM-Modus) eine Messung des FAME 37 Standards (oberes blaues Chromatogramm) im Vergleich mit einer qualitativ aufgearbeiteten Ablagerungsprobe (unteres rotes Chromatogramm) der Ablagerungs-Probe AGR 2. .... 131
- Abbildung 7-22: Vergleich der Siedepunkte, der in der GC-MS gefundenen Verbindungen (retention time RT vs. boiling point BP bzw. RT vs. BP Fit) mit einem typischen GC-MS Chromatogramm eines Extraktes der Ablagerungs-Probe AGR 2, sowie zum Vergleich eine GC-MS Blindwert-Analyse. .... 132
- Abbildung 7-23: Analysesystematik zur Untersuchung der organischen Ablagerungen im Hochdruck-AGR-Modul. Bauteile und Proben werden in einem grauen Kasten, Präparation- und Aufreinigung-Schritte in einem weißen Kasten und die entsprechende Analyse-Technik wird in einem Petrol-farbenen Kasten dargestellt..... 137
- Abbildung 7-24: Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit der Schichtdicke der Ablagerungen bei zwei verschiedenen Wärmeleitfähigkeitswerten  $\kappa$  der Ablagerungen. ... 139
- Abbildung 7-25: Grafischer Vergleich der Untersuchungsergebnisse der Proben AGR 2 und AGR 5. .... 142
- Abbildung 7-26: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen (hellgraue gepunktete Linie) aus einem AGR-Kühler eines Nutzfahrzeug-Dieselmotors (Probennummer AGR 1, 1.6 L Hubraum, 75 kW Nennleistung), von künstlich hergestellten Laborablagerungen mit Dieselruß (dunkelgraue gestrichelte Linie), sowie von künstlichen Laborablagerungen auf Basis von Industrieruß (blaue Kurve). Die Daten wurden bei einer Aufheizrate von  $40 \text{ Kmin}^{-1}$  bis zu einer Endtemperatur von  $800 \text{ °C}$  erfasst. Bis 25 min wurde unter Stickstoff-Atmosphäre aufgeheizt, danach unter oxidierender Druckluft-Atmosphäre (Methode 2). . 152
- Abbildung 7-27: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten Laborablagerungen mit 5,5 m% Phenol-Aldehyd-Harz (dunkelgraue gestrichelte Linie), mit 20 m% Phenol-Aldehyd-Harz (blaue Kurve), sowie von Laborablagerungen ohne den Zusatz von Phenol und Nonanal (schwarze Strich-Punkt-Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst. .... 155

- Abbildung 7-28: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten Laborablagerungen mit 15 m% Industrieruß (dunkelgraue gestrichelte Linie), sowie von Laborablagerungen mit 45 m% Industrieruß (blaue Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst. .... 157
- Abbildung 7-29: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten Laborablagerungen: Einsatz von zwei verschiedenen Harz-Typen (Polyester / Alkyd-Harz und Phenol-Harz, schwarze Strich-Punkt-Kurve), Ablagerungen mit einem Polyester-Harz auf Basis von 1-Naphthol (dunkelgraue gestrichelte Kurve), sowie von Laborablagerungen mit einem zweiwertigen Alkohol (Naphthalin-Diol, blaue Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst. .... 159
- Abbildung 7-30: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten Laborablagerungen bei zwei verschiedenen Temperaturen: es wurde jeweils die gleiche Menge an Phenol-Harz eingesetzt und bei 180 °C (blaue Kurve), sowie bei 90 °C (dunkelgraue gestrichelte Kurve) gealtert. Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst..... 160
- Abbildung 7-31: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit drei unterschiedlichen organischen Polymeren: Phenol-Harz haltige Ablagerungen (dunkelgraue gestrichelte Kurve), Laborablagerungen auf Basis einer Polymerisationsreaktion von Nonanal-Molekülen (blaue durchgezogene Kurve), Polymer-Mischung aus einem Polyester auf Basis von Naphtholen und Phthalsäureanhydrid (schwarze Strich-Punkt-Linie). Zum Vergleich wurden Thermogravimetrie-Daten einer Laborablagerung ohne organisches Polymer eingefügt (grüne gestrichelte Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst. Aus Gründen der Übersicht wurde bei diesem Diagramm auf die Einbindung der Temperaturkurve verzichtet..... 161
- Abbildung 7-32: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit unterschiedlichen Gehalten an Phthalsäureanhydrid (PSA) und Biodieselmethylester (Rapsmethylester, RME): gleiche Mengen an PSA und RME (dunkelgraue gestrichelte Kurve), Laborablagerungen mit großem Anteil an PSA (blaue durchgezogene Kurve), kein Anteil an PSA (schwarze Strich-Punkt-Linie). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst. .... 163
- Abbildung 7-33: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit unterschiedlichen Dieselmethylestern: *EU4-Referenz-Dieselmethylester* (schwarze Strich-Punkt-Linie), Test-Dieselmethylester *US-Winterdieselmethylester* mit hohen Anteilen an (poly-)aromatischen Komponenten (blaue durchgezogene Kurve) und



- synthetisch hergestellter GtL-Dieselmkraftstoff (dunkelgraue gestrichelte Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst..... 165
- Abbildung 7-34: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit zwei unterschiedlichen Biodieselmkraftstoffen: Rapsmethylester (dunkelgraue gestrichelte Linie), welcher hauptsächlich aus einfach gesättigten Fettsäureester (Ölsäuremethylester) besteht, sowie Sojamethylester, mit vielen zweifach ungesättigten Fettsäureestern (Linolsäureester) (blaue durchgezogene Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst..... 167
- Abbildung 7-35: Vergleich der Thermogravimetrie-Kurven von Ablagerungen aus dem AGR-Kühler AGR 1 (hellgraue gepunktete Linie) und von künstlich hergestellten und gealterten Laborablagerungen mit zwei verschiedenen Schwefel-Typen: organisch gebundener Schwefel in Form von Dibenzothiophen (graue gestrichelte Linie) und Schwefel-Pulver (blaue durchgezogene Kurve). Die Daten wurden mit der Methode 2 erfasst..... 168
- Abbildung 10-1: Abgeschnittener Teil eines AGR-Kühler-Moduls und fünf herauspräparierte Kühlerrohe, die mit Epoxid-Harz gefüllt sind..... 218



