

# ***Untersuchungen zur Ablagerungsbildung auf Verdampferoberflächen vormischender Brennersysteme***

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Diplom-Ingenieur**

**Lennart Ebersbach**

aus Meerane

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Herbert Pfeifer  
Hon.-Prof. Dr.-Ing. Christian Küchen  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Manfred Christian Wirsum

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 2019

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über [www.dnb.de](http://www.dnb.de) abrufbar.

Untersuchungen zur Ablagerungsbildung auf Verdampferoberflächen vormischender Brennersysteme von Lennart Ebersbach  
ISBN: 978-3-96463-004-9

Erste Auflage, März 2019

© 2019 Pfeifers Pfeifen, ein Imprint der Blinn & Reichel Market-ING UG (haftungsbeschränkt)

Verlag:

Blinn & Reichel Market-ING UG (haftungsbeschränkt)  
Steinmannswiese 3  
46242 Bottrop  
[www.doktorarbeit-drucken.de](http://www.doktorarbeit-drucken.de)  
[kontakt@doktorarbeit-drucken.de](mailto:kontakt@doktorarbeit-drucken.de)

Herstellung:

frank druck+medien GmbH & Co. KG  
Lukasstraße 24  
52070 Aachen  
[www.frankdruckmedien.de](http://www.frankdruckmedien.de)  
[info@frankdruckmedien.de](mailto:info@frankdruckmedien.de)

Alle Rechte vorbehalten. Die Inhalte dieses Buches sind urheberrechtlich geschützt. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form ohne Zustimmung des Verlages reproduziert oder mit elektronischen Systemen verarbeitet werden.

Umschlaggestaltung: Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik, Aachen  
Layout, Gestaltung und Satz: Lennart Ebersbach  
Umschlagmotiv: u.a. Fox Design / [shutterstock.com](http://shutterstock.com)

Printed in Germany

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2019)

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Projektingenieur an der Oel-Waerme-Institut GmbH (OWI) im Rahmen der Bearbeitung des Forschungsvorhabens 749 der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK) [Ackerm. 15]. Dieses Forschungsvorhaben fügt sich thematisch an die Arbeit von Fiscoeder [Fischo. 06a] sowie an die Projekte DGMK 661 [Rheinb. 09] und DGMK 714 [Jaschi. 12] an, sodass Erkenntnisse daraus in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen wurden.

# Inhaltsverzeichnis

|       |                                                                |     |
|-------|----------------------------------------------------------------|-----|
| 1     | Einleitung.....                                                | 1   |
| 2     | Stand der Technik .....                                        | 5   |
| 2.1   | Brennerkonzepte und Verdampfungsmethoden .....                 | 5   |
| 2.2   | Verdampfen von Flüssigkeiten.....                              | 6   |
| 2.3   | Autoxidation.....                                              | 15  |
| 2.4   | Prüfmethoden zur Ablagerungsbildung .....                      | 19  |
| 2.5   | Ergebnisse zur Ablagerungsbildung aus der Literatur .....      | 25  |
| 2.6   | FAME und der Einfluss von FAME auf die Ablagerungsbildung..... | 34  |
| 3     | Zielsetzung und Methodik der Untersuchungen .....              | 39  |
| 3.1   | Zielsetzung.....                                               | 39  |
| 3.2   | Methodik.....                                                  | 39  |
| 4     | Experimentelle Grundlagen .....                                | 43  |
| 4.1   | Versuchsapparaturen.....                                       | 43  |
| 4.1.1 | Tiegelverdampfer .....                                         | 43  |
| 4.1.2 | Rotationsverdampfer .....                                      | 64  |
| 4.2   | Brennstoffe .....                                              | 66  |
| 5     | Versuchsparameter und Versuchsergebnisse .....                 | 71  |
| 5.1   | Versuchsparameter.....                                         | 71  |
| 5.2   | Versuchsergebnisse .....                                       | 72  |
| 5.2.1 | Mineralölstämmige Brennstoffe.....                             | 72  |
| 5.2.2 | Fraktionen der schwefelarmen Heizöl Extra Leicht .....         | 81  |
| 5.2.3 | FAME-Mischungen .....                                          | 95  |
| 5.2.4 | Gealterte Brennstoffe.....                                     | 99  |
| 5.2.5 | Werkstoffe .....                                               | 101 |
| 5.3   | Analyse der Prüfapparatur und Auswerteroutine .....            | 111 |
| 6     | Diskussion .....                                               | 117 |
| 7     | Zusammenfassung und Ausblick.....                              | 127 |
| 8     | Summary and Outlook.....                                       | 131 |
| 9     | Literaturverzeichnis.....                                      | 133 |
|       | Anhang A: Messverfahren.....                                   | 141 |
|       | Anhang B: Herstellerseitiger Prüfbericht – Heizöl H1 .....     | 146 |
|       | Anhang C: Herstellerseitiger Prüfbericht – Heizöl H2 .....     | 147 |
|       | Anhang D: Herstellerseitiger Prüfbericht – Heizöl H3.....      | 148 |
|       | Anhang E: Laborseitiger Prüfbericht – Heizöl H1.....           | 149 |
|       | Anhang F: Laborseitiger Prüfbericht – Heizöl H2.....           | 151 |

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| Anhang G: Laborseitiger Prüfbericht – Heizöl H3 .....                    | 152 |
| Anhang H: Laborseitiger Prüfbericht – Heizöl H4 .....                    | 153 |
| Anhang I: Vergleich laborseitiger Analysewerte der Heizöle H1 - H4 ..... | 154 |
| Anhang J: Analysedaten RME und SME .....                                 | 155 |
| Anhang K: Laborseitiger Prüfbericht – FAME-Blend H1B5 .....              | 156 |
| Anhang L: Laborseitiger Prüfbericht – FAME-Blend H1B10 .....             | 157 |
| Anhang M: Laborseitiger Prüfbericht – FAME-Blend H1B20 .....             | 158 |
| Anhang N: Vergleich laborseitiger Analysewerte der H1-FAME-Blends .....  | 159 |
| Anhang O: Analysewerte des Heizöls T5 .....                              | 160 |
| Anhang P: Analysewerte der gealterten Heizöle .....                      | 161 |
| Anhang Q: Analysewerte des Heizöls HEL-020624 [Fischo. 07] .....         | 162 |

## Symbolverzeichnis

|                     |                                          |                                      |
|---------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|
| $Bo$                | Bondzahl                                 | -                                    |
| $P_{th, Br}$        | thermische Brennerleistung               | W                                    |
| $\rho_{Brennstoff}$ | Dichte des Brennstoffs                   | kg/m <sup>3</sup>                    |
| $\rho$              | Dichte der Flüssigkeit                   | kg/m <sup>3</sup>                    |
| $D$                 | Durchmesser des Flüssigkeitsaustritts    | m                                    |
| $A$                 | Fläche                                   | m <sup>2</sup>                       |
| $g$                 | Erdbeschleunigung                        | m/s <sup>2</sup>                     |
| $\bar{v}$           | Leerrohrgeschwindigkeit                  | m/s                                  |
| $T_L$               | Leidenfrost-Temperatur einer Flüssigkeit | K                                    |
| $m_{Brennstoff}$    | Masse des Brennstoffs                    | kg                                   |
| $m_{Ablagerung}$    | Masse der Ablagerungen                   | kg                                   |
| $T_N$               | Nukiyama-Temperatur einer Flüssigkeit    | K                                    |
| $\sigma$            | Oberflächenspannung                      | kg/s <sup>2</sup>                    |
| $\sigma^*$          | dimensionslose Oberflächenspannung       | -                                    |
| $\sigma_{Abl}$      | dimensionslose Ablagerungsmasse          | -                                    |
| $Oh$                | Ohnesorgezahl                            | -                                    |
| $Re$                | Reynoldszahl                             | -                                    |
| $T_{Si}$            | Siedetemperatur einer Flüssigkeit        | K                                    |
| $d$                 | mittlerer Tropfendurchmesser             | m                                    |
| $\lambda$           | Verbrennungsluftverhältnis               | -                                    |
| $\eta$              | Viskosität der Flüssigkeit               | kg/s                                 |
| $V_{Brennstoff}$    | Volumen des Brennstoffs                  | m <sup>3</sup>                       |
| $\dot{V}$           | Volumenstrom der Flüssigkeit             | m <sup>3</sup> /s                    |
| $\dot{m}_B$         | Wasserbeaufschlagungsdichte              | kg/(s <sup>1</sup> ·m <sup>2</sup> ) |
| $q$                 | Wärmestromdichte                         | W/m <sup>2</sup>                     |
| $\alpha$            | Wärmeübergangskoeffizient                | W/(m <sup>2</sup> ·K)                |
| $We$                | Weberzahl                                | -                                    |

## Abkürzungsverzeichnis

|              |                                                                                                                          |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DEngRD 2497  | Schmieröl für Flugmotoren nach U. K. Spezifikation                                                                       |
| DGMK         | Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle                                                      |
| FAME         | Fatty Acid Methyl Ester / Fettsäuremethylester                                                                           |
| H1           | Heizöl Extra Leicht schwefelarm bzw. Prüföl 1                                                                            |
| H2           | Heizöl Extra Leicht schwefelarm bzw. Prüföl 2                                                                            |
| H3           | Heizöl Extra Leicht schwefelarm bzw. Prüföl 3                                                                            |
| H4           | Heizöl Extra Leicht schwefelarm bzw. Prüföl 4                                                                            |
| H1B5         | FAME-Mischung, hergestellt aus 95 % (V/V) des Heizöls H1 und 5 % (V/V) Biokomponente (70 % (V/V) RME / 30 % (V/V) SME)   |
| H1B10        | FAME- Mischung, hergestellt aus 90 % (V/V) des Heizöls H1 und 10 % (V/V) Biokomponente (70 % (V/V) RME / 30 % (V/V) SME) |
| H1B20        | FAME- Mischung, hergestellt aus 80 % (V/V) des Heizöls H1 und 20 % (V/V) Biokomponente (70 % (V/V) RME / 30 % (V/V) SME) |
| H3B5         | FAME- Mischung, hergestellt aus 95 % (V/V) des Heizöls H3 und 5 % (V/V) Biokomponente (70 % (V/V) RME / 30 % (V/V) SME)  |
| H3B10        | FAME- Mischung, hergestellt aus 90 % (V/V) des Heizöls H3 und 10 % (V/V) Biokomponente (70 % RME / 30 % SME)             |
| H3B20        | FAME- Mischung, hergestellt aus 80 % (V/V) des Heizöls H3 und 20 % (V/V) Biokomponente (70 % RME / 30 % SME)             |
| HEL          | Heizöl Extra Leicht                                                                                                      |
| HEL S-arm    | Heizöl Extra Leicht schwefelarm                                                                                          |
| HSDT         | Hot Surface Deposit Test / Ablagerungsversuch mit heißer Oberfläche                                                      |
| ISO          | Film- bzw. Lichtempfindlichkeit                                                                                          |
| JFTOT        | Jet Fuel Thermal Oxidation Tester / Apparatur zur Prüfung thermischer Oxidation von Strahltriebwerkskraftstoffen         |
| JP-5         | Jet Propellant 5 / militärischer Flugtreibstoff mit besonders hohem Flammpunkt                                           |
| MIL-L-7808 H | Schmieröl für Flugmotoren nach U. S. Air Force Spezifikation                                                             |
| MIL-L-23699  | Schmieröl für Flugmotoren nach U. S. Navy Spezifikation                                                                  |
| OIT          | Oxidation Induction Time / Oxidationsinduktionszeit                                                                      |
| RME          | Rapsmethylester                                                                                                          |
| SME          | Sojamethylester                                                                                                          |
| T5           | Heizöl Extra Leicht schwefelarm „T5“                                                                                     |
| TE           | Thermoelement                                                                                                            |

## Normenverzeichnis

|                          |                                                                                                                                                                                       |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ASTM D2887               | „Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography"                                                                                    |
| ASTM D2892               | „Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)"                                                                                              |
| ASTM D3241               | „Standard Test Method for Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels (JFTOT Procedure)"                                                                                    |
| ASTM D6468               | „Standard Test Method for High Temperature Stability of Distillate Fuels"                                                                                                             |
| DIN 51603-1:2011-09      | Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 1: Heizöl EL, Mindestanforderungen                                                                                                              |
| DIN EN 14214:2014-06     | Flüssige Mineralölerzeugnisse – Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 14214:2012+A1:2014 |
| DIN EN ISO 3405:2011-04  | Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck (ISO 3405:2011); Deutsche Fassung EN ISO 3405:2011                                                  |
| DIN SPEC 51603-6:2011-06 | Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 6: Heizöl EL A, Mindestanforderungen                                                                                                            |

## Abbildungsverzeichnis

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 1:</b>  | Ablagerungsbildung auf der Stauscheibe eines Gelbbrenners nach dem Betrieb mit 20 % FAME-HEL S-arm; links - mit Additiv, rechts - ohne Additiv [Mardorf 04].....                                                                                                                                                                                  | 2  |
| <b>Abbildung 2:</b>  | Verdampferoberfläche eines Vormischbrenners nach 100 h Betrieb mit HEL S-arm + 5 % FAME (links) [Rheinb. 09] und nach Anhebung der Verdampfertemperatur mit HEL S-arm + 10% FAME (rechts) [Jaschi. 12].....                                                                                                                                       | 2  |
| <b>Abbildung 3:</b>  | Vollvormischendes Brennersystem [Bosy 17].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 5  |
| <b>Abbildung 4:</b>  | Prinzipieller Aufbau eines vollvormischenden Ölbrenners .....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 6  |
| <b>Abbildung 5:</b>  | Verdampfungszeit eines Wassertropfens in Abhängigkeit der Wandtemperatur nach Takashima [Takash. 98].....                                                                                                                                                                                                                                         | 9  |
| <b>Abbildung 6:</b>  | Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha$ und der Wärmestromdichte $q$ von der Heizflächenüberhitzung (Oberflächentemperatur $T_w$ – Siedetemperatur $T_{Si}$ ) beim Wassersieden nach Baehr [Baehr 04].....                                                                                                                          | 10 |
| <b>Abbildung 7:</b>  | Vergleich der Tropfenverdampfungszeit von Wasser, Natriumchlorid-Lösung, Methanol und Ethanol auf einem Baustahl nach Mozumder [Mozumd. 09]; $T_{Si;W}$ = Siedetemperatur Wasser, $T_{Si;M}$ = Siedetemperatur Methanol und $T_{Si;E}$ = Siedetemperatur Ethanol.....                                                                             | 11 |
| <b>Abbildung 8:</b>  | Berechnete Siede- und Taulinie des Stoffsystems Propan/n-Butan nach Bednar [Bednar 94].....                                                                                                                                                                                                                                                       | 12 |
| <b>Abbildung 9:</b>  | Verdampfungszeiten von Tropfen auf einer heißen Oberfläche gemessen für Dodecan, Diesel, Bio-Diesel und Ottokraftstoff nach Arifin, Hutfließ und Revankar [Arifin 08, Hutfli. 94, Revank. 17]; der Siedepunkt bzw. die Siedebereiche der einzelnen Flüssigkeiten sind oberhalb des Diagramms mit einem Punkt bzw. mit Linien gekennzeichnet ..... | 14 |
| <b>Abbildung 10:</b> | Temperaturabhängiger Verlauf der Ablagerungsbildung von Flugtreibstoff [West 11] .....                                                                                                                                                                                                                                                            | 17 |
| <b>Abbildung 11:</b> | Einfluss der Oberflächentemperatur und des Drucks auf die Ablagerungsbildungsrate des Treibstoffs JP-5 nach Marteney [Marten. 86]....                                                                                                                                                                                                             | 18 |
| <b>Abbildung 12:</b> | Zeitbedarf für die Oxidations- und Pyrolysevorgänge nach West [West 11]....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 18 |
| <b>Abbildung 13:</b> | Idealisierte Prüfapparatur zur Untersuchung der thermischen Instabilität von Flugtreibstoffen [Hazlett 91] .....                                                                                                                                                                                                                                  | 19 |
| <b>Abbildung 14:</b> | Idealisierte Prüfapparatur zur Untersuchung der Entstehung von Ablagerungen bei Flugtreibstoffen [Hazlett 91].....                                                                                                                                                                                                                                | 20 |
| <b>Abbildung 15:</b> | Ablagerungsbildung von reinem FAME bei 210 °C bis 260 °C [Pidol 08].....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 23 |
| <b>Abbildung 16:</b> | Idealisierte Prüfapparatur zur Bildung von Ablagerungen [Fischo. 06].....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 24 |
| <b>Abbildung 17:</b> | Schematische Darstellung der ablaufenden Mechanismen bei einem Micro Coking Test [Pidol 08].....                                                                                                                                                                                                                                                  | 25 |
| <b>Abbildung 18:</b> | Zusammenhang zwischen Brennstoffmenge und Ablagerungsmasse (Modellreaktor) nach Brandauer [Branda. 93].....                                                                                                                                                                                                                                       | 27 |

|                      |                                                                                                                                                                                                                           |    |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 19:</b> | Vergleich der dimensionslosen Ablagerungsmasse von HEL Einzeltropfen auf Edelstahl unter Luftatmosphäre nach Fiscoeder [Fischo. 06a, Branda. 93].....                                                                     | 27 |
| <b>Abbildung 20:</b> | Vergleich der dimensionslosen Ablagerungsmassen zweier Heizölfraktionen mit dem zugehörigen Basisöl unter Luftatmosphäre nach Brandauer [Branda. 93].....                                                                 | 28 |
| <b>Abbildung 21:</b> | Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Ablagerungsbildung von Heizöl EL nach Brandauer [Branda. 93] .....                                                                                                               | 30 |
| <b>Abbildung 22:</b> | Vergleich der gebildeten Ablagerungsmassen von Heizöl EL auf verschiedenen Materialien unter Luftatmosphäre nach Brandauer [Branda. 93] .....                                                                             | 30 |
| <b>Abbildung 23:</b> | Berechnete Ablagerungsmasse in Abhängigkeit des insgesamt verdampften Heizöls T5 für Oberflächentemperaturen von 250 °C und 400 °C und die Taktzeiten 10 s und 2 s unter Luftatmosphäre nach Ackermann [Ackerm. 15] ..... | 32 |
| <b>Abbildung 24:</b> | Einfluss der Oberflächentemperatur auf die Masse des gebildeten Rückstandes für drei verschiedene Flugmotoröle unter Luftatmosphäre nach Jantzen [Jantzen 88] .....                                                       | 33 |
| <b>Abbildung 25:</b> | Einfluss der Versuchsdauer auf die Masse der gebildeten Rückstände eines Flugmotoröls unter Luftatmosphäre nach Jantzen [Jantzen 88] .....                                                                                | 33 |
| <b>Abbildung 26:</b> | Herstellung von Rapsölmethylester [Falbe 14].....                                                                                                                                                                         | 34 |
| <b>Abbildung 27:</b> | Siedeverläufe des verwendeten RMEs und SMEs, deren Mischung mit einem Anteil von 70 % zu 30 % sowie des Prüföls H1 .....                                                                                                  | 35 |
| <b>Abbildung 28:</b> | Siedeverläufe der mit dem Basisöl H1 hergestellten Blends .....                                                                                                                                                           | 36 |
| <b>Abbildung 29:</b> | Probenkörper des Tiegelverdampfers .....                                                                                                                                                                                  | 43 |
| <b>Abbildung 30:</b> | Prinzipskizze des Tiegelverdampfers.....                                                                                                                                                                                  | 44 |
| <b>Abbildung 31:</b> | Fotografische Aufnahme des Tiegelverdampfers (f8.0, 0.6 s, ISO 100).....                                                                                                                                                  | 45 |
| <b>Abbildung 32:</b> | Über dem Probenkörper befindlicher Ring zur Einleitung des Gases in den Verdampferraum (f9.0, 1/4 s, ISO 100) .....                                                                                                       | 46 |
| <b>Abbildung 33:</b> | Ringförmiger Spalt zur Entkopplung des Verdampferraums von der Abgasleitung (f9.0, 1/2 s, ISO 100) .....                                                                                                                  | 47 |
| <b>Abbildung 34:</b> | Fotografische Aufnahme der Versuchsanordnung zur Brennstoffverdampfung mit zugehöriger Steuerung (f8.0, 1/3 s, ISO 100) .....                                                                                             | 48 |
| <b>Abbildung 35:</b> | Temperaturabhängige Massenzunahme des Tiegels aus den verschiedenen verwendeten Werkstoffen durch Oxidation unter Luftatmosphäre für 15 h .....                                                                           | 50 |
| <b>Abbildung 36:</b> | Diagramm zur Abgrenzung der Strömungszustände an rohrförmigen Düsen nach Walzel [Walzel 90] .....                                                                                                                         | 52 |
| <b>Abbildung 37:</b> | Einspritzvorgang aus der Kapillarmündung des Tiegelverdampfers unter Luftatmosphäre bei Raumtemperatur, Heizöl H4 (f2.0, 1/8000 s, ISO 12800) .....                                                                       | 54 |
| <b>Abbildung 38:</b> | Heizölmenge (jeweils V = 0,019 ml) unmittelbar nach dem Auftreffen (< 1s) auf der heißen Tiegeloberfläche in einem Temperaturbereich von 170 °C bis– 270 °C (f2.8, 1/200 s, ISO 4000) .....                               | 55 |

|                      |                                                                                                                                                                                                                         |    |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 39:</b> | Kennfeld zum Zündverhalten des Tiegelverdampfers bei einer Tiegeltemperatur von 450 °C und einer Taktzeit von 5 s für schwefelarmes Heizöl.....                                                                         | 57 |
| <b>Abbildung 40:</b> | Ablagerungsmasse des Heizöls T5 in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C und einer Taktzeit von 10 s .....                                                                      | 58 |
| <b>Abbildung 41:</b> | Vergleich der Ablagerungsmassen der Heizöle T5, H1 und H4 unter Luft- und Stickstoffatmosphäre bei einer Taktzeit von 10 s .....                                                                                        | 58 |
| <b>Abbildung 42:</b> | Verdampfungszeiten verschiedener Brennstoffe in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur unter Luftatmosphäre .....                                                                                                       | 60 |
| <b>Abbildung 43:</b> | Ablagerungsmasse des Heizöls T5 in Abhängigkeit des Brennstoffmassenstroms bzw. der Versuchsdauer bei einer Temperatur von T = 250 °C unter Luftatmosphäre .....                                                        | 62 |
| <b>Abbildung 44:</b> | Ablagerungsmasse des Heizöls T5 vor und nach einer 70-stündigen Temperierung bei 250 °C unter Atmosphärenbedingungen.....                                                                                               | 63 |
| <b>Abbildung 45:</b> | Rotationsverdampfer „Heidolph Hei-VAP Advantage ML/G3“ (f4.0, 1/60 s, ISO 400) .....                                                                                                                                    | 64 |
| <b>Abbildung 46:</b> | Simulierte Destillation nach ASTM D 2887 von zwei im Rotationsverdampfer hergestellten Fraktionen des Heizöls H1 .....                                                                                                  | 66 |
| <b>Abbildung 47:</b> | Tiegel vor (links) und nach (rechts) einem Versuch (f11.0, 1/10 s, ISO 100) ..                                                                                                                                          | 71 |
| <b>Abbildung 48:</b> | Ablagerungsbildung der Heizöle H1 bis H4 auf Standardprobenkörpern im Tiegelverdampfer unter Luftatmosphäre.....                                                                                                        | 72 |
| <b>Abbildung 49:</b> | Ablagerungsmassen des Heizöls H4 auf Standardprobenkörpern bei Standardtaktzeit und verkürzter Taktzeit unter Luftatmosphäre im Vergleich.....                                                                          | 74 |
| <b>Abbildung 50:</b> | Vergleich der Ablagerungsmassen der vier Heizöle EL schwefelarm und einer HEL-Standard-Qualität auf Standardprobenkörpern unter Luftatmosphäre.....                                                                     | 75 |
| <b>Abbildung 51:</b> | Ablagerungsmassen verschiedener Heizölqualitäten in Abhängigkeit des Schwefelgehalts bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C unter Luftatmosphäre und einer Taktzeit von 10 s .....                                  | 76 |
| <b>Abbildung 52:</b> | Siedeverläufe der Heizöle H1 bis H4.....                                                                                                                                                                                | 77 |
| <b>Abbildung 53:</b> | Ausgewählte Analysedaten der Heizöle H1 bis H4 .....                                                                                                                                                                    | 78 |
| <b>Abbildung 54:</b> | Ausgewählte Analysedaten der Heizöle H1 bis H4 (Fortsetzung).....                                                                                                                                                       | 79 |
| <b>Abbildung 55:</b> | Ausgewählte Analysedaten der Heizöle H1 bis H4 (Fortsetzung).....                                                                                                                                                       | 80 |
| <b>Abbildung 56:</b> | Optisches Erscheinungsbild der drei hergestellten Fraktionen des Prüfoils H3 (f11.0, 1/10 s, ISO 100).....                                                                                                              | 82 |
| <b>Abbildung 57:</b> | Bestimmung der Fraktionsmengen anhand des Siedeverlaufs nach DIN EN ISO 3405:2011-04 für das Heizöl H3 .....                                                                                                            | 83 |
| <b>Abbildung 58:</b> | Siedeverläufe der hergestellten Fraktionen des Prüfoils H3.....                                                                                                                                                         | 83 |
| <b>Abbildung 59:</b> | Ablagerungsbildung der drei Fraktionen des Prüfoils H3 auf Standardtiegeln unter Luftatmosphäre .....                                                                                                                   | 85 |
| <b>Abbildung 60:</b> | Fotografische Aufnahmen der Ablagerungsmassen der hergestellten Fraktionen bei einer Taktzeit von 10 s; Heizöl H3, 1. Fraktion (< 225 °C), 2. Fraktion (< 275 °C), 3. Fraktion (> 275 °C) (f11.0, 1/10 s, ISO 100)..... | 86 |

|                      |                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Abbildung 61:</b> | Ablagerungsmassen des Fraktionsgemischs und des Prüföls H3 auf Standardtiegeln unter Luftatmosphäre .....                                                                                                                                 | 87  |
| <b>Abbildung 62:</b> | Ablagerungen des Fraktionsgemischs bei 200 °C (links) und bei 350 °C (rechts) Oberflächentemperatur (f11.0, 1/10 s, ISO 100) .....                                                                                                        | 88  |
| <b>Abbildung 63:</b> | Destillative Abtrennung von Fraktionen des Heizöls H4 mit einem Hochvakuumdestillationssystem (schwarz) im Vergleich zu dem nach DIN EN ISO 3405:2011-04 bestimmten Destillationsverlauf (orange) .....                                   | 90  |
| <b>Abbildung 64:</b> | Destillative Abtrennung von Fraktionen des Heizöls H4 im Siedebereich über 280 °C mit einem Hochvakuumdestillationssystem (schwarz) im Vergleich zu dem nach DIN EN ISO 3405:2011-04 bestimmten Destillationsverlauf (orange) .....       | 91  |
| <b>Abbildung 65:</b> | Destillative Abtrennung von Fraktionen des Heizöls H3 mit Fokus auf den hohen Siedebereich mit einem Hochvakuumdestillationssystem (schwarz) im Vergleich zu dem nach DIN EN ISO 3405:2011-04 bestimmten Destillationsverlauf (blau)..... | 93  |
| <b>Abbildung 66:</b> | Ablagerungsbildung der H1-Blends auf Standardprobenkörpern im Tiegelverdampfer unter Luftatmosphäre .....                                                                                                                                 | 96  |
| <b>Abbildung 67:</b> | Ablagerungsbildung der H3-Blends auf Standardprobenkörpern im Tiegelverdampfer unter Luftatmosphäre .....                                                                                                                                 | 97  |
| <b>Abbildung 68:</b> | Auswirkungen der FAME-Zumischung bezüglich der Ablagerungsbildung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur und des Basisöls .....                                                                                                        | 98  |
| <b>Abbildung 69:</b> | Ablagerungsbildung kupfergealterter Heizöle im Vergleich zu den Brennstoffen H4 und H1B20 auf Standardprobenkörpern im Tiegelverdampfer unter Luftatmosphäre [Eiden 14] .....                                                             | 99  |
| <b>Abbildung 70:</b> | Rückstände eines kupfergealterten FAME-Blends nach dessen Verdampfung bei 350 °C auf einem Standardprobenkörper (f11.0, 1/10 s, ISO 100) [Eiden 14] .....                                                                                 | 100 |
| <b>Abbildung 71:</b> | Ablagerungsbildung des Heizöls H1 bei 250 °C und einer Taktzeit von 10 s auf Tiegeln aus den drei verschiedenen im Projekt geprüften Werkstoffen unter Luftatmosphäre.....                                                                | 102 |
| <b>Abbildung 72:</b> | Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit Standardoberfläche und Bornitrid-Beschichtung unter Luftatmosphäre im Vergleich.....                                                                                              | 104 |
| <b>Abbildung 73:</b> | Ablagerungsbildung des Heizöls H4 und Ergebnis der anschließenden thermischen Reinigung eines Tiegels mit Standardoberfläche und mit Bornitrid-Beschichtung im Vergleich (f11.0, 1/10 s, ISO 100) .....                                   | 105 |
| <b>Abbildung 74:</b> | Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit Standardoberfläche und Sol-Gel Beschichtung unter Luftatmosphäre im Vergleich .....                                                                                               | 106 |
| <b>Abbildung 75:</b> | Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Standardoberfläche und oxidierte Oberfläche unter Luftatmosphäre bei 10 s Taktzeit im Vergleich .....                                                                                               | 108 |
| <b>Abbildung 76:</b> | Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit Standardoberfläche und grob sandgestrahlter Oberfläche unter Luftatmosphäre im Vergleich.....                                                                                     | 108 |

|                      |                                                                                                                                                                       |     |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Abbildung 77:</b> | Probenkörper mit Frässtruktur ( $\text{f}11.0, 1/10 \text{ s, ISO } 100$ ) .....                                                                                      | 109 |
| <b>Abbildung 78:</b> | Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit<br>Standardoberfläche und strukturierter Oberfläche unter Luftatmosphäre<br>im Vergleich .....                | 110 |
| <b>Abbildung 79:</b> | Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit<br>Standardoberfläche und polierter Oberfläche unter Luftatmosphäre im<br>Vergleich .....                     | 111 |
| <b>Abbildung 80:</b> | Kennlinie einer Hubkolbenpumpe der Versuchsanordnung .....                                                                                                            | 113 |
| <b>Abbildung 81:</b> | Oxidation Induction Time in Abhängigkeit der reziproken Temperatur<br>nach Lukito [Lukito 11] .....                                                                   | 119 |
| <b>Abbildung 82:</b> | Leidenfrost-Temperatur in Abhängigkeit der mittleren Rauhtiefe der<br>Probenkörperoberfläche für zwei Wasserbeaufschlagungsdichten nach<br>Reiners [Reiners 87] ..... | 121 |

## Tabellenverzeichnis

|                    |                                                                                                        |     |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabelle 1:</b>  | Vergleich der vorgestellten Prüfapparaturkonzepte mit der in dieser Arbeit eingesetzten Apparatur..... | 21  |
| <b>Tabelle 2:</b>  | Chemische Zusammensetzung der betrachteten Tiegelwerkstoffe in % .....                                 | 41  |
| <b>Tabelle 3:</b>  | Temperaturabhängige Verdampfungszeit von H1.....                                                       | 61  |
| <b>Tabelle 4:</b>  | Temperaturabhängige Verdampfungszeit von H1B20 .....                                                   | 61  |
| <b>Tabelle 5:</b>  | Verwendete mineralölstämmige Brennstoffe nach DIN 51603-1:2011-09 .....                                | 67  |
| <b>Tabelle 6:</b>  | Verwendete biogene Brennstoffe und FAME-Blends .....                                                   | 68  |
| <b>Tabelle 7:</b>  | Verwendete forciert gealterte Brennstoffe [Eiden 14] .....                                             | 69  |
| <b>Tabelle 8:</b>  | Eigenschaften der Fraktionen des Heizöls H4 .....                                                      | 90  |
| <b>Tabelle 9:</b>  | Eigenschaften der Fraktionen des Heizöls H4 mit Fokus auf den Siedebereich über 280 °C .....           | 92  |
| <b>Tabelle 10:</b> | Eigenschaften der Fraktionen des Heizöls H3 mit Fokus auf den hohen Siedebereich.....                  | 93  |
| <b>Tabelle 11:</b> | Ergebnisse der Tiegelverdampferversuche mit den hergestellten Fraktionsmischungen.....                 | 94  |
| <b>Tabelle 12:</b> | Gemittelte Rauhtiefe und mittlerer Rillenabstand der untersuchten Oberflächen .....                    | 103 |

## 1 Einleitung

In Deutschland wird etwa ein Drittel der im Raumwärmemarkt vorhandenen 20,5 Millionen Heizungsanlagen mit dem flüssigen Energieträger Heizöl betrieben [BDH 16]. Zur Befeuerung von Ölheizungen bietet der Markt als reines Heizöl mittlerweile faktisch nur noch die Qualität Heizöl EL schwefelarm nach DIN 51603-1 an (Schwefelgehalt maximal 50 µg/kg). Diese hat seit 2014 eine Marktdurchdringung von 99,8 % erreicht [IWO 16]. Heizöl Extra Leicht (HEL) Standard mit einem Schwefelgehalt von maximal 1000 µg/kg ist damit nahezu vollständig vom Markt verdrängt worden. Die Umstellung auf Heizöl EL schwefelarm war notwendig, damit alte Heizungsanlagen vermehrt durch Ölbrennwertgeräte, die einen höheren Kesselwirkungsgrad erreichen, jedoch nur für diesen Brennstoff zugelassen sind, ersetzt werden konnten. Derzeit sind etwa 600.000 Ölbrennwertgeräte im Feld im Einsatz [BDH 16]. Im Raumwärmemarkt stellt sich die Herausforderung fossile Energieträger einzusparen. Eine Möglichkeit besteht darin, diese teilweise durch regenerative Brennstoffe aus Biomasse zu ersetzen. Es ist damit denkbar, dass Ölfeuerungsanlagen statt mit reinem mineralölstämmigem Heizöl in naher Zukunft in größerem Umfang mit Bioheizöl, das Beimischungen biogener Brennstoffe enthält, betrieben werden. Sowohl neue Ölfeuerungsanlagen als auch die zurzeit im Feld befindlichen 6 Millionen Anlagen in Deutschland müssen dann störungsfrei mit den verschiedenen Heizölqualitäten zu betreiben sein. Der Einsatz alternativer flüssiger Brennstoffe soll dabei ohne oder mit nur geringfügigen Gerätemodifikationen möglich sein.

Für die emissionsarme Verbrennung ist eine gute Mischung des Oxidationsmittels mit dem Brennstoff erforderlich. Eine homogene Mischung ist nur im gasförmigen Zustand möglich. Ein flüssiger Brennstoff muss daher idealerweise vorher in den gasförmigen Zustand gebracht werden. Dies wird bei vormischenden und teilvormischenden Brennern in der Praxis umgesetzt. Das Prinzip der Vorverdampfung des Heizöls birgt allerdings das Risiko der Ablagerungsbildung auf heißen Flächen im Verdampfungsbereich.

Die Auswirkungen von Beimischungen biogener Brennstoffe zu Heizöl EL schwefelarm auf die Funktion handelsüblicher Ölfeuerungsanlagen wurden seit etwa 2006 in diversen Forschungsarbeiten untersucht. So wurden für den Dauerbetrieb mit Blends

aus 20 % FAME<sup>1</sup> und HEL S-arm eines handelsüblichen LowNox-Brenners in Niedertemperaturkesseln Ablagerungen auf der Stauscheibe des Brenners festgestellt. Die Ablagerungen führten nach 702 Betriebsstunden letztlich auch zum Ausfall der Anlage, Abbildung 1 [Mardorf 04].



**Abbildung 1:** Ablagerungsbildung auf der Stauscheibe eines Gelbbrenners nach dem Betrieb mit 20 % FAME-HEL S-arm; links - mit Additiv, rechts - ohne Additiv [Mardorf 04]

Van Rheinberg beobachtete eine erhöhte Ablagerungsbildung im Verdampfer eines Vormischbrenners für den Betrieb mit Heizöl EL schwefelarm mit einer Zumischung von 5 Vol-% FAME [Rheinb. 09]. Für dasselbe System konnte Jaschinski nach Erhöhung der Verdampfertemperatur (400 °C) eine Vermeidung von Ablagerungen, auch für einen Gehalt von 10 Vol-% FAME im Heizöl, erreichen [Jaschi. 12], Abbildung 2.



**Abbildung 2:** Verdampferoberfläche eines Vormischbrenners nach 100 h Betrieb mit HEL S-arm + 5 % FAME (links) [Rheinb. 09] und nach Anhebung der Verdampfertemperatur mit HEL S-arm + 10 % FAME (rechts) [Jaschi. 12]

<sup>1</sup> Fatty Acid Methyl Ester – Fettsäuremethylester; Verbindungen aus tierischer oder pflanzlicher Fettsäure und Methanol

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Prüfmethode zur Untersuchung der Ablagerungsbildung bei der Verdampfung von Heizöl EL auf heißen metallischen Oberflächen für einen Temperaturbereich bis 450 °C entwickelt. Sie wurde auf verschiedene reine Heizöle und auf Heizöl-FAME-Mischungen angewendet. Die Untersuchung der Heizöle ohne Zumischungen hatte das Ziel, einen Zusammenhang zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Heizöle und ihrer Neigung zur Ablagerungsbildung aufzudecken. In diesem Zusammenhang wurde auch das Verhalten verschiedener Siedefractionen der Heizöle getestet.

Ein Weg zur Vermeidung von Ablagerungen beim Einsatz von Heizöl-FAME-Blends ist, wie vorher dargestellt, die Erhöhung der Temperatur im Verdampfungsbereich. In der Praxis lässt sich eine solche Temperaturerhöhung jedoch nur mit Hilfe technischer Veränderungen erreichen, die von verschiedenen Brennerherstellern als aufwändig bezeichnet werden. Die Erhöhung der Temperatur birgt zudem die Gefahr unkontrollierter Zündungen, was sich nachteilig auf die Lebensdauer von Systembauteilen auswirkt. Daher wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob mit verschiedenen Modifikationen der Beschaffenheit der Verdampferoberfläche die Ablagerungsbildung sowohl für reine schwefelarme Heizöle als auch für Heizöl-FAME-Mischungen mit bis zu 20 % (V/V) Bioanteil unterdrückt oder reduziert werden kann. Der physikalische und chemische Zustand der Verdampferoberflächen wurde mit Hilfe von Oberflächenbehandlungen verändert. Besonderer Wert wird darauf gelegt, Oberflächenbehandlungsverfahren zu verwenden, die ein Potential zur industriellen Umsetzung besitzen.