## 10.3 Tabellenverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 4-1: Zusammenstellung der chemischen Moleküle, welche unter dem Begriff <i>Kohlenwasserstoff-Emissionen</i> zusammengefasst werden. Im Sinne der Lesbarkeit werden die Massenanteile mit dem Faktor 1.000 multipliziert [Klingenberg et al. 1988, S. 9, 33-71; Merker und Teichmann 2014, S. 483; Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 90, 108].....             | 29  |
| Tabelle 4-2: Verschiedene innermotorische Maßnahmen und deren Einfluss auf unterschiedliche Betriebsparameter (“+” = positiver Effekt, “-“ = negativer Effekt, “0” = kein Effekt) [Mollenhauer und Tschöke 2007, S. 495].....  | 33  |
| Tabelle 5-1: Chemische Pyrolyse-Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur nach [Gieré und Stille 2004, S. 490; Hirner et al. 2000, S. 309-311; Rosemann 1998, S. 19].....  | 56  |
| Tabelle 6-1: Die wichtigsten Motoraten eines Volkswagen 2.0 Liter Common-Rail-TDI [Selbststudienprogramm 403 2007]. .....  | 80  |
| Tabelle 6-2: Fettsäuremuster von zwei ausgewählten Pflanzenölen [ASTM D6761a 2003, Baltés und Matissek 2011, S. 87]. .....   | 84  |
| Tabelle 6-3: Ausgewählte Parameter der eingesetzten Kraftstoffe [Krause 2012, S. 30]. .....  | 85  |
| Tabelle 7-1: Aufstellung und Vergleich der betrachteten Ablagerungsproben aus den fünf verschiedenen betrachteten Fahrzeugen bzw. den AGR-Kühlern.....   | 93  |
| Tabelle 7-2: Vergleich der jeweiligen Analysemethoden in Bezug auf Aussagekraft, räumliche Auflösung und Aufwand der Probenvorbereitung.....   | 96  |
| Tabelle 7-3: Ergebnisse der CHOS-Untersuchungen in Massen-% und Vergleich von Ablagerungsproben aus fünf verschiedenen Fahrzeugen bzw. AGR-Kühlern. ....   | 116 |
| Tabelle 7-4: Auswaagen vor und nach drei hinter folgenden Extraktionen mit drei verschiedenen organischen Lösungsmitteln der Ablagerungs-Probe AGR 2.....  | 119 |
| Tabelle 7-5: Extrahierbare Anteile der Ablagerungsprobe AGR 2 mittels Ultraschall-Extraktion in Massen-% für unterschiedliche Lösungsmittel. ....  | 123 |
| Tabelle 7-6: Extraktionseffizienz von fünf aufeinanderfolgenden Zyklen (E1-E5) mittels der ASE Methode für die Moleküle Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und C18-Methylester aus einem PKW mit einem TDI-Motor (1.6 L Hubraum, Nennleistung 55 kW).....  | 124 |
| Tabelle 7-7: Wiederfindungen (Mittelwerte) der einzelnen Substanzgruppen über das Gesamtverfahren. Die Wiederfindung entspricht den nicht korrigierten Werte, die Wiederfindung über Acenaphthen D10 bzw. Acridin D9 ergibt die, um den jeweiligen internen Standard korrigierte, Daten. Die Angabe der Wiederfindungs-Rate der EPA PAK erfolgt ohne Naphthalin..... | 128 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 7-8: Tabellarische Zusammenstellung der angewendeten Untersuchungsmethoden und der daraus resultierende Informationsgewinn bzw. Komponentenzuordnung.....  | 135 |
| Tabelle 7-9: Vergleich der Untersuchungsergebnisse der Proben AGR 2 und AGR 5. Die Werte der absoluten und relativen Differenz werden auf die Werte der nicht kritischen Ablagerung bezogen. ....  | 140 |
| Tabelle 7-10: Ergebnisse der Motor-Prüfstand-Untersuchungen bei einer Ansaugluft-Temperatur von 8 °C und einer relativen Raumfeuchte von 50 %.....   | 145 |
| Tabelle 7-11: Ergebnisse der Motor-Prüfstand-Untersuchungen bei einer Ansaugluft-Temperatur von 0 °C und einer relativen Raumfeuchte von 50 %.....   | 146 |
| Tabelle 7-12: Ergebnisse der Motor-Prüfstand-Untersuchungen bei einer Ansaugluft-Temperatur von -8 °C und einer relativen Raumfeuchte von 50 %.....  | 146 |
| Tabelle 7-13: Ergebnisse Ablagerung-Untersuchungen an einem Motor-Prüfstand bei einer Ansaugluft- und AGR-Kühler-Temperatur von 10 °C, sowie einer relativen Raumfeuchte von 50 %. Die Drehzahl wurde periodisch zwischen 1.000 auf 2.500 min <sup>-1</sup> variiert. Als Versuchsaggregat wurde ein 2.0 L TDI Motor eingesetzt..... | 148 |
| Tabelle 7-14: Massenauswertung der in dieser Arbeit betrachteten Laborversuche. Alle Werte sind in der Einheit Gramm angegeben.....  | 151 |
| Tabelle 10-1: Erfasste organische Verbindungen und verwendete analytische Verfahren nach der Extraktion. Ein x in der jeweiligen Spalte kennzeichnet diese Komponente im verwendeten Standardgemisch: HS-GC (Head Space-Standardgemisch), GC-MS (PAK-Standardgemisch).....   | 213 |
| Tabelle 10-2: chemische Strukturformeln der 16 standardisierten EPA PAK [Yan et al. 2004] .....  | 222 |

## 10.4 Volkswagen Aktiengesellschaft

Wird von Volkswagen oder umgangssprachlich auch einfach von „VW“ gesprochen, gehen die Gedanken sofort zu der Automarke Volkswagen. Hinter dem Unternehmen Volkswagen stehen allerdings weitaus mehr als nur die Automobile der Marke Volkswagen. In der Tat werden unter dem Dach der Volkswagen Aktiengesellschaft die Automarken Volkswagen Pkw, Audi, Seat, Škoda, Bentley, Bugatti, Lamborghini, Porsche, Volkswagen Nutzfahrzeuge, Scania, MAN vereint. Neuestes Mitglied im Volkswagen Konzern ist der italienische Motorhersteller Ducati, der als Tochterunternehmen der Audi Aktiengesellschaft in das Unternehmen integriert ist. Neben dem automobilen Sektor gehört die Volkswagen Tochter „Volkswagen Financial Services“ zu 100 % zu dem Volkswagen Konzern.

Der Grundgedanke eines „Volkswagen“ geht auf das Jahr 1908 zurück, in dem die Ford Motor Company in den USA, das T-Modell in Fließbandarbeit das Automobil den Massen zugänglich machte. Auf Basis dieser Idee entwickelt der böhmische Konstrukteur Ferdinand Porsche den ersten Prototypen der VW3-Serie in der Mitte des Jahres 1935. Ein Fahrzeug, welches bereits dem später produzierten Käfer sehr ähnlich sieht und im Jahr 1936 Serienreife erlangte.

Nach dem zweiten Weltkrieg beginnt die Fahrzeugproduktion von mehreren Tausend Fahrzeugen unter britischer Militärregierung. In den folgenden Jahrzehnten entwickeln sich die Modelle „Käfer“ und „Transporter“ zu Verkaufs- und Exportschlägern; die Volkswagen Werke in Wolfsburg und Braunschweig werden stetig ausgebaut. Ab den 70iger Jahren erblickt eine neue Generation der Modelle Golf, Scirocco und Passat das Licht der Welt. Die Produktionsstätten werden erweitert, um der steigenden Produktdiversifizierung gerecht zu werden. Es werden neue Marken unter dem Dach des Volkswagen Konzerns integriert und neue Märkte in Fernost erschlossen. Der Golf wird zum Inbegriff der Marke Volkswagen, da er sich noch besser verkauft als der rekordverdächtige Käfer.

Im Jahr 2013 wird in der Konzernzentrale Wolfsburg der 30-millionste Golf produziert. Insgesamt werden inzwischen über neun Millionen Fahrzeuge in über 100 Werken auf der ganzen Welt produziert und an Kunden ausgeliefert. Über 624.000 Mitarbeiter sind an der Produktion, Entwicklung und dem Vertrieb der Volkswagen Produkte weltweit beteiligt (Stand September 2016).

Die Position des Vorstandsvorsitzenden der Volkswagen Aktiengesellschaft hat seit dem 23. September 2015 Herr Matthias Müller inne.

## 10.5 Erklärung zur Eigenständigkeit

Ich versichere, dass ich die Dissertation selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Stellen in der Arbeit gekennzeichnet habe. Die Arbeit wurde noch keiner Kommission zur Prüfung vorgelegt und verletzt in keiner Weise Rechte Dritter.

Lüneburg, 20. Februar 2017

-----

## 10.6 Beschreibungen zu den Analysen

### 10.6.1 Erfassung der Ablagerungsmasse

#### Geräte

Ultraschallbad Sonorex RK 510, Fa. Bandelin electronic, 35 kHz, 160 W<sub>eff</sub>

Laborwaage PCB 3500-2, Fa. Kern

#### Methode

Mit Hilfe dieser Methode wird der Anteil der Ablagerungsmasse erfasst, der extrahierbar und mit Ultraschall entfernbar ist. Dazu wird eine Methode angewendet, welche sich aus einer Kombination aus Spülen und Wägen zusammensetzt.