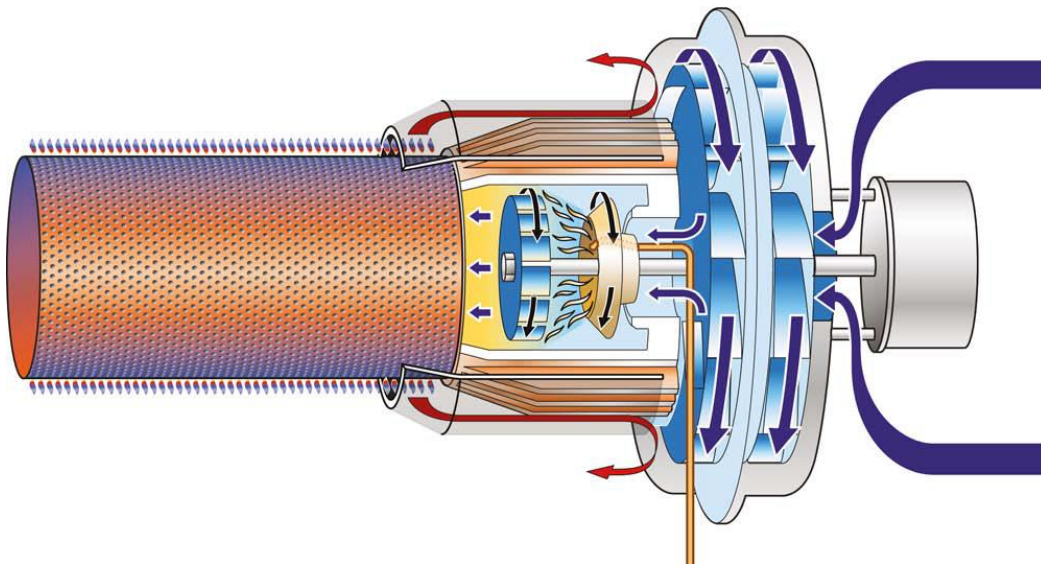
## 2 Stand der Technik

### 2.1 Brennerkonzepte und Verdampfungsmethoden

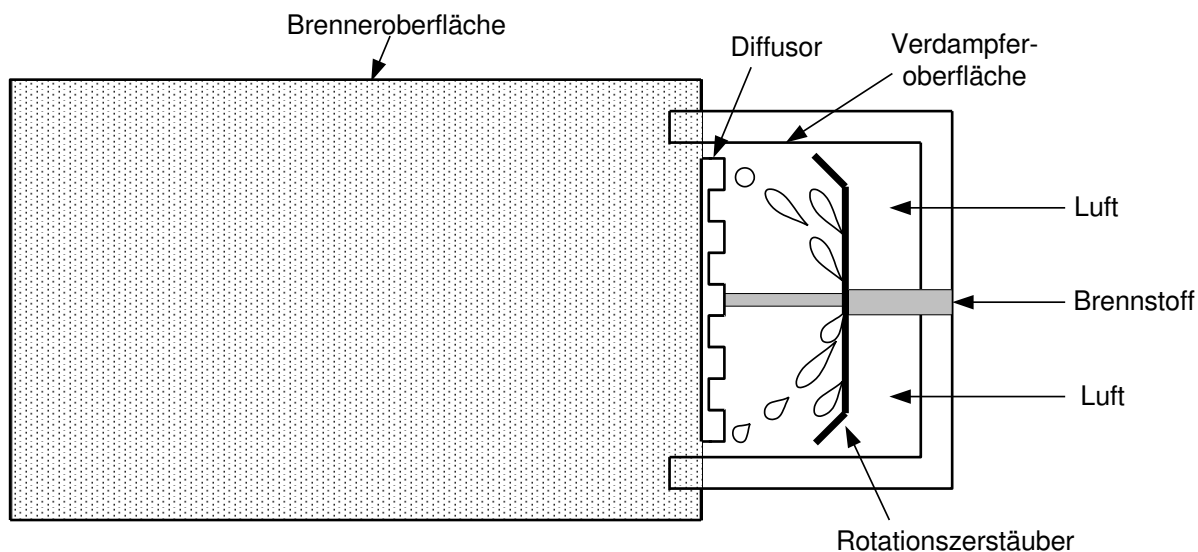
Bei vollvormischenden Brennersystemen sind die Verdampfung und Mischung räumlich vollständig von der Verbrennung getrennt. Die Verdampfung des Brennstoffs kann hierbei auf einer heißen Oberfläche stattfinden, beispielsweise auf einer glatten Wand oder einem Vlies.

Auf dem Markt sind vollvormischende System zu finden, die beispielsweise als Strahlungsbrenner ausgeführt sind. Hierbei wird die Flamme oberhalb einer gelochten Oberfläche stabilisiert, die sich bis etwa 850 °C aufheizt und dabei bis zu 30 % der freigesetzten Energie durch Wärmestrahlung abgibt. Dies führt zu einer indirekten Flammenkühlung, wodurch die Emissionen thermischer Stickoxide, die bei Verbrennungstemperaturen oberhalb von 1500 °C in signifikantem Maße entstehen, erheblich reduziert werden [Emonts 89]. Weiterhin zeichnet sich der Strahlungsbrenner durch eine homogene Strömung innerhalb des gelochten Oberflächenmaterials aus, sodass sich eine laminare Flamme an der Oberfläche stabilisieren kann.

Das Prinzip eines vormischenden Systems mit anschließender Verbrennung über einer Oberfläche ist in Abbildung 3 und Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 3:** Vollvormischendes Brennersystem [Bosy 17]



**Abbildung 4:** Prinzipieller Aufbau eines vollvormischenden Ölbrenners

In einem solchen vollvormischenden Brennersystem sind Tropfen- und Filmverdampfung kombiniert. Mit Hilfe eines Rotationszerstäubers erfolgt zunächst die Zerstäubung in Tropfen getrennt von der Verbrennung. Der rotierende Diffusor sorgt für eine Mischung des Brennstoffs mit der zugeführten kühlen Verbrennungsluft. Dieses Gemisch wird im Anschluss auf einer gelochten Metalloberfläche verbrannt.

Solche vollvormischenden Systeme zeichnen sich durch hohe Effizienz und geringe Geräuschemissionen aus. Die in einigen Anlagen beobachteten Verblockungen der gelochten Oberfläche führten zu einer zunehmend instabilen Flamme nach längerem Einsatz, sodass ein korrekter Betrieb des Systems nicht mehr aufrechterhalten werden konnte. Der Grund für das vergleichsweise sensible Verhalten dieses Systems gegenüber einigen HEL-Standardwaren ist bisher nicht gefunden [private Mitteilung].

## 2.2 Verdampfen von Flüssigkeiten

Der Begriff „Verdampfen“ bezeichnet den Vorgang des Überführens einer Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand. Geschieht dies oberhalb der Siedetemperatur des jeweiligen Stoffs wird der Vorgang als „Sieden“ bezeichnet. Verflüchtigt sich ein Stoff unterhalb seiner Siedetemperatur wird der Begriff „Verdunsten“ verwendet.

Ein Flüssigkeitstropfen, der sich in einem Gas befindet, welches eine höhere Temperatur aufweist als er selbst, wird durch den sich einstellenden Wärmestrom aufgeheizt. Mit steigender Tropfentemperatur nimmt der Dampfdruck bzw. Partialdruck an der Tropfenoberfläche zu. Es entsteht ein Konzentrationsgefälle zwischen der Trop-

fenoberfläche in Richtung des umgebenden Gases. Der jeweilige Dampfdruck eines Flüssigkeitstropfens resultiert aus dem dynamischen Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der verdampften Phase. Er ist gleich dem Partialdruck des verdampften Anteils [Schmal. 01]. Die notwendige Energie zur Verdampfung der Flüssigkeit bei gegebener Temperatur wird Verdampfungsenthalpie genannt.

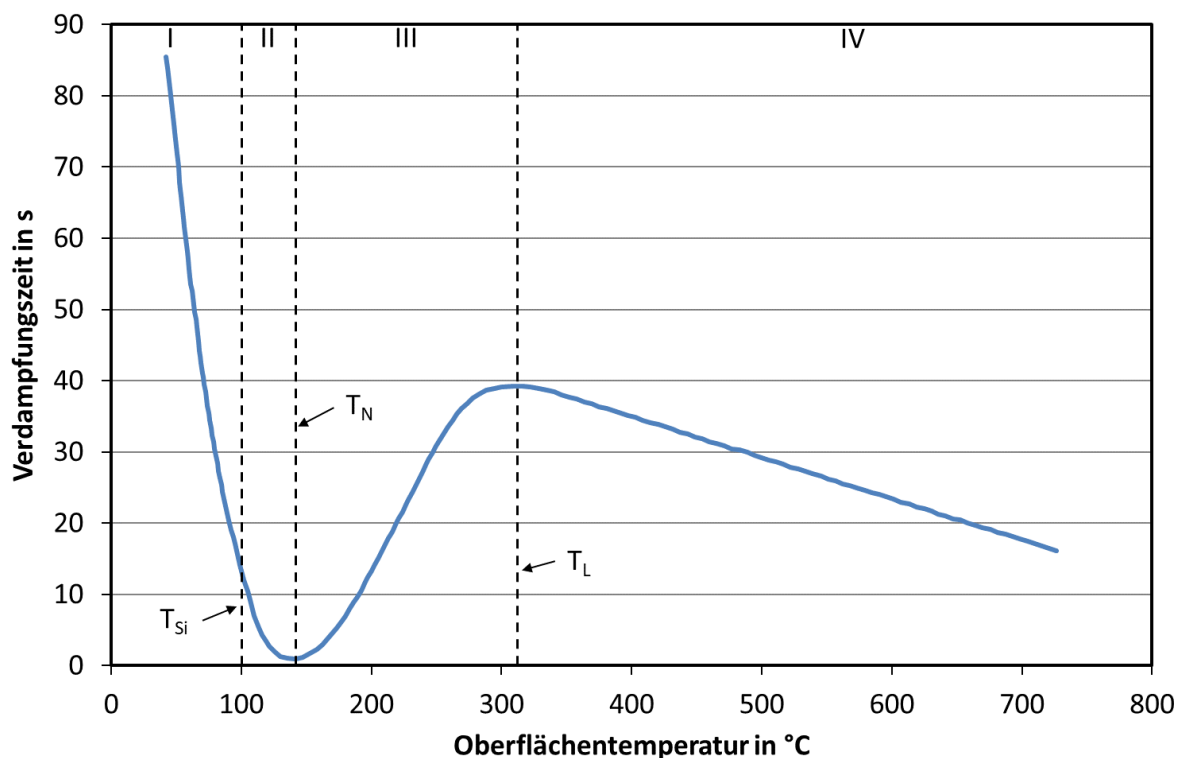
Es stellt sich ein diffusiver Stofftransport der Dampfmoleküle in den umgebenden Gasraum ein. Der an der Tropfenoberfläche befindliche Dampf wird durch neu gebildeten Dampf kontinuierlich in die Umgebung verdrängt. Dieser Vorgang bewirkt eine Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Tropfens, demgegenüber behindert der abströmende Dampf jedoch den Wärmeeintrag in den Tropfen, was zu einer Verringerung der Verdampfungsgeschwindigkeit führt. Diese ist also unter anderem abhängig von der Größe der Phasengrenzfläche zwischen dem Tropfen und dem umgebenden Gas. Ist eine Relativgeschwindigkeit zwischen dem Tropfen und der ihn umgebenden Gasphase höherer Temperatur vorhanden, werden die an der Tropfenoberfläche befindlichen Dampfmoleküle von der Strömung mitgerissen, was als erzwungene Konvektion bezeichnet wird und seinerseits zu einer Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit führt.

Eine Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit kann durch eine Vergrößerung der Grenzfläche erreicht werden. Das Verhältnis von Tropfenoberfläche zu -volumen nimmt mit kleinerem Durchmesser eines Tropfens zu, eine möglichst feine Zerstäubung der Flüssigkeit ist damit zielführend [Schmal. 01]. Beispielsweise führt eine solche feine Zerstäubung und die damit verbundene beschleunigte Verdampfung im Falle eines vollvormischenden Systems zu niedrigeren Emissionen sowie zu einem geringeren Wandkontakt des Brennstoffs mit den Brennerbauteilen und damit zu niedrigeren Ablagerungsmengen.

Der gesamte Wärmestrom in den Tropfen wird nach Erreichen der Siedetemperatur der jeweiligen Flüssigkeit für die Verdampfung verbraucht. Der sich einstellende Sättigungsdampfdruck an der Tropfenoberfläche ist gleich dem Druck der den Tropfen umgebenden Gasphase. Neben der Tropfengröße haben die Brennstoffeigenschaften und die Eigenschaften der Gasphase großen Einfluss auf den Verdampfungsprozess.

Die temperaturabhängigen Phänomene, durch welche die Verdampfung einer Flüssigkeit auf einer heißen Oberfläche geprägt ist, beschreibt Baehr [Baehr 04], siehe Abbildung 5 und Abbildung 6:

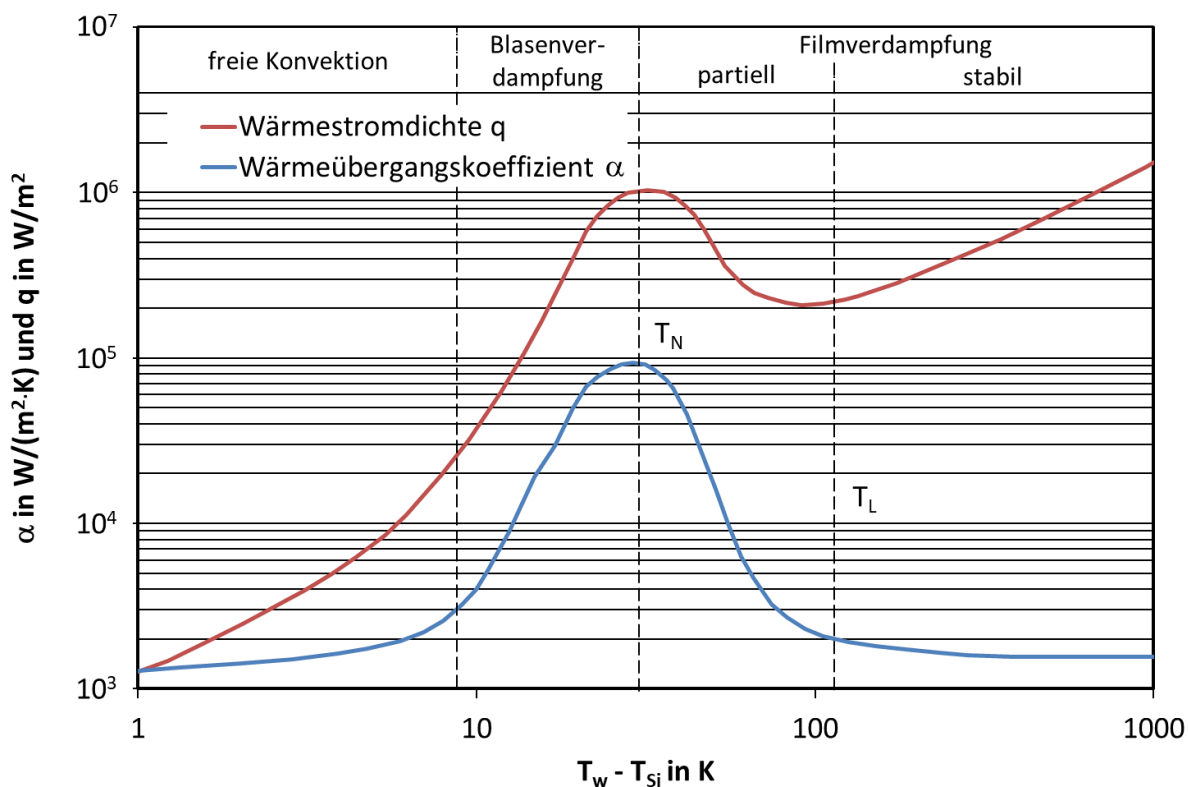
- I. Liegt die Heizflächentemperatur unterhalb der Siedetemperatur ( $T_{Si}$ ), findet zunächst eine Verdunstung statt. Die Wärme verbreitet sich durch freie Konvektion in der Flüssigkeit, dieser Bereich wird Konvektionssieden (I) genannt.
- II. Nach Erreichen der Siedetemperatur wird an der Kontaktfläche zwischen Heizfläche und Flüssigkeit eine Bildung von Dampfblasen ausgelöst. Diese bewirken einen erhöhten Wärmeeintrag in die Flüssigkeit. Mit zunehmender Temperatur der Heizfläche nimmt die Rührwirkung der entstehenden Blasen zu und die Verdampfungszeit damit kontinuierlich ab. Den Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  bestimmen hier, neben der siedenden Flüssigkeit selbst, auch der Druck und die Temperatur sowie die Beschaffenheit der Heizfläche. Dieser als Blasensieden (II) bezeichnete Bereich erstreckt sich temperaturaufwärts bis zum Erreichen der Nukiyama-Temperatur ( $T_N$ ). Nach Überschreitung jener Temperatur fällt die Wärmestromdichte wieder ab. Somit kennzeichnet die Nukiyama-Temperatur den Punkt der höchsten Wärmestromdichte und ein Minimum der Verdampfungszeit, Abbildung 6.
- III. Oberhalb der Nukiyama-Temperatur vereinen sich die Dampfblasen lokal zu einem Dampffilm, der Bereich des Übergangssiedens (III) ist erreicht. Die geringere Wärmeleitfähigkeit des Dampffilms führt zu einem schlechteren Wärmeübergang, infolgedessen steigt die Verdampfungszeit wieder an.
- IV. Ist aufgrund weiter steigender Temperatur der Flüssigkeit ein vollständig geschlossener Dampffilm zwischen Heizfläche und Flüssigkeit ausgebildet, beginnt der Bereich des Filmsiedens (IV). Dieser Übergangspunkt ist durch die Leidenfrost-Temperatur ( $T_L$ ) gekennzeichnet. Die Flüssigkeit benetzt die Heizfläche nun nicht mehr, sondern wird von einem Dampfpolster getragen, welches durch Verdampfung an der Fläche zwischen Flüssigkeit und Heizfläche aufrechterhalten wird und den Wärmeeintrag in die Flüssigkeit verringert. Die Verdampfungszeit der Flüssigkeit erreicht hierbei ein Maximum.



**Abbildung 5:** Verdampfungszeit eines Wassertropfens in Abhängigkeit der Wandtemperatur nach Takashima [Takash. 98]

Die Leidenfrost-Temperatur ist abhängig von verschiedenen Parametern. Neben der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeit haben unter anderem auch der Oberflächenzustand, wie beispielsweise die Rauheit oder die Porosität [Avedis. 87, Baumei. 70, Nagai 96, Goebel 97], das Wandmaterial [Rauden. 03] und der Druck [Testa 86] Einfluss auf diese Temperatur.

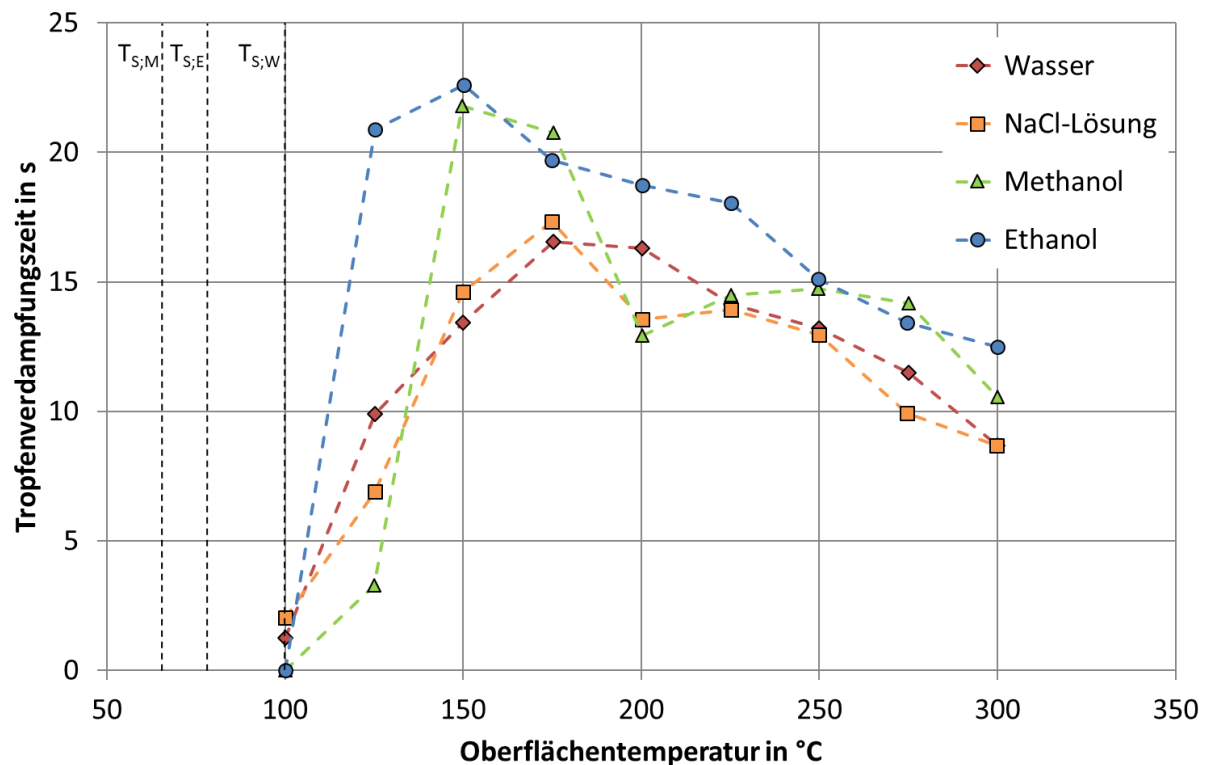
Baumeister beschreibt diesbezüglich einen Zusammenhang zwischen der gemessenen Leidenfrost-Temperatur und der benetzten Oberfläche. Die sich einstellende Kontakttemperatur nach dem Auftreffen der Flüssigkeit auf die Oberfläche wird als ausschlaggebend für das weitere Verdampfungsverhalten betrachtet. Kommt es zu einem starken Abfall der Temperatur, verdampft die Flüssigkeit im Blasensiedegebiet mit hoher Geschwindigkeit. Sinkt die Oberflächentemperatur jedoch nur schwach ab, bildet sich unter der Voraussetzung einer ausreichend hohen Ausgangstemperatur ein isolierender Dampffilm aus [Baumeister 73, Dröschel 97].



**Abbildung 6:** Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  und der Wärmestromdichte  $q$  von der Heizflächenüberhitzung (Oberflächentemperatur  $T_w$  – Siedetemperatur  $T_{si}$ ) beim Wassersieden nach Baehr [Baehr 04]

Die zugeführte Wärmemenge steigt auf Grund der steigenden Temperaturdifferenz zwischen Flüssigkeit und Oberfläche kontinuierlich an, die Dicke des Dampffilms nimmt aber nur noch in geringem Maße zu. Daher nimmt die Verdampfungszeit oberhalb der Leidenfrost-Temperatur wieder ab. Somit erreicht die Wärmestromdichte  $q$  bei sehr hohen Oberflächentemperaturen wieder dasselbe Niveau wie bei der Nukiyama-Temperatur [Baehr 04], Abbildung 6.

Abbildung 7 stellt die Unterschiede der jeweiligen Tropfenverdampfungszeit von Wasser, Methanol, Ethanol und einem Gemisch aus wenigen Einzelkomponenten vergleichend dar. Die jeweilige Flüssigkeit wurde als Einzeltropfen mit Hilfe einer Spritze auf die beheizte Prüfoberfläche aufgebracht. Die Versuche für die einzelnen Flüssigkeiten wurden jeweils bei einer Oberflächentemperatur von etwa 100 °C begonnen. Die Tropfenverdampfungszeiten wurden mit Hilfe einer Stoppuhr bestimmt. Bei jeder Temperatur erfolgten drei Messungen, aus denen der jeweilige Durchschnitt gebildet wurde [Mozumd. 09].

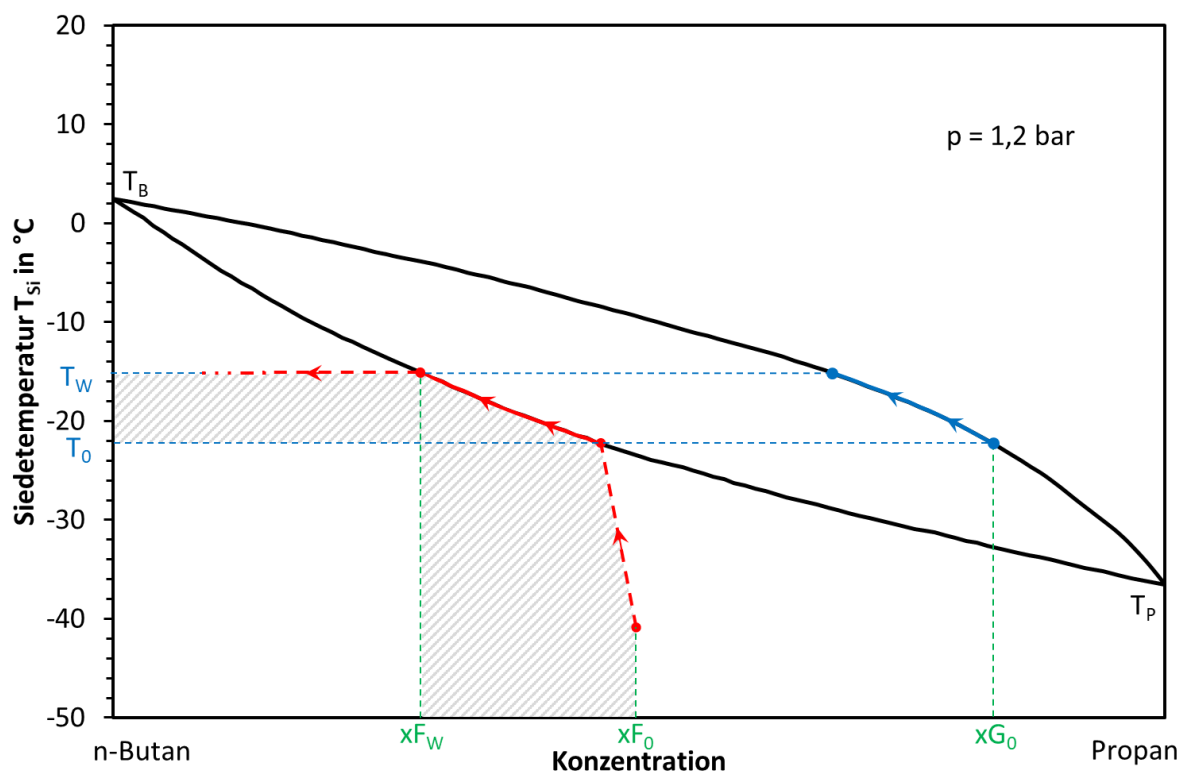


**Abbildung 7:** Vergleich der Tropfenverdampfungszeit von Wasser, Natriumchlorid-Lösung, Methanol und Ethanol auf einem Baustahl nach Mozumder [Mozumd. 09];  $T_{Si;W}$  = Siedetemperatur Wasser,  $T_{Si;M}$  = Siedetemperatur Methanol und  $T_{Si;E}$  = Siedetemperatur Ethanol

Die Siedetemperaturen  $T_{Si;W}$  für Wasser,  $T_{Si;M}$  für Methanol und  $T_{Si;E}$  für Ethanol sind in der Abbildung mit einer vertikalen gestrichelten Linie eingezeichnet. Für die NaCl-Lösung kann keine exakte Siedetemperatur angegeben werden, weil der Autor die Zusammensetzung der Lösung nicht nennt. Der Siedepunkt der Lösung steigt jedoch abhängig vom Gehalt an NaCl ausgehend vom Siedepunkt von Wasser ( $T_{Si;W} = 100\text{ °C}$ ) um einige wenige Kelvin an. Der Vergleich mit dem in Abbildung 5 eingezeichneten Verlauf zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Bereichen III und IV rechts neben der Nukiyama-Temperatur.

Die bisherigen Darstellungen beziehen sich auf Reinstoffe. Gemische hingegen können, abhängig von den Eigenschaften der Einzelkomponenten, verschiedene Siedezustände während der Verdampfung nacheinander durchlaufen [Pfeifer 09]. So können beispielsweise leichtersiedende Brennstoffbestandteile zu Beginn einer Verdampfung einen Leidenfrost-Effekt hervorrufen. Infolge der zunehmenden Verarmung an jenen Bestandteilen bricht das entstandene Dampfpolster zusammen, woraus ein Umschlag in den Bereich des Blasensiedens erfolgt.

Dies ist in Abbildung 8 anhand des Zweistoffsystems Propan/n-Butan veranschaulicht. Die Ordinatenachse gibt die Siedetemperaturen der reinen Stoffe Propan und n-Butan wieder. Die untere Linie stellt die Siedelinie dar, die obere die Taulinie. Im eingerahmten Bereich liegt ein Zweiphasengebiet vor, in dem die Phasen Flüssigkeit und Dampf gleichzeitig existieren.



**Abbildung 8:** Berechnete Siede- und Taulinie des Stoffsystems Propan/n-Butan nach Bednar [Bednar 94]

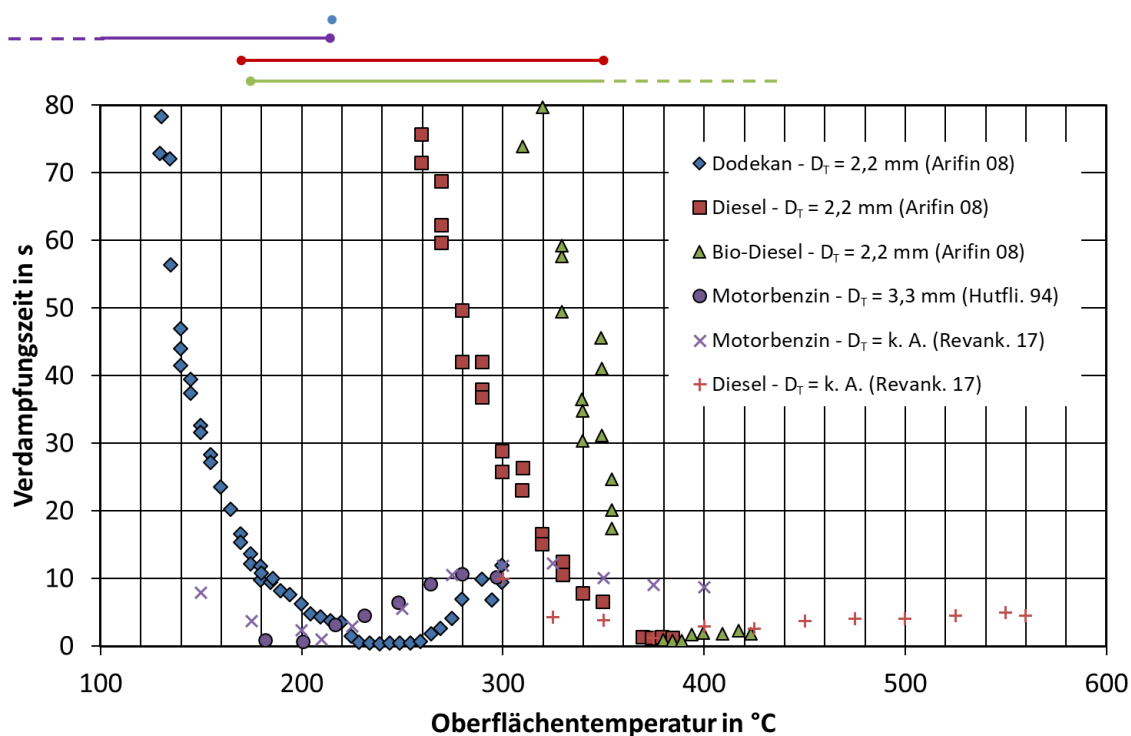
Wird eine Menge der Mischung mit der Zusammensetzung  $x_{F_0}$  mit einer beliebigen Temperatur unterhalb der Siedelinie auf eine Oberfläche mit der Temperatur  $T_W$  gebracht, erwärmt sich diese Menge. Dabei treten zunächst nur Verdunstungsvorgänge auf. Der Partialdruck von n-Butan liegt höher als von Propan, daher verdunstet Propan stärker. Daraus folgt eine zunehmende Verarmung der Mischung an Propan. Wird die Siedelinie infolge der kontinuierlichen Erwärmung erreicht, bilden sich erste Dampfblasen. Bei jener Temperatur geht ein Teil der Mischung mit der Zusammensetzung  $x_{G_0}$  in den gasförmigen Zustand über. Es verdampft damit auch n-Butan, obwohl dessen Siedetemperatur nicht erreicht ist. Infolge der weiteren Temperaturzunahme des Gemischs ändern sich die Zusammensetzung sowohl der Flüssig- als auch der Gasphase, der Anteil an Propan nimmt sukzessive ab. Hat die verbliebene Mischung die Zusammensetzung  $x_{F_W}$  erreicht, dann entspricht ihre Siedetem-

peratur der Oberflächentemperatur  $T_w$ . Durch fortschreitendes Verdampfen sinkt der Gehalt an Propan weiter, sodass die Siedetemperatur der Mischung dann oberhalb von  $T_w$  liegt. Daher verflüchtigt sich die zurückbleibende Mischung durch Verdunstung.

Im Verdampfungsprozess ändert sich die Zusammensetzung der sich verflüchtigen- den Flüssigkeit in der beschriebenen Weise. Ihre Siedetemperatur ändert sich in Richtung des Siedeendes. Somit ist bereits ein Zweistoffsystem nicht durch eine bestimmte Siedetemperatur, sondern durch einen Siedeverlauf gekennzeichnet.

Das komplexere Mehrstoffsystem Heizöl hat ebenfalls einen Siedeverlauf. Damit ist es fraglich, ob sich seine Siedezustände mit einem Verlauf entsprechend Abbildung 5 beschreiben lassen. Abhängig vom jeweiligen Gemisch tritt eine Verschiebung oder eine gänzliche Änderung eines solchen Verlaufs ein. Beispielhaft sind hierfür in Abbildung 9 die Tropfenverdampfungszeiten von Dodecan ( $C_{12}H_{26}$ ), Diesel und Bio-Diesel (jeweils etwa 0,006 ml Tropfenvolumen) sowie bleifreiem Motorbenzin (etwa 0,019 ml Tropfenvolumen) nach dem Kontakt mit einer beheizten metallischen Oberfläche dargestellt [Arifin 08, Hutfli. 94]. In der Studie von Revankar [Revank. 17] bezüglich Motorbenzin und Diesel wurde die zu prüfende Flüssigkeit ebenfalls auf eine heiße Oberfläche getropft, das Volumen der einzelnen Tropfen wird vom Autor jedoch nicht angegeben.

Die Autoren definieren ihre angegebene Tropfenverdampfungszeit als die Zeit vom ersten Kontakt des Flüssigkeitstropfens auf der heißen Oberfläche bis zu dessen vollständiger Verdampfung. Arifin gibt zudem für Mehrkomponentengemische an, dass als Ende der Tropfenverdampfungszeit der Zeitpunkt angesehen wird, bei dem aus dem noch auf der Oberfläche vorhandenen Brennstoff zur Gänze feste schwarze Rückstände entstanden sind. Die Angaben zur Bestimmung seiner Tropfenverdampfungszeiten werden von Hutfliß wie folgt präzisiert. Zur Messung der Zeit wurde eine Stoppuhr verwendet, je Oberflächentemperatur wurden mindestens fünfzehn Messungen durchgeführt und daraus im Anschluss das arithmetische Mittel gebildet [Arifin 08, Hutfli. 94]. Revankar hat die mittlere Tropfenverdampfungszeit je Temperatur aus lediglich zwei Messwerten bestimmt. Der Siedepunkt bzw. die Siedebereiche der einzelnen Flüssigkeiten sind oberhalb des Diagramms wiedergegeben.



**Abbildung 9:** Verdampfungszeiten von Tropfen auf einer heißen Oberfläche gemessen für Dodekan, Diesel, Bio-Diesel und Ottokraftstoff nach Arifin, Hutfliß und Revankar [Arifin 08, Hutfli. 94, Revank. 17]; der Siedepunkt bzw. die Siedebereiche der einzelnen Flüssigkeiten sind oberhalb des Diagramms mit einem Punkt bzw. mit Linien gekennzeichnet

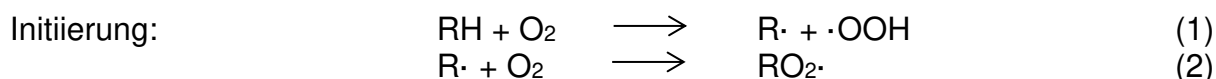
Für den Temperaturbereich unterhalb der Nukiyama-Temperatur ist bei einer kleinen Tropfengröße eine kürzere Verdampfungszeit zu erwarten. Da die Autoren für ihre Messungen unterschiedliche Tropfengrößen verwendeten, ist ein quantitativer Vergleich der Zeiten nicht möglich. Eine Tendenz bezüglich der temperaturabhängigen Verdampfungszeiten ist anhand der in Abbildung 9 dargestellten Verläufe jedoch abzulesen. Die Daten in dieser Abbildung zeigen, dass die Grenzen der Siedebereiche offensichtlich wenig vom Tropfenvolumen beeinflusst werden.

Der jeweilige Verlauf von Motorbenzin und Dodekan zeigt nach Erreichen der geringsten Tropfenverdampfungszeit (Nukiyama-Temperatur) bei etwa 195 °C bzw. 250 °C einen Anstieg, sodass eine Ähnlichkeit mit dem in Abbildung 5 gezeigten Verlauf gegeben ist. Für Motorbenzin lässt sich bei etwa 280 °C [Hutfli. 94] bzw. bei etwa 325 °C [Revank. 17] ein schwach ausgeprägtes Maximum (Leidenfrost-Temperatur) erkennen. Berücksichtigt man die Tatsache, dass die angewandte Methode zur Bestimmung der einzelnen Verdampfungszeiten vergleichsweise große Messungenauigkeiten aufweist, sind im Falle von Diesel und Bio-Diesel hingegen keine eindeutigen Minima oder Maxima festzustellen. Damit lässt sich für diese Brennstoffe keine ausgeprägte Nukiyama- oder Leidenfrost-Temperatur angeben.

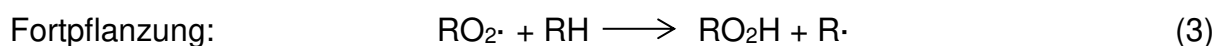
## 2.3 Autoxidation

Der Begriff Autoxidation beschreibt Reaktionen autokatalytischer Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch freie Radikale. Das dominierende Radikal ist das Peroxyradikal [Wilson 94]. Die bei der Autoxidation ablaufenden Reaktionen, bei denen Flüssigphasen durch elementaren Sauerstoff oxidiert werden, beschreibt Hazlett wie folgt [Hazlett 77].

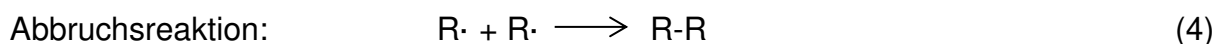
Ausgangspunkt der Autoxidation ist die thermisch aktivierte Abspaltung eines Wasserstoffatoms von einem Kohlenwasserstoffmolekül. Das dadurch gebildete reaktionsfreudige Kohlenwasserstoffradikal bildet im Anschluss mit Luftsauerstoff ein Peroxyradikal:



Im weiteren Verlauf pflanzt sich die Reaktion fort, indem die Peroxyradikale neutrale Kohlenwasserstoffe angreifen. Infolge der Übertragung des Wasserstoffatoms entstehen ein Hydroperoxid und ein neues Alkylradikal:



Die Deaktivierung der chemisch aktiven Radikale führt zum Abbruch der Kettenreaktion:



Für die Ablagerungsbildung spielt neben den Verdampfungsphänomenen die Einwirkung der Temperatur auf die Kohlenwasserstoffe eine Rolle. Ickovic [Ickovic 80] führt die Ablagerungsbildung auf die Autoxidation mit anschließenden Kondensations- und Polymerisationsprozessen der Oxidationsprodukte zurück. Die Bildung von Radikalen betrachtet der Autor als Voraussetzung für die Autoxidation.

Eine von Brandauer durchgeführte Elementanalyse an entstandenen Ablagerungen nach Verdampfungsversuchen ergab einen Massenanteil von 15 bis 20 % Sauerstoff und 75 bis 80 % Kohlenstoff. Außerdem waren in den Rückständen noch geringe Anteile von Wasserstoff und Stickstoff enthalten [Branda. 93]. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass Sauerstoff und die Autoxidation eine entscheidende Rolle

beim Entstehungsprozess der Ablagerungen im Verdampfungsbereich spielen. Wilson kommt in einer Literaturrecherche zu dem Schluss, dass die Autoxidation einen signifikanten Einfluss auf die Ablagerungsbildung im Bereich industrieller Anwendungen besitzt [Wilson 94].

Eine Vielzahl an Arbeiten zum Thema der Autoxidation entstammt dem Forschungsgebiet der Flugtreibstoffe. Die daraus entstandenen Prüfapparaturen bilden zumeist ein geschlossenes System ab, in das kein Sauerstoff von außen eindringen kann. Erkenntnisse aus diesen Arbeiten bezüglich der Autoxidation können damit nicht ohne weiteres auf offene Systeme angewandt werden.

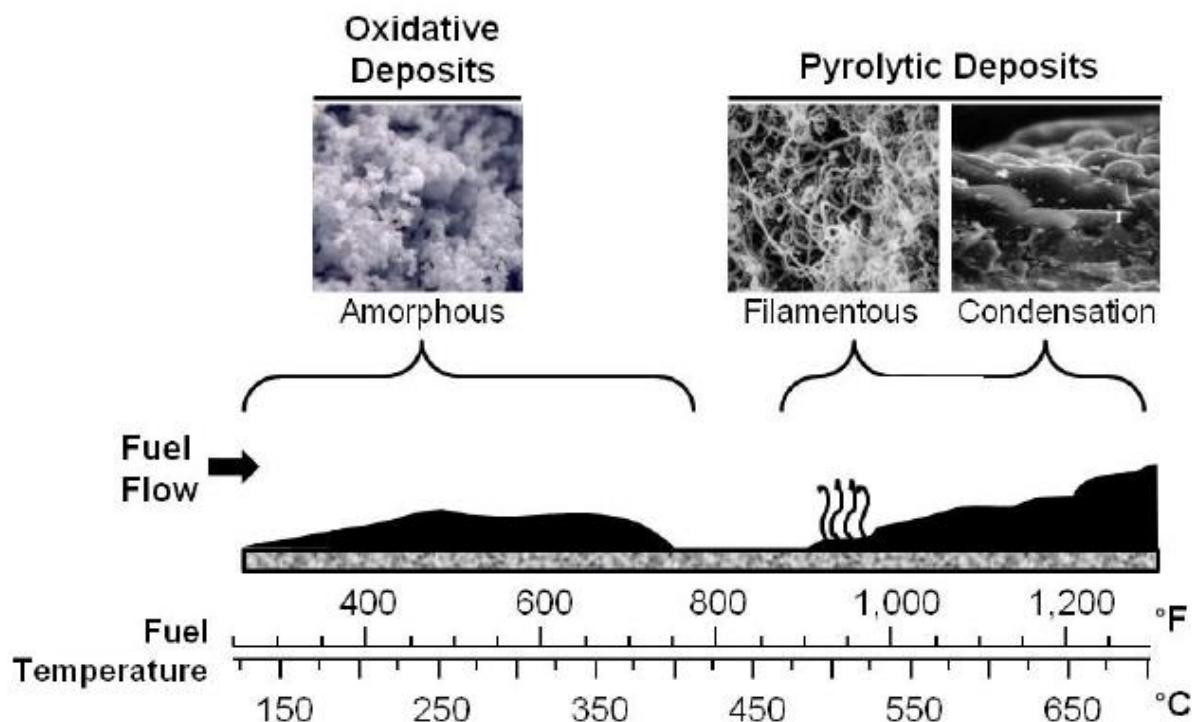
Nach der Auffassung von Balster sind die Hauptfaktoren, die die Bildung von Rückständen bei Kerosin hervorrufen, die Sauerstoffkonzentration im Treibstoff, die Temperatur und die Zusammensetzung des Treibstoffs. Von diesen drei Faktoren wird die Sauerstoffkonzentration als wichtigstes Kriterium hinsichtlich der Bildung von Ablagerungen betrachtet [Balster 98].

Hazlett teilt die Rückstandsbildung von Kerosin in drei temperaturabhängige Bereiche ein. Bis zu einer Oberflächentemperatur von 260 °C sind die Vorgänge von Autoxidationsreaktionen dominant. Ab einer Temperatur von 482 °C sind Pyrolysereaktionen maßgeblich, je nach Sauerstoffanteil des Brennstoffs sind Oxidationsvorgänge aber auch in diesem Temperaturbereich nicht völlig auszuschließen. Im Bereich zwischen diesen beiden Temperaturen reagiert der Sauerstoff nicht mehr zur Gänze, Pyrolysephänomene treten jedoch noch nicht auf.

Die ablaufenden Reaktionen in diesem Bereich werden vom Autor als komplex bezeichnet [Hazlett 77]. Die Abbildung 10 veranschaulicht diese beschriebenen Bereiche.

Andere Autoren beschreiben für Kerosin ebenfalls eine Einteilung der Rückstandsbildung in diese drei genannten Bereiche. Die Temperaturgrenzen, die den Übergangsbereich beschreiben, weichen jedoch um bis zu 90 K voneinander ab [Wilson 94, Wong 10]. Dies lässt sich mit komplexen Mechanismen erklären, die sich gegenseitig überlagern.

Die Pyrolysereaktionen sind aufgrund der dafür notwendigen sehr hohen Temperaturen für den Betrieb von vormischenden Brennersystemen nicht relevant, da hier im brennstoffbeaufschlagten Bereich eine Temperatur von lediglich etwa 380 °C erreicht wird. Im Hinblick auf praxisnahe Temperaturen sind Autoxidationsreaktionen als wesentlich bestimmender in solchen Systemen zu bewerten.

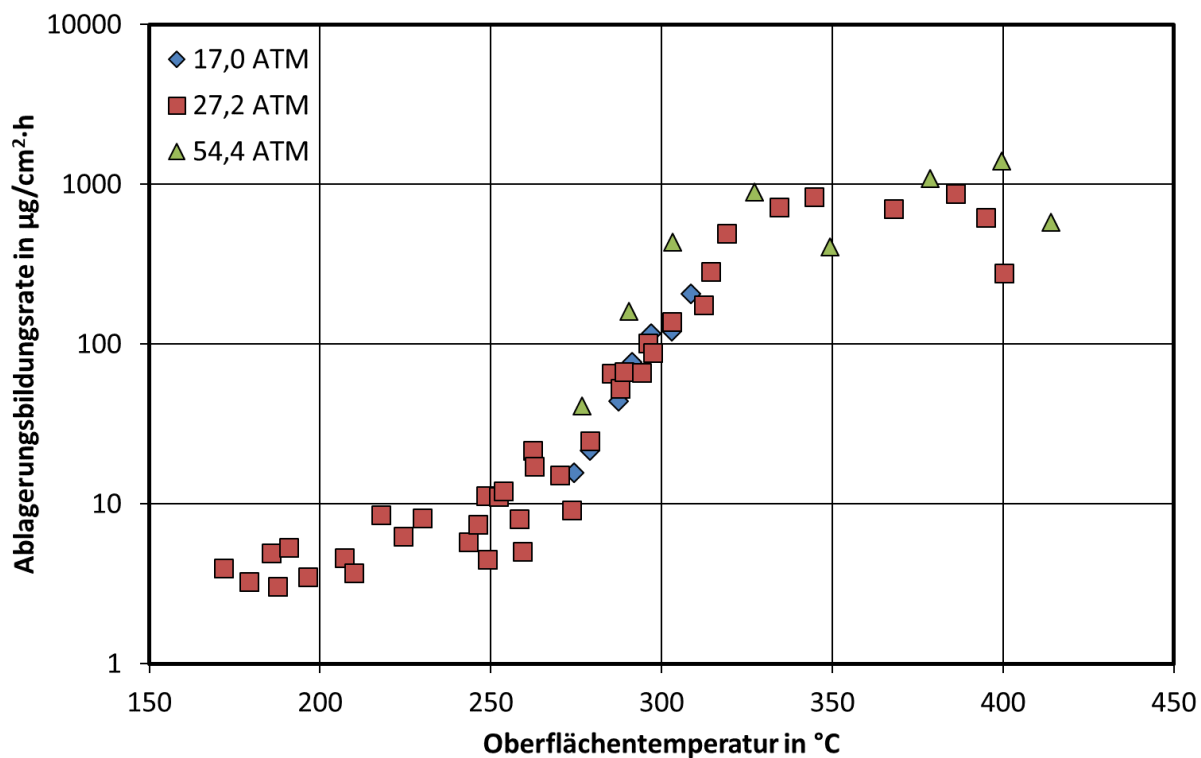


**Abbildung 10:** Temperaturabhängiger Verlauf der Ablagerungsbildung von Flugtreibstoff [West 11]

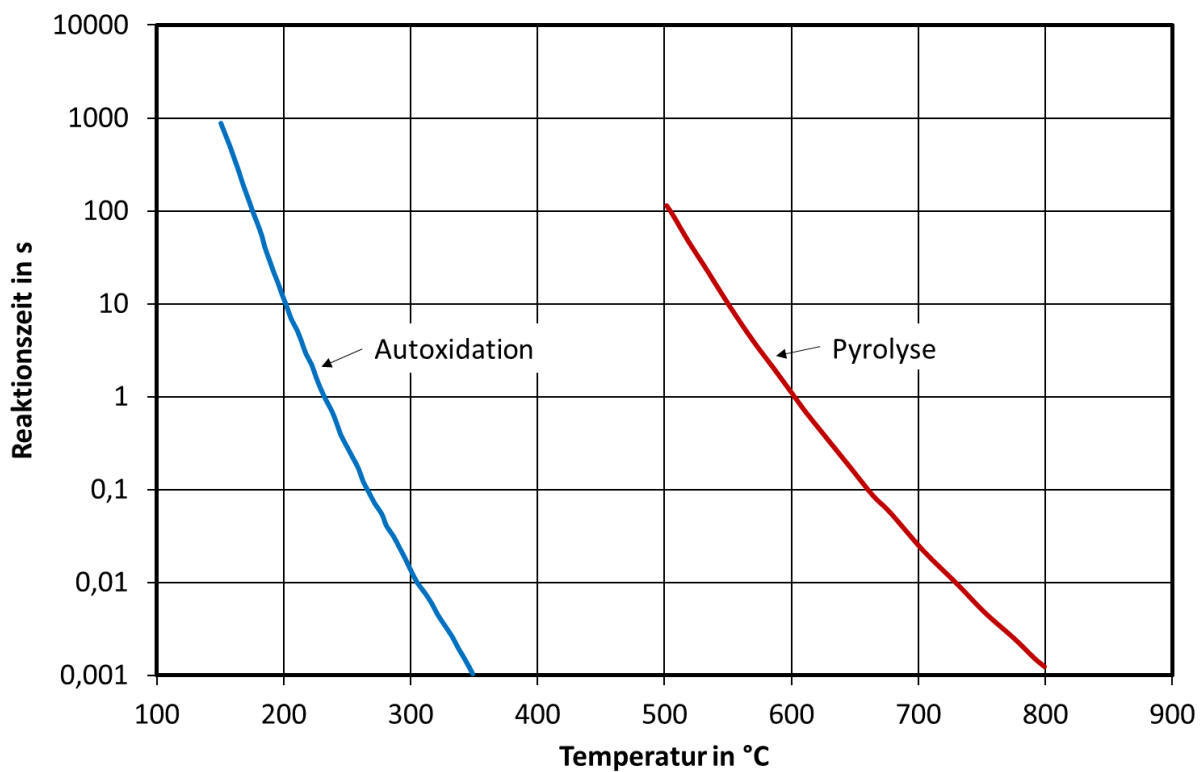
Vergleichbar mit den Erkenntnissen von Hazlett konnte Marteney mit den seinerseits durchgeführten Versuchen nachweisen, dass die durchschnittliche Ablagerungsbildungsgeschwindigkeit in dem in Abbildung 11 gezeigten Zusammenhang mit der Oberflächentemperatur steht [Marten. 86]. Die Ablagerungsbildungsgeschwindigkeit steigt zunächst langsam an. Ab etwa 260 °C verläuft der Anstieg steiler, bis bei etwa 350 °C das Maximum erreicht ist. Aus dem Diagramm folgt zudem, dass der Druck im untersuchten Bereich nur einen geringen Einfluss hat. Daraus lässt sich jedoch nicht ableiten, dass bei Drücken im Bereich des Atmosphärendrucks keine Druckabhängigkeit besteht.

Aus den erhaltenen Ergebnissen schlussfolgert der Autor für den thermischen Zersetzungsvorgang zwei Stufen der Zersetzung eines Flugtreibstoffs. Für Temperaturen unterhalb von etwa 260 °C handelt es sich allein um Autoxidationsprozesse, während in der zweiten Stufe im Temperaturbereich ab etwa 260 °C neben der Autoxidation auch die Kohlenwasserstoffpyrolyse relevant ist [Marten. 86].

Auch die Autoren Spadaccini, Darrah und Balster geben an, dass die Autoxidationsrate mit höherer Temperatur ansteigt bzw. die Reaktionszeit sinkt [Spadac. 03, Darrah 88, Balster 98]. Diese Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 11:** Einfluss der Oberflächentemperatur und des Drucks auf die Ablagerungsbildungsrate des Treibstoffs JP-5 nach Marteney [Marten. 86]

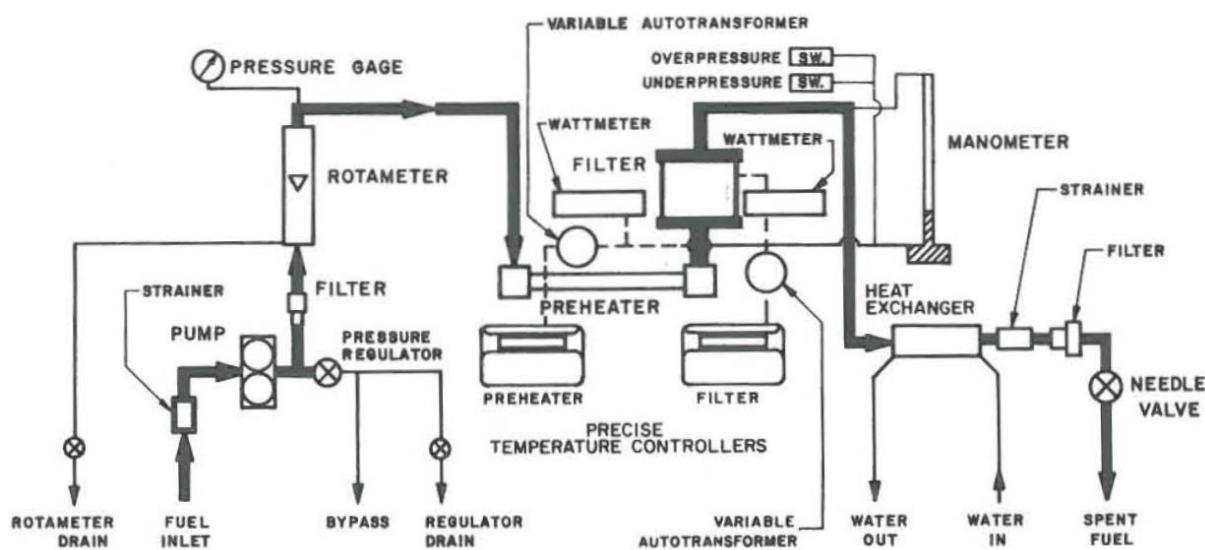


**Abbildung 12:** Zeitbedarf für die Oxidations- und Pyrolysevorgänge nach West [West 11]

Für ein abgeschlossenes System, in dem lediglich Sauerstoff im Kerosin vorhanden ist, bedeutet dies, dass der Sauerstoff mit steigender Temperatur schneller verbraucht wird und sobald kein Sauerstoff mehr zur Verfügung steht, keine weiteren Ablagerungen mehr gebildet werden. Die Ablagerungsmenge ist somit nicht mehr durch die Temperatur, sondern durch die Konzentration von Sauerstoff im Kraftstoff bestimmt. Ist jedoch ein kontinuierliches Sauerstoffangebot, beispielsweise aus der Atmosphäre gegeben, müssten infolge der temperaturabhängigen Oxidationsrate mehr Ablagerungen bei höheren Temperaturen entstehen.

## 2.4 Prüfmethoden zur Ablagerungsbildung

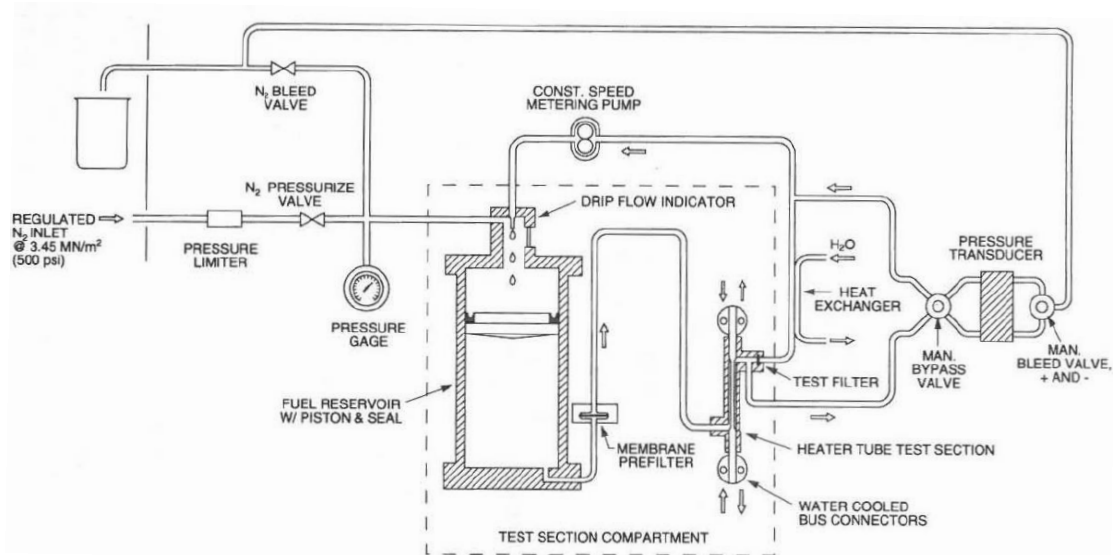
Die Prüfung der Ablagerungsbildungsneigung von Brenn- und Kraftstoffen reicht zurück bis in die 1950er Jahre. In der Literatur sind verschiedene Ansätze zur experimentellen Prüfung der Ablagerungsbildung zu finden. Die auf den folgenden Seiten vorgestellten Konzepte für Prüfapparaturen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Zur Untersuchung der thermischen Instabilität von Flugtreibstoffen wurde eine Apparatur aufgebaut, deren Prüfkörper ein Filter und zwei konzentrische beheizte Rohre darstellen, Abbildung 13. Der Kraftstoff fließt zwischen den beiden Rohren entlang. Das innere Rohr wird nach Abschluss des Tests optisch auf Verfärbungen durch Rückstände auf der Metalloberfläche untersucht. Der Druckabfall über den Filter wird ebenfalls während eines Versuchs aufgenommen.



**Abbildung 13:** Idealisierte Prüfapparatur zur Untersuchung der thermischen Instabilität von Flugtreibstoffen [Hazlett 91]

Dieser Prüfaufbau wurde mittlerweile nahezu vollständig von der Prüfmethode „Jet Fuel Thermal Oxidation Tester“ (JFTOT) nach ASTM D3241 abgelöst [Hazlett 91]. Diese Prüfmethode führte man in den 1970er Jahren in entsprechende Prüfabläufe ein. Sie wird eingesetzt, um die Ablagerungsbildungsneigung von Flugzeugtreibstoffen im Treibstoffsystem zu bewerten.

Bei diesem Test wird Treibstoff aus einem Reservoir durch ein metallisches Rohr geleitet, welches auf eine Temperatur von 260 °C aufgeheizt ist, Abbildung 14. Die Treibstoffmenge im Vorratsbehälter ist dabei ausreichend für eine Testdauer von 150 Minuten [Pidol 08]. Anschließend werden entstandene unlösliche Rückstände durch einen Filter aufgefangen. Die Bewertung des Kraftstoffs erfolgt zum einen anhand der Filterverblockung, bestimmt mit Hilfe des Druckabfalls über den Filter, und zum anderen anhand der optischen Erscheinung der Ablagerungen auf dem Rohr. Nachteilig bei dieser Prüfmethode wirkt sich aus, dass sie zum einen qualitativer Natur ist und zum anderen einer subjektiven optischen Bewertung bedarf [Hazlett 91].



**Abbildung 14:** Idealisierte Prüfapparatur zur Untersuchung der Entstehung von Ablagerungen bei Flugtreibstoffen [Hazlett 91]

Westbrook stuft die Prüfmethode JFTOT als aussagekräftigen Test zur Bewertung der Ablagerungsbildung von FAME bei hohen Temperaturen ein, stellte in diesem Zusammenhang jedoch auch fest, dass eine zufriedenstellende Unterscheidung zwischen verschiedenen FAME-Qualitäten wegen der verhältnismäßig kleinen Probengröße nicht ohne größeren Testaufwand möglich ist [Westbr. 05]. Um diese Prüfmethode für Diesel oder FAME zur Anwendung bringen zu können, sind zudem einige von der Norm abweichende Modifikationen notwendig. Beispielsweise müssen die Temperaturen und besonders die verwendeten Filter angepasst werden [Pidol 08].

**Tabelle 1:** Vergleich der vorgestellten Prüfapparaturkonzepte mit der in dieser Arbeit eingesetzten Apparatur

| Nr. | Bezeichnung / Autor                                     | Brenn- / Kraftstoffe                                        | Versuchsart                                       | Probenkörper mit heißer Oberfläche                 | Temperatur in °C                                    | typische Testdauer in min | Ergebnisbewertung                                            |
|-----|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1   | JFTOT nach [Hazlett 91]                                 | Flugkraftstoffe                                             | fließend – aus Vorratsbehälter                    | metallisches Rohr                                  | 260                                                 | 150                       | subjektiv (Filterverblockung und optisch)                    |
| 2   | Apparatur nach [Marten. 86]                             | Flugkraftstoffe                                             | fließend – im Kreis geführt                       | metallisches Rohr                                  | bis 550                                             | 1920                      | quantitativ (gravimetrisch)                                  |
| 3   | Apparatur nach [Jantzen 88]                             | Flugmotoröle                                                | statisch <sup>1)</sup>                            | metallisches Gefäß                                 | bis 330                                             | 1440                      | quantitativ (gravimetrisch)                                  |
| 4   | mod. "Micro Coking test" nach [Cazin 94] und [Pidol 08] | Motoröle und Kraftstoffe mit alternativem / biogenem Anteil | statisch                                          | geneigte Aluminiumplatte mit Vertiefung            | 230 – 280 (50 K Gradient entlang des Probenkörpers) | nicht angegeben           | quantitativ (gravimetrisch) und subjektiv (optisch)          |
| 5   | F-21 nach ASTM D6468 nach [Stavin. 99] und [Westbr. 05] | Mitteldestillate                                            | statisch                                          | metallisches Rohr                                  | 150                                                 | 90 oder 180               | quantitativ (gravimetrisch (Filter)) und subjektiv (optisch) |
| 6   | Hot-Surface-Deposit-Test nach [Arifin 08]               | Mitteldestillate                                            | getropft – aus Vorratsbehälter; 0,006 ml pro Takt | Metallplatte                                       | bis 430                                             | nicht angegeben           | quantitativ (gravimetrisch)                                  |
| 7   | Tropfenverdampfer nach [Branda. 93]                     | Mitteldestillate                                            | getropft – aus Vorratsbehälter; 0,022 ml pro Takt | metallische und keramische Scheiben mit Vertiefung | bis 500                                             | nicht angegeben           | quantitativ (gravimetrisch)                                  |
| 8   | Tiegelverdampfer nach [Fischo. 06] und [Jaschi. 12]     | Mitteldestillate und FAME                                   | getropft – aus Vorratsbehälter; 0,020 ml pro Takt | metallischer Tiegel                                | 370                                                 | 900                       | quantitativ (gravimetrisch)                                  |
|     | Tiegelverdampfer in dieser Arbeit                       | Mitteldestillate und FAME                                   | getropft – aus Vorratsbehälter; 0,019 ml pro Takt | metallischer Tiegel                                | bis 500                                             | 900                       | quantitativ (gravimetrisch)                                  |

<sup>1)</sup> „statisch“ kennzeichnet Prüfapparaturen, bei denen die gesamte zu prüfende Flüssigkeitsmenge bereits zu Beginn des Versuchs auf den jeweiligen Probenkörper aufgebracht wird und dort nicht einer Fließbewegung unterworfen ist

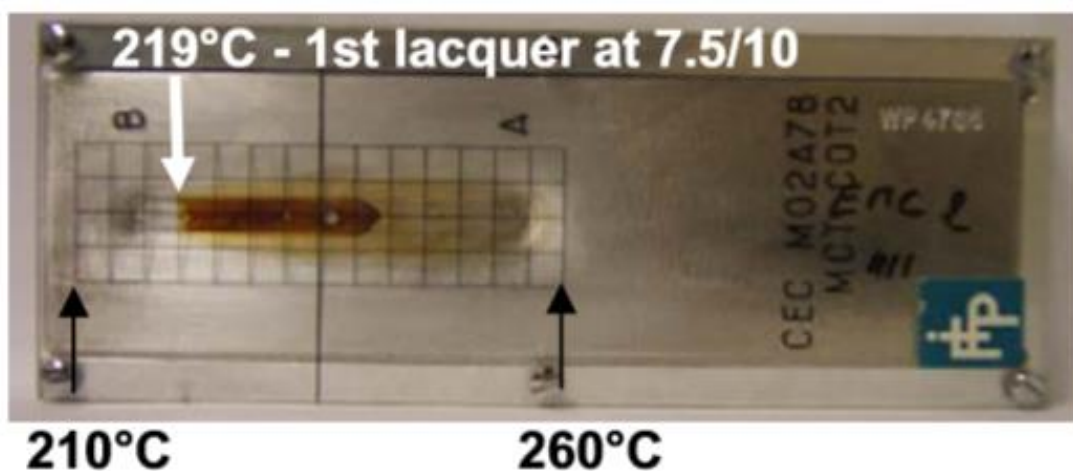
Bei der von Marteney [Marten. 86] verwendeten Anlage wird der zu prüfende Flugtreibstoff aus einem Vorratstank mithilfe einer Pumpe in ein langes dünnwandiges widerstandsbeheiztes Metallrohr gefördert und dort verdampft, sodass sich über die Dauer eines Versuchs Ablagerungen im Prüfrohr bilden. Der verdampfte Teil des Treibstoffs wird anschließend durch einen Kühler geleitet, dort in seinen ursprünglichen Aggregatzustand gebracht und über ein Ventil erneut der Verdampfung im beheizten Rohr zugeführt. Beim Verdampfen und der Rückkondensation könnte sich der Treibstoff jedoch chemisch verändern. Die Methode ist daher kritisch zu bewerten.

Untersucht wurden die Einflüsse der Temperatur, des Drucks, der Strömungsgeschwindigkeit und der Versuchsdauer auf die Ablagerungsbildung für Flugtreibstoffe. Um zudem den Einfluss der Siedetemperatur, der Aromaten und der Aliphaten auf die Ablagerung festzustellen, wurde die thermische Zersetzung von diversen Flugtreibstoffen, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, untersucht. Betrachtet wurde die Ablagerungsbildung in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 550 °C für Versuchsdauern von bis zu 32 Stunden.

Zur Ablagerungsbildung bei Flugmotorölen beschreibt Jantzen [Jantzen 88] eine Methode, nach der 1 oder 2 ml Öl, einmalig aufgegeben mit Hilfe einer Spritze, in einem beheizten oben offenen Gefäß über eine Testlaufzeit von 24 Stunden verdampft werden. Ein Luftvolumenstrom von 100 l/h wird während der Versuchsdauer über den Probenkörper geleitet. Die nach Erkalten des Gefäßes übrigbleibende Menge an festen Rückständen wird gravimetrisch ausgewertet. Die Arbeit weist eine maximale Testtemperatur von 330 °C aus. Die Anwendung dieses Anlagenprinzips scheint jedoch auch für höhere Temperaturen geeignet.

Im Bereich der Automobilmotoröle wurde mangels geeigneter Prüfmethode für FA-ME und Dieselblends ein „Micro Coking test“, der üblicherweise zur Prüfung von Motorölen verwendet wird, von dem Firmenzusammenschluss „Groupement Français de Coordination“ (GFC) derart modifiziert, dass dieser die thermische Stabilität von Kraftstoffen mit alternativem bzw. biogenem Anteil hinreichend bewerten kann [GFC 13]. Jene Methode wird standardmäßig eingesetzt, um die Ablagerungsbildung von Ölen bei höheren Temperaturen und statischen Bedingungen zu prüfen [Cazin 94]. Eine kleine Menge an Öl wird hierbei in eine Vertiefung einer leicht geneigten Aluminiumplatte getropft, die anschließend mit einer hohen Rate aufgeheizt wird und eine Temperaturdifferenz von 50 K über die Prüfstrecke aufweist. Der ma-

ximale Temperaturbereich von 230 bis 280 °C richtet sich nach den praxisnahen Bedingungen im Bereich der Kolbenringe. Die thermische Stabilität wird nach erfolgtem Test zum einen anhand der maximalen Temperatur bewertet, bei der noch keine Ablagerungsbildung einsetzt und zum anderen anhand der Menge gebildeter Rückstände. Die optische Bewertung erfolgt anhand eines Farbreferenzblattes nach CEC M-02-A-78. Die Prüffläche ist hierbei in 28 Quadrate aufgeteilt, die jeweils für sich bewertet werden, sodass nach Bildung des Mittelwerts eine Gesamtbewertung erfolgt, Abbildung 15. Entsprechend wird auch die Starttemperatur der Ablagerungsbildung als Position auf dem Raster angegeben [Pidol 08].



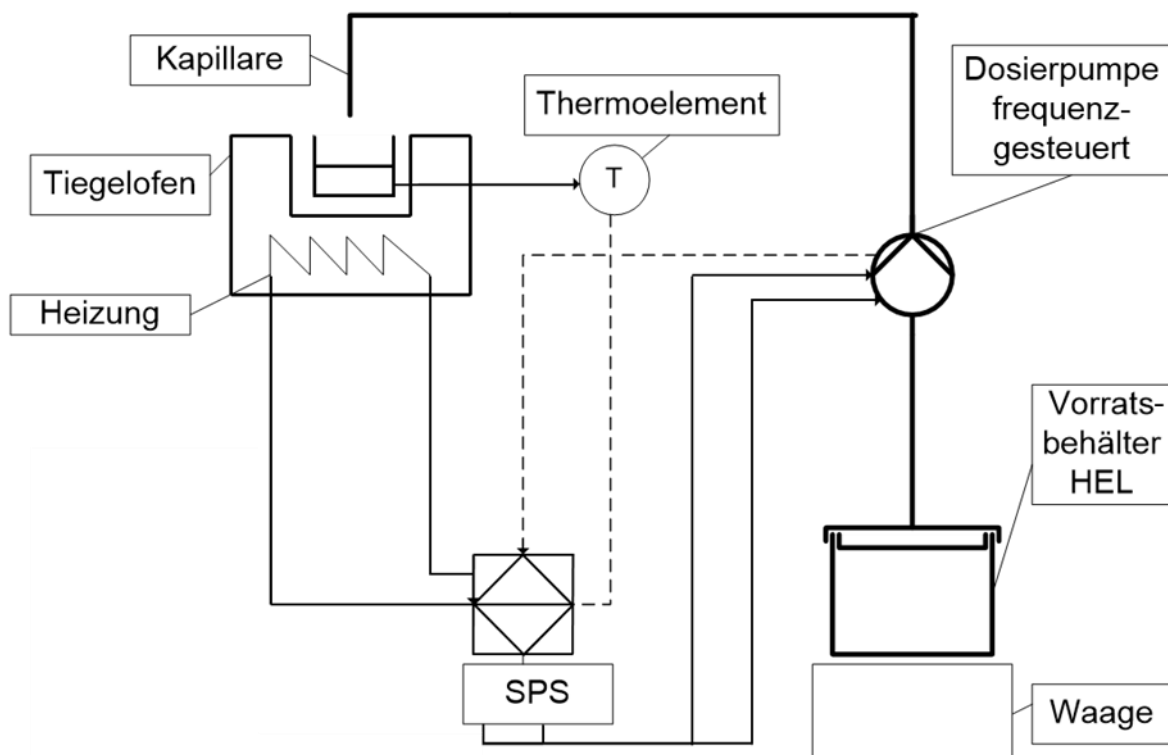
**Abbildung 15:** Ablagerungsbildung von reinem FAME bei 210 °C bis 260 °C [Pidol 08]

Die Prüfung der Methode F-21 nach ASTM D6468 wird bei einer Temperatur von 150 °C über eine Dauer von 90 oder 180 min durchgeführt. Zwei offene Röhrchen mit einer zu testenden Kraftstoffmenge von 50 ml werden erhitzt und der Kraftstoff dabei gealtert. Nach der Abkühlung werden die Kraftstoffproben gefiltert. Als Messergebnis dienen die gravimetrische Bestimmung der Rückstände auf dem Filter und die optische Klassifizierung von deren Färbung mittels der Reflektivität. Auch bei diesem Prüfprinzip stellt sich das Problem des verwendeten Filters bei Tests mit FAME [Stavin. 99]. Zudem führt die Prüfung von FAME zu durchsichtigen Ablagerungen, die mit dem Prinzip der Messung der Reflektivität nur eingeschränkt charakterisiert werden können [Westbr. 05].

Im Zusammenhang mit der Sedimentbildung in Kraftstoffen (Diesel) beschreibt Arifin eine eigene Prüfmethode. Für diese Forschungsarbeit wird ein sogenannter Hot-Surface-Deposit-Test (HSDT) für Verdampfungstemperaturen bis 430 °C verwendet [Arifin 08, Arifin 09a, Arifin 09b, Arifin 10]. Bei dieser Apparatur wird Kraftstoff getak-

tet auf eine beheizte Metallplatte getropft. Der durchschnittliche Durchmesser der Tropfen beträgt 2,2 mm bis 2,3 mm (0,0056 ml bis 0,0064 ml). Eine Abschirmung ist nicht vorhanden, sodass Umgebungseinflüsse während der Versuche nicht auszuschließen sind. Die gebildete Rückstandsmenge wird gravimetrisch ausgewertet.

Im Bereich der Forschungstätigkeiten bezüglich der Ablagerungsbildung von Heizölen haben die Autoren der Forschungsberichte DGMK 619 und DGMK 714 eine Apparatur für ihre Arbeit eingesetzt, die dem Prinzip der getakteten Verdampfung folgt, Abbildung 16 [Fischo. 06, Fischo. 06a, Jaschi. 12]. Bei dieser wird eine bestimmte Menge an HEL mit Hilfe einer Pumpe über ein Kapillare getaktet auf einen Probenkörper (Tiegel) aufgebracht, der sich in einem Heizblock (Tiegelofen) befindet. Das Heizöl verdampft dort und es bleiben Rückstände auf dem Probenkörper zurück. Die Steuerung des Heizblocks sowie die Taktung der Pumpe werden von einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) bewerkstelligt. Eine ähnliche Apparatur kam bei Brandauer [Brandauer. 93] zur Anwendung.



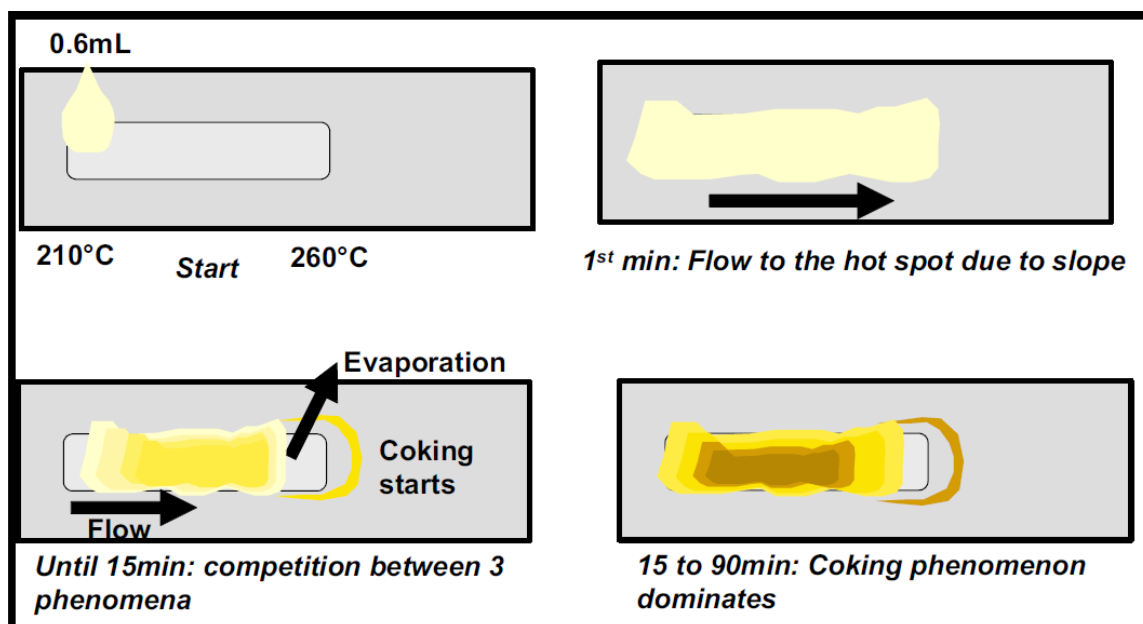
**Abbildung 16:** Idealisierte Prüfapparatur zur Bildung von Ablagerungen [Fischo. 06]

Brandauer verwendete einen geschlossenen, gasdichten Modellreaktor, in dem Tropfen mit einem Volumen von 0,022 ml von oben auf einen elektrisch beheizten Probenkörper aufgebracht wurden [Brandauer. 93]. Dieser war thermisch isoliert und wurde während des Versuchs mit Luft oder Stickstoff umströmt. Angaben bezüglich der Höhe des verwendeten Gasvolumenstroms sind in der Arbeit nicht aufgeführt.

Bei der Apparatur von Fiscoeder ist keine Abschirmung gegenüber der Umgebung vorhanden. Ebenfalls wurde kein kontrollierter Gasvolumenstrom über den Probenkörper geleitet. Als Tropfenvolumen wird 0,01 ml angegeben, das über die Kapillare senkrecht von oben auf den Prüfkörper aufgebracht wird.

## 2.5 Ergebnisse zur Ablagerungsbildung aus der Literatur

Pidol (Tabelle 1, Nr. 4) prüfte unter anderem einen reinen Biodiesel (RME) und einen Dieselblend mit 30 % (V/V) RME im Temperaturbereich von 130 bis 280 °C. Mit steigender Oberflächentemperatur beobachtete er eine zunehmende dunklere Färbung der festen Rückstände, die Ablagerungsmenge steht hingegen nicht in Zusammenhang mit der Temperatur. Der Autor führt dies auf mögliche gegensätzliche Phänomene zwischen der Verdampfung und der Verkokung zurück, Abbildung 17. Demnach entstehen Rückstände, wenn schwersiedenden Brennstoffkomponenten ausreichend Zeit zu Verfügung steht, um zu verkoken.