Der Abgasrückführungs-Kühler wird mit einer Grobwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 g verwogen. Anschließend werden die Kühlerröhrchen mit Dichlormethan oder Chloroform vollständig gefüllt und rasch kopfüber in ein Becherglas gestellt, welches ebenfalls mit einem der genannten Lösungsmittel zu einem Drittel gefüllt ist. Die Wahl des Lösungsmittels wird im Ergebnisteil beschrieben. Dort wird näher auf den Vergleich von verschiedenen Lösungsmitteln und deren Extraktionsfähigkeiten beschrieben.

Sollte der Meniskus der Flüssigkeit weniger als Drei Viertel betragen, so wird mit dem Lösungsmittel aufgefüllt. Mit dieser Methode wird gewährleistet, dass das organische Lösungsmittel die Ablagerungen auch innerhalb der Kühlerrohre benetzt.

Der nun mit Lösungsmittel geflutete AGR-Kühler wird für mindestens eine Stunde im eingeschalteten Ultraschallbad gelagert. Nach dieser Zeit wird das Lösungsmittel aus dem Kühler gegossen und mindestens zwei Mal mit Dichlormethan oder Chloroform gespült bis das Lösungsmittel nicht mehr dunkel gefärbt ist. Das Lösungsmittel mit den extrahierten Ablagerungen wird entsorgt.

Der gespülte Abgasrückführungs-Kühler wird zum Trocknen über Nacht in den Abzug gelegt und zum Abschluss noch einmal für eine Stunde bei 100 °C in einen Trockenschrank gelagert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur kann der nun leere Kühler erneut verwogen werden. Aus der Differenz des ursprünglichen und des extrahierten Kühlers wird die Masse der organischen Ablagerungen bestimmt.

## 10.6.2 Thermogravimetrie

### Geräte

TGA 2950HR Version 5.2B, Fa. TA Instruments

TGA/DSC1/HT 857 II, Fa. Mettler-Toledo

### Software

TA Universal Analysis Version 4.5A, Fa. TA Instruments

STARe SW Version 11.00, Fa. Mettler-Toledo

### Methode 1

Zwischen 5-30 mg der Probe werden mit 40 K/min von Raumtemperatur auf 800 °C unter Stickstoff-Atmosphäre aufgeheizt. Mit Erreichen der Endtemperatur von 800 °C wird die Atmosphäre auf Druckluft-Atmosphäre umgeschaltet und die Temperatur für weitere 30 min bei 800 °C gehalten.

Während des Temperaturprogramms werden fortwährend die Daten der absoluten Masse und der Temperatur in der Messzelle aufgezeichnet; es wird jeweils ein Messpunkt pro Sekunde erfasst. Während der ersten Hälfte der Messung wird die Probe unter einer inerten Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Auf diese Weise werden ausschließlich Verdampfungs- und Pyrolyseprozesse initiiert und damit jenes organisches Material erfasst, welches verdampft werden kann. Anschließend wird die Atmosphäre auf eine Sauerstoff-haltige Druckluft-Atmosphäre umgeschaltet. In Verbindung mit hohen Temperaturen werden alle organischen Bestandteile zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt. Mit dieser Herangehensweise kann die Menge an organischem Material in der Ablagerungs-Probe erfasst werden.

### Methode 2

Zwischen 5-30 mg der Probe werden mit 40 K/min von Raumtemperatur auf 800 °C unter Stickstoff-Atmosphäre aufgeheizt und anschließend für 5 min isotherm bei 800 °C gehalten. Daraufhin wird die Atmosphäre auf Druckluft-Atmosphäre umgeschaltet und die Temperatur für weitere 30 min bei 800 °C gehalten.

Während des Temperaturprogramms werden fortwährend die Daten der absoluten Masse und der Temperatur in der Messzelle aufgezeichnet; es wird jeweils ein Messpunkt pro Sekunde erfasst.

Während der ersten Hälfte der Messung wird die Probe unter einer inerten Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Auf diese Weise werden ausschließlich Verdampfungs- und Pyrolyseprozesse initiiert und damit jenes organisches Material erfasst, welches verdampft werden kann. Anschließend wird die Atmosphäre die auf eine Sauerstoff-haltige Druckluft-Atmosphäre umgeschaltet. In Verbindung mit hohen Temperaturen werden alle organischen Bestandteile zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt. Mit dieser Herangehensweise kann die Menge an organischen Material in der Ablagerungs-Probe erfasst werden.

### 10.6.3 Erfassung des Kohlen-, Wasser-, Sauerstoff- und Schwefel-Gehalt (Carbon, Hydrogen, Oxygen, Sulfur CHOS)

#### Erfassung des organischen Sauerstoff-Gehalts (Oxygen)

##### Gerät

Thermoflash EA1112, Fa. Thermo Scientific

##### Methode

Ein Silber-Tiegel wird mit ~2 mg der Probe beschickt und anschließend in die Verbrennungszone am oberen Ende einer Quartz-Pyrolyse-Hülse gebracht. Der Pyrolysator wird konstant bei einer Temperatur von 1.060 °C betrieben. Die Hülse ist mit elementarem Kohlenstoff bestückt, welcher mit Nickel dotiert wurde. Der Silber-Tiegel wird mit von einem Heliumstrom umspült, der mit kleinen Mengen an Chlorpentan dotiert ist. Das Heliumgas dient als Trägermaterial und trägt die Reaktionsprodukte durch den Reaktionsraum, die Fallen, sowie durch die Gaschromatografie-Säule zum Detektor. Die Dotierung des Trägergases mit Chlorpentan ist eine Modifikation des Geräts und hat folgende Vorteile: bei Temperaturen von 1.060 °C wird das Chlorpentan in kleine Moleküle und in Radikale gespalten. Auf diese Weise gasförmiger Kohlenstoff freigesetzt und in Verbindung mit den Radikalen wird die Reaktion des Kohlenstoffs mit den Sauerstoff-Atomen aus der Probe beschleunigt. Darüber hinaus hat das Chlorpentan eine reinigende Wirkung der Oberflächen des Nickel-dotierten Kohlenstoffs.

Das Chlorpentan, eventuell vorhandener Kohlenstoff in der Probe und der mit Nickel dotierte Kohlenstoff im Tiegel bedingen eine Kohlenstoff-reiche Umgebung, so dass bei den gegebenen Temperaturen jedes Kohlenstoffdioxid-Molekül in Kohlenstoffmonoxid umgewandelt wird; das Boudouard-Gleichgewicht liegt komplett auf der Seite des Kohlenstoffmonoxids.

Die Reaktionsgase werden über eine basische Falle geleitet, um sämtliche Säuren zu neutralisieren, die während der Verbrennung entstehen. Anschließend wird das Wasser im Reaktionsgas über eine Magnesiumperchlorat-haltige Falle abgetrennt. Sowohl Säuren als auch Wasser beeinträchtigen die Trennleistung der Gaschromatografie-Säule.

Über eine Gaschromatografie-Säule werden das Kohlenstoffmonoxid, das Trägergas Helium, sowie leichte Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan), die nicht während der Pyrolyse und der Oxidation verbrannt worden sind, aufgetrennt. Über einen thermischen Leitfähigkeits-Detektor wird der Anteil des organischen Sauerstoffs erfasst. Der Anteil an anorganischem Sauerstoff wird nicht erfasst.

## Erfassung des Kohlen- und Wasserstoff-Gehalts (Carbon, Hydrogen)

### Gerät

Thermoflash 2000, Fa. Thermo Scientific

### Methode

In einem Zinn-Tiegel aus dünner Zinn-Folie werden 1,5 bis 3 mg der Probe vorgelegt und verschlossen. Die verschlossene Kapsel wird in einen Pyrolyse-Ofen gebracht, welcher bei einer Temperatur von 960 °C betrieben wird. Der Tiegel wird mit kleinen Mengen an Sauerstoff umspült und als Trägergas wird Helium eingesetzt. Unter diesen Bedingungen wird der Zinn-Tiegel schlagartig verbrannt und es wird eine große Menge an thermischer Energie freigesetzt. Diese hebt die Temperatur in der Probe auf rund 2.000 °C an und gewährleistet damit eine vollständige Oxidation der Probe.