**Abbildung 17:** Schematische Darstellung der ablaufenden Mechanismen bei einem Micro Coking Test [Pidol 08]

Nach Aussagen des Autors sind die Ergebnisse stets in Zusammenhang mit der Verweilzeit und dem Temperaturbereich zu betrachten. Weist die Prüfplatte am heißen Ende eine Temperatur von 230 °C bis 250 °C auf, so verweilt der Kraftstoff eine vergleichsweise lange Zeit, was zur Bildung von lackartigen Rückständen auf dem kompletten Prüfbereich führt. Liegt jene Temperatur jedoch bereits am kalten Ende

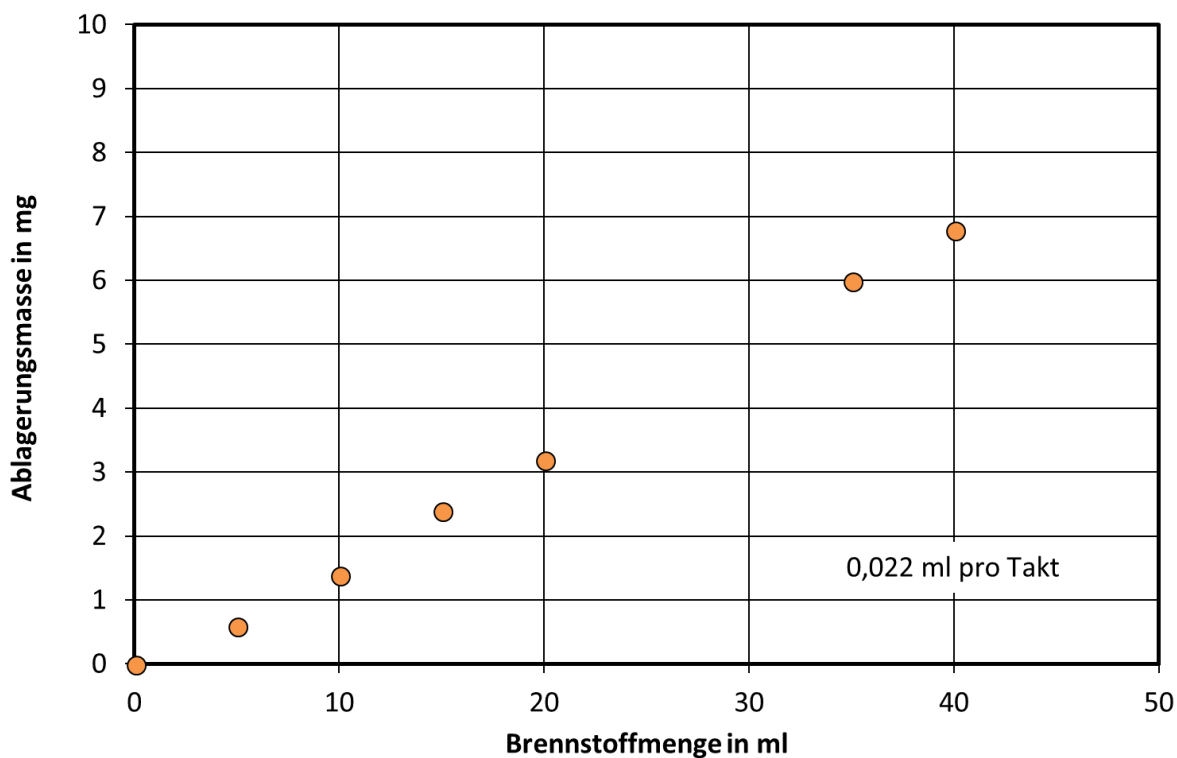
der Platte vor, so ist diese Form der Ablagerungsbildung nicht zu erkennen, weil die leichtsiedenden Fraktionen des Kraftstoffs verdampfen und sich die schwersiedenden Fraktionen aufgrund der Plattenneigung schnell zum heißen Ende bewegen. Ablagerungen sind dann nur im heißen Bereich der Prüffläche zu erkennen. Dadurch sind die Kraftstoffeigenschaften hinsichtlich Flüchtigkeit und Viskosität von höchster Bedeutung für die Ergebnisse dieser Testmethode. Der Bereich zwischen 210 °C und 260 °C wird vom Autor als der Interessanteste bezeichnet, denn hier ist durch einen großen Farbbereich von klaren bis dunklen Ablagerungen eine gute Trennung der Ergebnisse zwischen reinem Biodiesel und dem Dieselblend gegeben [Pidol 08]. Mit dem Hintergrund der Ablagerungsbildung in Gasturbinen-Brennkammern hat Brandauer systematische experimentelle Untersuchungen von Rückständen, die bei der Verdampfung entstehen, durchgeführt [Brandauer 93]. Der Autor definiert als Kenngröße für die gravimetrische Auswertung die dimensionslose Ablagerungsmasse, welche die Möglichkeit bietet, Versuche mit unterschiedlichen Brennstoffmassen miteinander zu vergleichen. Diese Kenngröße ergibt sich aus dem Verhältnis von gebildeter Ablagerungsmasse zu eingesetzter Brennstoffmasse:

$$m_{\text{Brennstoff}} = \rho_{\text{Brennstoff}} \cdot V_{\text{Brennstoff}} \quad (5)$$

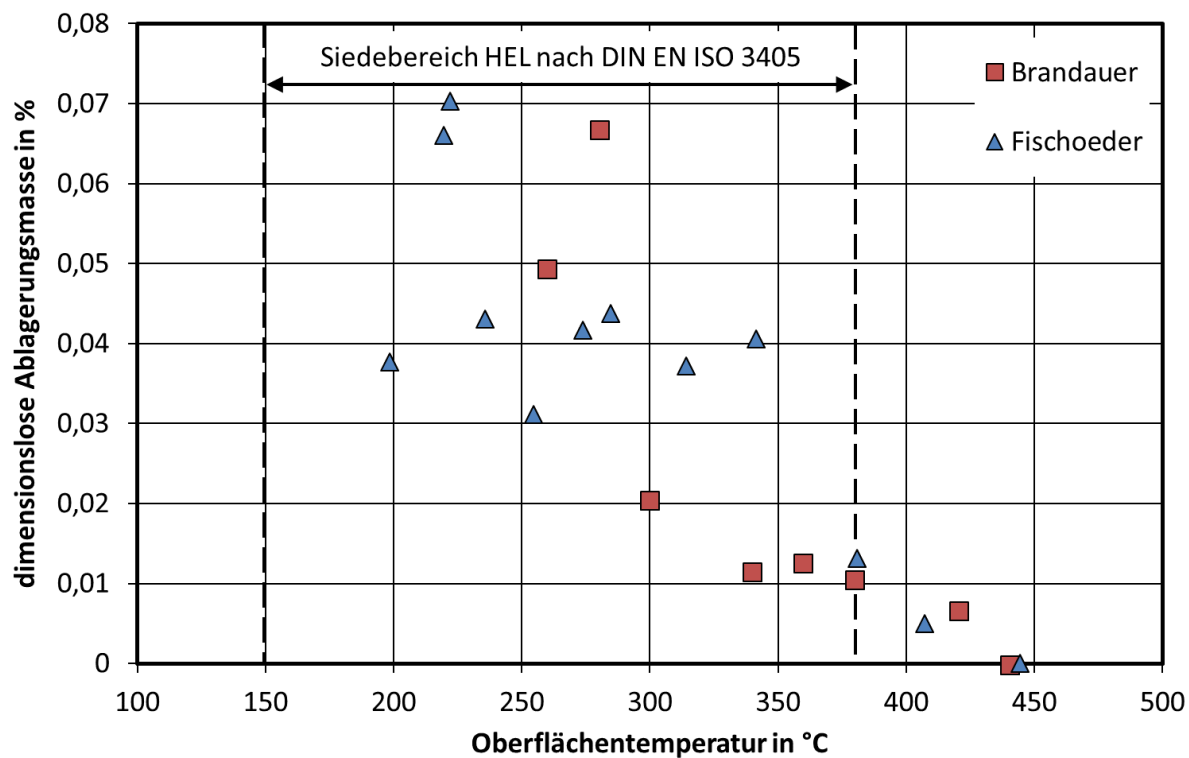
$$\sigma_{\text{Abl}} = \frac{m_{\text{Ablagerung}}}{m_{\text{Brennstoff}}} \cdot 100\% \quad (6)$$

Als Voraussetzung für die Einführung dieser Kenngröße wird ein linearer Zusammenhang zwischen der eingesetzten Brennstoffmasse und der resultierenden Ablagerungsmasse angegeben. Ein solchen Zusammenhang zeigt Brandauer, Abbildung 18 [Brandauer 93]. Die Oberflächentemperatur für diese Versuche wird vom Autor nicht angegeben.

Abbildung 19 zeigt die dimensionslose Ablagerungsmasse in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur nach den Angaben von Brandauer (Tabelle 1, Nr. 7) und Fiscoeder (Tabelle 1, Nr. 8) [Brandauer 93, Fiscoeder 06a]. Der Siedebereich von HEL nach DIN EN ISO 3405 ist im gezeigten Diagramm markiert. In der Arbeit von Brandauer sind keine Analysedaten der verwendeten Heizöle angegeben. Die Analysedaten des gezeigten Heizöls von Fiscoeder sind dem Anhang Q zu entnehmen.

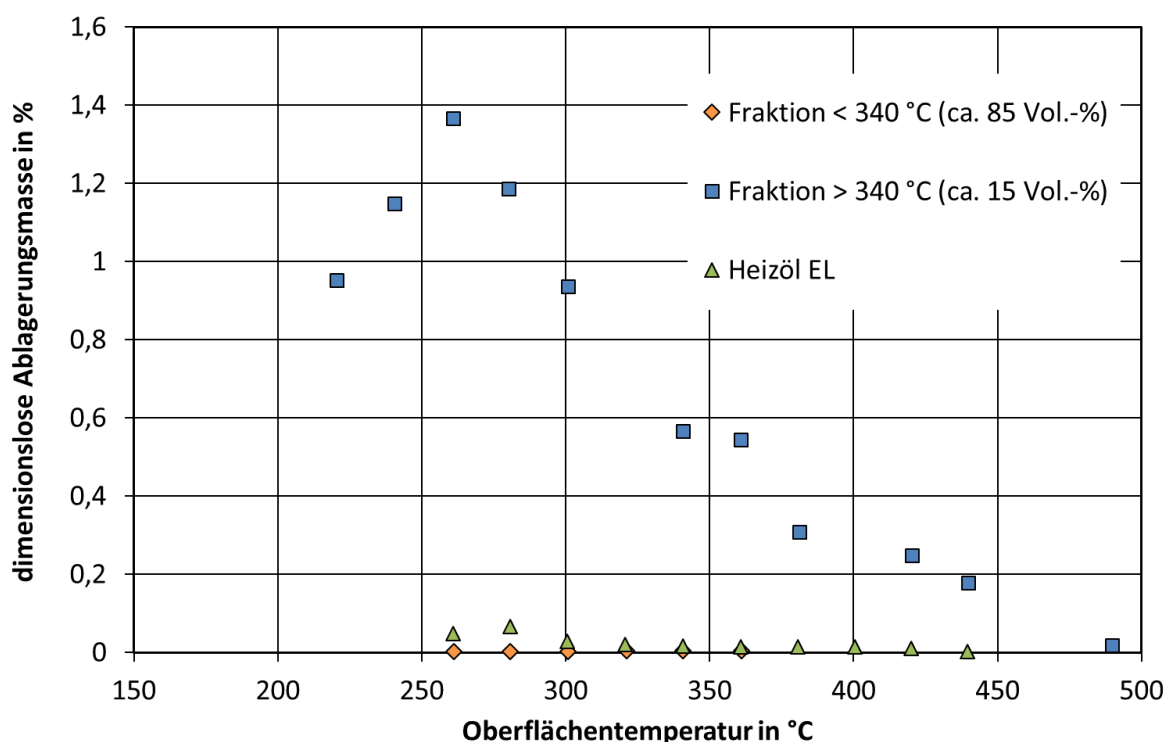


**Abbildung 18:** Zusammenhang zwischen Brennstoffmenge und Ablagerungsmasse (Modellreaktor) nach Brandauer [Branda. 93]



**Abbildung 19:** Vergleich der dimensionslosen Ablagerungsmasse von HEL Einzeltropfen auf Edelstahl unter Luftatmosphäre nach Fiscoeder [Fischo. 06a, Branda. 93]

Die in Abbildung 19 dargestellten Ergebnisse beider Autoren zeigen vergleichbar hohe dimensionslose Ablagerungsmassen. Bei der Verdampfung in den Temperaturbereichen mit einer hohen Tropfenverdampfungszeit und einer damit vergleichsweise hohen Verweilzeit des Brennstoffs an der Oberfläche nimmt die Ablagerungsmasse zu. Mit steigender Oberflächentemperatur ist eine Abnahme der Ablagerungsmassen zu erkennen. Die teilweise deutlich abweichenden Ergebnisse sind trotz des prinzipiell gleichen Prüfaufbaus auf die verschiedenen Heizölqualitäten aber auch auf eine geringe Reproduzierbarkeit im Falle der Versuchsdurchführung von Fiscoeder zurückzuführen.



**Abbildung 20:** Vergleich der dimensionslosen Ablagerungsmassen zweier Heizölfraktionen mit dem zugehörigen Basisöl unter Luftatmosphäre nach Brandauer [Branda. 93]

Zur Eingrenzung der für die Ablagerungsbildung verantwortlichen Heizölkomponenten hat Brandauer Fraktionen von einem Heizöl EL hergestellt. Getrennt wurde bei einer Siedetemperatur von 340 °C. Die Sumpffraktion enthält damit alle oberhalb von 340 °C siedenden Brennstoffbestandteile. Bei dieser Trenntemperatur besitzt die Sumpffraktion bei Heizöl EL einen Anteil von etwa 15 Vol.-% an der Gesamtmenge. In dieser Fraktion sind nur noch Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von mindestens 17 C-Atomen nachgewiesen worden, ein großer Anteil in diesem Gemisch wurde von den n-Alkanen eingenommen. Mit Hilfe einer Prüfung dieser beiden Fraktionen in seiner Prüfapparatur konnte Brandauer die langkettigen, hochsiedenden

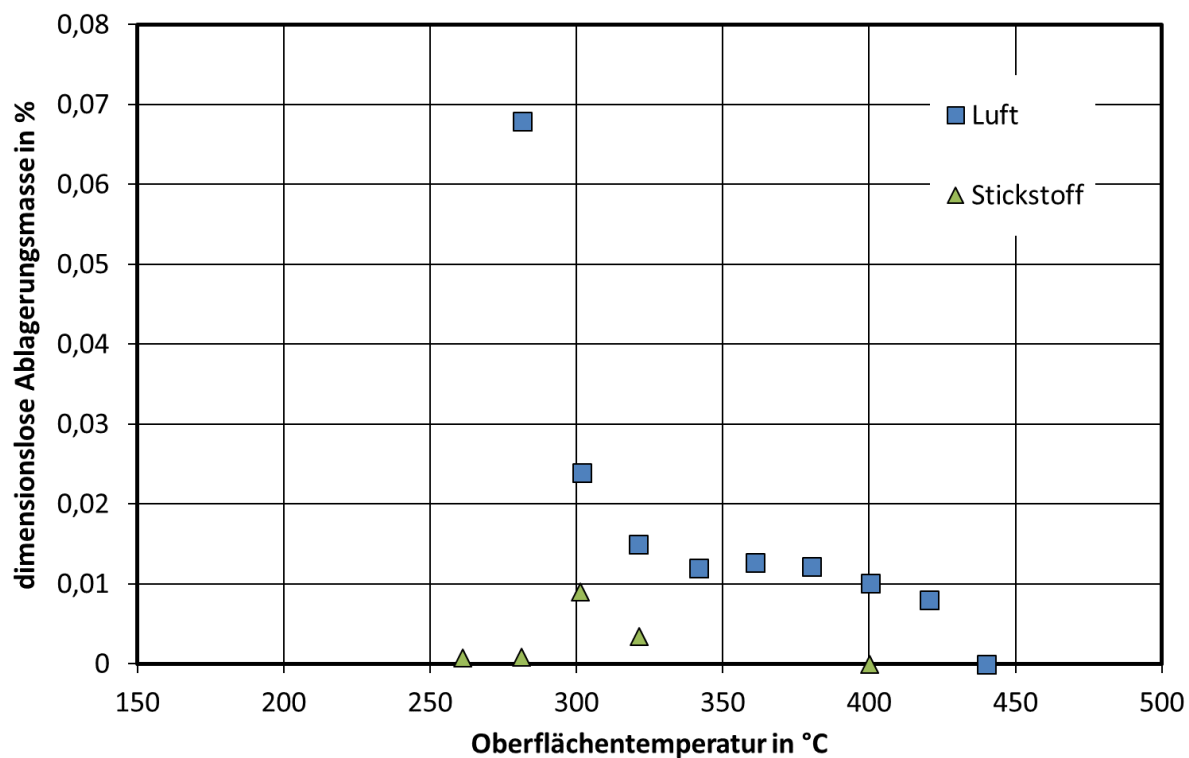
Komponenten als die maßgeblich ablagerungsbildenden Substanzen identifizieren, Abbildung 20.

Die hochsiedenden Heizölbestandteile ( $> 340\text{ °C}$ ) neigen stark zur Bildung von Ablagerungen bis hin zu einer Oberflächentemperatur von  $440\text{ °C}$ ; die niedrigsiedenden Bestandteile hingegen führten nur zu minimalen Rückständen. Die Fraktion mit den hochsiedenden Anteilen weist bei  $250\text{ °C}$  eine relative Ablagerungsmasse von nahezu  $1,4\%$  auf. Dies ist ein sehr hoher Wert im Vergleich zum Basisöl, für das die relative Ablagerungsmasse unter  $0,1\%$  liegt. Die stark erhöhte Ablagerungsmasse im Falle der hochsiedenden Komponenten deutet auf einen Einfluss der Konzentration der ablagerungsbildenden Bestandteile auf die Rückstandsbildung hin.

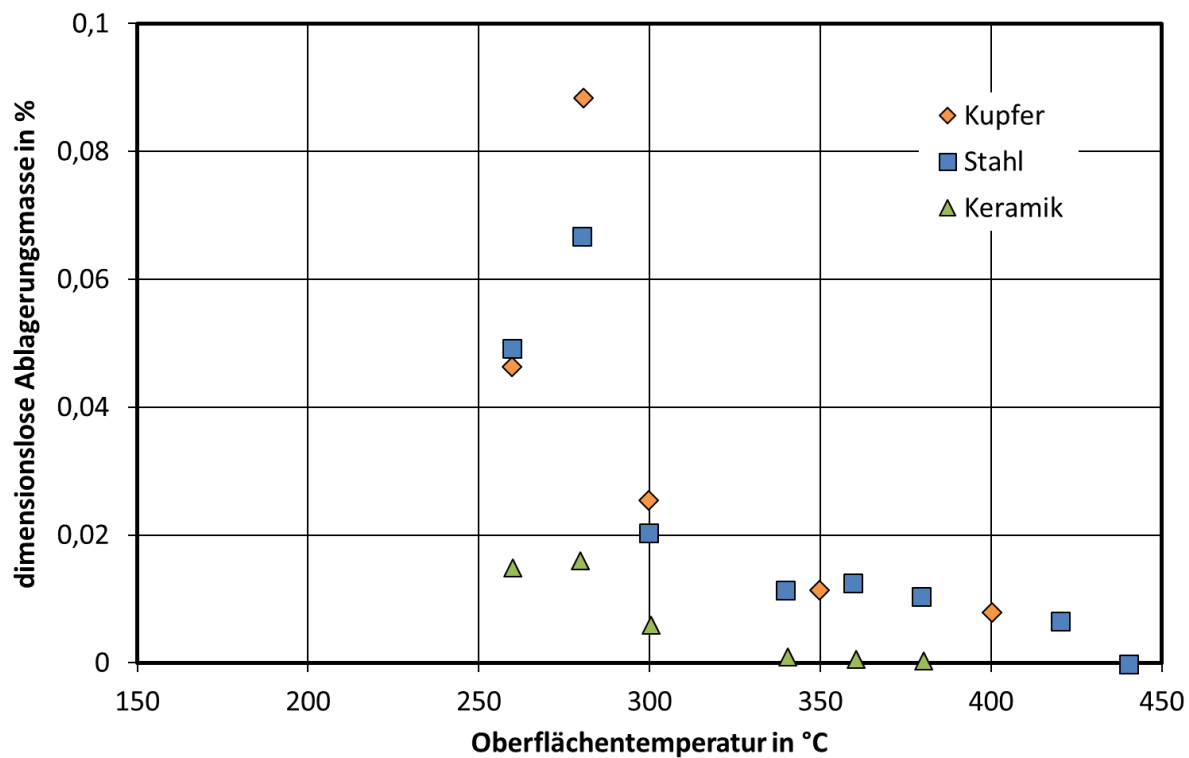
Der Autor weist bezüglich der Fraktionierung darauf hin, dass mit Hilfe der Gaschromatographie in der unteren Fraktion im Bereich kurzkettiger Verbindungen geringe Veränderungen beobachtet wurden. Deren Konzentration und damit deren Auswirkungen werden jedoch als gering eingestuft.

Auf der Basis einer Testreihe mit Modellsubstanzen führt Brandauer für Alkane an, dass eine Ablagerungsbildung ab einer Kettenlänge von etwa 15 Kohlenstoffatomen, dies entspricht dem Normal-Alkan Pentadecan  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$  mit einer Siedetemperatur von  $270\text{ °C}$  [Gestis 17], einsetzt [Branda. 93]. Mit steigender Kettenlänge und damit einhergehend ansteigender Siedetemperatur der Substanzen nehmen auch die Ablagerungsmengen zu. Eine Elementanalyse entstandener Ablagerungen ergab einen Massenanteil von 15 bis 20 % Sauerstoff und 75 bis 80 % Kohlenstoff. Außerdem waren in den Rückständen noch geringe Anteile von Wasserstoff und Stickstoff enthalten. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass Sauerstoff und die Autoxidation eine entscheidende Rolle beim Entstehungsprozess der Ablagerungen im Verdampfungsbereich spielen [Branda. 93].

Mit Hilfe von Versuchen unter Stickstoffatmosphäre hat Brandauer die Rolle des Sauerstoffs bei der Ablagerungsbildung näher betrachtet. In dieser Testreihe bildeten sich deutlich weniger Ablagerungen, Abbildung 21. Versuche mit Metalloberflächen und Keramiken ergaben keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich des Einflusses verschiedener Metalle auf die Mengen gebildeter Ablagerungen. Es zeigte sich jedoch eine höhere Ablagerungsbildungsneigung auf Metallen im Vergleich zu Keramik, Abbildung 22. Brandauer schließt daraus, dass katalytische Effekte bei der Entstehung von Rückständen eine Rolle spielen. Ein Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Materials ist jedoch denkbar.



**Abbildung 21:** Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die Ablagerungsbildung von Heizöl EL nach Brandauer [Branda. 93]



**Abbildung 22:** Vergleich der gebildeten Ablagerungsmassen von Heizöl EL auf verschiedenen Materialien unter Luftatmosphäre nach Brandauer [Branda. 93]

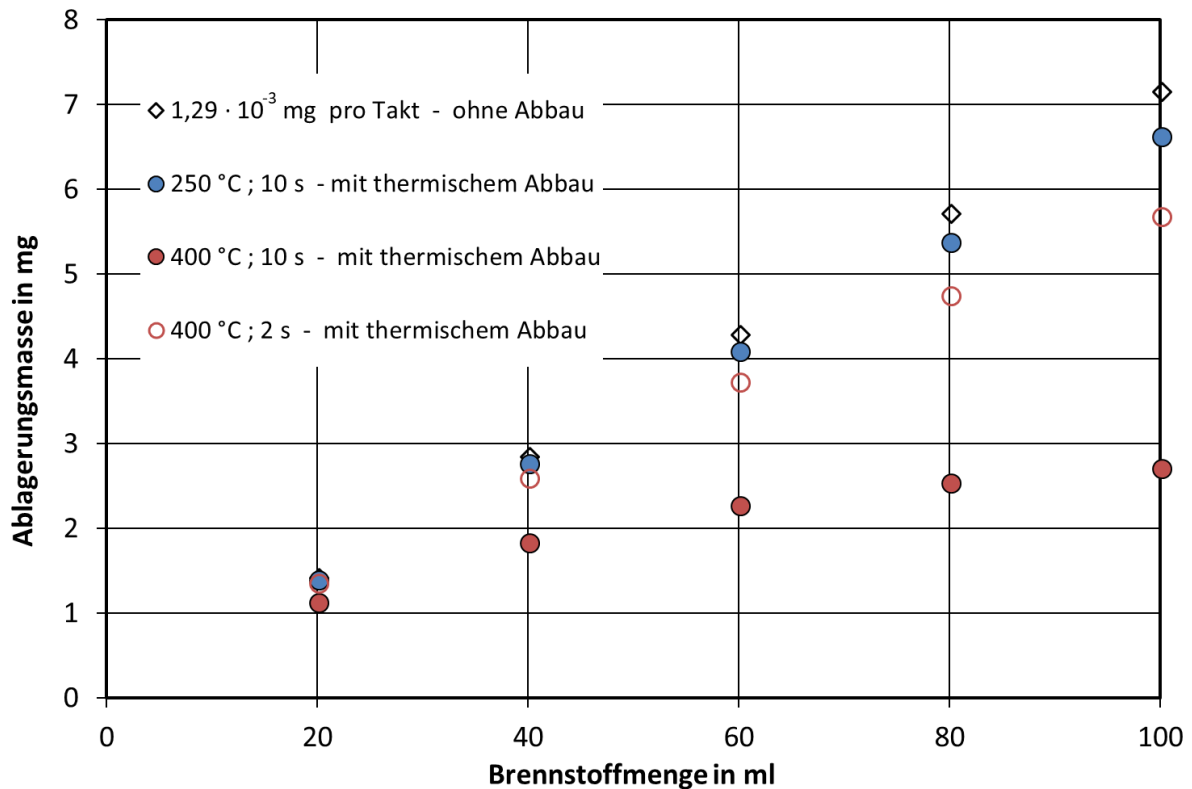
Zudem stellt der Autor, basierend auf diesen Ergebnissen, die Hypothese auf, dass das Einsetzen des Filmsiedens auf einer porösen Oberfläche zu deutlich höheren Temperaturen verschoben und der Blasensiedebereich damit ausgedehnt wird [Branda. 93]. Somit besteht der direkte Kontakt des Brennstoffs mit der Oberfläche über einen größeren Temperaturbereich, was eine Erhöhung der Ablagerungsmenge zur Folge hat. Die Auswirkungen von rauen und strukturierten Oberflächen konnten von Brandauer nicht eindeutig geklärt werden [Branda. 93].

Der von Brandauer beschriebene Zusammenhang (Abbildung 18) zwischen der Brennstoffmenge und der Ablagerungsmasse und die darauf beruhende Angabe einer dimensionslosen Ablagerungsmasse (Gleichung 6) sind jedoch als kritisch zu betrachten, denn es sind weder die Oberflächentemperatur noch die Taktrate für die dafür durchgeführte Versuchsreihe angegeben. In der Arbeit von Brandauer ist zudem kein Hinweis darauf zu finden, ob ein Abbau von Ablagerungen, die sich während eines Versuchs gebildet haben, berücksichtigt wurde. Je nach Oberflächentemperatur und Versuchszeit führt ein solcher Abbau zu einer deutlichen Reduktion der Ablagerungsmassen während des Versuchs.

Diesbezüglich hat Ackermann auf der Basis von experimentellen Daten ein empirisches Modell entwickelt, das einen thermischen Abbau bereits entstandener Ablagerungen beinhaltet. Die Autorin weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass ein solcher Abbau von Ablagerungen bereits während eines laufenden Versuchs in vergleichbaren Prüfapparaturen stattfindet. Mit höherem verdampften Brennstoffvolumen und damit unweigerlich steigender Versuchsdauer, ergibt sich in der Folge des thermischen Abbaus eine temperaturabhängige degressive Abweichung vom linearen Verlauf der Brennstoffmenge und Ablagerungsmenge, Abbildung 23.

Die Autorin gibt auf Basis von experimentellen Untersuchungen mit dem gleichen Tiegelverdampfer wie der in der vorliegenden Arbeit eine Ablagerungsrate von 0,00129 mg pro Takt an, wenn kein thermischer Abbau stattfindet. Mit thermischem Abbau sind dessen Auswirkungen bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C und 10 s Taktzeit noch gering. Nach einer Erhöhung der Temperatur auf 400 °C hingegen nähert sich die Ablagerungsmasse einem konstanten Wert. Ab einer bestimmten insgesamt verdampften Brennstoffmenge heben sich neu gebildete und wieder abgebaute Ablagerungen demnach gravimetrisch auf und es stellt sich ein Gleichgewicht aus Ablagerungsbildung und Ablagerungsabbau ein.

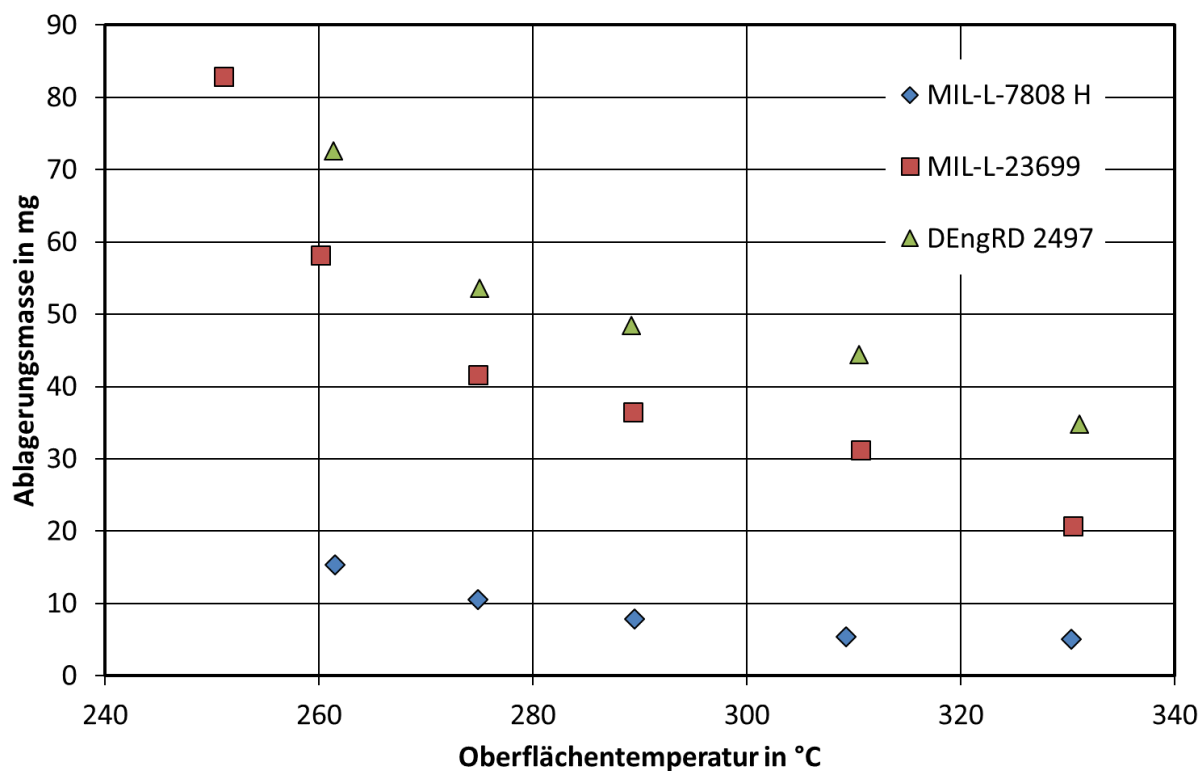
Nach einer Verringerung der Taktzeit auf 2 s ist wieder mit einem Anstieg der Ablagerungsmenge zu rechnen, weil weniger Zeit für den thermischen Abbau infolge der geringeren Versuchsdauer zur Verfügung steht [Ackerm. 15].



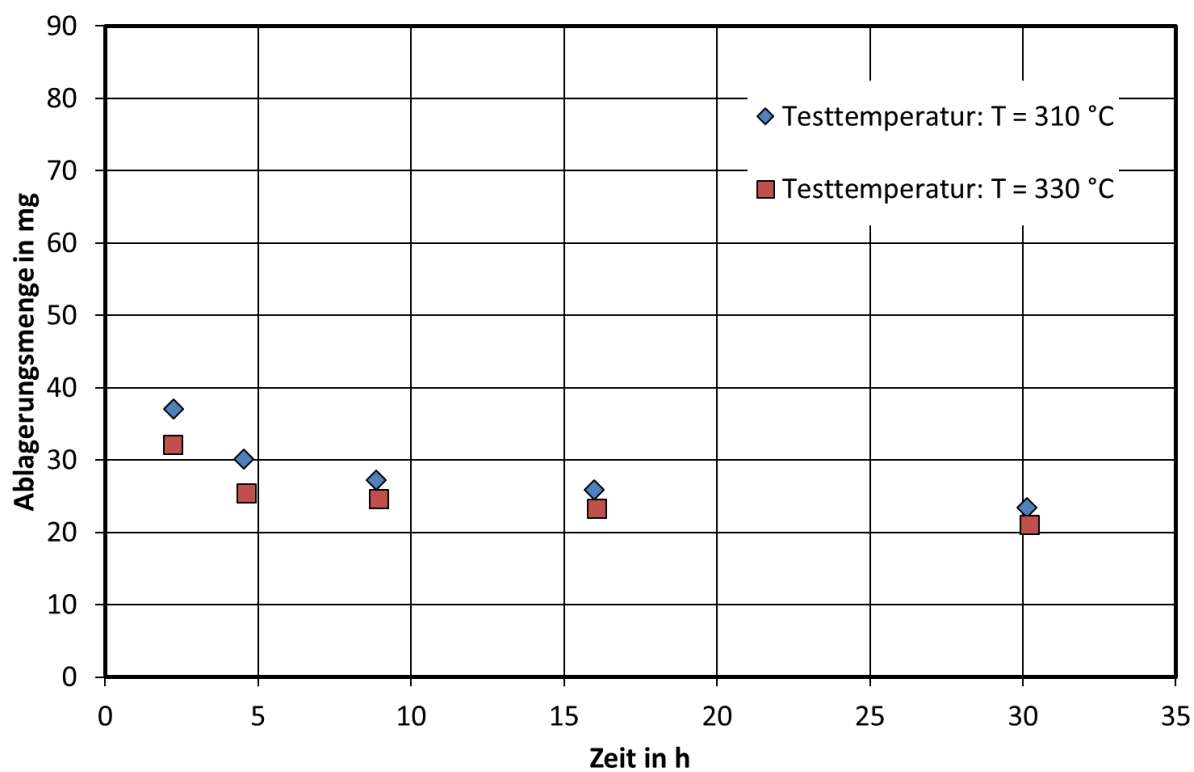
**Abbildung 23:** Berechnete Ablagerungsmasse in Abhängigkeit des insgesamt verdampften Heizöls T5 für Oberflächentemperaturen von 250 °C und 400 °C und die Taktzeiten 10 s und 2 s unter Luftatmosphäre nach Ackermann [Ackerm. 15]

Vergleichbar mit den Ergebnissen von Fiscoeder und Brandauer wurde auch von Jantzen (Tabelle 1, Nr. 3) eine Zunahme der Ablagerungsmenge mit abnehmender Oberflächentemperatur festgestellt, Abbildung 24. Jantzen beobachtete weiterhin, dass die Menge an Rückständen zunimmt, wenn die Einspritzrate steigt und damit die Versuchsdauer sinkt, Abbildung 25.

Anschließend wurden mit den Änderungen des Treibstoffvolumens sowie des während des Versuchs über den Probekörper geleiteten Luftvolumenstroms, weitere mögliche Einflussgrößen auf die Ablagerungsmenge betrachtet. Hierbei erfuhren die Ablagerungsmengen jeweils einen Anstieg, wenn ein größeres Treibstoffvolumen aufgegeben und ein geringerer Luftvolumenstrom über den Probenkörper geleitet wurde.



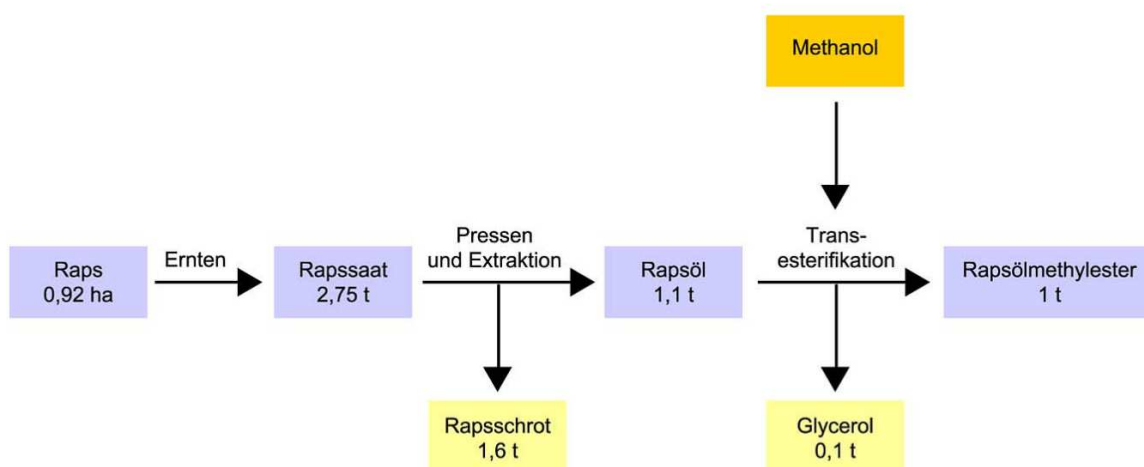
**Abbildung 24:** Einfluss der Oberflächentemperatur auf die Masse des gebildeten Rückstandes für drei verschiedene Flugmotoröle unter Luftatmosphäre nach Jantzen [Jantzen 88]



**Abbildung 25:** Einfluss der Versuchsdauer auf die Masse der gebildeten Rückstände eines Flugmotoröls unter Luftatmosphäre nach Jantzen [Jantzen 88]

## 2.6 FAME und der Einfluss von FAME auf die Ablagerungsbildung

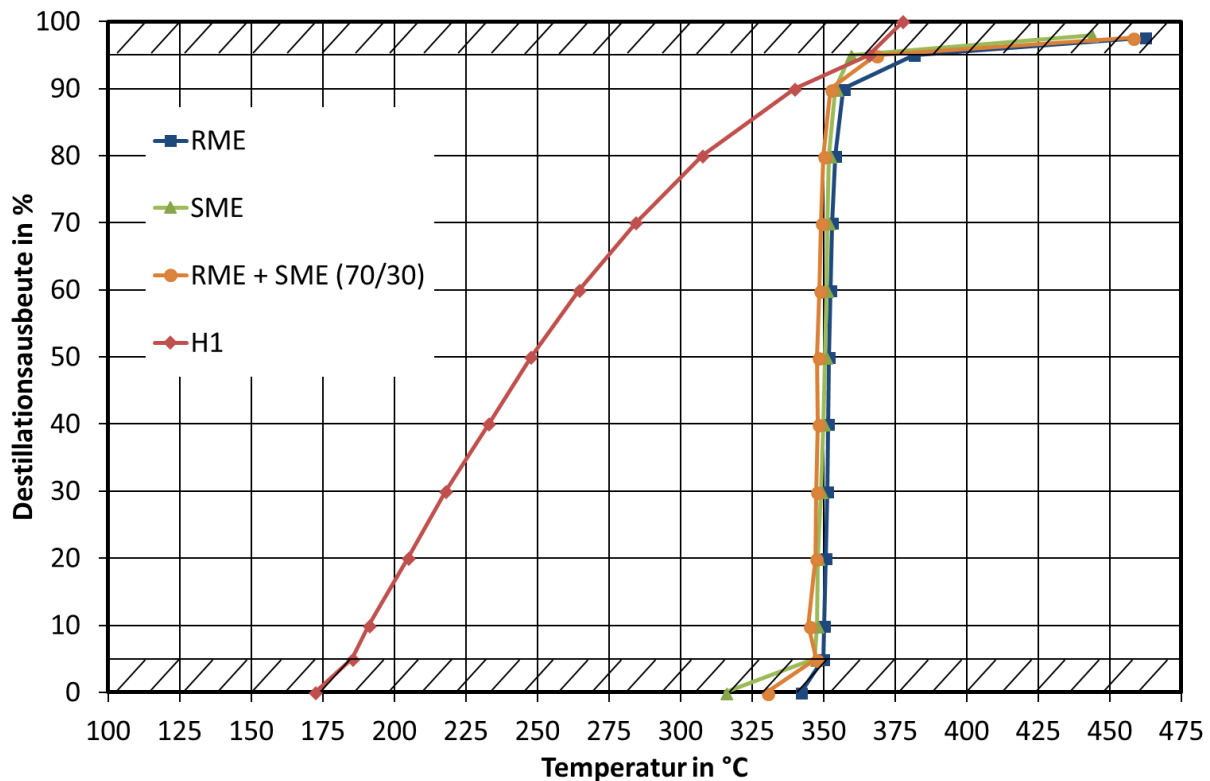
Der Begriff FAME beschreibt Verbindungen aus Fettsäuren und Methanol. Üblicherweise werden die FAME in Westeuropa auf Basis von Rapsöl hergestellt, bezeichnet als Rapsmethylester (RME). Die physikalischen Eigenschaften der pflanzlichen Ausgangsprodukte werden hierbei verändert, ohne dabei deren chemische Struktur zu beeinflussen, sodass eine gezielte Anpassung an viele Einsatzzwecke vorgenommen werden kann. FAME ist damit beispielsweise als Brennstoff oder als Kraftstoff für Dieselmotoren verwendbar. Der prinzipielle Herstellungsprozess von RME ist schematisch in Abbildung 26 dargestellt.



**Abbildung 26:** Herstellung von Rapsölmethylester [Falbe 14]

Die Zumischung von FAME zu reinem Heizöl führt zu einer Erhöhung des Anteils schwersiedender Bestandteile in der Mischung. Dementsprechend ändert sich auch der Siedeverlauf des jeweiligen Brennstoffs.

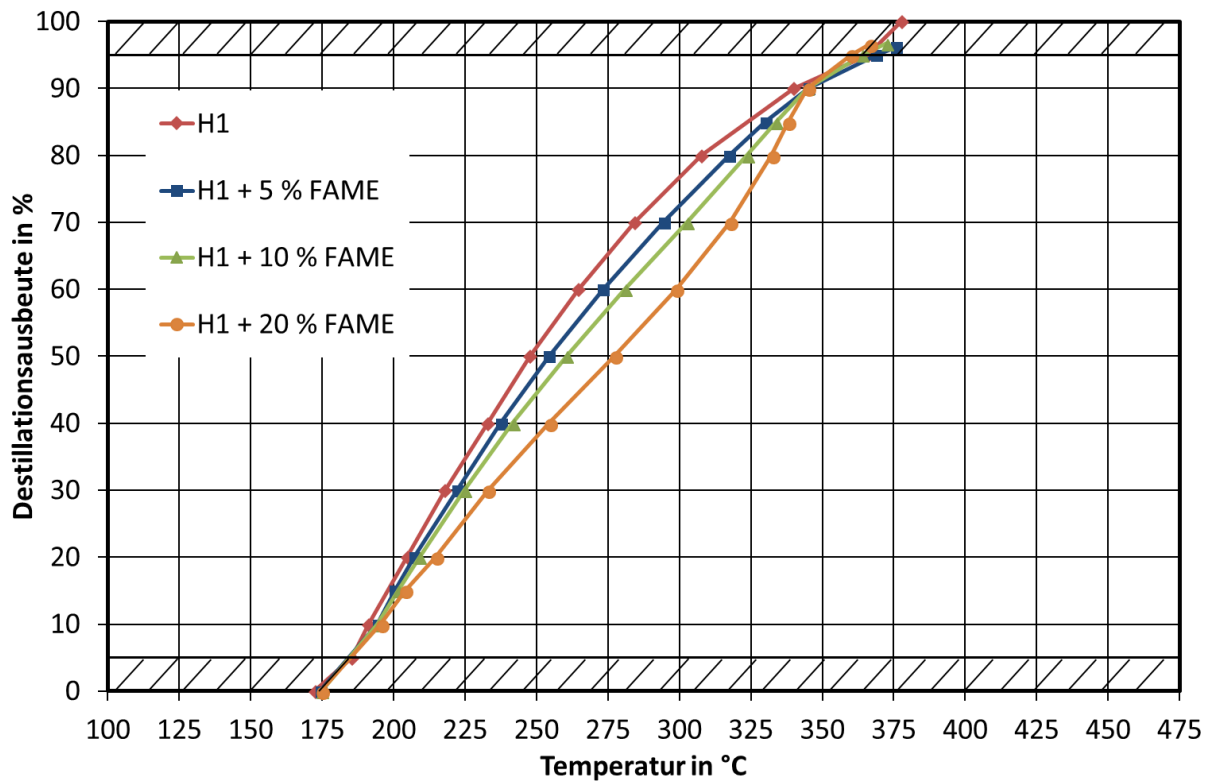
In der Abbildung 27 sind die Siedeverläufe der in dieser Arbeit verwendeten Basisbrennstoffe gezeigt. RME und Sojamethylester (SME) sowie deren Mischung aus 70 % (V/V) RME und 30 % (V/V) SME (70/30-Mischung) sind zusammen mit dem Siedeverlauf des mineralölstämmigen Heizöls „H1“ aufgetragen. 85 % der Bestandteile des RMEs und des SMEs verdampfen in einem sehr engen Temperaturbereich zwischen 347 °C und 356 °C. Die Verdampfung der daraus hergestellten 70/30-Mischung erfolgt entsprechend in gleichem Temperaturbereich. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse der jeweils ersten und letzten 5 % der bestimmten Destillationsausbeute messprinzipbedingt eine eingeschränkte Genauigkeit aufweisen [ASG 15].



**Abbildung 27:** Siedeverläufe des verwendeten RMEs und SMEs, deren Mischung mit einem Anteil von 70 % zu 30 % sowie des Prüföls H1

Abbildung 28 zeigt die Siedeverläufe der Blends H1 + 5 % (V/V) FAME (H1B5), H1 + 10 % (V/V) FAME (H1B10) und H1 + 20 % (V/V) FAME (H1B20). Abhängig vom FAME-Anteil im Blend verschiebt sich der Verlauf der einzelnen Siedekurven in dessen mittleren Bereich im Vergleich zum Heizöl H1 erwartungsgemäß hin zu höheren Temperaturen, da mit der Zumischung von FAME der Anteil an hochsiedenden Komponenten im Brennstoff steigt. Ab 350 °C unterscheiden sich die Verläufe der Blends nicht mehr von jenem des Heizöls H1.

Wegen der zu höheren Temperaturen verschobenen Siedetemperaturen ist bei höherer Konzentration von FAME eine Änderung der Verdampfungseigenschaften im Hinblick auf die Verdampfungszeiten und auch auf die Rückstandsbildung zu erwarten. Aus bisherigen Forschungsvorhaben [Fischo. 06; Jaschi. 12; Rheinb. 09] lässt sich ableiten, dass das Beimischen von FAME zu mineralölstämmigem Heizöl die Ablagerungsbildung verstärkt. So wurde insbesondere in vormischenden Brennersystemen eine verstärkte Tendenz zur Ablagerungsbildung festgestellt. Ursache sind das Siedeverhalten von FAME sowie die darin in größerer Menge vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen. Diese ungesättigten Verbindungen in den Fettsäuren stellen reaktive Stellen dar, an denen beispielsweise der Luftsauerstoff während der Lagerung reagieren kann.



**Abbildung 28:** Siedeverläufe der mit dem Basisöl H1 hergestellten Blends

Im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffverbindungen des HEL sind die zweifach und dreifach ungesättigten Fettsäuren (Doppelbindungen) chemisch gesehen deutlich instabiler. Beigemischtes FAME stellt daher eine instabile Komponente bei der Mischung mit HEL dar. Aus einer größeren Menge von Oxidationsprodukten entstehen auch größere Ablagerungsmengen.

FAME enthält langkettige ein- oder mehrfach ungesättigter Fettsäuremethylester [Jain 11]. FAME erfährt Autoxidationsprozesse bei Temperaturen unterhalb von 260 °C [Pullen 12, Jain 10, Li 08]. Es existieren jedoch auch signifikante Unterschiede. Hohe Anteile ungesättigter Bestandteile in FAME und die Präsenz von Carbonylgruppen führen zu einer höheren Anfälligkeit für Oxidation und damit Alterungserscheinungen [Ogawa 08]. Vier unterschiedliche Mechanismen der Ablagerungsbildung können beschrieben werden. Die Bildung von:

1. Carboxylaten [Ullmann 08, Schwab 10, Kono 11]
2. organischen Polyamiden [Ullmann 08]
3. pyrolysiertem Kohlenstoff [Lacey 12]
4. makromolekular oxidierten Kraftstoffprodukten [Omori 11]

Singer verweist auf der Basis seiner Untersuchungen darauf, dass das Molekulargewicht sauerstoffangereicherter Produkte mit hohem Molekulgewicht mit steigender Versuchsdauer und Temperatur bis zu einer kritischen Temperatur zunimmt. Bei dieser kritischen Temperatur bildet der Großteil der Produkte ein unlösliches Netzwerk. Mit zunehmender Versuchsdauer fügen sich immer mehr Moleküle in das Netzwerk ein, sodass der noch lösliche Teil der Fraktion stark abnimmt und mehr Ablagerungen auf Oberflächen gebildet werden. Diese Temperatur ist im Falle des B20 deutlich niedriger im Vergleich zu rein mineralölstämmigem Diesel. Biodiesel führt damit unter vergleichbaren Bedingungen zu größeren Ablagerungsmengen [Singer 14].



## **3 Zielsetzung und Methodik der Untersuchungen**

### **3.1 Zielsetzung**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine Charakterisierung des Ablagerungsverhaltens von vier handelsüblichen schwefelarmen Heizölen vorgenommen. Begleitend dazu werden die geprüften Brennstoffe umfangreich analysiert, sodass mögliche Korrelationen aufgezeigt werden können. Vergleichend zu den heute kommerziell erhältlichen Brennstoffen werden gealterte Ware und ein HEL Standard untersucht.

Darauf aufbauend wird der Versuch unternommen, diejenigen Kohlenwasserstoffverbindungen abzugrenzen, die für die Ablagerungsbildung von Heizölen verantwortlich sind. Um dieses Ziel zu erreichen, wird im Rahmen dieser Arbeit eine Fraktionierung von Brennstoffen nach Siedebereichen vorgenommen.

Da die Umsetzung einer Temperaturanhebung zur Vermeidung der Ablagerungsbildung in einigen aktuellen Systemen nicht ohne umfangreiche Änderungen möglich ist, wird in dieser Arbeit ebenfalls untersucht, ob ein ablagerungsverringertes bzw. -freier Betrieb sowohl mit reinem Heizöl als auch mit Bioheizöl ohne Anhebung der Verdampfer Temperatur mit Hilfe unterschiedlich modifizierter Oberflächen erreicht werden kann. Im Fokus stehen dabei physikalische und chemische Zustandsmodifikationen der Oberfläche, die ein Potential zur Weiterentwicklung für die industrielle Umsetzung besitzen.

### **3.2 Methodik**

Bei Untersuchungen an nicht idealisierten Apparaturen ergeben sich Nachteile hinsichtlich der Parameterwahl und der Reproduzierbarkeit. Im Hinblick auf eine systematische Effektklärung wurde eine Prüfmethode gewählt, die zum einen das reale System hinreichend nachbilden kann und zum anderen aber die Durchführung einer großen Anzahl an Versuchen mit variierbaren Parametern und überschaubarem Aufwand ermöglicht und dabei reproduzierbare Messwerte liefert.

Verschiedenartige idealisierte Prüfapparaturen sind in Kapitel 2.4 vorgestellt worden. Arifin beschreibt in seinen Arbeiten eine Anlage, die dem Prinzip der Tropfenverdampfung folgt [Arifin 09b]. Er kommt zu dem Schluss, dass dieses Prinzip der idealisierten Tropfenverdampfung eingesetzt werden kann, um die Ablagerungsbildung in einem realen System im Bereich der Motoranwendungen zu beschreiben. Die von

ihm durchgeführten Versuche zeigen ein großes Potential zur Unterscheidung der Ablagerungsbildung für verschiedene Brennstoffe [Arifin 09b].

Zur Durchführung der Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die von Fiscoeder [Fisco. 06a] verwendete und von van Rheinberg weiterentwickelte Prüfmethode eingesetzt [Rheinb. 09]. An der Apparatur wurden weitere Änderungen vorgenommen, um mögliche Einflüsse auf die Vorgänge in der Verdampferkammer zu minimieren und den Automatisierungsgrad zu erhöhen. Das Verhalten der Apparatur und die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurden grundlegend anhand einer Parameterstudie geprüft und dokumentiert, Abschnitt 4.1.1.2.

Darauf aufbauend wurde zunächst das Verhalten verschiedener Heizöle EL schwefelarm mit dem Hintergrund geprüft, inwieweit solche Brennstoffe bezüglich ihrer Ablagerungsbildung unterschieden werden können und in welcher Größenordnung sich die Ablagerungsmassen bewegen. Zum direkten Vergleich der Prüfstandsergebnisse mit Erkenntnissen aus der Praxis stand ein Heizöl EL schwefelarm zur Verfügung, welches im Feld in einem vollvormischenden Brennersystem mit verstärkter Ablagerungsbildung aufgefallen war.

Zur Herstellung einer Verbindung zwischen dem Verhalten der Brennstoffe in der Versuchsanlage und der Praxis ist es zudem bedeutsam, mögliche Korrelationen zwischen der beobachteten Ablagerungsbildung und den nach der gültigen Norm DIN 51603-1:2011-09 einzuhaltenden Eigenschaften aufzuzeigen. Dementsprechend wurden zahlreiche Brennstoffanalysen durchgeführt und die Ergebnisse mit den Resultaten der Verdampfungsversuche verglichen.

Um zu charakterisieren, welche Verbindungsklassen der Heizölmatrix zur Ablagerungsbildung führen, wurde eine Fraktionierung von kommerziell erhältlichen Heizölen nach Siedebereichen sowohl mit Hilfe eines Rotationsverdampfers als auch eines automatischen Hochvakuumdestillationssystems der Firma Pilodist nach Norm ASTM D-2892 vorgenommen. Die Fraktionen zweier mineralölstämmiger Heizöle wurden hinsichtlich ihrer Neigung zur Ablagerungsbildung in einem breiten Oberflächentemperaturbereich bis 400 °C untersucht.

Die Untersuchung der Ablagerungsbildung bei der Verwendung von Heizölen mit einem FAME-Gehalt bis 20 % (V/V) erfolgte mit Hilfe der Herstellung von Blends aus Heizöl EL schwefelarm mit einem FAME Anteil von 5 % (V/V), 10 % (V/V) und 20 % (V/V) FAME, jeweils gemischt aus 70 % (V/V) RME und 30 % (V/V) SME.

Analog zur Vorgehensweise bei den mineralölstämmigen Brennstoffen sind diese Blends in der Versuchsanlage untersucht worden.

Aus einer Langzeitlagerung standen drei über 24 Monate gealterte Brennstoffe in begrenzter Menge zu Verfügung. Mit Hilfe dieser Probenmengen wurden die Auswirkungen der Brennstoffalterung auf die Ablagerungsbildung betrachtet.

Die austenitischen Stähle 1.4301 und 1.4841, die bei diversen Brennerbauteilen verwendet werden, sowie der ferritische Sphäroguss 0.7040 (EN-GJS-400-15), der als Material von Verdampferkörpern Verwendung findet, wurden in diesem Zusammenhang geprüft. Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung der genannten Werkstoffe.

**Tabelle 2:** Chemische Zusammensetzung der betrachteten Tiegelwerkstoffe in %

| Werkstoff |      | C    | Cr   | Ni   | Si  | Mn  | Fe   |
|-----------|------|------|------|------|-----|-----|------|
| 1.4301    | min. | –    | 17,0 | 8    | –   | –   | Rest |
|           | max. | 0,07 | 19,5 | 10,5 | 1,0 | 2,0 |      |
| 1.4841    | min. | –    | 24,0 | 19,0 | 1,5 | –   | Rest |
|           | max. | 0,2  | 26,0 | 22,0 | 2,5 | 2,0 |      |
| 0.7040    | min. | 3,5  | –    | –    | 2,2 | –   | Rest |
|           | max. | 3,8  | –    | –    | 2,6 | 0,5 |      |

Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Ablagerungsbildung wurde näher betrachtet, indem einerseits die Rauheit der Oberfläche durch mechanische Bearbeitungen variiert worden ist und andererseits verschiedene Oberflächenbeschichtungen zum Einsatz kamen. Letzteres erfolgte durch die thermische Oxidation von Probenkörpern unter Atmosphärenbedingungen, das Aufbringen einer Siliziumoxidschicht mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens und das Auftragen einer Bornitrid-Suspension. Die Prüfung dieser Oberflächenvariationen erfolgte im Anschluss mit dem bereits im Feld auffälligen Heizöl H4.

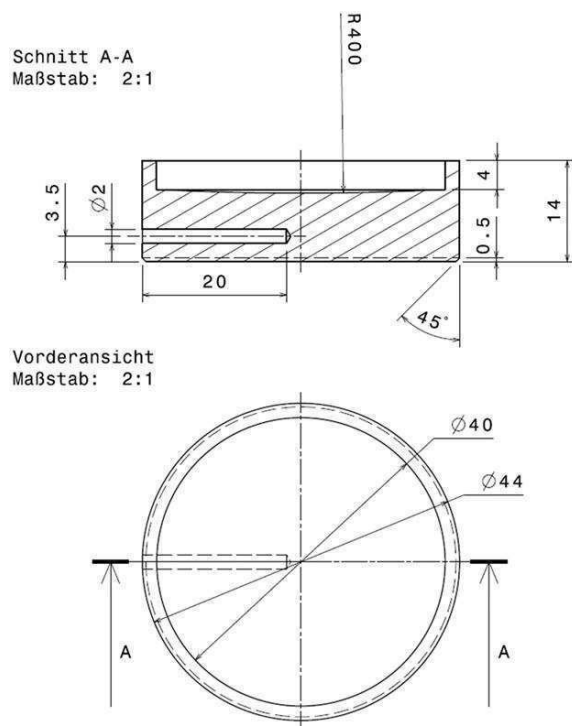


## 4 Experimentelle Grundlagen

### 4.1 Versuchsapparaturen

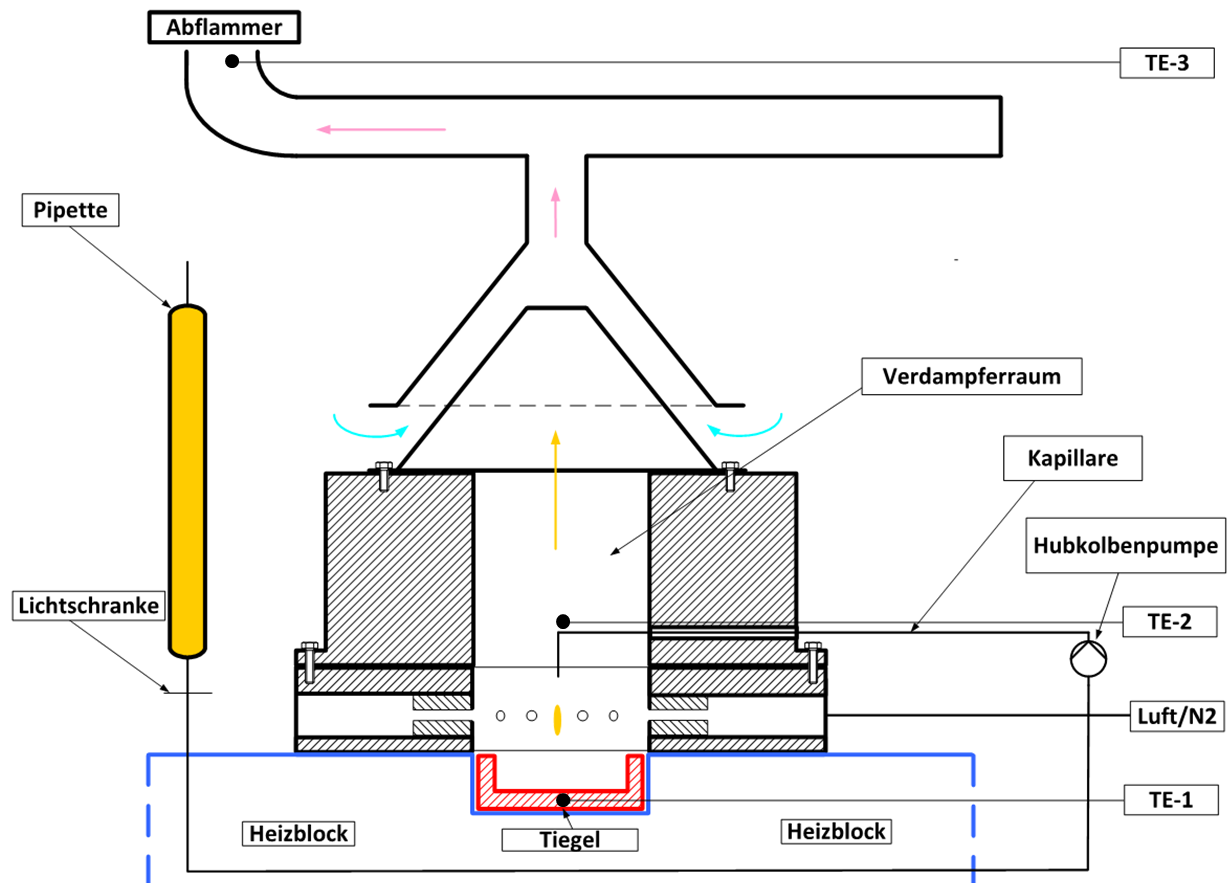
#### 4.1.1 Tiegelverdampfer

In dieser Anlage wird ein metallischer Probenkörper (Tiegel) auf einer konstanten Temperatur gehalten und jeweils eine begrenzte Menge des zu prüfenden Brennstoffs getaktet auf den Tiegel gespritzt. Die Form und Abmessungen der verwendeten Tiegel sind dem linken Teil der Abbildung 29 zu entnehmen.



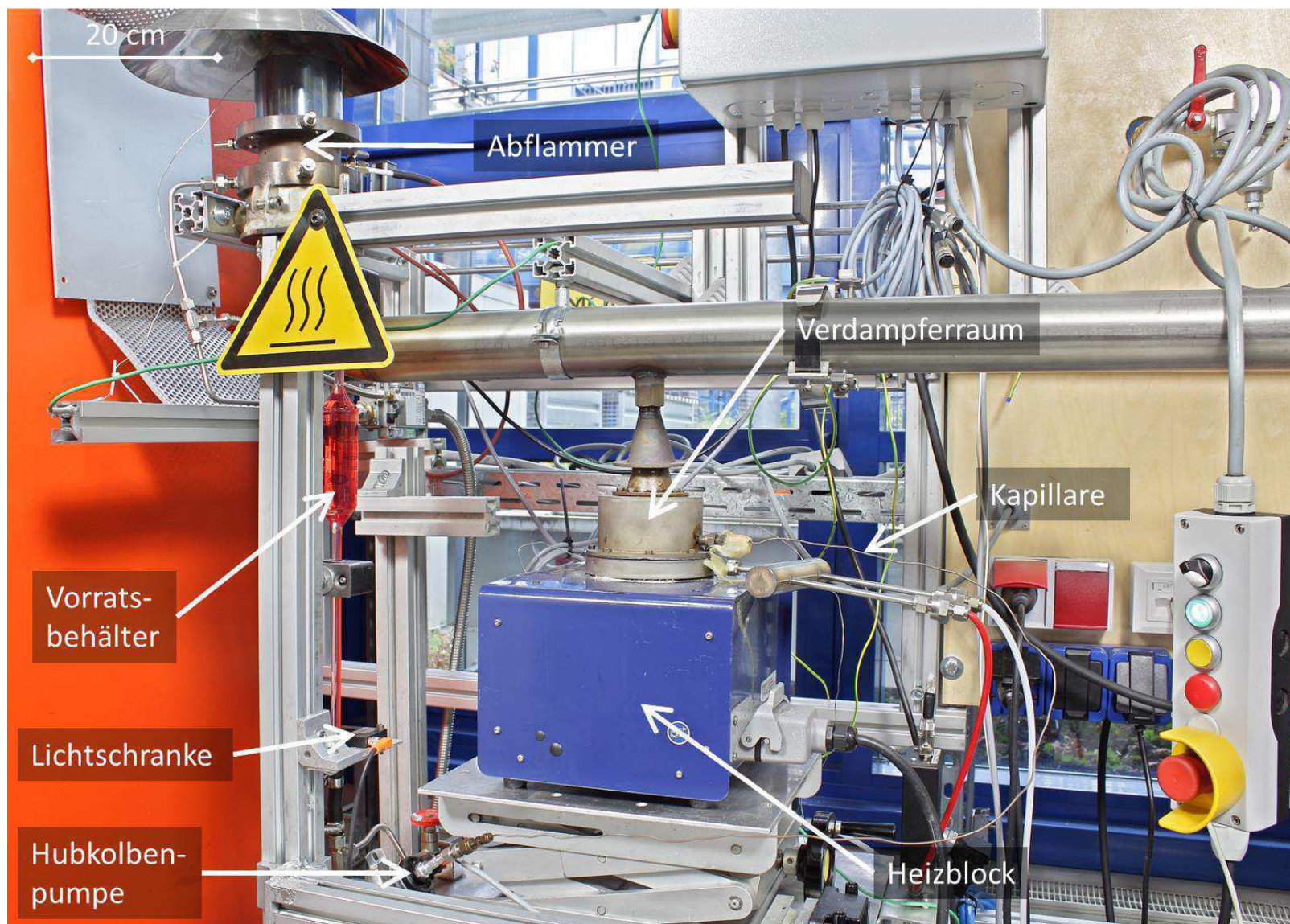
**Abbildung 29:** Probenkörper des Tiegelverdampfers

Der Tiegel hat einen hochgezogenen Rand, um den Brennstoff daran zu hindern seitlich vom Probenkörper abzulaufen. Die Oberfläche ist leicht gerundet, um den Verbleib des Brennstoffs in der Mitte des Tiegels zu begünstigen. Eine eingebrachte Bohrung ermöglicht die oberflächennahe Temperaturmessung mit Hilfe eines Thermoelements. Es wird ein gemanteltes Thermoelement vom Typ K verwendet. Der Probenkörper wird standardmäßig aus dem rost- und säurebeständigen Stahl 1.4301 gefertigt und mit dem Korund-Strahlmittel Lortz F70 der Korngröße 180 – 250  $\mu\text{m}$  sandgestrahlt. Die Masse eines solchen Standardtiegels beträgt zwischen 110 g und 113 g. Ein entsprechend präparierter Standardtiegel ist in Abbildung 29 auf der rechten Seite zu sehen.



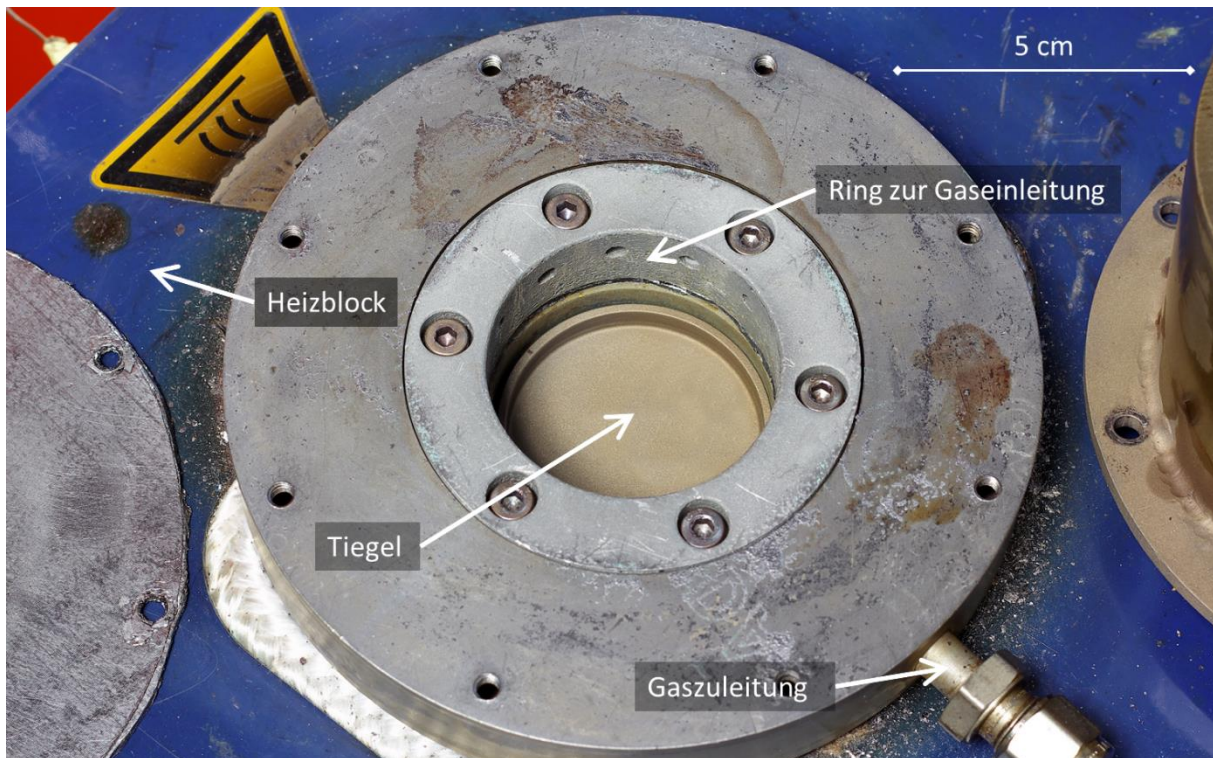
**Abbildung 30:** Prinzipskizze des Tiegelverdampfers

Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen den Aufbau des Tiegelverdampfers. Dieser verfügt über einen Heizblock, in dem der Tiegel aufgeheizt und auf der gewünschten Temperatur gehalten wird. Die maximal erreichbare Temperatur beträgt 500 °C. Die Heizblocktemperatur wird mit einer Steuerung geregelt. Bei eingeregelter Temperatur wird vom Heizblock ein Freigabesignal an die Steuerung geleitet. Eine Pipette dient als Vorratsbehälter mit definiertem Brennstoffvolumen von 100 ml. Der Brennstoff wird während des Versuchs über eine Hubkolbenpumpe getaktet für jeweils 0,2 s aus der Pipette über eine Kapillare mit 0,9 mm Innendurchmesser in den Verdampferraum gefördert und trifft dort auf der Oberfläche des Prüfkörpers auf. Die Pipette ist mit einer Lichtschranke ausgestattet, die bei einer Unterschreitung des jeweiligen Füllstands der Pipette die Beendigung des Versuchs auslöst. Damit ist gewährleistet, dass bei jedem Versuch die gleiche Brennstoffmenge verdampft wird und der Prüfstand ohne Aufsicht betrieben werden kann.



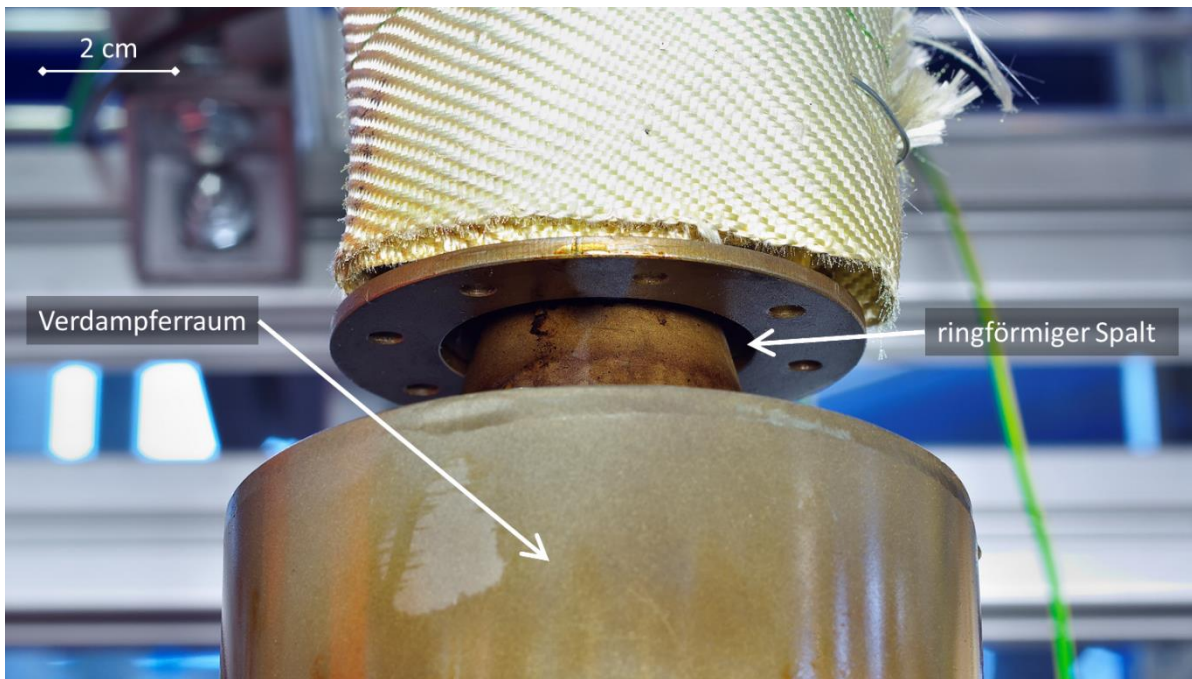
**Abbildung 31:** Fotografische Aufnahme des Tiegelverdampfers (f8.0, 0.6 s, ISO 100)

Während des Versuchs strömt ein Gas über den Tiegel. Es können verschiedene Gase eingeleitet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Tiegelverdampfer größtenteils mit Druckluft und zu einem geringen Teil mit (der Zugabe von) Stickstoff betrieben. Der Gasstrom wird über Massendurchflussregler eingestellt und über einen Ring mit Bohrungen, in dem sich das Gas erwärmt, in den Verdampferraum geleitet, Abbildung 32.



**Abbildung 32:** Über dem Probenkörper befindlicher Ring zur Einleitung des Gases in den Verdampferraum (f9.0, 1/4 s, ISO 100)

Das Gas-Dampf-Gemisch aus dem Verdampferraum gelangt über einen Abzug in eine Abgasleitung. Anschließend wird es im Abflammer in einer Erdgasflamme verbrannt. Um die Einflüsse der Bedingungen in der Abgasleitung auf die Ablagerungsbildung zu minimieren, ist der Verdampferraum mit dem beheizten Tiegel von der Abgasstrecke ringförmig entkoppelt. Durch die Vermeidung einer geschlossenen Verbindung des Verdampferraums mit der Abgasleitung wird verhindert, dass der Abflammer den Verdampferraum durch Wärmeleitung zusätzlich erhitzt, ein Unterdruck im Verdampferraum entsteht und rekondensierter Brennstoff aus der Abgasleitung zurück in den Verdampferraum oder weiter auf den Tiegel fließt. Abbildung 33 zeigt die Entkopplung.



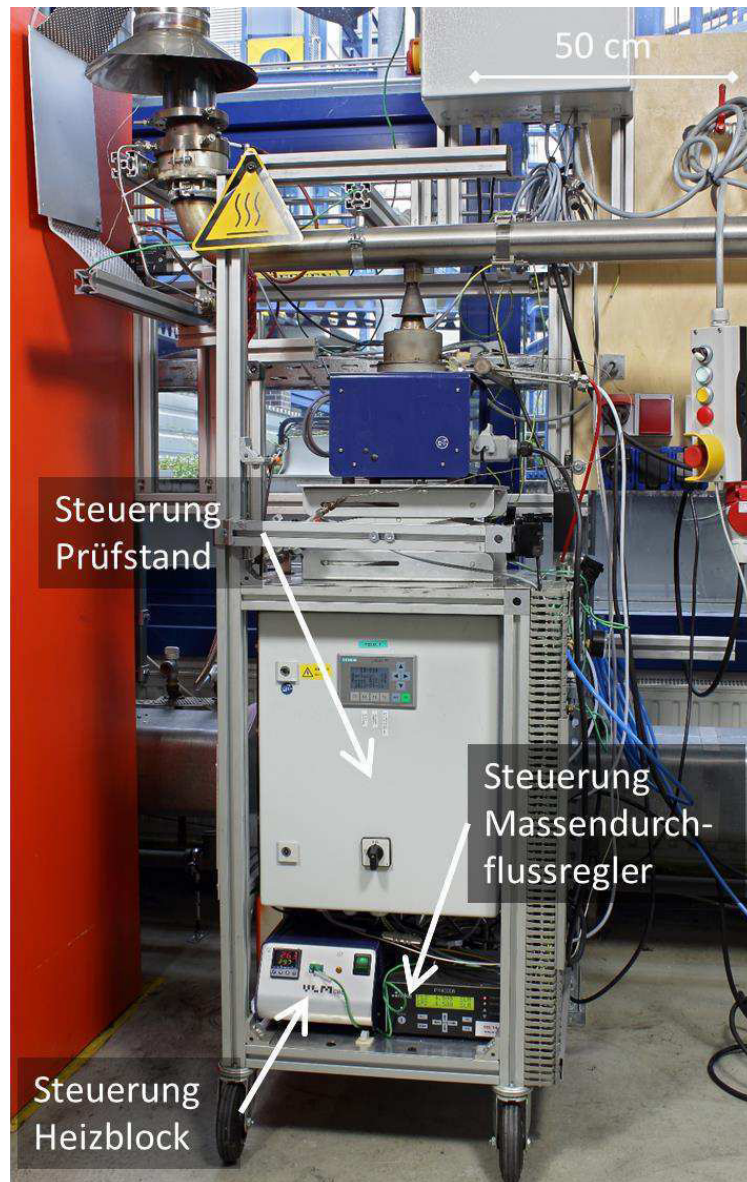
**Abbildung 33:** Ringförmiger Spalt zur Entkopplung des Verdampferraums von der Abgasleitung (f9.0, 1/2 s, ISO 100)

Zur Erfassung relevanter Temperaturen sind Thermoelemente an den folgenden Positionen installiert:

- TE-1 wird durch eine Bohrung mitten in den Tiegel geführt und dient der Regelung der Tiegeltemperatur. Die Spitze des Thermoelements TE-1 befindet sich in der Mitte des Probenkörpers, Abbildung 30
- TE-2 misst die Temperatur im Verdampferraum auf Höhe des Austritts der Kapillare, sodass auftretende Zündungen registriert werden können, Abbildung 30
- TE-3 ist zur Überwachung der Abflammtemperatur in der Flammenfront positioniert und fungiert als Flammenwächter, Abbildung 30

Die Steuerung des Prüfstandes ist so programmiert, dass der Versuch bei einer Abweichung von mehr als 5 K zwischen Ist- und Solltemperatur des Tiegels abgebrochen wird.

Die gesamte Versuchsanordnung zur Brennstoffverdampfung mit zugehöriger Steuerung zeigt Abbildung 34.



**Abbildung 34:** Fotografische Aufnahme der Versuchsanordnung zur Brennstoffverdampfung mit zugehöriger Steuerung (f8.0, 1/3 s, ISO 100)

Im Falle eines Brennstoffwechsels wird die Pipette gereinigt und getrocknet. Noch vorhandener Restbrennstoff wird aus dem System abgelassen. Dieses wird danach mit dem neuen Brennstoff gespült.