Alle anorganischen Bestandteile der Probe verbleiben als Asche im Pyrolyseofen. Die Verbrennungsprodukte der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff sind ausschließlich gasförmig (Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasser) werden durch das Trägergas Helium über ein Katalysator-Bett aus Kupferoxid geleitet und vorhandenes Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Ein nachgeschaltetes Katalysator-Bett aus elementarem Kupfer eliminiert den Sauerstoff, der nicht während der Verbrennung verbraucht wurde. Alle Gase werden über einer Gaschromatografie-Säule aufgetrennt und mit einem thermischen Leitfähigkeits-Detektor quantitativ erfasst.



## Erfassung des Schwefel-Gehalts

### Gerät

CS2000, Fa. Eltra

### Methode

Eine Probe von ~2 mg wird in einem Keramik-Schiffchen eingewogen und es wird Eisen-Phosphat als Beschleuniger zugegeben. Das Schiffchen wird anschließend im Verbrennungsofen mit einer Hochtemperatur-Verbrennung bei 1.500 °C in einer Sauerstoff-Atmosphäre verascht. Sämtlicher Schwefel wird zu Schwefeldioxid oxidiert und über einen Infrarot-Detektor erfasst, nachdem Feuchtigkeit und Staub über entsprechende Fallen entfernt worden sind.

## 10.6.4 Auswahl eines Lösungsmittels zur Extraktion mit Hilfe von Ultraschallextraktion

### Gerät

Ultraschallbad Sonorex Super 10P, Fa. Bandelin electronic, 35 kHz, 180 W<sub>eff</sub>

### Methode

In 22 mL Headspace-Vials wird jeweils eine Rußprobe im Bereich um 25 mg eingewogen und mit 5 – 12 mL eines Lösungsmittels bzw. eines Lösungsmittelgemisches versetzt. Als Lösungsmittel werden verwendet: Dichlormethan (DCM), n-Hexan, Methanol, Methanol/Toluol (3,3:1), Toluol und Tetrahydrofuran (THF). Analog wird eine Blindprobe mit den entsprechenden Lösungsmitteln hergestellt. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle im Abschnitt zusammengestellt. Die Proben werden im Ultraschallbad für 30 Minuten behandelt (mittlere Anfangstemperatur 20 °C, mittlere Endtemperatur 39 °C). Danach werden die Proben für 3 Minuten bei 3.000 min<sup>-1</sup> zentrifugiert. Bis auf das Lösungsmittel THF, für das eine nicht näher analysierte Suspension (bzw. Emulsion) gefunden wird, liegt ein Rückstand aus zum größten Teil unlöslichem Rußmaterial vor (Ergebnisse in der Tabelle 7-5). Die Lösung kann demnach praktisch vollständig über Glaspipetten in ein neues Head-Space Vial überführt werden.

Im Anschluss werden die vorliegenden Proben im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von < 3 mL bei einem Druck von 250 mbar im Rotationsverdampfer aufkonzentriert und dem entsprechenden Lösungsmittel auf ein Volumen von 3,8 mL aufgefüllt. Ein Aliquot von 200 µL wird vor der GC-MS-Messung mit der folgenden Cleanup Methode aufgereinigt.

Ein Cleanup der Extrakte der Rußproben ist zwingend notwendig und wird über eine Aminopropylphase vorgenommen. Die Aminopropyl-Kartuschen werden mit 3 mL des jeweiligen Lösungsmittels bzw. den Lösungsmittel-Gemischen konditioniert und danach bei 3500 min<sup>-1</sup> für 3 Minuten zentrifugiert. Die Kartuschen werden mit 200 µL des Probe-Extraktes oder eines Referenzgemisches (je 250 µg/L in Methanol/Toluol, 3,3:1, v/v, Zusammensetzung s. Tabelle 10-1) beladen und nach einer Wartezeit von 5 Minuten mit 8 mL einer Lösungsmittel-Mischung aus Hexan und 2 Volumen-% Dichlormethan eluiert. Nach dem Zufügen von 100 µL Toluol als *Keeper* wird am Rotationserdampfer auf ein Volumen < 200 µL eingeeengt und mit Toluol danach auf exakt 200 µL aufgefüllt. Ein Keeper ist eine hochsiedende Lösungsmittel-Komponente, die bei der Verdampfung von Lösungsmitteln eingesetzt wird und ein Eindampfen bis zur Trockene während des Einengens verhindern soll [Ballschmiter und Bacher 1996, S. 177].

Die so hergestellten Proben werden direkt mit GC-MS analysiert.

### 10.6.5 Beschleunigte Lösungsmittlextraktion (Accelerated solvent extraction, ASE) und Aufreinigung

#### Geräte

|                |  |
|----------------|--|
| ASE System     | ASE-100, Fa. Dionex  |
| Filter         | Glasfaser für 10 mL Zellen, Fa. Dionex   |
| SPE-Kartuschen | Polypropylenkartusche, 3 mL, 500 mg, Chromabond® (Aminopropyl), Fa. Macherey-Nagel |

## Methode

|                    |                                |
|--------------------|--------------------------------|
| Lösungsmittel:     | Methanol/Toluol (3,3 : 1, v/v) |
| Preheat time:      | 5 min                          |
| Temperatur:        | 150 °C                         |
| Static time:       | 10 min                         |
| Druck:             | 1570 psi                       |
| Flush Volume:      | 100 %                          |
| Purge time:        | 2 min                          |
| Zyklen:            | 1                              |
| Extraktionszellen: | 10 ml                          |

Für den Versuch wird eine 10 mL Extraktionszelle mit einem Glasfaserfilter versehen und anschließend mit Glasperlen (Körnung 1,25 - 1,65 mm) vollständig befüllt und verschlossen. Anschließend wurde die Probe mit der oben beschriebenen Methode extrahiert. Der erhaltene Extrakt (ca. 15 mL, Blindprobe) wird in einer Glasflasche aufgefangen und sofort dunkel im Kühlschrank (6 °C) gelagert. Die verwendete Extraktionszelle wird geöffnet, die Hälfte der Glasperlen entfernt und dann mit einer zuvor auf Alufolie eingewogenen Rußprobe (20 – 30 mg) versetzt. Anschließend wird die Zelle erneut mit Glasperlen aufgefüllt, verschlossen und fünfmal mit der oben beschriebenen Methode extrahiert. Die Extrakte der fünf Zyklen werden dabei jeweils separat in Glasflaschen aufgefangen und umgehend dunkel und kalt gelagert. Im Anschluss werden die vorliegenden sechs Proben im Rotationsverdampfer auf ein Volumen von < 3 mL bei einem Druck von 250 mbar im Rotationsverdampfer aufkonzentriert und mit Methanol/Toluol (3,3:1, v/v) auf ein Volumen von 3,8 mL aufgefüllt. Ein Aliquot von 200 µL wird vor der GC-MS-Messung mit der genannten Cleanup Methode aufgereinigt.

Die Aminopropyl-Kartuschen werden mit 3 mL eines Gemisches aus Methanol/Toluol (3,3:1, v/v) konditioniert und danach bei  $3.500 \text{ min}^{-1}$  für 3 Minuten zentrifugiert. Die Kartuschen werden mit 200 µL des Probe-Extraktes oder eines Referenzgemisches (je 250 µg/L in Methanol/Toluol, 3,3:1, v/v, Zusammensetzung s. Tabelle 10-1) beladen und nach einer Wartezeit von 5 Minuten mit 8 mL einem Lösungsmittel-Gemisch aus Dichlormethan mit 2 Volumen-% Hexan eluiert. Nach dem Zufügen von 100 µL Toluol als Keeper wird am Rotationserdampfer auf ein Volumen < 200 µL eingeeengt und mit Toluol danach auf exakt 200 µL aufgefüllt.

Die so hergestellten Proben werden direkt mit GC-MS analysiert.