Die gesamte Apparatur inklusive der Abgasstrecke wird regelmäßig auf Verunreinigungen bzw. Ablagerungen untersucht und nach Notwendigkeit gereinigt. Lose Rückstände werden mit einem trockenen Tuch bzw. einem Sauger entfernt. Harte anhaftende Rückstände im Abgasrohr werden in dessen ausgebautem Zustand mit Hilfe eines Abbrandes, unter Zugabe geringer Mengen einer brennbaren Flüssigkeit, beseitigt. Bei Verschmutzung der Tiegelaufnahme im Heizblock – etwa durch überge-  
laufenen Brennstoff beim vorangegangenen Versuch – wird der Heizblock ohne ei-

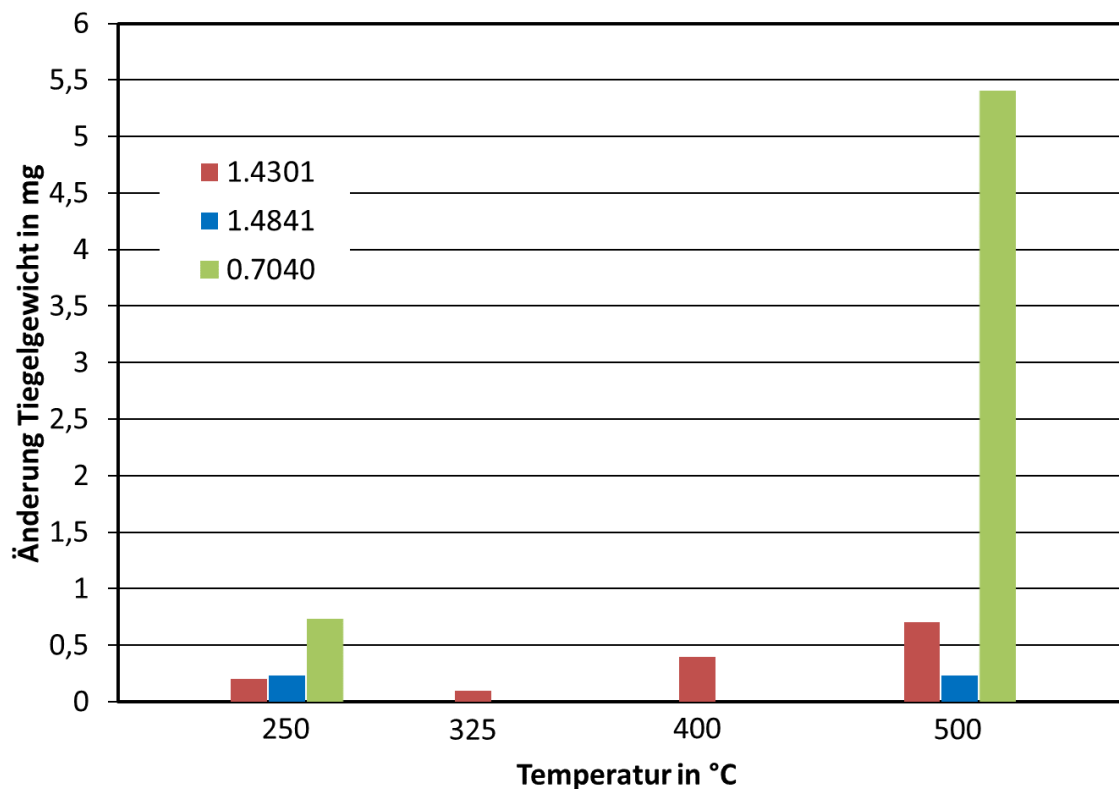
nen Tiegel auf eine Temperatur von etwa 450 °C gebracht, sodass vorhandene Rückstände in die Abgasleitung abdampfen. Der Kapillarenausgang im Verdampferraum wird vor Beginn eines jeden Versuchs auf Verunreinigungen kontrolliert und bei Bedarf von diesen befreit. Anschließend erfolgen einige manuell gestartete Einspritzungen in ein Becherglas. Mit Hilfe dieser visuellen Prüfung wird sichergestellt, dass die Kapillare keine Verstopfungen aufweist, die die Brennstoffeinspritzung während des Versuchs beeinträchtigen. Zudem wird der Verdampferraum inklusive der Kapillare in regelmäßigen Abständen in einem Muffelofen für mehrere Stunden bei einer Temperatur von 500 °C von anhaftenden Ablagerungen durch deren Abdampfen befreit.

#### **4.1.1.1 Versuchsauswertung**

Im Rahmen der Arbeit wurde für alle durchgeführten Versuche stets eine Brennstoffmenge von 100 ml Brennstoff verdampft. Die Auswertung erfolgt durch Wiegen des Prüfkörpers vor und nach einem Versuch. Die dabei erhaltene Massendifferenz ist die Ablagerungsmasse. Werkstoff- und altersabhängig haben die Probenkörper ein Gewicht von 105 - 125 g. Die zum Wiegen der Probenkörper verwendete Analysenwaage weist in diesem Gewichtsbereich eine Genauigkeit von 0,1 mg auf.

Um eine Wiederverwendung der Probenkörper zu ermöglichen und gleichzeitig sicherzustellen, dass eine identische Standardoberfläche für jeden Versuch vorhanden ist, werden die Ablagerungen des vorangegangenen Versuchs thermisch entfernt und der Tiegel anschließend sandgestrahlt. Für die thermische Entfernung der Ablagerung wird der Tiegel ca. 4 h einer Temperatur von 500 °C an Luft ausgesetzt. Dabei werden die Ablagerungen, die im Wesentlichen aus Kohlenstoff bestehen, abgebrannt.

Der Tiegelverdampfer wurde im Rahmen dieser Arbeit größtenteils unter Luftatmosphäre betrieben. Daher oxidierte der metallische Tiegel während eines Versuchs. Mit der Entstehung der Oxide an der Oberfläche des Tiegels ging eine Massenzunahme einher, die bei der anschließenden gravimetrischen Auswertung zu der erhaltenen Massendifferenz beitrug. Um Kenntnis über die Größenordnung der Oxidmasse zu erlangen, wurden Versuche mit Tiegeln aus 1.4301, 1.4841 und 0.7040 ohne die Zugabe von Brennstoff durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 35 dargestellt.



**Abbildung 35:** Temperaturabhängige Massenzunahme des Tiegels aus den verschiedenen verwendeten Werkstoffen durch Oxidation unter Luftatmosphäre für 15 h

Bei sonst unveränderten Parametern zeigt sich ein werkstoffabhängiger Anstieg der Oxidationsrate und damit der Massenzunahme des Probenkörpers mit steigender Temperatur. Im anlagenseitig möglichen Temperaturbereich bis 500 °C beträgt die Masse der aufgewachsenen Oxidschicht im Falle des Standardprobenkörpers aus 1.4301 maximal  $0,7 \pm 0,1$  mg. Der Hochtemperaturstahl 1.4841 mit höherem Gehalt an Chrom und Nickel zeigt einen niedrigeren Massenzuwachs, während für den Gusswerkstoff bei 500 °C Ofentemperatur eine signifikante Massenzunahme von  $5,4 \pm 0,1$  mg zu verzeichnen ist.

Dementsprechend wurden Prüfkörper aus 0.7040 im Verlauf der Arbeit ausschließlich für Versuche bei 250 °C eingesetzt, weil die Massenzunahme des Tiegels infolge von Oxidation die vorhandene Ablagerungsmasse dann um ein Vielfaches übersteigt.

#### 4.1.1.2 Parameterstudie

Vor dem Beginn der Versuchsreihen mit dem Tiegelverdampfer wurde eine Parameterstudie an der Apparatur durchgeführt. In deren Rahmen ist zum einen der Einspritzvorgang genauer betrachtet worden und zum anderen wurden Kennwerte für den sicheren Betrieb der Anlage festgelegt. Weiterhin erfolgte eine Prüfung des Einflusses der Oberflächentemperatur, des Luftvolumenstroms sowie des Brennstoffmassenstroms auf die Ablagerungsmasse. Als Brennstoff hierfür kam ein Heizöl T5 zum Einsatz, denn dieses fand bei Versuchen in früheren Projekten Verwendung, sodass damit bereits Vergleichsergebnisse vorhanden waren. Dieses Heizöl weist einen niedrigen Gehalt an Mono-, Di- und Tri-Aromaten sowie einen niedrigen Schwefelgehalt auf. Die Analysewerte dieses Heizöls sind dem Anhang O zu entnehmen.

Zur Dokumentation des Brennstoffeinspritzens in den Verdampferraum bzw. auf den Probenkörper sind fotografische Aufnahmen mit Erkenntnissen von Walzel [Walzel 90] verglichen worden. Bei geringen Flüssigkeitsdurchsätzen tritt ein Abtropfen der benetzenden Flüssigkeit auf. Das Abtropfen von einer festen Oberfläche unter Gravitationswirkung stellt den einfachsten Fall der Tropfenbildung dar. Zwischen der Kapillar- und der Schwerkraft entsteht ein Gleichgewicht, welches die Abmessungen des sich langsam abschnürenden Tropfens bestimmt. Im Falle des für die Praxis interessanten Abtropfens von Kapillaren wird die entstehende Tropfengröße  $d$  mit der Bondzahl  $Bo$  und dem Mündungsdurchmesser  $D$  aus folgender Gleichung berechnet [Walzel 90]:

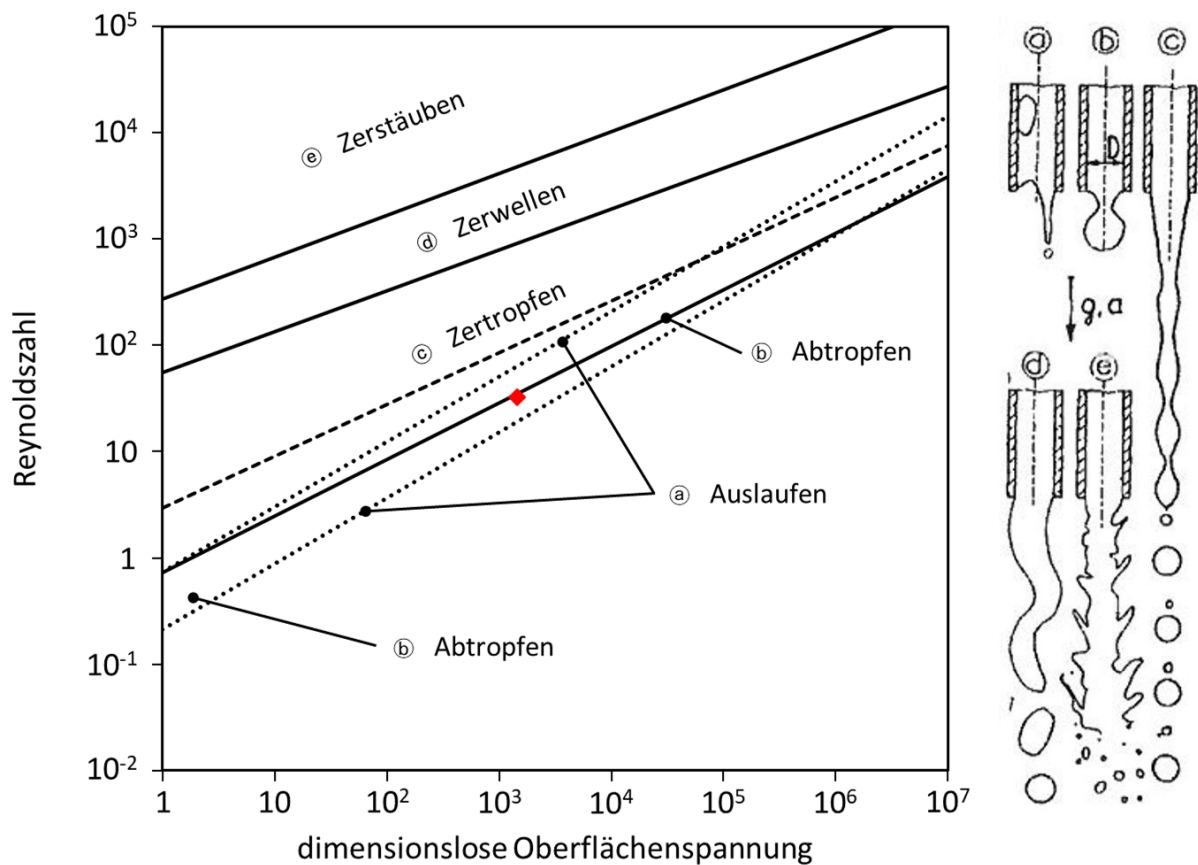
$$d = 1,6 \cdot Bo^{-\frac{1}{3}} \cdot D \quad (7)$$

mit

$$Bo = \frac{D^2 \rho g}{\sigma} \quad (8)$$

Die Bondzahl  $Bo$  ergibt sich aus dem Mündungsdurchmesser  $D$ , der Flüssigkeitsdichte  $\rho$ , der Gravitationskonstante  $g$  und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma$ .

Im Falle höherer Strömungsgeschwindigkeiten werden an Düsenmündungen die Zustände Abtropfen, Zertropfen bzw. laminarer Strahlzerfall, Zerwellen und Zerstäuben beobachtet. Walzel zeigt dazu ein Diagramm zum Abgrenzen der Strömungszustände an rohrförmigen Düsen [Walzel 90]:



**Abbildung 36:** Diagramm zur Abgrenzung der Strömungszustände an rohrförmigen Düsen nach Walzel [Walzel 90]; die rote Markierung zeigt den berechneten Strömungszustand im verwendeten Tiegelverdampfer

Die Berechnung der benötigten Kenngrößen wird mit folgenden Gleichungen durchgeführt:

$$Re = \frac{\bar{v} \cdot D \cdot \rho}{\eta} \quad (9)$$

$$\sigma^* = \frac{Re^2}{We} \quad (10)$$

mit

$$We = \frac{v^2 \cdot D \cdot \rho}{\sigma} \quad (11)$$

Aus der je Takt eingespritzten Brennstoffmenge von  $V = 19 \text{ mm}^3$ , der Einspritzdauer von 0,2 s und der Fläche der Kapillaröffnung von  $A = 0,636 \text{ mm}^2$  folgt für die Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare:

$$\bar{v} = \frac{\dot{V}}{A} = 149,37 \frac{\text{mm}}{\text{s}} \quad (12)$$

Mit den Gleichungen 9, 10 und 11 folgen die Reynoldszahl, die dimensionslose Oberflächenspannung und die Weberzahl für den vorliegenden Fall. Mit der Heizöldichte  $\rho = 849 \text{ kg/m}^3$  (bei  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ), der Oberflächenspannung des Heizöls  $\sigma = 0,021 \text{ kg/s}^2$  [Lechner 10], dem inneren Kapillardurchmesser  $D = 0,9 \text{ mm}$ , der dynamischen Viskosität des Heizöls  $\eta = 0,0034 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$  und der Gravitationskraft  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$  ergeben sich die Kennzahlen  $Re = 33,57$ ,  $We = 0,82$  und  $\sigma^* = 1391,29$ .

Anhand der rechnerisch bestimmten Kennzahlen lässt sich aus Abbildung 36 ablesen, dass sich der Einspritzvorgang im Tiegelverdampfer im Bereich des „Abtropfens“ befindet.

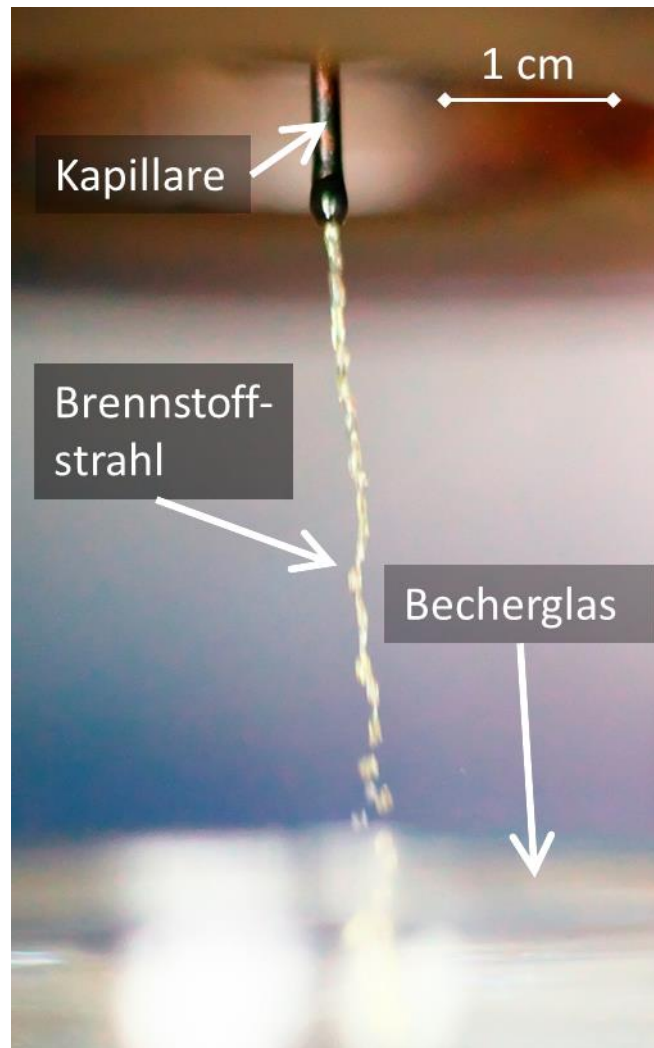
Zur visuellen Prüfung des Einspritzvorgangs sind fotografische Aufnahmen angefertigt worden. Um eine optische Zugänglichkeit zu erreichen, ist der Verdampfertopf hierzu von seinem Gegenstück im Heizblock abgenommen und die Mündung der Kapillare über einem Becherglas positioniert worden. Abbildung 37 zeigt eine fotografische Aufnahme eines Einspritzvorgangs aus der Kapillarmündung des verwendeten Tiegelverdampfers. Der dargestellte Einspritzvorgang erfolgte bei Raumtemperatur.

Demnach verlässt die taktweise eingespritzte Brennstoffmenge die Kapillare nicht als einzelner Tropfen, sondern als Strahl, der nach Verlassen der Öffnung mit etwas Abstand zu dieser in Folge des Raleighschen Strahlzerfalls in mehrere Tropfen zerfällt.

Die Aufnahme zeigt ein identisches Bild zum Bereich c „Zertropfen“ der Darstellung von Walzel, Abbildung 36 [Walzel 90]. Es zeigt sich hier eine Abweichung von der Vorhersage seines halbempirischen Ansatzes.

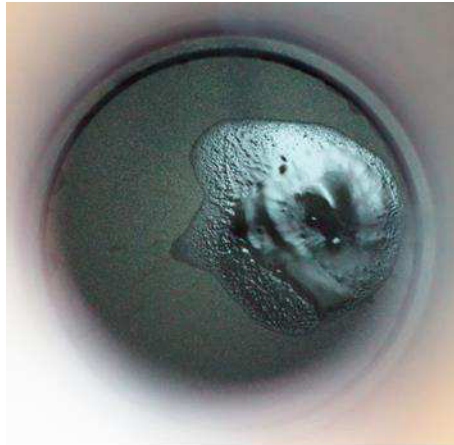
Während eines Versuchs befindet sich die Kapillaröffnung etwa  $2 \text{ cm}$  über der Prüfkörperoberfläche. Dies entspricht etwa der Hälfte der in Abbildung 37 gezeigten Strahllänge. Die Brennstoffmenge trifft demnach als Strahl auf der Oberfläche auf.

Abbildung 38 zeigt den Zustand des Brennstoffs im Verdampferraum unmittelbar nach dem Auftreffen der Brennstoffmenge auf der heißen Tiegeloberfläche in einem Temperaturbereich von  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aussagekräftige Aufnahmen oberhalb dieser Maximaltemperatur waren aufgrund der dann intensiven Hitze- und Dampfbildung nicht möglich.



**Abbildung 37:** Einspritzvorgang aus der Kapillarmündung des Tiegelverdampfers unter Luftatmosphäre bei Raumtemperatur, Heizöl H4 (f2.0, 1/8000 s, ISO 12800)

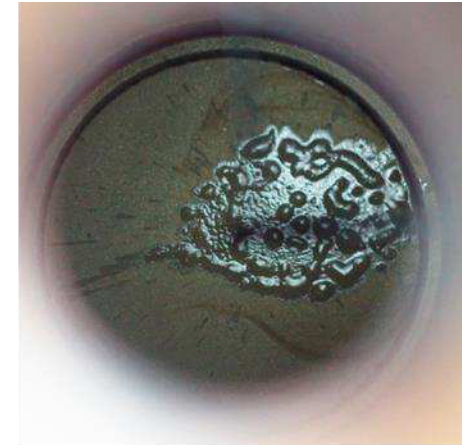
Die Aufnahmen zeigen, dass im Temperaturbereich von 190 °C bis mindestens 270 °C Blasensieden auftritt. Die Anzahl an einzelnen Blasen ist bei 190 °C und 210 °C am größten. Sowohl die Blasengröße als auch deren Anzahl nehmen bis zur höchsten aufgenommenen Temperatur sukzessive ab. Bei 270 °C sind nur noch wenige Blasen zu erkennen.



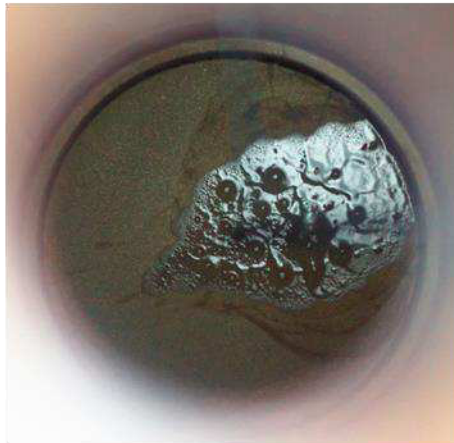
$T = 170\text{ °C}$



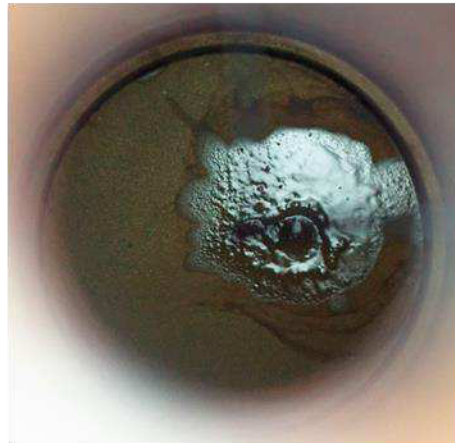
$T = 190\text{ °C}$



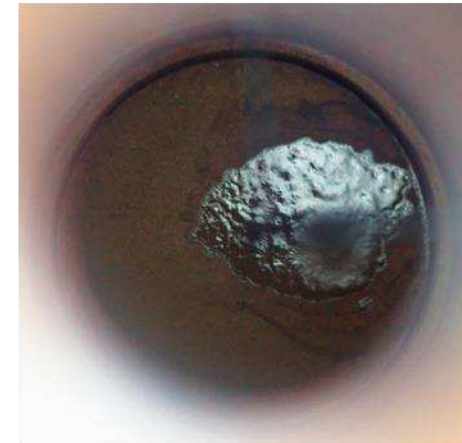
$T = 210\text{ °C}$



$T = 230\text{ °C}$



$T = 250\text{ °C}$



$T = 270\text{ °C}$

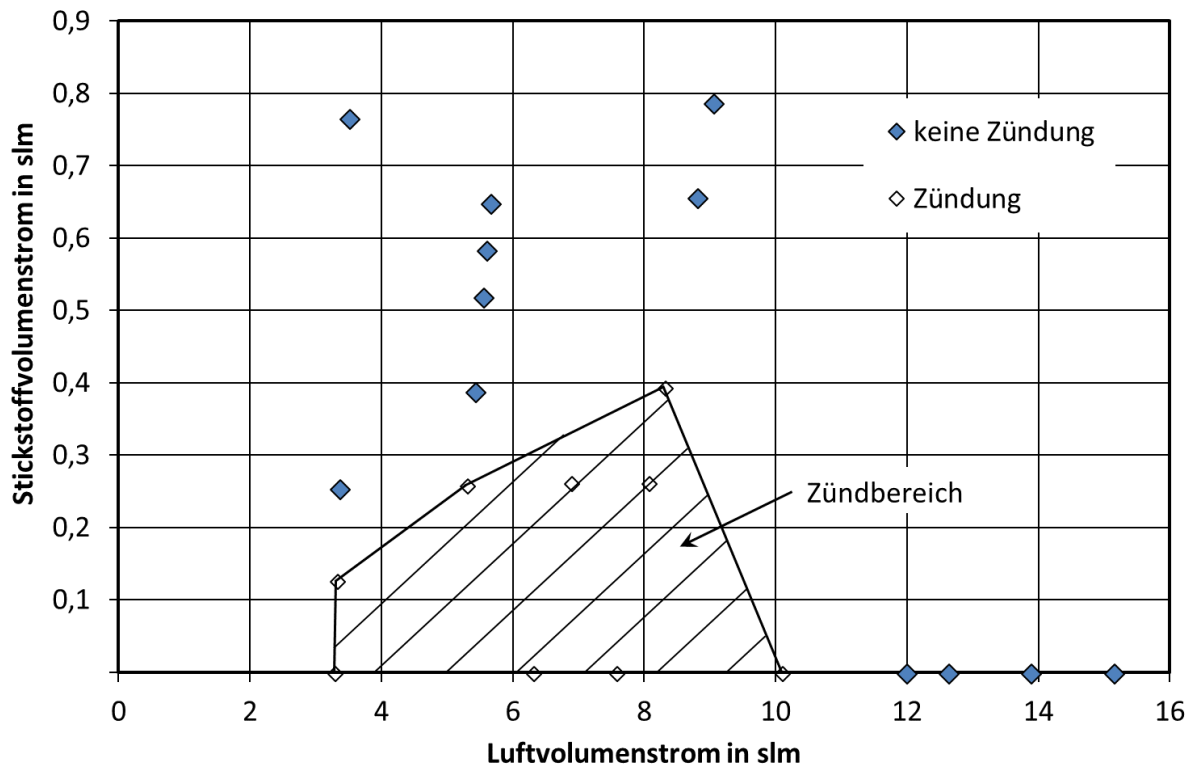
**Abbildung 38:** Heizölmenge (jeweils  $V = 0,019\text{ ml}$ ) unmittelbar nach dem Auftreffen ( $< 1\text{ s}$ ) auf der heißen Tiegeloberfläche in einem Temperaturbereich von  $170\text{ °C}$  bis  $270\text{ °C}$  (f2.8,  $1/200\text{ s}$ , ISO 4000)

Auf den Bildern ist zudem eine flächige Ausbreitung des Heizöls auf der heißen Oberfläche nach dessen Auftreffen zu sehen. Die Vorgänge im Verdampferraum der verwendeten Prüfapparatur sind demnach nicht als Tropfen- sondern als Filmverdampfung zu betrachten.

Mit Hinblick auf einen sicheren Betrieb und eine unbeaufsichtigte Versuchsdurchführung wurde das Zündverhalten im Verdampferraum der Anlage eingehend untersucht. Neben dem eingespritzten Brennstoff bzw. dessen Zündtemperatur sind die vorherrschenden Temperaturen sowie der eingestellte Gasvolumenstrom für das Zündverhalten von Bedeutung. Mit dem Fokus auf die höheren Temperaturen wurden Zündversuche in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms mit schwefelarmem Heizöl durchgeführt. Durch die Zugabe von Stickstoff, welcher dem Luftstrom vor Eintritt in den Verdampferraum zugemischt wird, ist es möglich, das Zündverhalten zu beeinflussen. Ein zündungsfreier Betrieb der Anlage ist damit auch bei relativ niedrigem Gasvolumenstrom zu erreichen. Die Erkenntnisse aus diesen Versuchen dienten zur Erstellung mehrerer Kennfelder. Abbildung 39 zeigt ein solches Kennfeld am Beispiel einer Tiegeltemperatur von 450 °C, die die höchste Prüftemperatur in der vorliegenden Arbeit darstellt. Die x-Achse zeigt den Luftvolumenstrom in slm (Standard-Liter pro Minute), die y-Achse den Stickstoffvolumenstrom in slm.

Die blauen Markierungen zeigen Messpunkte, an denen keine Zündung auftrat. Die weißen Kästchen markieren diejenigen Punkte, an denen eine Zündung registriert wurde. Dementsprechend beschreibt die Schraffierung den Bereich, in dem der Tiegelverdampfer mit schwefelarmem Heizöl nicht zündungsfrei betrieben werden kann. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass ein zündungsfreier Betrieb unter reiner Luftzufuhr bei einer Taktzeit von 5 s erst ab einem Luftvolumenstrom von etwa 12 slm sicher möglich ist.

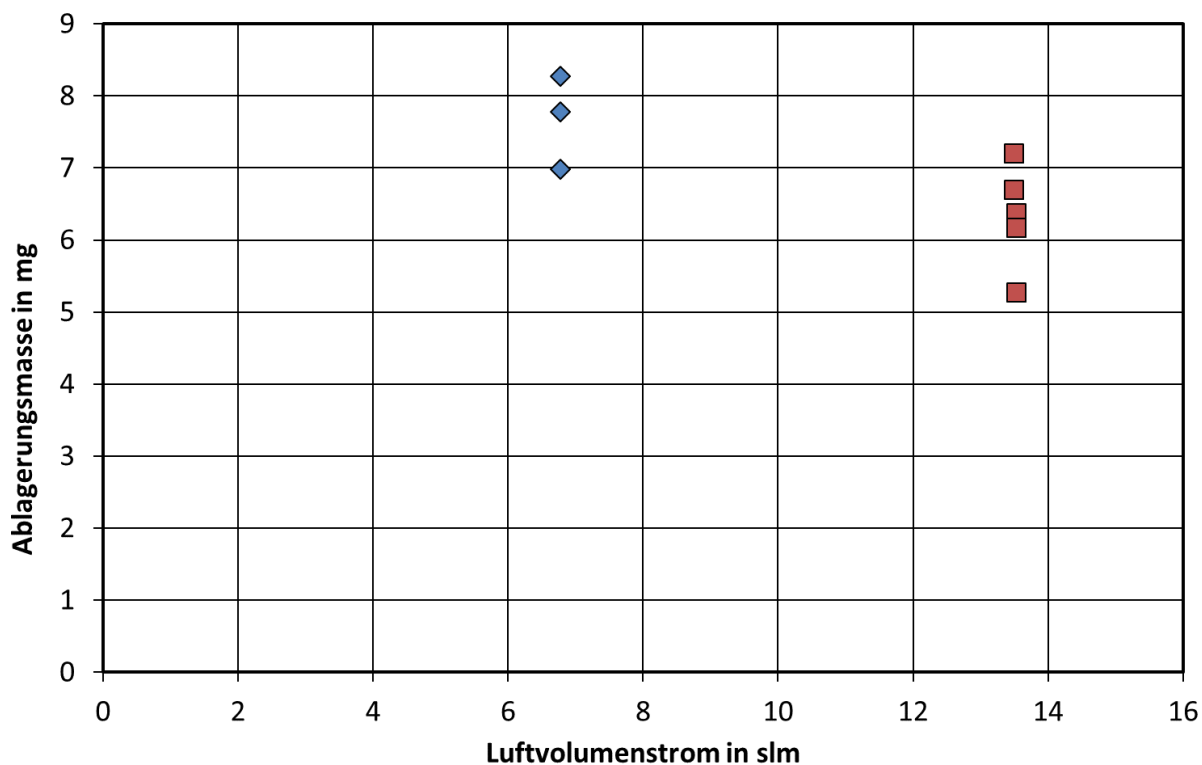
Nach Auswertung der erstellten Kennfelder wurde der Standardluftvolumenstrom für Versuche mit reiner Luftzufuhr auf 13,5 slm festgelegt. Dieser Wert war bereits bei den Versuchen von Fiscoeder [Fischo. 06a], van Rheinberg und Jaschinski [Rheinb. 09, Jaschi. 12] eingestellt worden. Somit kann auf Vergleichswerte zurückgegriffen werden.



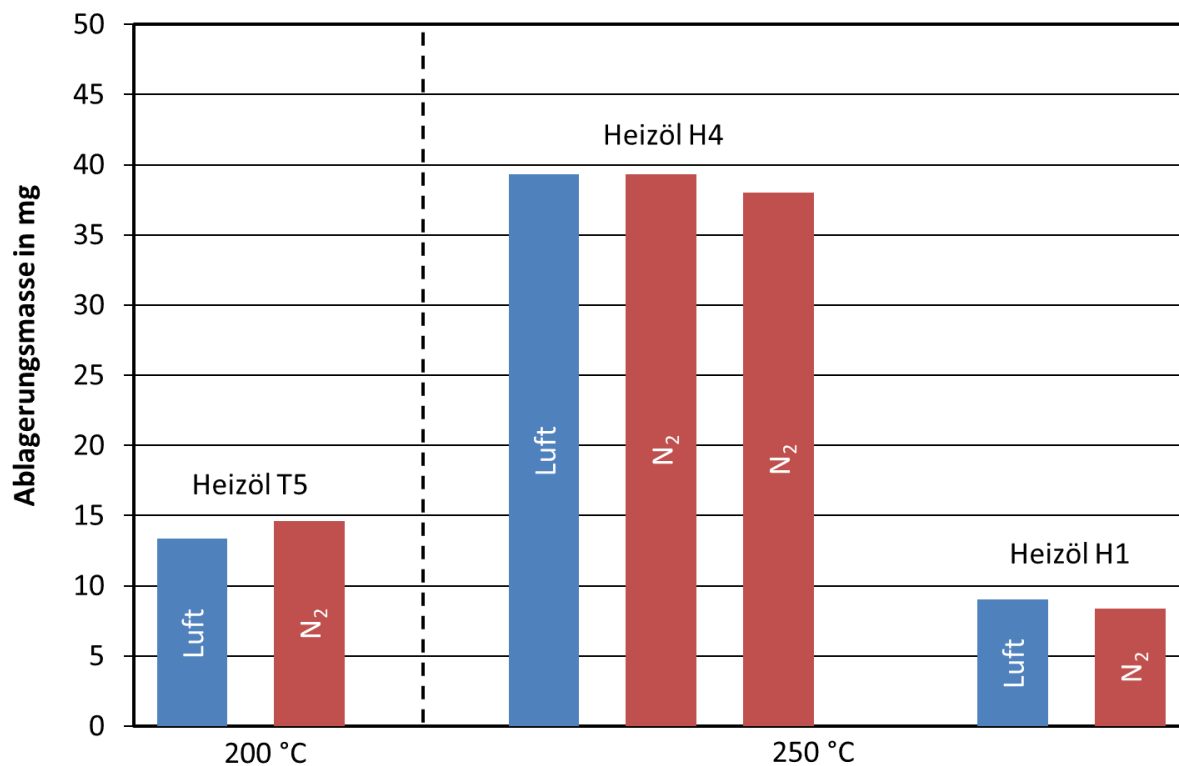
**Abbildung 39:** Kennfeld zum Zündverhalten des Tiegelverdampfers bei einer Tiegeltemperatur von 450 °C und einer Taktzeit von 5 s für schwefelarmes Heizöl

Anschließend wurde der Standardluftvolumenstrom von 13,5 slm halbiert, um zu prüfen, welchen Einfluss der Luftvolumenstrom auf die Ablagerungsbildung ausübt. Bei der niedrigen Temperatur von 250 °C war dies ohne Zugabe von Stickstoff zündungsfrei möglich. Abbildung 40 zeigt die Ablagerungsmasse in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms. Zu erkennen ist eine geringe Abnahme der Ablagerungsmassen mit steigendem Luftvolumenstrom. Zu einem vergleichbaren Schluss kommt Jantzen in seiner Arbeit über die Ablagerungsbildung von Flugmotorölen [Jantzen 88], Kapitel 2.5. Der Autor führt dies auf eine höhere Verdampfungsrate der Flüssigkeit infolge des höheren Luftvolumenstroms zurück.

Brandauer weist darauf hin, dass unter Stickstoffatmosphäre geringere Ablagerungsmassen entstehen [Branda. 93]. Um diesen möglichen Einfluss auf die Ablagerungen im verwendeten Tiegelverdampfer zu überprüfen, sind Versuche unter reiner Stickstoffatmosphäre vorgenommen worden. Hierfür musste der Gasvolumenstrom auf 6,75 slm verringert werden, weil der Abflammer bei 13,5 slm infolge der Einleitung des kalten Stickstoffs in seiner Funktion beeinträchtigt wurde. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 41.



**Abbildung 40:** Ablagerungsmasse des Heizöls T5 in Abhängigkeit des Luftvolumenstroms bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C und einer Taktzeit von 10 s

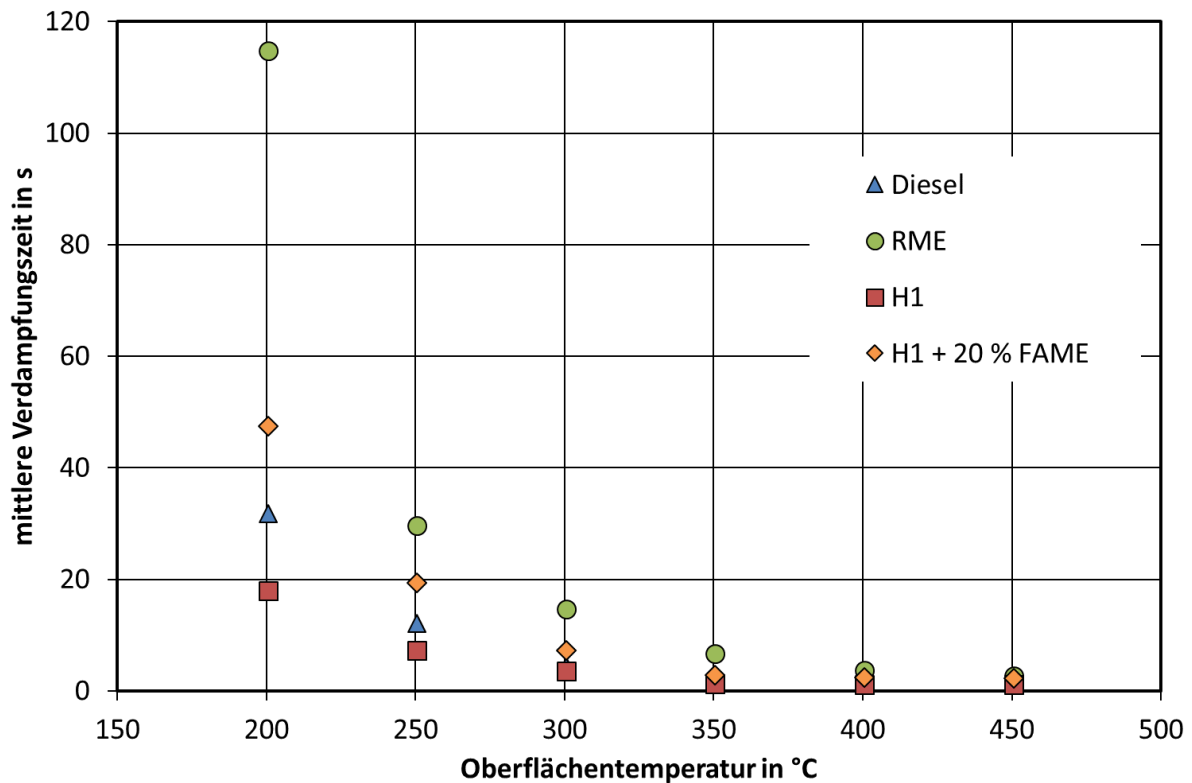


**Abbildung 41:** Vergleich der Ablagerungsmassen der Heizöle T5, H1 und H4 unter Luft- und Stickstoffatmosphäre bei einer Taktzeit von 10 s

Die Ablagerungsmassen der drei Heizöle sind untereinander jeweils nahezu gleich, unabhängig von der vorherrschenden Atmosphäre. Das optische Erscheinungsbild zeigte ebenfalls keinerlei Unterschiede. Entgegen den Beobachtungen von Brandauer sind keine Einflüsse auf die Ablagerungsmassen beim Betrieb ausschließlich mit Stickstoff festgestellt worden. In der verwendeten Prüfapparatur sind damit keine Auswirkungen des reduzierten Sauerstoffangebots infolge des Betriebs mit Stickstoff auf die Ablagerungsbildung vorhanden. Denkbar ist, dass der im Brennstoff enthaltene Sauerstoff von 0,4 % (M/M) [Dittma. 08] bereits ausreicht, um eine ablagerungsbeeinflussende Reaktion in Gang zu setzen, sodass die unterschiedlichen Sauerstoffgehalte der Luft- und der Stickstoffatmosphären im Tiegelverdampfer keine Änderungen der Ablagerungsmassen hervorrufen.