## 10.6.6 Gaschromatografie-Massenspektrometrie (GC-MS)

### Geräte

|                    |   |
|--------------------|---|
| Gaschromatograf    | Trace GC, Fa. Thermo Finnigan (heute Thermo Fisher Scientific)        |
| Massenspektrometer | Trace DSQ II, Fa. Thermo Finnigan (heute Thermo Fisher Scientific)    |
| Trennsäule         | Optima 5-MS, Fa. Macherey Nagel<br>30 m x 0,25 mm ID,<br>0,25 µm Film |

### Methode

|                     |  |
|---------------------|--|
| Injektortemperatur: | 280 °C   |
| Liner:              | SGE Focusliner, (mit Quarzwolle, deaktiviert)  |
| Injektion:          | 0,5 µL splitless (Probe in Toluol gelöst)  |
| Transferline:       | 280 °C   |
| Trärgas:            | Helium 5.0 (1 mLmin <sup>-1</sup> ), gefiltert über SGT SuperClean Inline-Gasfilter des Typs 28862-U und 28865-U |

Ofenprogramm: für 3 min bei 50 °C halten, anschließend mit 20 °Cmin<sup>-1</sup> auf 90 °C heizen. Für 3 min halten und mit 4 °Cmin<sup>-1</sup> auf 150 °C heizen und sofort (0 min) mit 8 °Cmin<sup>-1</sup> auf 300 °C heizen und 10 min halten.

Tabelle 10-1: Erfasste organische Verbindungen und verwendete analytische Verfahren nach der Extraktion. Ein x in der jeweiligen Spalte kennzeichnet diese Komponente im verwendeten Standardgemisch: HS-GC (Head Space-Standardgemisch), GC-MS (PAK-Standardgemisch).

| Substanzname            |                       | HS-GC | GC-MS |
|-------------------------|-----------------------|-------|-------|
| BTEX + Trimethylbenzole | Benzol                | x     |       |
|                         | Toluol                | x     |       |
|                         | Ethylbenzol           | x     |       |
|                         | m-Xylol               | x     |       |
|                         | p-Xylol               | x     |       |
|                         | o-Xylol               | x     |       |
|                         | 1,2,3-Trimethylbenzol | x     |       |
|                         | 1,2,4-Trimethylbenzol | x     |       |
|                         | 1,3,5-Trimethylbenzol | x     |       |
| Alkylphenole            | Phenol                |       | x     |
|                         | 2-Methylphenol        |       | x     |
|                         | 3-Methylphenol        |       | x     |
|                         | 4-Methylphenol        |       | x     |
|                         | 2,3-Dimethylphenol    |       | x     |
|                         | 2,4-Dimethylphenol    |       | x     |
|                         | 2,5-Dimethylphenol    |       | x     |
|                         | 2,6-Dimethylphenol    |       | x     |
|                         | 3,4-Dimethylphenol    |       | x     |
|                         | 3,5-Dimethylphenol    |       | x     |
|                         | 2,3,5-Trimethylphenol |       | x     |
|                         | 2,3,6-Trimethylphenol |       | x     |
|                         | 2,4,6-Trimethylphenol |       | x     |
|                         | 3,4,5-Trimethylphenol |       | x     |
| EPA-PAK                 | Acenaphthen           |       | x     |
|                         | Acenaphthylen         |       | x     |
|                         | Anthracen             |       | x     |
|                         | Benzo(a)anthracen     |       | x     |
|                         | Benzo(a)pyren         |       | x     |
|                         | Benzo(b)fluoranthren  |       | x     |
|                         | Benzo(g,h,i)perylen   |       | x     |
|                         | Benzo(k)fluoranthren  |       | x     |
|                         | Chrysen               |       | x     |
|                         | Dibenzo(a,h)anthracen |       | x     |
|                         | Fluoranthren          |       | x     |
|                         | Fluoren               |       | x     |
|                         | Indeno(1,2,3-cd)pyren |       | x     |
|                         | Naphthalin            | x     | x     |
|                         | Phenanthren           |       | x     |
|                         | Pyren                 |       | x     |

Tabelle 10-1: (Fortsetzung)

|                                | Substanzname           | HS-GC | GC-MS |
|--------------------------------|------------------------|-------|-------|
| Aromaten und Alkyl-Naphthaline | Indan                  | x     | x     |
|                                | Inden                  | x     | x     |
|                                | 2-Methylinden          | x     | x     |
|                                | Biphenyl               |       | x     |
|                                | 1-Methylnaphthalin     |       | x     |
|                                | 2-Methylnaphthalin     |       | x     |
|                                | 1-Ethylnaphthalin      |       | x     |
|                                | 2-Ethylnaphthalin      |       | x     |
|                                | 1,2-Dimethylnaphthalin |       | x     |
|                                | 1,3-Dimethylnaphthalin |       | x     |
|                                | 1,4-Dimethylnaphthalin |       | x     |
|                                | 1,5-Dimethylnaphthalin |       | x     |
|                                | 1,6-Dimethylnaphthalin |       | x     |
|                                | 1,8-Dimethylnaphthalin |       | x     |
|                                | 2,3-Dimethylnaphthalin |       | x     |
| 2,6-Dimethylnaphthalin         |                        | x     |       |
| 2,7-Dimethylnaphthalin         |                        | x     |       |
| S-Heterocyclen                 | Thiophen               | x     |       |
|                                | 2-Methylthiophen       | x     |       |
|                                | 3-Methylthiophen       | x     |       |
|                                | Tetrahydrothiophen     | x     |       |
|                                | 1-Benzothiophen        | x     | x     |
|                                | 2-Methylbenzothiophen  |       | x     |
|                                | 3-Methylbenzothiophen  |       | x     |
|                                | Dibenzothiophen        |       | x     |
| 4,6-Dimethyldibenzothiophen    |                        | x     |       |
| O-Heterocyclen                 | Benzo(b)furan          | x     | x     |
|                                | 2-Methylbenzofuran     | x     | x     |
|                                | 2,3-Dimethylbenzofuran |       | x     |
|                                | Dibenzofuran           |       | x     |
|                                | Xanthen                |       | x     |
|                                | 2-Hydroxydibenzofuran  |       | x     |
|                                | Xanthon                |       | x     |
| N-Heterocyclen                 | Chinolin               |       |       |
|                                | Isochinolin            |       |       |
|                                | 2(1H)-Chinolinon       |       |       |
|                                | Indol                  |       | x     |
|                                | 2-Methylchinolin       |       |       |
|                                | 3-Methylchinolin       |       |       |
|                                | 4-Methylchinolin       |       |       |
|                                | 6-Methylchinolin       |       |       |
| 7-Methylchinolin               |                        |       |       |

Tabelle 10-1: (Fortsetzung)

|                | Substanzname          | HS-GC | GC-MS |
|----------------|-----------------------|-------|-------|
| N-Heterocyclen | Chinolin              |       |       |
|                | 1-Methylisochinolin   |       |       |
|                | 3-Methylisochinolin   |       |       |
|                | 2,6-Dimethylchinolin  |       |       |
|                | 2-Phenylpyridin       |       |       |
|                | 3-Phenylpyridin       |       |       |
|                | 4-Phenylpyridin       |       |       |
|                | Acridin               |       |       |
|                | 9-Methylacridin       |       |       |
|                | 9(10H)-Acridinon      |       |       |
|                | Phenanthridin         |       |       |
|                | 6(5H)-Phenanthridinon |       |       |
|                | Carbazol              |       | x     |
|                | 9-Methylcarbazol      |       | x     |
|                | 2-Hydroxycarbazol     |       | x     |
| Sonstige       | 1-Indanon             |       | x     |
|                | 1-Cyanonaphthalin     |       | x     |
|                | 1-Naphthol            |       | x     |
|                | 2-Naphthol            |       | x     |
|                | 1-Aminonaphthalin     |       | x     |

## 10.6.7 Infrarot-Spektroskopie

### Gerät

Spectrum 1 FTIR, Fa. Perkin Elmer

### Methode

Ein Aliquot der Ablagerungs-Probe (rund 30 mg) wird mit Kaliumbromid zu einer Tablette verpresst und in einem Frequenzband von Wellenzahlen zwischen  $4.000$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  analysiert.

Ein *Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer* (FT-IR-Spektrometer) baut auf dem gleichen Mess-Prinzip, wie ein „klassisches“ Gitter- oder Prismen-Gerät auf: die ausgesendete Infrarot-Strahlung wird in Abhängigkeit der enthaltenen organischen funktionellen Gruppen absorbiert und die entsprechende Absorption erfasst. Die Besonderheit eines Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometers besteht darin, dass innerhalb einer Messung das gesamte Frequenzband der Infrarot-Strahlung erfasst und die Absorptionsmaxima detektiert werden können. Bei einem Gitter- oder Prismen-Infrarot-Spektrometer wird die absorbierte Strahlung in Abhängigkeit jeder einzelner Infrarot-Frequenzen aufgezeichnet und jene Geräte werden häufig als *scanning*-Spektrometer bezeichnet. Eine Messung erstreckt sich daher über mehrere Minuten.

Bei der FT-IR-Spektroskopie wird das polychromatische Infrarotlicht über gerätinterne Spiegel in zwei Strahlen geteilt, zur Interferenz gebracht und wieder zusammengeführt und ein *Interferogramm* erzeugt. Wird nun dieses entsprechende modulierte Licht durch eine Probe geleitet, werden Teile des Lichts in Abhängigkeit der enthaltenen organischen Verbindungen absorbiert. Das Interferogramm des polychromatischen Lichtstrahls wird verändert und aufgezeichnet. Parallel zu jeder Messung wird ein Absorptionsspektrum einer Vergleichsprobe aufgenommen. Nach der Subtraktion des Vergleichs-Interferogramms von dem Interferogramm der gemessenen Probe wird ein *Differenz-Interferogramm* erzeugt. Dieses Differenz-Interferogramm wird über eine mathematische Operation, die *Fourier-Transformation*, in die einzelnen Frequenzbereiche aufgeteilt und daraus die Absorptionsmaxima der Probe berechnet. Es werden alle Wellenlängen des Infrarotlichts auf einmal gemessen, daher werden bei der FT-IR-Spektroskopie nur wenige Sekunden für eine Messung benötigt. [Hesse et al. 2011, S. 42-44]



## 10.6.8 Metallografischer Querschliff, Raster-Elektronen-Mikroskopie (scanning electron microscopy, SEM) und Energie-dispersive Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie

### Geräte

Quanta-250 FEG SEM, Fa. Fei

Quantax EDS, Fa. Bruker

### Methode

Das AGR-Kühler-Modul wurde vom AGR-Ventil getrennt und am Eingang der Kühlerrohre wurde eine Ablagerungs-Probe von rund 0,5 g entnommen. In die nun offenen Kühlerrohre wurde ein Epoxid-Harz getropft bis die Rohre kompletten mit dem Harz gefüllt waren. Nach der Aushärtungszeit wurden mehrere Kühlerrohre von rund 1 cm Länge aus dem Stahlmantel herausgeschnitten. Die Abbildung 10-1 zeigt den abgeschnittenen Teil des AGR-Kühler-Moduls, sowie fünf Kühlerrohre, die aus dem Modul herausgenommen wurden.



Abbildung 10-1: Abgeschnittener Teil eines AGR-Kühler-Moduls und fünf herauspräparierte Kühlerrohre, die mit Epoxid-Harz gefüllt sind.

Die herausgeschnittenen Stücke wurden daraufhin erneut in einem Epoxid-Harz in einer Plastikschaale eingebettet und das Harz ausgehärtet. Anschließend wurde die Plastikschaale entfernt und die Harzoberfläche mit den Kühlerstücken mit Silizium-Karbid-Papieren poliert. Die nun fertig präparierten Kühlerrohr-Ausschnitte wurden mit einer dünnen Schicht mit Gold und Palladium besputtert und in einem Raster-Elektronen-Mikroskop bei einer Beschleunigung-Spannung von 15 kV untersucht. Die zurück geworfenen Sekundär-Elektronen wurden detektiert und in Form von Tif-Bild-Dateien gespeichert.

Darüber hinaus wurden die Ebenen, die unter dem REM ausgewählt wurden, mittels des Elektronenstrahls angeregt und aus den ausgesendeten Röntgenstrahlungen über einen Energie-dispersiven Röntgenfluoreszenz-Detektors Elementverteilungsbilder (*element mapping*) erzeugt.

## 10.6.9 Thermodesorption/Pyrolyse gekoppelt mit zweidimensionaler Gaschromatografie und einem Quadrupol-Massenspektrometrie (TD/Pyr-GCxGC-qMS)

### Geräte

Double Shot Pyrolyzer PY-2020iD, Fa. Frontier Lab

Selective Sampler SS-1010E, Fa. Frontier Lab

Microjet Cryo-Trap MJT-1030E, Fa. Frontier Lab

GC-2010, Fa. Shimadzu

GC-MS-QP2010 Plus, Fa. Shimadzu

Modulator, Fa. Zoex Corporation

### Software

GC Image v2.0b5, Fa. Zoex Corporation

GCMSolution v2.72, Fa. Shimadzu

### Methode

Es werden zwischen 200 und 300 µg eines Analyten eingewogen und mit Hilfe der fraktionierten Pyrolyse mit zweidimensionaler (comprehensive) Gaschromatografie-Massenspektroskopie (Py-GCxGC/MS) untersucht. Als Desorptionsstufen werden die Temperaturbereiche von 100 bis 200 °C und von 200 bis 400 °C sowie einer Pyrolysestufe bei 700 °C im Ofen-Pyrolsator, gewählt. Anschließend werden die evaporierten Bestandteile einer gaschromatografischen Trennung auf einer polaren Hochtemperatur-Säule mit 5 %-Phenylanteil (35 °C für 2 min isotherm halten, anschließend Temperaturgradient von 1,5 °Cmin<sup>-1</sup> bis 360 °C, 21 min isotherm halten), sowie einer 13 s Modulation mit einer flüssigen Stickstofffalle in einer zweite apolaren Säule (50 % Phenylanteil) unterworfen. Die Detektion der Komponenten erfolgte im Quadrupol-Massenspektrometer (10.000 amu(s)<sup>-1</sup>, m/z 25-470).

## 10.7 Material zur Darstellung von künstlichen Ablagerungen im Laboratorium

### Technische Geräte

Wärmethermostat und Wärmebad Proline P18, Fa. Lauda

Ultraschallbad Sonorex RK 510, Fa. Bandelin electronic

Laborwaage PCB 3500-2, Fa. Kern

### Labormaterialien

Temperierflüssigkeit Therm 240 auf Basis von Polymethylphenylsiloxan, Fa. Lauda

Reaktionsgefäße: 100 mL Sicherheits-Waschflasche aus Glas mit Waschflaschen-Aufsatz und Rückschlagventil

Mischgefäße: 100 mL Laborflaschen mit 45 mm Gewinde und Polypropylen-Ausgießring und blauem Schraubverschluss, Fa. Duran

Druckluft

Guttasyn Kunststoff-Schlauch aus Polyvinylchlorid

Teflon-Hülsen

Laborklemmen

Rote KECK™ Kunststoff-Schliffklemmen aus Kunststoff (Polyoxymethylen) zur Schlichsicherung von Normkegelschliffen der Größe NS 29, Fa. Duran

Dichlormethan Reinheit > 99,8 % zur Reinigung, Fa. Merck

Betriebsstoffe und chemische Reagenzien (alphabetisch sortiert)

1-Naphthol, puriss. P.a. Ph. Eur., Reinheit > 99 m%, Fa. Sigma-Aldrich

Anthracen zur Synthese, Reinheit  $\geq$  96 m%, Fa. Merck

Anthracen zur Synthese, Reinheit  $\geq$  97 m%, Fa. Sigma-Aldrich

CEC RF 06-03 Referenz-Dieselmotorenkraftstoff (Volkswagen interne Bezeichnung „EU4 Zertifizierungskraftstoff ohne Biodiesel“), Fa. Haltermann