Die Verdampfungszeit (VZ) des eingespritzten Brennstoffs bzw. die davon abhängige Pumpentaktzeit ist ein weiterer Parameter für einen geeigneten Betrieb der Anlage. Ist diese Taktung signifikant schneller als die jeweilige Verdampfungszeit, so besteht die Gefahr, dass sich flüssiger Brennstoff auf dem Probenkörper und als Folge dessen im Heizblock sammelt, was zu unkontrollierten Verdampfungsvorgängen führt. Zudem sind solche „übergelaufenen“ und damit auch außerhalb der Prüffläche mit Ablagerungen bedeckten Probenkörper mit dem Hinblick auf Vergleichbarkeit nicht auswertbar. Es wurde daraufhin festgelegt, dass die Pumpentaktzeit für Standardversuche so zu wählen ist, dass eine vollständige Verdampfung der eingespritzten Brennstoffmenge gewährleistet ist bevor der nächste Einspritzvorgang erfolgt. Der Kolbenhub der verwendeten Pumpe ist stets gleich. Bei jedem Takt wird dadurch das gleiche Volumen an Brennstoff gefördert und in den Verdampferraum gespritzt. Dieses Brennstoffvolumen beträgt 0,019 ml.

Temperaturabhängige Verdampfungszeiten wurden unter anderem für schwefelarme Heizöle und einen Blend mit dem maximal im Rahmen der vorliegenden Arbeit zugemischten FAME-Anteil von 20 % dokumentiert, indem visuell beobachtet wurde, wie der Brennstoff auf dem Tiegel verdampft und welche Zeit für eine vollständige Verdampfung notwendig war. Bei den Temperaturen ab 400 °C war die visuelle Bestimmung der Verdampfungszeit aufgrund der intensiven Dampfentwicklung nicht mehr präzise möglich. Es wurden daher für 400 °C und 450 °C Verdampfungszeiten von maximal 3 s angenommen. Abbildung 42 veranschaulicht die in dieser beschriebenen Weise bestimmten Verdampfungszeiten einiger Brennstoffe.



**Abbildung 42:** Verdampfungszeiten verschiedener Brennstoffe in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur unter Luftatmosphäre

Bei allen betrachteten Brennstoffen ergibt sich eine Verringerung der Verdampfungszeit mit steigender Oberflächentemperatur. Ein identisches Verhalten wie in Abbildung 9 wird beobachtet. Eine Ähnlichkeit der Kurven mit dem Abbildung 5 gezeigten Verlauf ist hingegen nicht zu erkennen, was die Aussagen von Pfeifer und Hutfliß bestätigt, dass Mehrstoffgemische ein gänzlich anderes Verdampfungsverhalten aufweisen können als reine Substanzen [Pfeifer 09, Hutfli. 94]. Die Einflüsse der verschiedenen Bestandteile der einzelnen Brennstoffe sind offensichtlich – Biokomponenten führen über den gesamten betrachteten Temperaturbereich zu einer signifikanten Erhöhung der Verdampfungszeit und damit der Verweilzeit des Brennstoffmenge auf der Oberfläche.

Für die im weiteren Verlauf der Arbeit geprüften Brennstoffe wurden zu den gemessenen Verdampfungszeiten zur Sicherheit jeweils 2 s addiert. Aus diesen Werten ergibt sich die temperaturabhängig mindestens benötigte Pumpentaktzeit, um die jeweils eingespritzte Brennstoffmenge vollständig verdampfen zu lassen, bevor der nächste Einspritzvorgang erfolgt. Tabelle 3 und Tabelle 4 zeigen die daraus resultierenden Pumpentaktzeiten und den jeweiligen Brennstoffmassenstrom.

**Tabelle 3:** Temperaturabhängige Verdampfungszeit von H1

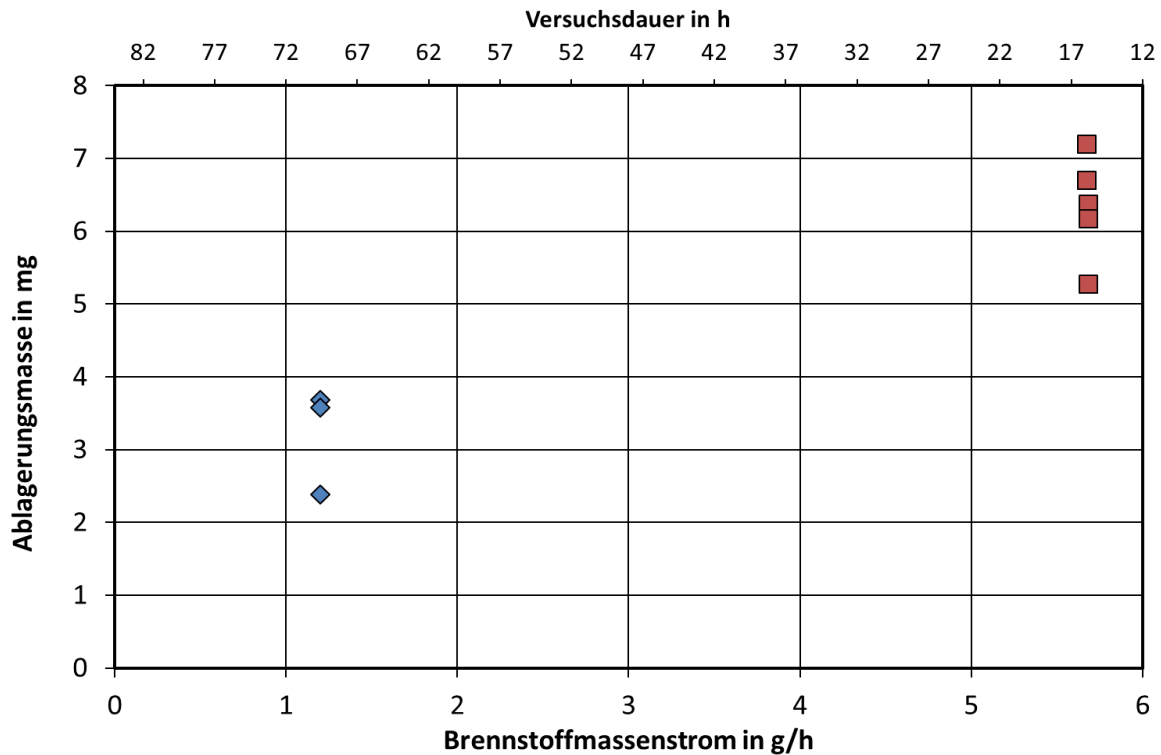
| H1                                     | 200 °C | 250 °C | 300 °C | 350 °C | 400 °C | 450 °C |
|----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Gemessene Tropfenverdampfungszeit in s | 18     | 8      | 5      | 3      | <3     | <3     |
| Taktzeit in s                          | 20     | 10     | 7      | 5      | 5      | 5      |
| Brennstoffmassenstrom in g/h           | 2,76   | 5,67   | 8,22   | 11,66  | 11,66  | 11,66  |

**Tabelle 4:** Temperaturabhängige Verdampfungszeit von H1B20

| H1B20                                  | 200 °C | 250 °C | 300 °C | 350 °C | 400 °C | 450 °C |
|----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Gemessene Tropfenverdampfungszeit in s | 58     | 18     | 8      | 3      | <3     | <3     |
| Taktzeit in s                          | 60     | 20     | 10     | 5      | 5      | 5      |
| Brennstoffmassenstrom in g/h           | 0,88   | 2,76   | 5,67   | 11,66  | 11,66  | 11,66  |

Es wurden alle Versuche, sofern möglich, in der vorliegenden Arbeit bei dem gleichen Brennstoffvolumenstrom und damit der gleichen Oberflächenbelastung durchgeführt. Ausnahmen hiervon bilden die Oberflächentemperaturen 200 °C für mineralöltämmige Brennstoffe und Fraktionen sowie 250 °C im Falle der FAME-Blends. Die auf 10 s festgelegte Taktzeit führt zu einem Brennstoffmassenstrom von 5,67 g/h sowie einer Versuchsdauer von 15 h. Für die Prüfkörperoberfläche resultiert daraus eine Belastung von etwa 0,5 ml/(h·cm<sup>2</sup>) unter der Annahme einer vollständigen Benetzung der Tiegeloberfläche. In einem realen System mit Rotationszerstäuber und Verdampfertopf ergibt sich für eine Brennerleistung von 15 kW eine Oberflächenbelastung von etwa 28 ml/(h·cm<sup>2</sup>).

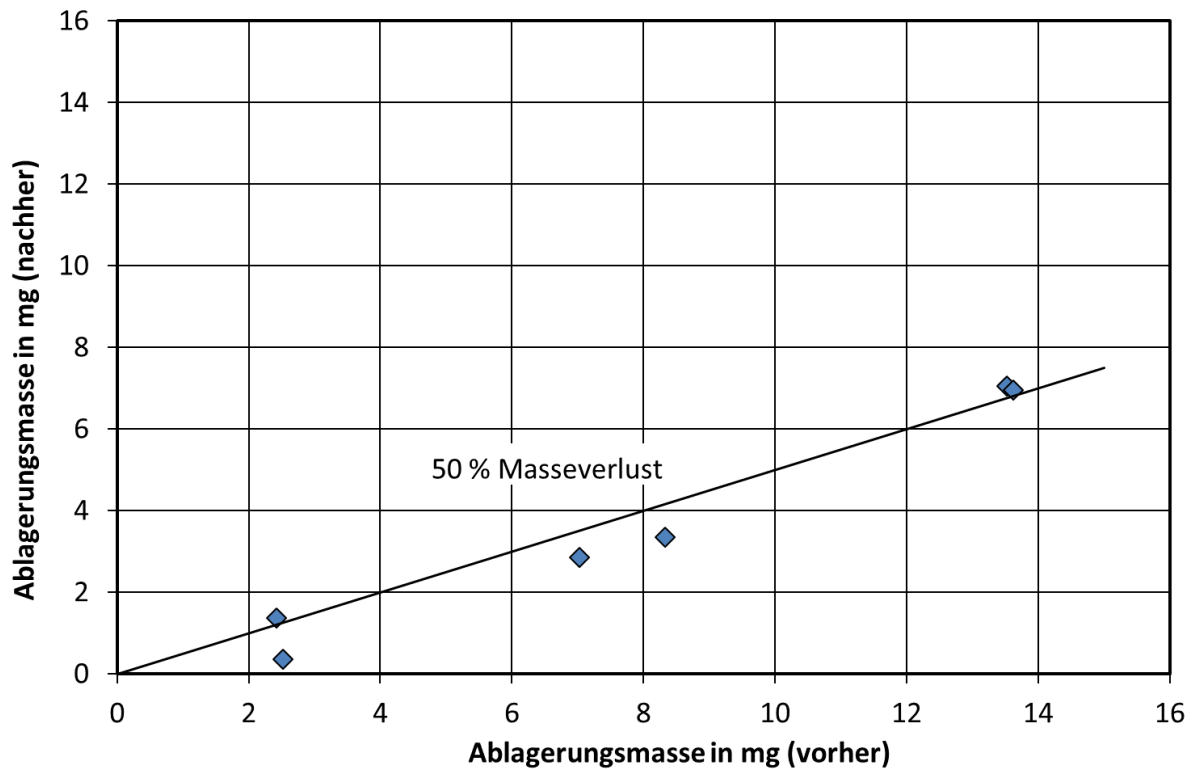
Daran anknüpfend wurde untersucht, welche Auswirkungen die Taktzeit auf die Ablagerungsmasse hat. Die lange Taktzeit von 45 s ergibt einen Brennstoffmassenstrom von 1,19 g/h sowie eine Versuchsdauer von 70 h. In Abbildung 43 ist die Abhängigkeit der Masse gebildeter Ablagerungen von der Pumpentaktzeit und damit des Brennstoffmassenstroms sowie der Versuchsdauer bei einer Temperatur von 250 °C ist aufgezeigt.



**Abbildung 43:** Ablagerungsmasse des Heizöls T5 in Abhängigkeit des Brennstoffmassenstroms bzw. der Versuchsdauer bei einer Temperatur von  $T = 250\text{ °C}$  unter Luftatmosphäre

Zu erkennen ist eine Verringerung der Ablagerungsmasse infolge des niedrigeren Brennstoffmassenstroms bzw. der längeren Versuchsdauer. Mit der Variation der Versuchsdauer erfährt demnach auch die jeweilige Ablagerungsmasse eine Änderung. Ein direkter Vergleich von Ablagerungsmassen ist daher nur bei identischer Versuchsdauer möglich. Jantzen, der eine vergleichbare Apparatur im Rahmen seiner Forschungsarbeit verwendete, beobachtete mit zunehmender Versuchsdauer ebenfalls eine Abnahme der Rückstandsmengen, Abbildung 25.

Um hierzu weitere Hinweise zu erhalten wurde im Anschluss geprüft, ob sich bereits gebildete Massen an Ablagerungen bei längerem Temperatureinfluss ändern. Eine Temperatur von  $500\text{ °C}$  sorgt unter Luft für einen nahezu vollständigen Abbrand von Rückständen auf einem Probenkörper, siehe Kapitel 4.1.1.1. Es ist damit wahrscheinlich, dass bereits bei einer Oberflächentemperatur von  $250\text{ °C}$  die Bestandteile entstandener Ablagerungen durch die Bildung flüchtiger Oxidationsprodukte abgebaut werden. Der in Abbildung 43 dargestellte Versuch ist daraufhin mit Hilfe eines Muffelofens durchgeführt worden. Dieser wurde mit mehreren Tiegeln mit darauf befindlichen Ablagerungen beschickt und anschließend analog zum oben gezeigten Versuch für 70 h auf  $250\text{ °C}$  gehalten. Die Ablagerungsmassen vor und nach dieser Temperierung im Muffelofen zeigt Abbildung 44.



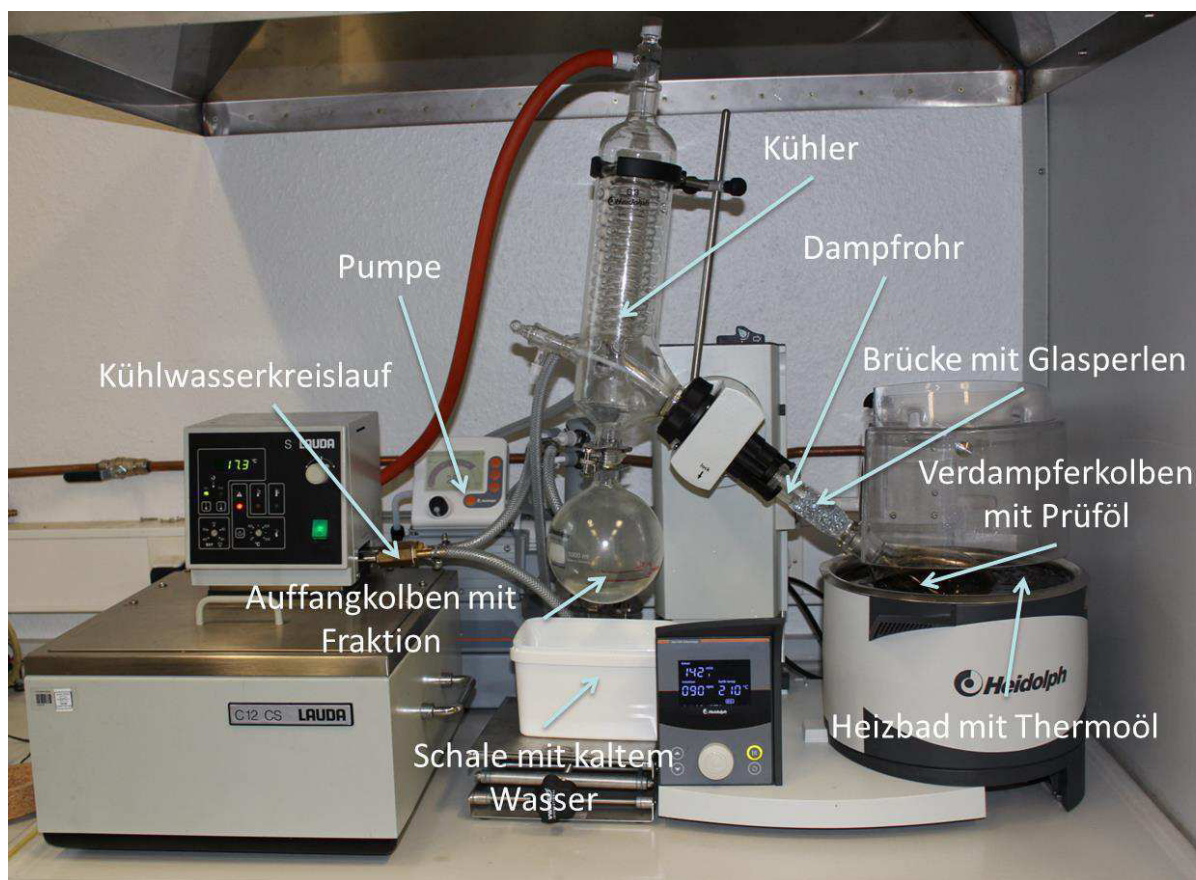
**Abbildung 44:** Ablagerungsmasse des Heizöls T5 vor und nach einer 70-stündigen Temperierung bei 250 °C unter Atmosphärenbedingungen

Unabhängig von der Ablagerungsmasse im Ausgangszustand auf den Tiegeln nahm die jeweilige Ablagerungsmasse im temperierten Muffelofen um etwa die Hälfte ab. Ein ähnliches Verhältnis wurde auch im oben gezeigten Versuch im Tiegelverdampfer nach der Versuchsdauer von 70 h beobachtet. Es ist somit davon auszugehen, dass bereits entstandene Ablagerungen auch bei der vergleichsweise niedrigen Temperatur von 250 °C über die Versuchsdauer sich allmählich abbauen und die Ablagerungsmasse damit abnimmt. Ein direkter Vergleich der Versuchsergebnisse kann daher nur bei gleicher Taktzeit und damit identischer Versuchsdauer gezogen werden.

Um den Abbau von bereits entstandenen Ablagerungen möglichst gering zu halten, ist außerdem eine kurze Versuchsdauer anzustreben. Ackermann zieht anhand ihrer Versuchsreihen identische Schlussfolgerungen [Ackerm. 15].

### 4.1.2 Rotationsverdampfer

Zur Fraktionierung der Heizöle wurde im Rahmen der Arbeit ein Rotationsverdampfer vom Typ „Heidolph Hei-VAP Advantage ML/G3“ in Kombination mit der zugehörigen Pumpeinheit „Rotovac Vario Pumpstand“ mit Kondensatkühler verwendet. Die Apparatur besteht aus einem Heizbad, einem Verdampferkolben, der an einem Dampfrohr befestigt wird, einem Kühler und einem Auffangkolben. Abbildung 45 zeigt die beschriebene Anlage.



**Abbildung 45:** Rotationsverdampfer „Heidolph Hei-VAP Advantage ML/G3“ (f4.0, 1/60 s, ISO 400)

Der Verdampferkolben ist drehbar gelagert, sodass er mit Hilfe eines Motors in Rotation um seine Längsachse versetzt werden kann. Das Heizbad, in dem sich ein Thermoöl befindet, stellt die für die Destillation benötigte Wärmeenergie bereit. Bei der Erwärmung der zu trennenden Flüssigkeit über die Siedetemperatur entsteht Dampf, welcher durch die Brücke und das Dampfrohr in den Kühler strömt.

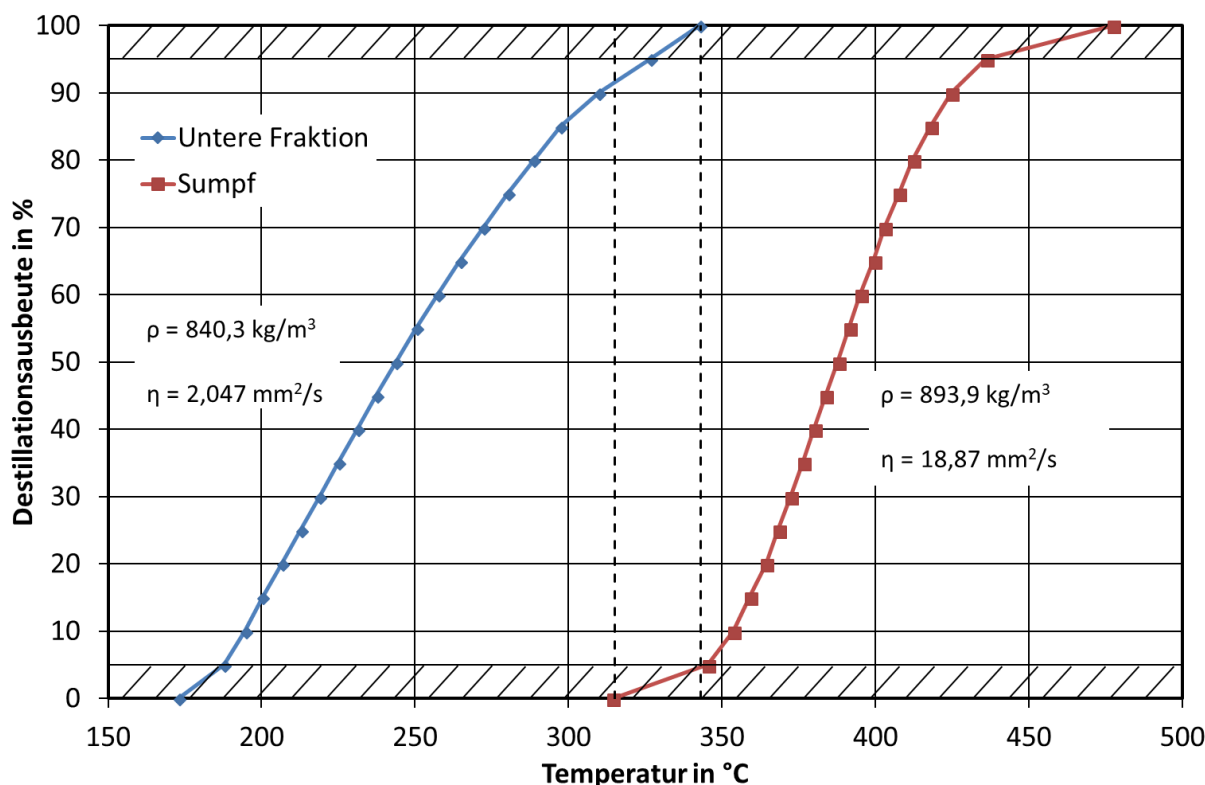
Durch den Einbau der Brücke wird eine Hintereinanderschaltung vieler Destillations-schritte erreicht, wodurch der Trenneffekt im Vergleich zur normalen Destillation stark verbessert wird. Der Dampf kondensiert im Anschluss an den Kühlflächen im Kühler und fließt in den Auffangkolben ab.

Der Verdampferkolben mit der zu trennenden Flüssigkeit wird mittels einer Höhen-verstellung in das aufgeheizte Thermoöl getaucht. Das verwendete Thermoöl lässt eine maximale Heizbadtemperatur von 210 °C zu. Der Innendruck der Apparatur kann mithilfe der Vakuumpumpe bis auf 5 mbar Absolutdruck abgesenkt werden.

Im Vergleich zu einer Destillation bei atmosphärischem Druck wird eine solche Vaku-umdestillation bei erniedrigtem Druck durchgeführt. Infolge der Druckabsenkung in-nerhalb der Apparatur wird die Siedetemperatur der zu trennenden Flüssigkeit her-abgesetzt. Mit dem Verfahren der Vakuumdestillation können daher Flüssigkeiten schonend getrennt werden, denn die Heizbadtemperatur kann vergleichsweise nied-rig gehalten werden.

Die maximal mögliche Fraktionierungstemperatur dieser Apparatur wurde anhand einer Fraktionierung des Heizöls H1 bestimmt. Bei der maximal möglichen Badtem-peratur von 210 °C und der maximal möglichen Absenkung des Drucks in der Appa-ratur auf 5 mbar wurden zwei Siedeschritte hergestellt. Die beiden Siedeverläufe wurden mit der Gaschromatographie nach ASTM D 2887 bestimmt, Abbildung 46. Die obere Fraktion weist einen Siedebeginn bei einer Temperatur von 315 °C auf. Diese Temperatur bezeichnet damit gleichzeitig die maximal erreichbare Fraktionie-rungstemperatur.

Zu sehen sind die Siedeverläufe der beiden hergestellten Fraktionen. Die einge-zeichneten Linien begrenzen den Bereich der Überlappung beider Fraktionen. Dies zeigt, dass in beiden Fraktionen Bestandteile vorhanden sind, die im Bereich zwi-schen 315 °C und 343 °C siedend. Das prüfende Analyselabor wies darauf hin, dass die Ergebnisse der jeweils ersten und letzten 5 % der bestimmten Destillationsaus-beute messprinzipbedingt eine eingeschränkte Genauigkeit aufweisen. Die Überlap-pung kann zudem in einer Siedeverzögerung begründet sein.



**Abbildung 46:** Simulierte Destillation nach ASTM D 2887 von zwei im Rotationsverdampfer hergestellten Fraktionen des Heizöls H1

## 4.2 Brennstoffe

Für die Durchführung des Vorhabens wurden die in Tabelle 5 dargestellten mineral-ölstämmigen Brennstoffe verwendet.

Das Heizöl H4 war in einer Feldanlage durch signifikante Ablagerungsbildung und damit verbundene Beeinträchtigung der Funktion des vollvormischenden Brennersystems aufgefallen. Die Ware wurde dem Projekt vom betroffenen Gerätehersteller daraufhin zu Verfügung gestellt.

Für die Fraktionierung wurden die Heizöle H3 und H4 gewählt, weil diese im Verlauf des Projekts die niedrigsten bzw. die höchsten Ablagerungsmengen bildeten. Intern ist die Fraktionierung mit Hilfe eines Rotationsverdampfers durchgeführt worden. Aufgrund anlagenseitiger Beschränkungen wurden zudem weitere Fraktionierungen bei einem externen Dienstleister in Auftrag gegeben, sodass auch die hochsiedenden Bestandteile des jeweiligen Heizöls abgetrennt werden konnten.

Zur Prüfung der Ablagerungsbildung von Blends wurden 5 % (V/V) FAME, 10 % (V/V) FAME und 20 % (V/V) FAME den beiden Heizölen H1 (H1B5, H1B10, H1B20) und H3 (H3B5, H3B10, H3B20) zugemischt.

**Tabelle 5:** Verwendete mineralölstämmige Brennstoffe nach DIN 51603-1:2011-09

| Heizöl       | Schwefelgehalt<br>in ppm | Verwendung                                                                                                    |
|--------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H1           | 46                       | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung,<br>Herstellung von Blends, Materialprüfung, Parameterstudie         |
| H2           | 39                       | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung                                                                      |
| H3           | 8                        | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung,<br>Fraktionierung, Herstellung von Blends                           |
| H4           | 47                       | Standardprüföl, brennstoffspezifische Ablagerungsbildung, Oberflächenprüfung, Fraktionierung, Parameterstudie |
|              |                          |                                                                                                               |
| T5           | < 5                      | Parameterstudie                                                                                               |
|              |                          |                                                                                                               |
| HEL standard | ~ 900                    | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung                                                                      |

Der FAME-Anteil bestand dabei jeweils aus 70 % (V/V) RME und 30 % (V/V) SME. Das Heizöl H1 wurde als Basisbrennstoff ausgewählt, weil es von den vier Prüfölen die niedrigste Dichte aufweist und nach der Zumischung des FAME-Anteils damit die Anforderungen der Norm DIN SPEC 51603-6:2011-06 bezüglich der Dichte noch erfüllt. Eine Prüfung von Blends mit H3 als Basisbrennstoff wurde durchgeführt, um die Auswirkungen der FAME-Zumischung bezüglich der Ablagerungsbildung bei einem tiefentschwefelten Heizöl zu untersuchen. Der zugemischte FAME-Anteil wurde aus 70 % RME (V/V) und 30 % SME (V/V) hergestellt. Dieses Verhältnis wurde gewählt, weil SME aufgrund seiner niedrigen Oxidationsstabilität im Vergleich zu RME zwar ablagerungskritischer ist, RME auf dem europäischen Markt jedoch einen wesentlich größeren Anteil einnimmt.

Auf europäischer Ebene sind die Anforderungen an Biodiesel als Brennstoff und als Mischkomponente für Heizöl EL nach DIN EN 14214:2014-06 genormt. In der Bundesrepublik Deutschland sind Rahmenbedingungen für die Einführung alternativer Brennstoffe geschaffen worden. Hierfür wurde die Norm DIN SPEC 51603-6:2017-03 mit dem Titel „Heizöl EL Alternativ“ erarbeitet. Diese beinhaltet Anforderungen an alternative flüssige Brennstoffe sowie mögliche Prüfmethoden, sodass ein betriebssicherer Einsatz in Ölfeuerungsgeräten gewährleistet ist.

Die verwendeten biogenen Brennstoffe und FAME-Blends sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 6:** Verwendete biogene Brennstoffe und FAME-Blends

| <b>Brennstoff</b>     | <b>Norm</b>              | <b>Verwendung</b>                        |
|-----------------------|--------------------------|------------------------------------------|
| RME                   | DIN EN 14214:2014-06     | Herstellung von Blends                   |
| SME                   | DIN EN 14214:2014-06     | Herstellung von Blends                   |
| H1B5, H1B10,<br>H1B20 | DIN SPEC 51603-6:2011-06 | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung |
| H3B5, H3B10,<br>H3B20 | DIN SPEC 51603-6:2011-06 | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung |

Im Laufe der Entstehung der Arbeit sind zahlreiche Analysen der verwendeten und hergestellten Brennstoffe durchgeführt worden. Für alle vier Prüfole erfolgte eine Brennstoffanalyse nach DIN 51603-1:2011-09, zudem sind die jeweiligen Siedeverläufe nach DIN EN ISO 3405:2011-04 bestimmt worden. Der Vergleich der Messwerte mit den Daten aus der herstellerseitigen Eingangsanalytik zeigte keine Auffälligkeiten. Für das RME, das SME sowie deren 70/30-Mischung ist der jeweilige Siedeverlauf bestimmt worden. Vollanalysen nach DIN EN 14214:2014-06 wurden für die hergestellten Blends mit H1 als Basisbrennstoff durchgeführt, die entsprechenden Siedeverläufe sind ebenfalls vorhanden. Für die hergestellten Heizölfraktionen erfolgte die Bestimmung der jeweiligen Siedeverläufe sowie der Dichte. Diese umfangreiche Analytik wurde durchgeführt, um mögliche Korrelationen der Analysedaten mit Erkenntnissen bezüglich der Ablagerungsbildung aufzeigen zu können.

Die Prüfung der Ablagerungsbildung gealterter Brennstoffe erfolgte anhand von Probenmengen aus einer Langzeitlagerung [Eiden 14]. Für die Beschleunigung der Alterungserscheinungen waren die Proben bei einer Temperatur von 40 °C zusammen mit einer Kupferwendel als Katalysator in der Brennstoffphase in offenen Glasflaschen unter Lichtausschluss und bei einer relativen Luftfeuchte von ~18 % über einen Zeitraum von 24 Monaten eingelagert.

Tabelle 7 listet diese forciert gealterten Brennstoffe auf.

**Tabelle 7:** Verwendete forciert gealterte Brennstoffe [Eiden 14]

| <b>Brennstoff</b> | <b>Zusammensetzung</b>                                   | <b>Verwendung</b>                        |
|-------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| P8B10a            | mineralölstämmig                                         | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung |
| P8B11a            | 10 % (V/V) FAME aus<br>100 % RME                         | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung |
| P8B32a            | 10 % (V/V) FAME aus 70 % (V/V)<br>RME und 30 % (V/V) SME | brennstoffspezifische Ablagerungsbildung |

Die vorhandenen Analysedaten der einzelnen Brennstoffe und Fraktionen sind den Anhängen B - P zu entnehmen.



## 5 Versuchsparmeter und Versuchsergebnisse

### 5.1 Versuchsparmeter

Die standardmäßigen Versuchsparmeter wurden anhand der Erkenntnisse aus früheren Projekten und der in Abschnitt 4.1.1.2 beschriebenen Parameterstudie festgelegt. Je Versuch wurde eine Brennstoffmenge von 100 ml verdampft. Als Spülmedium im Verdampferraum des Tiegelverdampfers kam stets Druckluft mit einem Volumenstrom von 13,5 slm zum Einsatz. Mit diesem Volumenstrom ist sichergestellt, dass bei der Verdampfung von Heizöl keine Zündung im Verdampferraum erfolgt.

Die Zeit bis die eingespritzte Brennstoffmenge verdampft ist, hängt von der jeweiligen Tiegeltemperatur und dem Brennstoff selbst ab. Festgelegt wurde, die jeweils vorangegangene Brennstoffmenge vollständig verdampfen zu lassen, bevor der nächste Einspritzvorgang erfolgt. Aus der damit fixierten Taktzeit von 10 s ergibt sich eine Dauer der Brennstoffverdampfung von etwa 15 h pro Versuch. Von diesen Vorgaben abweichende Taktzeiten bzw. Temperaturen sind in den jeweiligen graphischen Darstellungen angegeben.

Eine prinzipiell für alle durchgeführten Versuche repräsentative Darstellung eines Tiegels vor und nach einem Versuch ist in Abbildung 47 zu sehen.



**Abbildung 47:** Tiegel vor (links) und nach (rechts) einem Versuch (f11.0, 1/10 s, ISO 100)

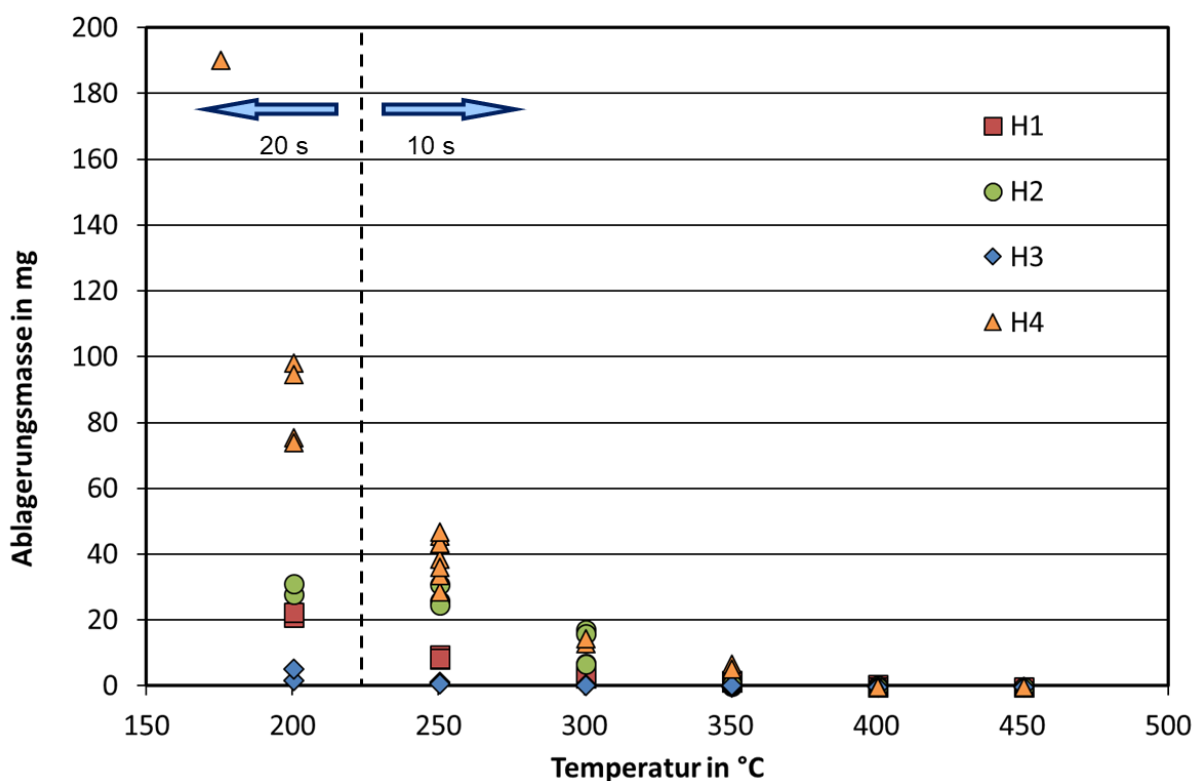
## 5.2 Versuchsergebnisse

### 5.2.1 Mineralölstämmige Brennstoffe

#### 5.2.1.1 Ablagerungsbildung

Die Versuchsergebnisse bezüglich der Ablagerungsbildung werden im Kapitel 5 in Diagrammen mit identischem Aufbau dargestellt. Die x-Achse zeigt die Temperatur der Tiegeloberfläche in Grad Celsius, die Ablagerungsmassen sind auf der y-Achse in Milligramm aufgetragen.

Die vier in Kapitel 4.2 beschriebenen Brennstoffe wurden im Tiegelverdampfer mit den in Abschnitt 5.1 angegebenen Versuchsparametern bis zu einer Tiegeltemperatur von 450 °C geprüft. Abbildung 48 zeigt die gemessenen Ablagerungsmassen.



**Abbildung 48:** Ablagerungsbildung der Heizöle H1 bis H4 auf Standardprobenkörpern im Tiegelverdampfer unter Luftatmosphäre

Über den gesamten Temperaturbereich wurden die wenigsten Ablagerungen von dem Heizöl H3 verursacht. Das Heizöl EL H4 bildete die größten Ablagerungsmassen, was die Beobachtungen aus dem Feld bestätigt. Das Heizöl H4 weist zudem eine größere Streuung der Ablagerungsmengen bei 200 °C und 250 °C auf. Die große Streubreite war bei diesem Heizöl auch bei allen anderen durchgeführten Versuchen festzustellen.

Alle vier geprüften Heizöle zeigen im Bereich von 250 °C bis 450 °C eine kontinuierliche Abnahme der gebildeten Ablagerungsmasse. Bei 400 °C und 450 °C waren nur äußerst geringe Mengen an Ablagerungen auf der Tiegeloberfläche zu erkennen. Die Massendifferenz des Tiegels vor und nach dem Versuch lag dabei bei allen vier Prüfüfen unter 0,5 mg. Die im Kapitel 4.1.1.1 beschriebene Massenzunahme der Tiegel infolge von Oxidation bei höheren Temperaturen liegt in demselben Größenbereich, sodass die hier beobachtete Massendifferenz der Oxidation der Tiegel zuzuschreiben ist.

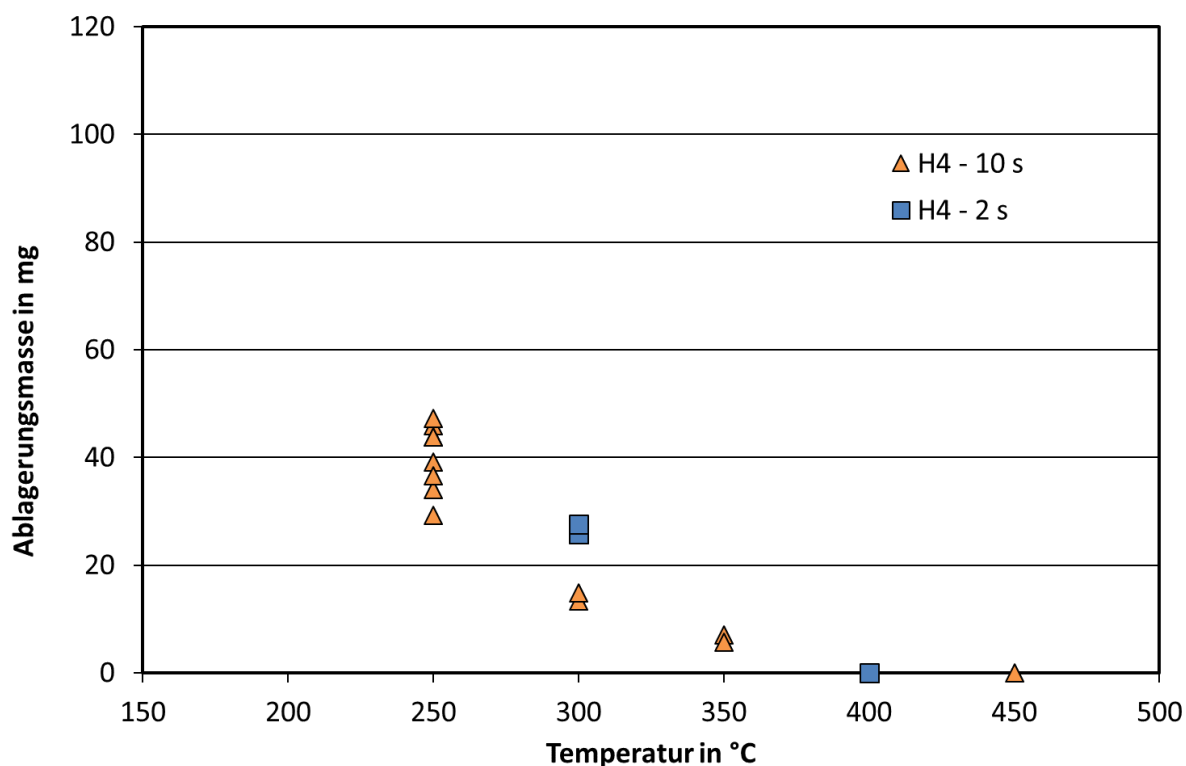
Ausgehend davon, dass das Heizöl H4 im Tiegelverdampfer zu den höchsten Ablagerungsmassen der vier Prüfüfe führte und im Vergleich zu den Prüfüfen H1 bis H3 große Schwankungen bezüglich der entstehenden Ablagerungsmassen aufwies sowie im Feld mit erhöhter Ablagerungsbildung aufgefallen war, wird geschlussfolgert, dass ein Heizöl im realen System zu Beeinträchtigungen führt, wenn damit eine Ablagerungsmasse von 30 mg oder mehr bei 250 °C Oberflächentemperatur und 10 s Taktzeit im Tiegelverdampfer beobachtet wird.