Dibenzothiophen zur Synthese, Fa. Merck

Dichlormethan zur Analyse, Reinheit > 99,8 % (ACS, ISO, Reag. Ph Eur), Fa. Merck

Dieseluß

Eisen(II,III)oxid-Pulver, < 5 µm, Reinheit 95 m%, Fa. Sigma-Aldrich

Gasruß, Printex U, Fa. Orion Engineered Carbons

GtL-Diesekraftstoff-Destillat, Fa. Shell

Motorenöl, VW 507 00, SAE 5W-30, BOT LA 909, Fa. Castrol

Naphthalin zur Synthese, Reinheit > 99 m%, Fa. Merck

Naphthalin-2,7-diol zur Synthese, Reinheit > 98 m%, Fa. Merck

Nonanal, Reinheit ≥ 95 Vol%, Fa. Sigma-Aldrich

Phenol, Reinheit ≥ 99 m%, Fa. Sigma-Aldrich

Phthalsäureanhydrid zur Synthese, Reinheit ≥ 98 m%, Fa. Merck

Pyren zur Synthese, Reinheit ≥ 96 m%, Fa. Merck

Rapsmethylester (RME) Reinheit ≥ 96,5 Vol-%, Fa. ADM

Schwefel-Pulver, ~100 mesh Partikelgröße, reagent grade, Fa. Sigma-Aldrich

Schwefelsäure, zur Analyse, Gehalt 95 – 97 m%, Fa. Merck

Sojamethylester (SME) Reinheit ≥ 98,5 Vol-%, Fa. ADM

Toluol reinst, Reinheit > 99 %, Fa. Merck

Volkswagen interner Prüf-Kraftstoff VW ZL DK 04/01 („US-Winterdiesel“), Fa. Haltermann

## 10.8 Die 16 EPA PAK

Tabelle 10-2: chemische Strukturformeln der 16 standardisierten EPA PAK [Yan et al. 2004]

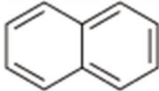
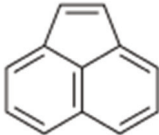
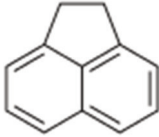
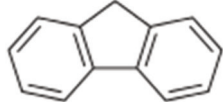
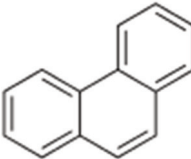
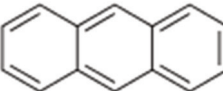
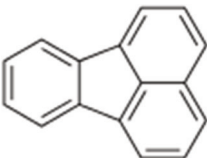
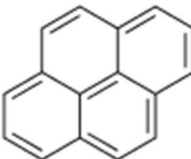
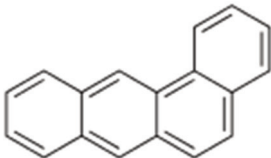
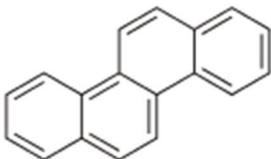
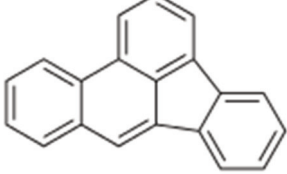
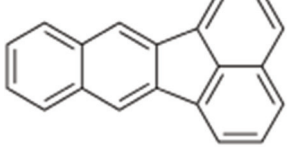
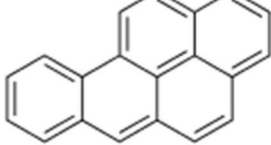
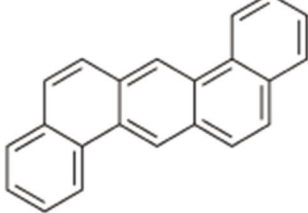
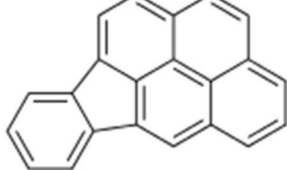

| Komponentenname   | Strichformel  |
|-------------------|---|
| Naphthalin        |    |
| Acenaphthylen     |    |
| Acenaphthen       |    |
| Fluoren           |    |
| Phenanthren       |   |
| Anthracen         |  |
| Fluoranthen       |  |
| Pyren             |  |
| Benzo[a]anthracen |  |
| Chrysen           |  |

Tabelle 10-2: Fortsetzung

| Komponentenname       | Strichformel   |
|-----------------------|--|
| Benzo[b]fluoranthen   |  The structure shows a central fluorene core (three fused benzene rings) with an additional benzene ring fused to the middle ring at the 2-position.                      |
| Benzo[k]fluoranthen   |  The structure shows a central fluorene core with an additional benzene ring fused to the middle ring at the 9-position.  |
| Benzo[a]pyren         |  The structure shows a central pyrene core (four fused benzene rings) with an additional benzene ring fused to the first ring at the 1-position.                          |
| Dibenzo[a,h]anthracen |  The structure shows a central anthracene core (three fused benzene rings) with two additional benzene rings fused to the first and last rings at the 1 and 8 positions. |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren |  The structure shows a central pyrene core with an indene ring system fused to the first and second rings.  |
| Benzo[ghi]perylene    |  The structure shows a central perylene core (five fused benzene rings) with an additional benzene ring fused to the first ring at the 1-position.                      |

## 10.9 Formulierungen der Reaktionsmassen

### Laborablagerungen 01-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 6,50        |
| Aldehyde: Nonanal       | 0,00        |
| Phenol                  | 0,00        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 6,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 13,00       |
| RME                     | 0,50        |
| Motorenöl               | 17,00       |
| Phthalsäureanhydrid     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 13,50       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 13,50       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Dieseruß                | 30,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

### Laborablagerungen 01-02

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 6,50        |
| Aldehyde: Nonanal       | 0,00        |
| Phenol                  | 0,00        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 6,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 13,00       |
| RME                     | 0,50        |
| Motorenöl               | 17,00       |
| Phthalsäureanhydrid     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 13,50       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 13,50       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Industrieruß Printex U  | 30,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |



## Laborablagerungen 02-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 7,00        |
| Aldehyde: Nonanal       | 4,00        |
| Phenol                  | 1,50        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 13,00       |
| RME                     | 0,50        |
| Motorenöl               | 17,00       |
| Phthalsäureanhydrid     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 13,50       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 13,50       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Dieselfuß               | 30,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 03-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 6,50        |
| Aldehyde: Nonanal       | 0,00        |
| Phenol                  | 0,00        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 6,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 13,00       |
| RME                     | 0,50        |
| Motorenöl               | 17,00       |
| Phthalsäureanhydrid     | 5,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 11,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 11,00       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Dieselfuß               | 30,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 04-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 6,63        |
| Aldehyde: Nonanal       | 0,00        |
| Phenol                  | 0,00        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 6,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 13,00       |
| RME                     | 0,50        |
| Motorenöl               | 17,00       |
| Phthalsäureanhydrid     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 12,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 12,00       |
| Dibenzothiophen         | 2,87        |
| Dieselfuß               | 30,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 05-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 7,00        |
| Aldehyde: Nonanal       | 4,00        |
| Phenol                  | 1,50        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 13,00       |
| RME                     | 0,50        |
| Motorenöl               | 17,00       |
| Phthalsäureanhydrid     | 5,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 11,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 11,00       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Dieselfuß               | 30,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 06-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 32,50       |
| Aldehyde: Nonanal       | 0,00        |
| Phenol                  | 0,00        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 0,00        |
| RME                     | 2,50        |
| Motorenöl               | 29,00       |
| Phthalsäureanhydrid     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 7,00        |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 14,00       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Printex U               | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 07-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 32,50       |
| Aldehyde: Nonanal       | 0,00        |
| Phenol                  | 0,00        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 0,00        |
| RME                     | 2,50        |
| Motorenöl               | 2,00        |
| Phthalsäureanhydrid     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 16,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 32,00       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Printex U               | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 08-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 21,29       |
| Aldehyde: Nonanal       | 6,50        |
| Phenol                  | 2,50        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 0,00        |
| RME                     | 1,60        |
| Motorenöl               | 2,00        |
| Phthalsäureanhydrid     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 17,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 34,00       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Printex U               | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,11        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 09-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 21,29       |
| Aldehyde: Nonanal       | 6,50        |
| Phenol                  | 2,50        |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 0,00        |
| RME                     | 1,60        |
| Motorenöl               | 29,00       |
| Phthalsäureanhydrid     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 8,00        |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 16,00       |
| Dibenzothiophen         | 0,00        |
| Printex U               | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,11        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 10-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 30,89       |
| Aldehyde: Nonanal         | 0,00        |
| Phenol                    | 0,00        |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 0,00        |
| RME                       | 19,00       |
| Motorenöl                 | 29,00       |
| Phthalsäureanhydrid       | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 2,00        |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 4,00        |
| Dibenzothiophen           | 0,00        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,11        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 11-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 30,89       |
| Aldehyde: Nonanal         | 0,00        |
| Phenol                    | 0,00        |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 0,00        |
| RME                       | 19,00       |
| Motorenöl                 | 2,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 11,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 22,00       |
| Dibenzothiophen           | 0,00        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,11        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 12-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 15,80       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 10,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 14,00       |
| Phenol                    | 6,00        |
| RME                       | 1,20        |
| Motorenöl                 | 8,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 10,00       |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 10,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 10,00       |
| Dibenzothiophen           | 0,00        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 13-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 14,03       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 14,00       |
| Phenol                    | 6,00        |
| RME                       | 1,10        |
| Motorenöl                 | 8,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 13,00       |
| Dibenzothiophen           | 2,87        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 14-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 17,00       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 10,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 14,00       |
| Phenol                    | 6,00        |
| RME                       | 5,00        |
| Motorenöl                 | 8,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 5,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 10,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 10,00       |
| Dibenzothiophen           | 0,00        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 15-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 15,03       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 10,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 14,00       |
| Phenol                    | 6,00        |
| RME                       | 1,10        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 10,00       |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 10,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 10,00       |
| Dibenzothiophen           | 2,87        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 16-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 18,13       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 8,00        |
| Aldehyde: Nonanal         | 14,00       |
| Phenol                    | 6,00        |
| RME                       | 6,00        |
| Motorenöl                 | 8,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 8,00        |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 8,00        |
| Dibenzothiophen           | 2,87        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 17-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 12,00       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 0,00        |
| Phenol                    | 0,00        |
| RME                       | 13,00       |
| Motorenöl                 | 8,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 13,00       |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 13,00       |
| Dibenzothiophen           | 0,00        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 18-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 19,93       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 4,00        |
| Phenol                    | 1,50        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 7,00        |
| 1-Naphthol                | 0,00        |
| Naphthalin-Diol           | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 13,00       |
| Dibenzothiophen           | 0,57        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 19-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 19,86       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 4,00        |
| Phenol                    | 1,50        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 7,00        |
| 1-Naphthol                | 0,00        |
| Naphthalin-Diol           | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 13,00       |
| Dibenzothiophen           | 0,57        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,07        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 20-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 19,75       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 4,00        |
| Phenol                    | 1,50        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| 1-Naphthol                | 0,00        |
| Naphthalin-Diol           | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 11,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 11,00       |
| Dibenzothiophen           | 5,75        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 21-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 19,13       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 0,00        |
| Phenol                    | 0,00        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| 1-Naphthol                | 5,00        |
| Naphthalin-Diol           | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 13,00       |
| Dibenzothiophen           | 2,87        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 22-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 19,13       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 0,00        |
| Phenol                    | 0,00        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| 1-Naphthol                | 0,00        |
| Naphthalin-Diol           | 5,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 13,00       |
| Dibenzothiophen           | 2,87        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 23-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 19,63       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 5,00        |
| Phenol                    | 1,50        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| 1-Naphthol                | 1,00        |
| Naphthalin-Diol           | 1,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 11,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 11,00       |
| Dibenzothiophen           | 2,87        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 24-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| GtL (Fa. Shell)         | 21,06       |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 12,00       |
| Aldehyde: Nonanal       | 4,00        |
| Phenol                  | 1,50        |
| RME                     | 7,00        |
| Motorenöl               | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid     | 6,00        |
| 1-Naphthol              | 0,00        |
| Naphthalin-2,7-Diol     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 13,00       |
| Dibenzothiophen         | 1,44        |
| Printex U               | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid       | 0,00        |
| Anorganischer Schwefel  | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |

## Laborablagerungen 25-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 21,06       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 12,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 4,00        |
| Phenol                    | 1,50        |
| SME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| 1-Naphthol                | 0,00        |
| Naphthalin-2,7-Diol       | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 13,00       |
| Dibenzothiophen           | 1,44        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Anorganischer Schwefel    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |



## Laborablagerungen 26-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 20,56       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 12,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 8,00        |
| Phenol                    | 0,00        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| 1-Naphthol                | 0,00        |
| Naphthalin-2,7-Diol       | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 12,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 12,00       |
| Dibenzothiophen           | 1,44        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Anorganischer Schwefel    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 27-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 19,25       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 4,00        |
| Phenol                    | 1,50        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| 1-Naphthol                | 0,00        |
| Naphthalin-2,7-Diol       | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 14,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 14,00       |
| Dibenzothiophen           | 0,00        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Anorganischer Schwefel    | 0,25        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 28-01

| Komponente                | Gehalt / m% |
|---------------------------|-------------|
| Dieselmkraftstoff 0% FAME | 21,06       |
| Mono-Aromaten: Toluol     | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin   | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal         | 5,00        |
| Phenol                    | 1,50        |
| RME                       | 7,00        |
| Motorenöl                 | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid       | 6,00        |
| 1-Naphthol                | 1,00        |
| Naphthalin-2,7-Diol       | 1,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen   | 11,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren      | 11,00       |
| Dibenzothiophen           | 1,44        |
| Printex U                 | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung      | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid         | 0,00        |
| Anorganischer Schwefel    | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung           | 0,00        |
| Summe                     | 100,00      |

## Laborablagerungen 29-01

| Komponente               | Gehalt / m% |
|--------------------------|-------------|
| US-Winter-DK ZL-DK-04/01 | 20,06       |
| Mono-Aromaten: Toluol    | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin  | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal        | 4,00        |
| Phenol                   | 1,50        |
| RME                      | 7,00        |
| Motorenöl                | 6,00        |
| Phthalsäureanhydrid      | 6,00        |
| 1-Naphthol               | 0,00        |
| Naphthalin-2,7-Diol      | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen  | 13,00       |
| Tri+-Aromaten: Pyren     | 13,00       |
| Dibenzothiophen          | 1,44        |
| Printex U                | 15,00       |
| Schwefelsäure-Lösung     | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid        | 0,00        |
| Anorganischer Schwefel   | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung          | 0,00        |
| Summe                    | 100,00      |

## Laborablagerungen 30-01

| Komponente              | Gehalt / m% |
|-------------------------|-------------|
| Diesekraftstoff 0% FAME | 20,06       |
| Mono-Aromaten: Toluol   | 0,00        |
| Di-Aromaten: Naphthalin | 13,00       |
| Aldehyde: Nonanal       | 4,00        |
| Phenol                  | 1,50        |
| RME                     | 7,00        |
| Motorenöl               | 3,00        |
| Phthalsäureanhydrid     | 1,00        |
| 1-Naphthol              | 0,00        |
| Naphthalin-2,7-Diol     | 0,00        |
| Tri-Aromaten: Anthracen | 2,00        |
| Tri+-Aromaten: Pyren    | 2,00        |
| Dibenzothiophen         | 1,44        |
| Dieseruß                | 45,00       |
| Schwefelsäure-Lösung    | 0,00        |
| Eisen(II,III)oxid       | 0,00        |
| Anorganischer Schwefel  | 0,00        |
| Ammoniak-Lösung         | 0,00        |
| Summe                   | 100,00      |