Ab einer Oberflächentemperatur von 400 °C waren nur noch sehr geringe Ablagerungsmengen zu beobachten. Es wurde daher geprüft, ob der thermische Abbau von möglicherweise entstandenen Ablagerungen hierfür ursächlich ist. Den Ergebnissen der Parameterstudie zufolge sollten bei verkürzter Taktzeit deutlich größere Ablagerungsmengen auf dem Probenkörper verbleiben, sofern eine Bildung von Rückständen überhaupt stattfindet.

Zudem ist die Oberflächenbelastung im verwendeten Tiegelverdampfer bei einer Taktzeit von 10 s, im Vergleich zu einem vollvormischenden Brennersystem, sehr gering. Durch eine Verringerung der Taktzeit, und damit einer Erhöhung des Brennstoffstroms sowie der Oberflächenbelastung, wird eine gewisse Annäherung an die Realität erlangt. Der maximal mögliche Brennstoffstrom wird jedoch vom Zündverhalten und der bauartbedingten Abgasabsaugung limitiert. Eine Taktzeit von 2 s wurde als höchste Förderfrequenz ermittelt, mit der ein sicherer Betrieb der Apparatur noch möglich ist. Diese Taktzeit ergibt eine Oberflächenbelastung von 2,5 ml/(h·cm<sup>2</sup>), was dennoch im Vergleich zu realen Systemen um etwa den Faktor 10 kleiner ist. Die Ergebnisse der Versuche mit verkürzter Taktzeit zeigt Abbildung 49.

Für die Oberflächentemperatur von 300 °C sind höhere Ablagerungsmassen gegenüber der Standardtaktzeit festgestellt worden. Bei 400 °C waren für beide Taktzeiten keine Ablagerungen auf dem Prüfkörper zu sehen. Es bilden sich demnach keine

Ablagerungen und ein thermischer Abbau kann ausgeschlossen werden. Auswirkungen des höheren Brennstoffstroms auf die Ablagerungsmasse sind nur bei niedrigeren Temperaturen vorhanden, Abbildung 43.



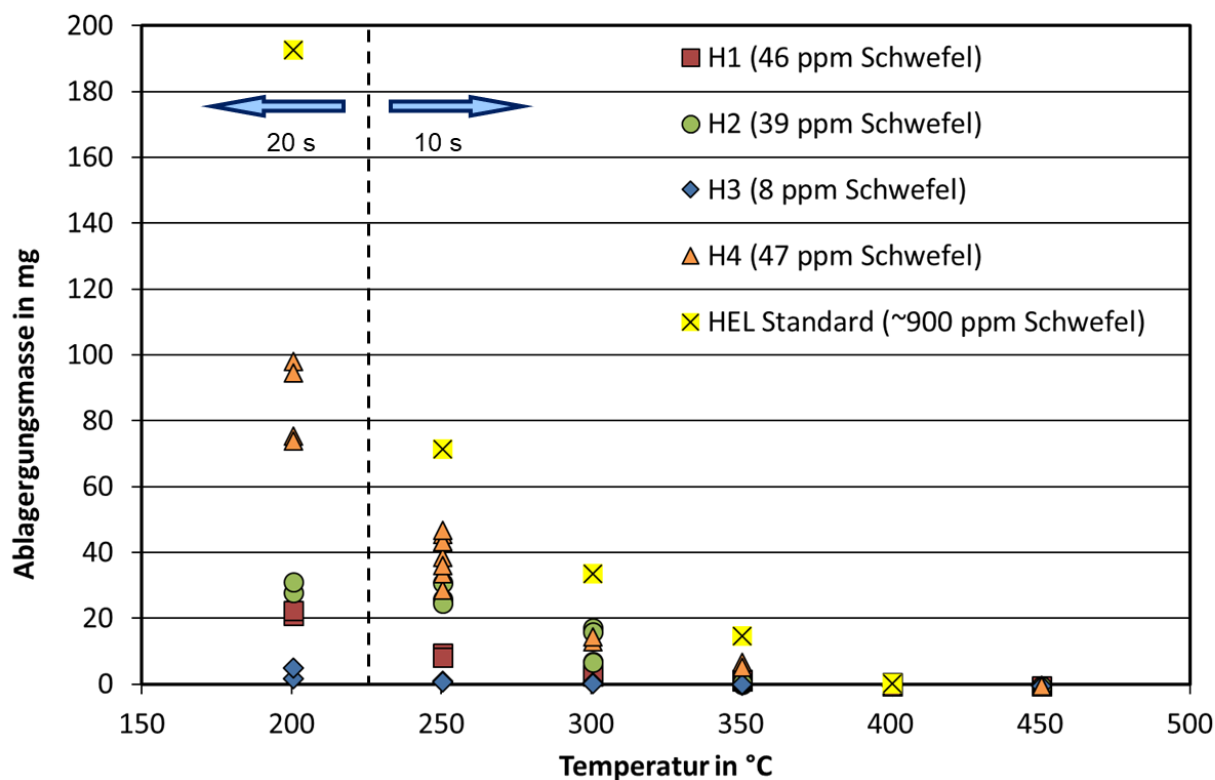
**Abbildung 49:** Ablagerungsmassen des Heizöls H4 auf Standardprobenkörpern bei Standardtaktzeit und verkürzter Taktzeit unter Luftatmosphäre im Vergleich

### 5.2.1.2 Korrelation mit Brennstoffeigenschaften

Nach der Auswertung der Versuchsergebnisse der mineralölstämmigen Brennstoffe wurden mögliche Korrelationen der Ablagerungsmassen mit den Analysedaten der einzelnen Brennstoffe hergestellt. Ein Kriterium, welches größere Auswirkungen auf die Ablagerungsbildung haben könnte, ist der Schwefelgehalt des Heizöls. Diesbezüglich ist in Abbildung 50 den vier Heizölen EL schwefelarm eine HEL-Standard-Qualität gegenübergestellt.

Mit einem Gehalt von etwa 900 ppm weist das HEL Standard einen signifikant höheren Schwefelanteil als die HEL schwefelarm auf. Das HEL Standard bildet bei der Verdampfung im Tiegelverdampfer bis einschließlich 350 °C Oberflächentemperatur deutlich höhere Ablagerungsmassen als HEL schwefelarm. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass in schwefelhaltigen Heizölen eine große Bandbreite von Schwefelverbindungen mit unterschiedlichen Siedepunkten enthalten ist. Betrachtet

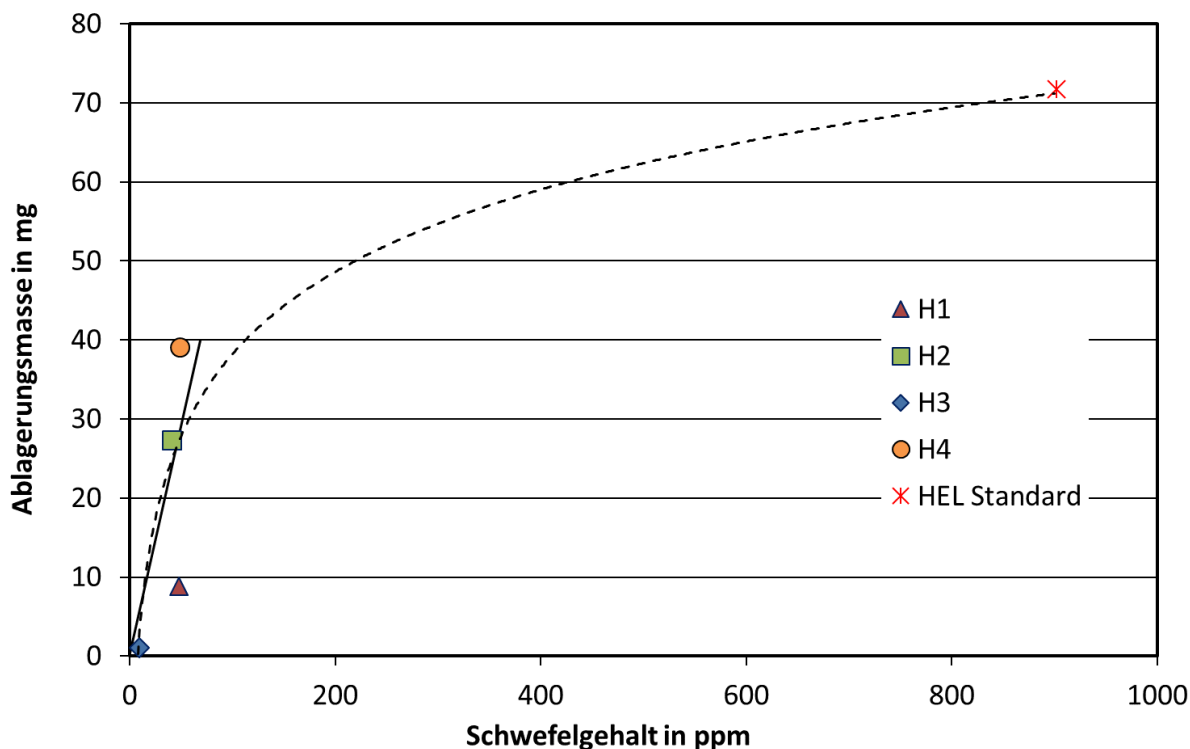
man jedoch den um den Faktor 20 höheren Schwefelgehalt des HEL Standard im Vergleich zu den Heizölen H1, H2 und H4, so ist der Anstieg der Ablagerungsmasse als moderat zu bezeichnen.



**Abbildung 50:** Vergleich der Ablagerungsmassen der vier Heizöle EL schwefelarm und einer HEL-Standard-Qualität auf Standardprobenkörpern unter Luftatmosphäre

Bezüglich des Schwefelgehalts sind die Heizöle H1 und H4 als identisch zu betrachten. Obwohl beide einen nahezu gleichen Schwefelanteil aufweisen, unterscheiden sich die Ablagerungsmassen jedoch deutlich voneinander. Weiterhin erzeugte das Heizöl H2 mehr Ablagerungen als das Heizöl H1, obwohl das Heizöl H1 einen höheren Schwefelanteil aufweist. Der Unterschied zwischen den Ablagerungsmengen ist bei der Tiegeltemperatur von 250 °C klar zu erkennen.

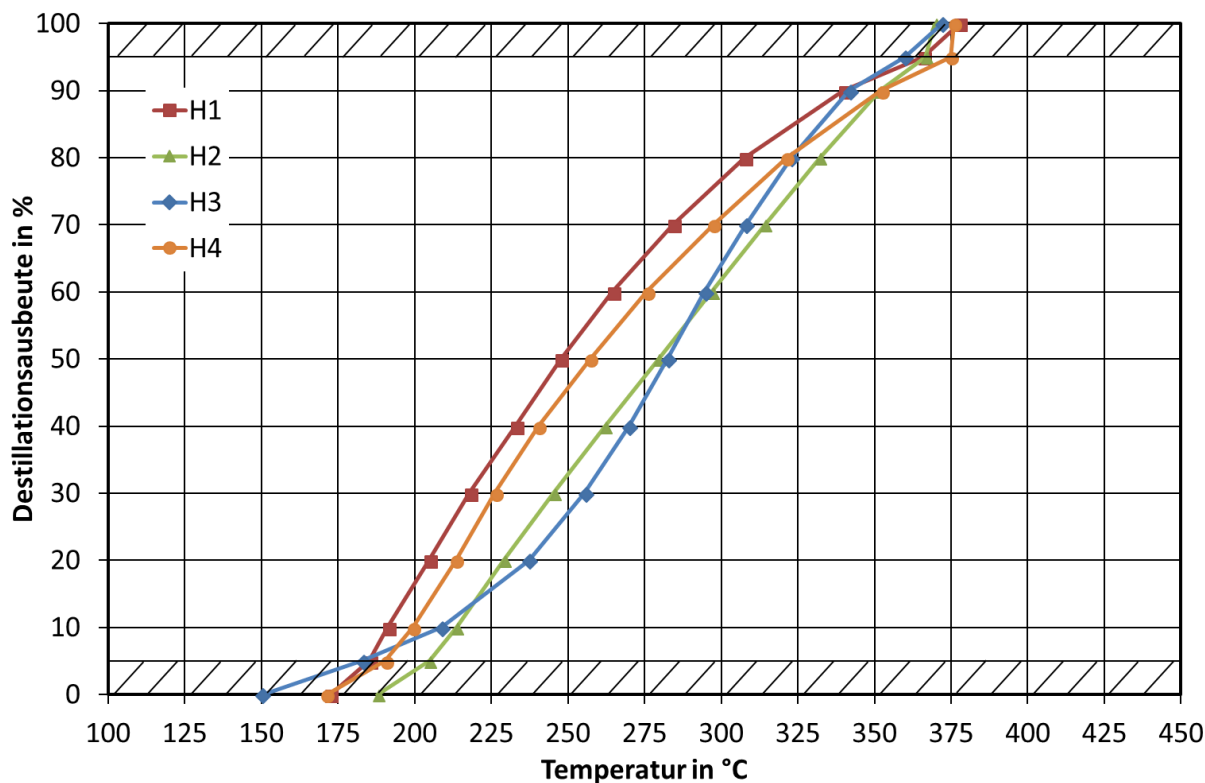
Die Abbildung 51 zeigt eine durchgezogene Trendlinie, gebildet aus dem Schwefelgehalt und der jeweiligen Ablagerungsmasse der einzelnen schwefelarmen Heizöle H1 bis H4. Diese veranschaulicht, dass bei diesen niedrigen Schwefelgehalten (< 50 ppm) ein proportionaler Effekt des Schwefels auf die Ablagerungsmassen denkbar ist. Wird jedoch ein HEL Standard mit einem Schwefelgehalt von etwa 900 ppm in die Bildung der Trendlinie einbezogen, ist zu erkennen, dass eine lineare Korrelation des Schwefelgehalts mit der entstehenden Ablagerungsmasse über diesen großen Bereich nicht besteht.



**Abbildung 51:** Ablagerungsmassen verschiedener Heizölqualitäten in Abhängigkeit des Schwefelgehalts bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C unter Luftatmosphäre und einer Taktzeit von 10 s

Ein weiteres Kriterium der Ablagerungsbildung ist die Siedecharakteristik des jeweiligen Brennstoffs. Aktuelle Annahmen gehen davon aus, dass die höhersiedenden Bestandteile maßgeblich für die Ablagerungsbildung sind. Es sollten somit Zusammenhänge mit den jeweiligen Siedeverläufen der Brennstoffe herstellbar sein. Abbildung 52 zeigt die Siedeverläufe der vier Prüfole.

Die Analysen ergeben teils deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven bezüglich der temperaturabhängigen jeweils erreichten Destillationsausbeute. Die Anstiege der Siedeverläufe der Heizöle H1, H2 und H4 sind jedoch zum Großteil nahezu identisch. Das tiefentschwefelte Heizöl H3 zeigt einen vergleichsweise flachen Anstieg zu Beginn des Verlaufs, es sind damit also weniger niedrigsiedende Bestandteile vorhanden als bei den anderen Heizölen. Im Bereich der höher siedenden Bestandteile liegen die Kurven aller vier Prüfole wieder näher beieinander.

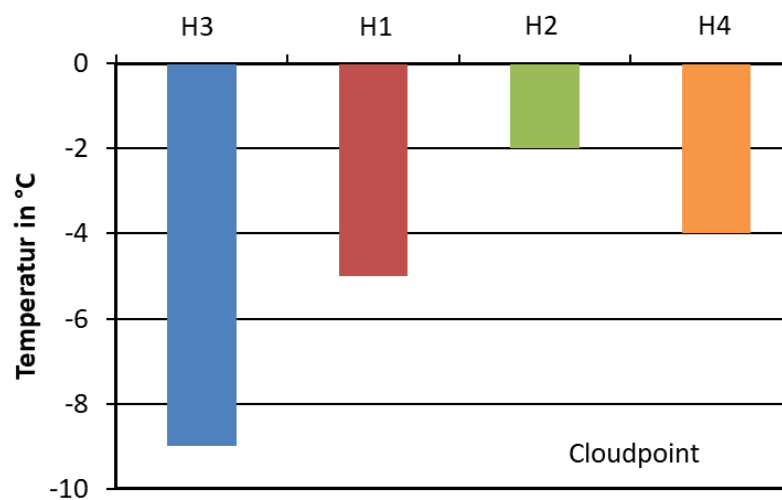
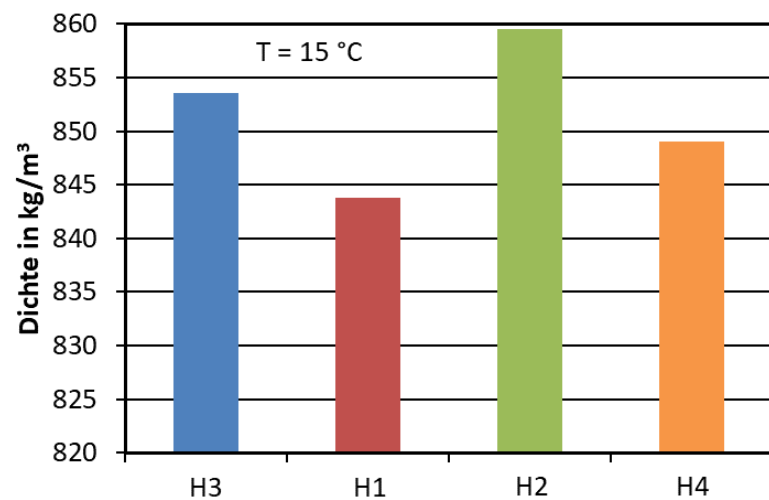
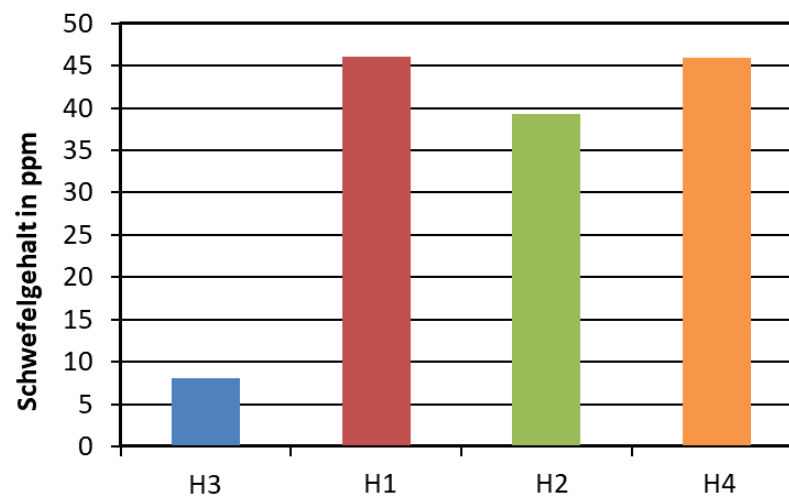
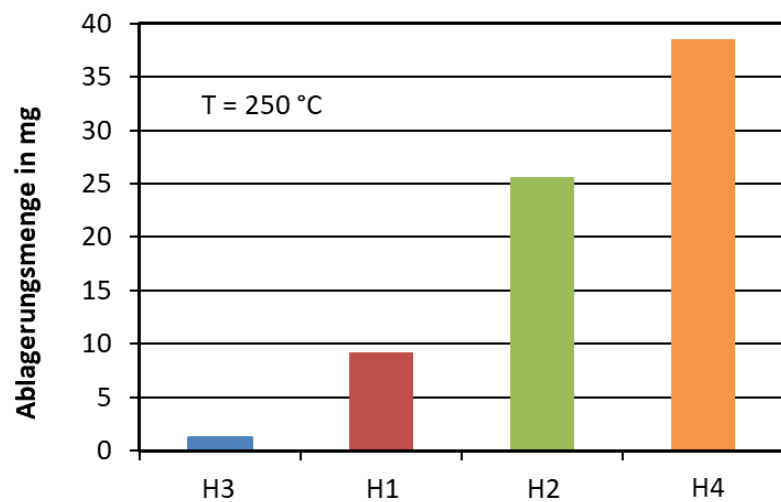


**Abbildung 52:** Siedeverläufe der Heizöle H1 bis H4

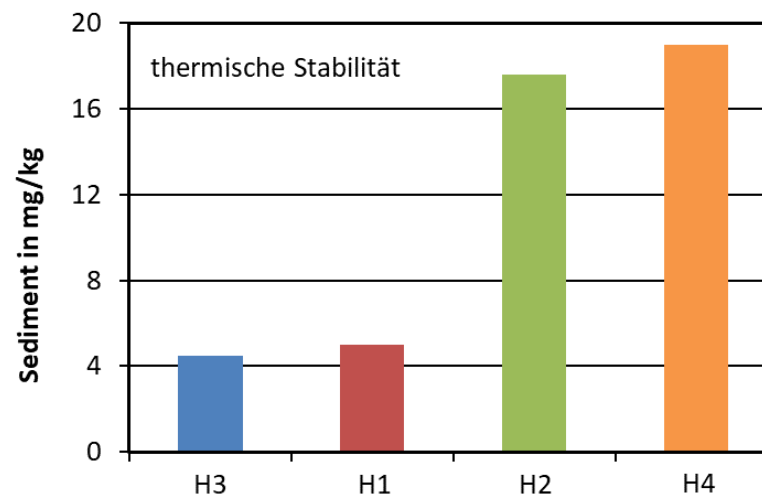
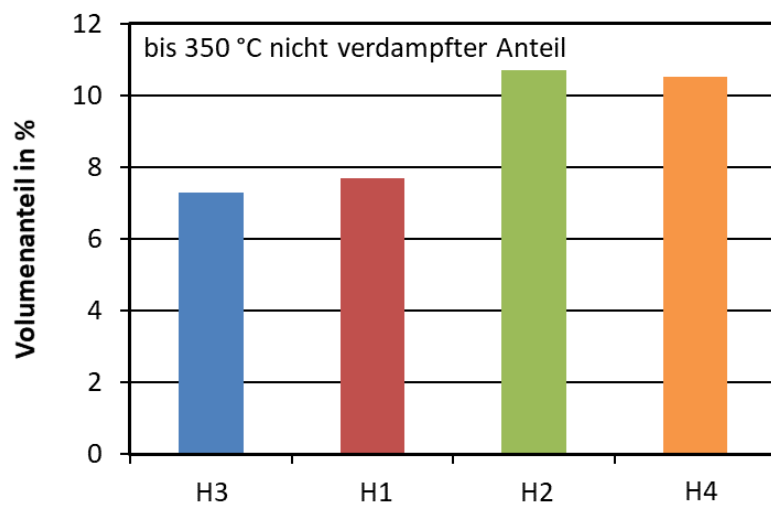
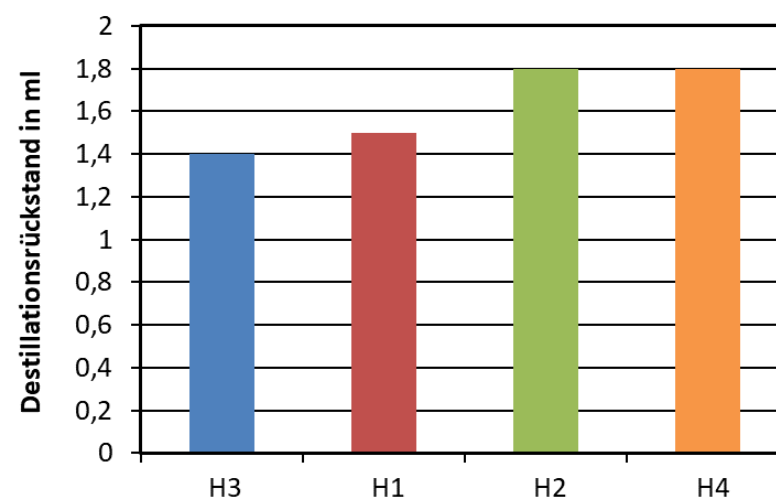
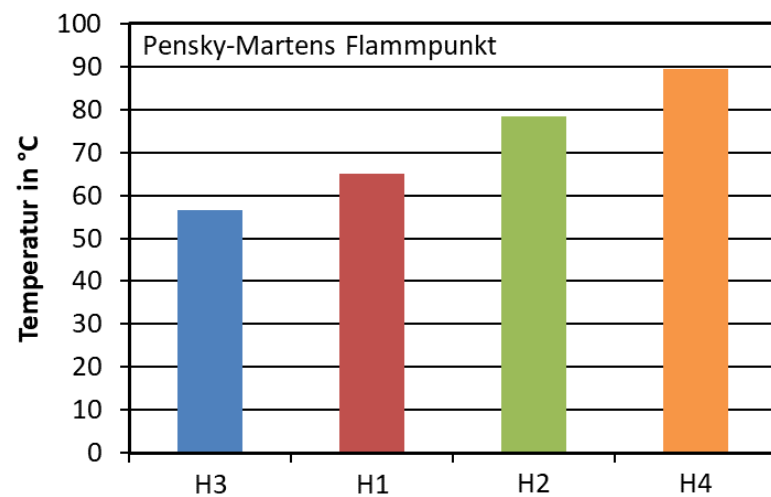
Korrelationen mit den aufgenommenen Ablagerungsmassen sind jedoch nicht herzustellen. Der Siedeverlauf des Heizöls H4, welches im gesamten geprüften Temperaturbereich zu den höchsten Ablagerungsmassen führte, zeigt keinerlei Auffälligkeiten und befindet sich zwischen den Verläufen der anderen Heizöle. Das Prüföl H3 mit der vergleichsweise großen Menge an Bestandteilen die zwischen 230 °C und 280 °C sieden zeigt flächendeckend die niedrigsten Ablagerungsmassen.

Eine Verbindung des Siedeverhaltens des jeweiligen Heizöls mit dessen jeweiliger Ablagerungsbildung ist damit nicht nachzuweisen.

Zur Identifizierung möglicher systematischer Einflüsse, sind einige ausgewählte Analysedaten der Heizöle H1 bis H4 in Abbildung 53, Abbildung 54 und Abbildung 55 vergleichend dargestellt.



**Abbildung 53:** Ausgewählte Analysedaten der Heizöle H1 bis H4



**Abbildung 54:** Ausgewählte Analysedaten der Heizöle H1 bis H4 (Fortsetzung)

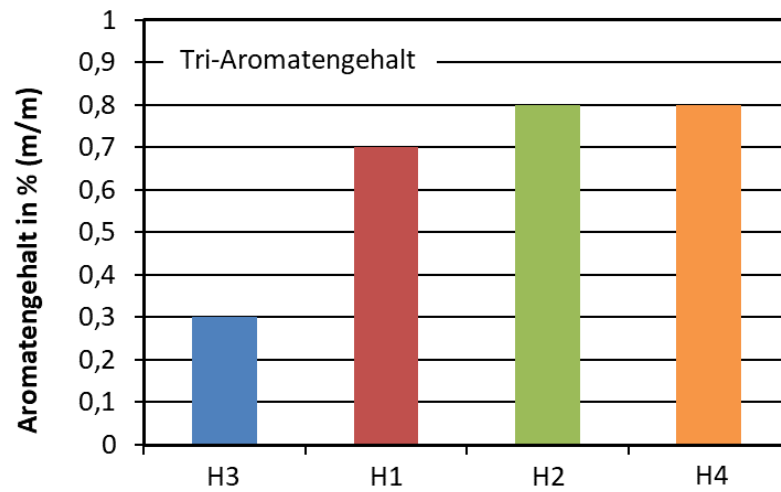
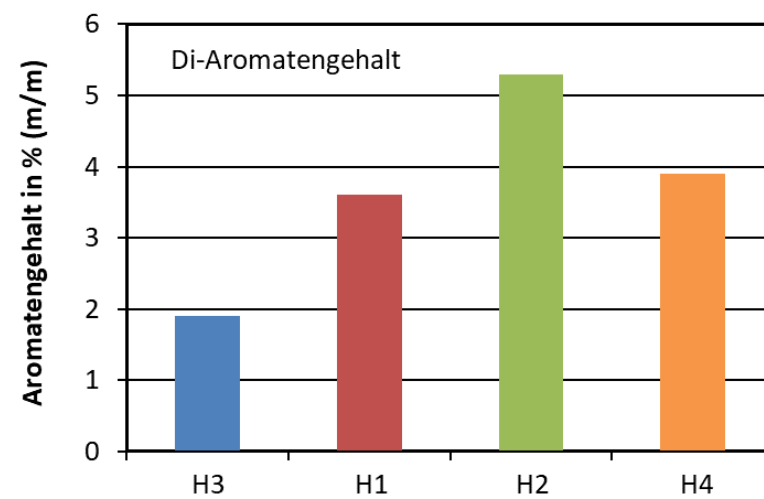
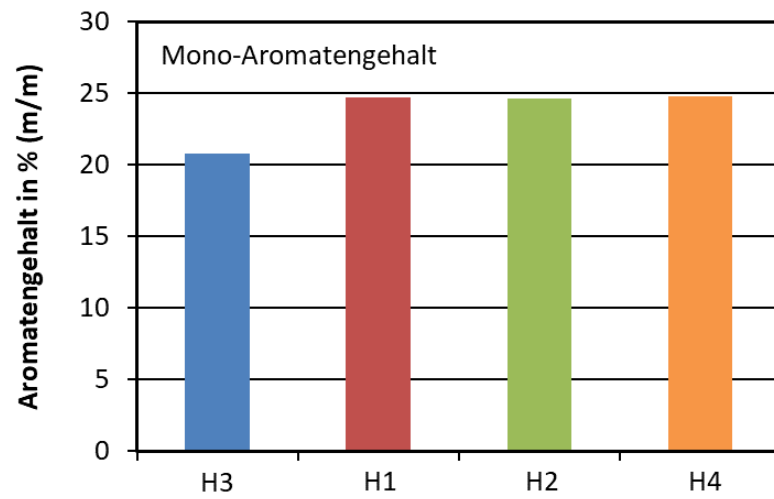


Abbildung 55: Ausgewählte Analysedaten der Heizöle H1 bis H4 (Fortsetzung)

Betrachtet man die Ablagerungsmassen der einzelnen Prüföle im Verhältnis zueinander, so lassen sich Verbindungen zu einigen analysierten Werten herstellen. Bestimmend für die Ablagerungsbildung ist offensichtlich:

- eine niedrige thermische Stabilität
- ein hoher Destillationsrückstand
- ein größerer bis 350 °C nicht verdampfter Anteil und damit ein größerer Anteil an hochsiedenden bzw. langkettigen Verbindungen
- ein hoher Pensky-Martens-Flammpunkt
- ein hoher Tri-Aromaten-Gehalt

Zudem weist das tiefentschwefelte Heizöl H3 im Vergleich zu den anderen Heizölen bei vielen Eigenschaften einen niedrigeren Wert auf. Das bezüglich hoher Ablagerungsmassen auffällige Heizöl H4 hingegen zeigt, verglichen mit den anderen Heizölen, keine Besonderheiten bei den Analysedaten.

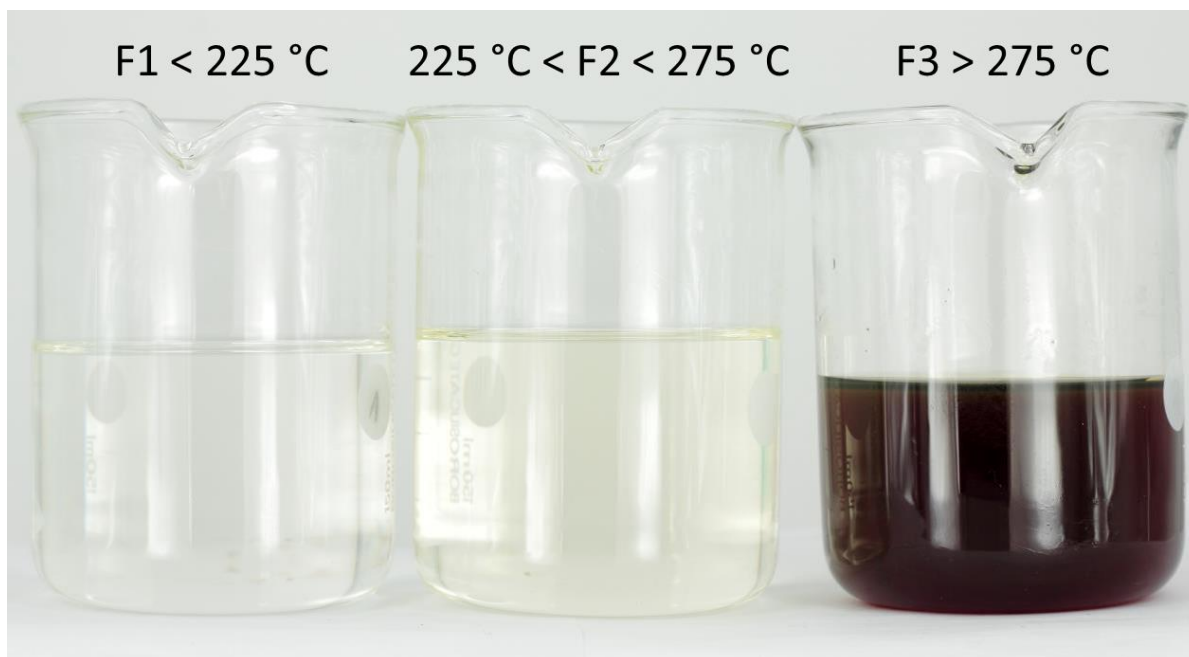
Eine eindeutige Korrelation der Neigung zur Ablagerungsbildung der einzelnen Prüföle mit deren jeweiligen Analysedaten, die eine Vorhersage der Rückstandsbildung ermöglicht, konnte insgesamt nicht hergestellt werden. Alle getesteten Heizöle erfüllen die Anforderungen der DIN 51603-1, verhalten sich bezüglich der Ablagerungsbildung aber dennoch unterschiedlich.

## **5.2.2 Fraktionen der schwefelarmen Heizöle Extra Leicht**

Als Prüföle wurden die Sorten H3 und H4 gewählt. H3 weist einen sehr niedrigen Schwefelgehalt von nur 8 ppm sowie die geringsten Ablagerungsmassen auf und H4 produzierte in den durchgeführten Versuchen die höchsten Ablagerungsmassen.

### **5.2.2.1 Fraktionierung mit dem Rotationsverdampfer**

Mit Hilfe des in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Rotationsverdampfers wurde zunächst das Heizöl H3 in jeweils drei Fraktionen aufgeteilt. Standardmäßig ist zur Fraktionierung zunächst das Heizbad auf die maximal mögliche Temperatur aufgeheizt worden. Im Anschluss wurde der Verdampferkolben entsprechend des jeweiligen Siedeschnittes sukzessive evakuiert. Abbildung 56 zeigt das optische Erscheinungsbild der drei hergestellten Fraktionen von H3.



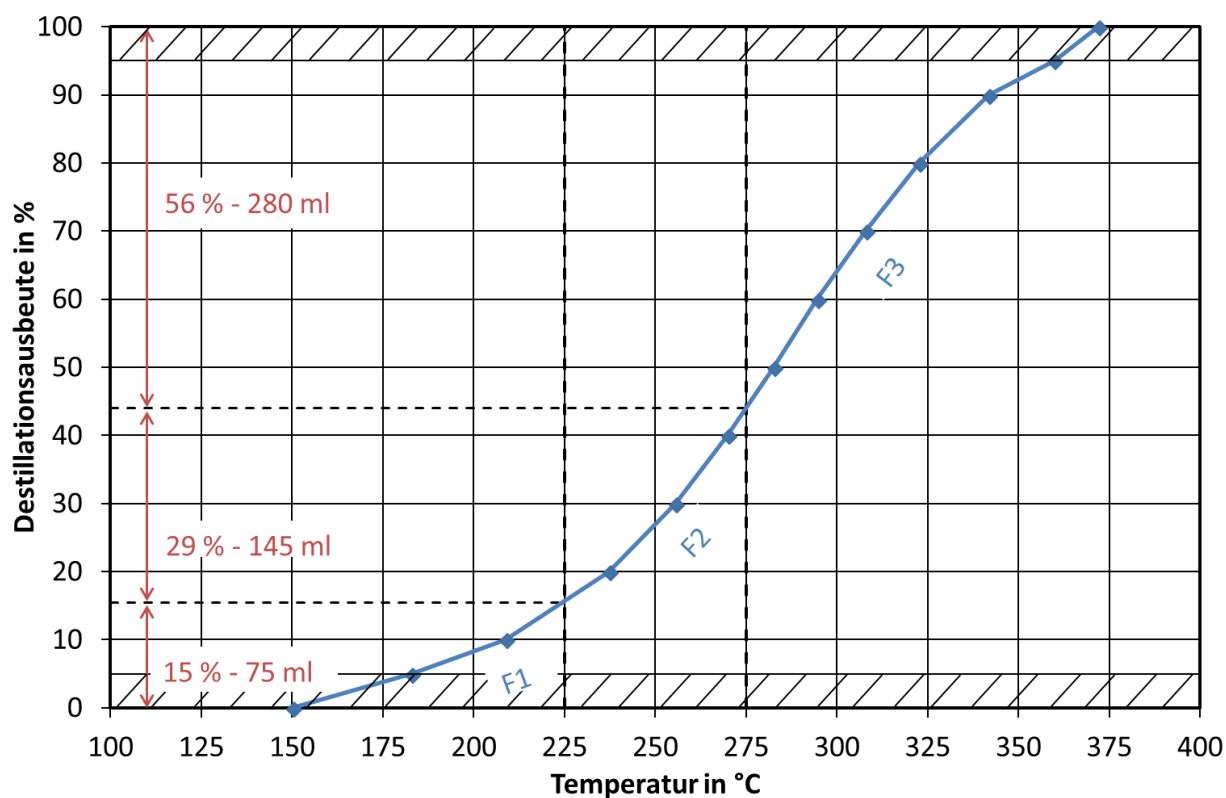
**Abbildung 56:** Optisches Erscheinungsbild der drei hergestellten Fraktionen des Prüföls H3 (f11.0, 1/10 s, ISO 100)

Analog zu der in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Vorgehensweise sollte eine Abtrennung bei 225 °C und 275 °C vorgenommen werden. Die Sumpffraktion oberhalb von 275 °C enthält somit die hochsiedenden Bestandteile des jeweiligen Heizöls. Ein direktes Ablesen der Trenntemperatur am Rotationsverdampfer ist nicht möglich. Die je nach Heizöl für die beiden gewählten Temperaturen verdampfte Menge an Brennstoff wurde daher anhand des Siedeverlaufs nach DIN EN ISO 3405:2011-04 bestimmt.

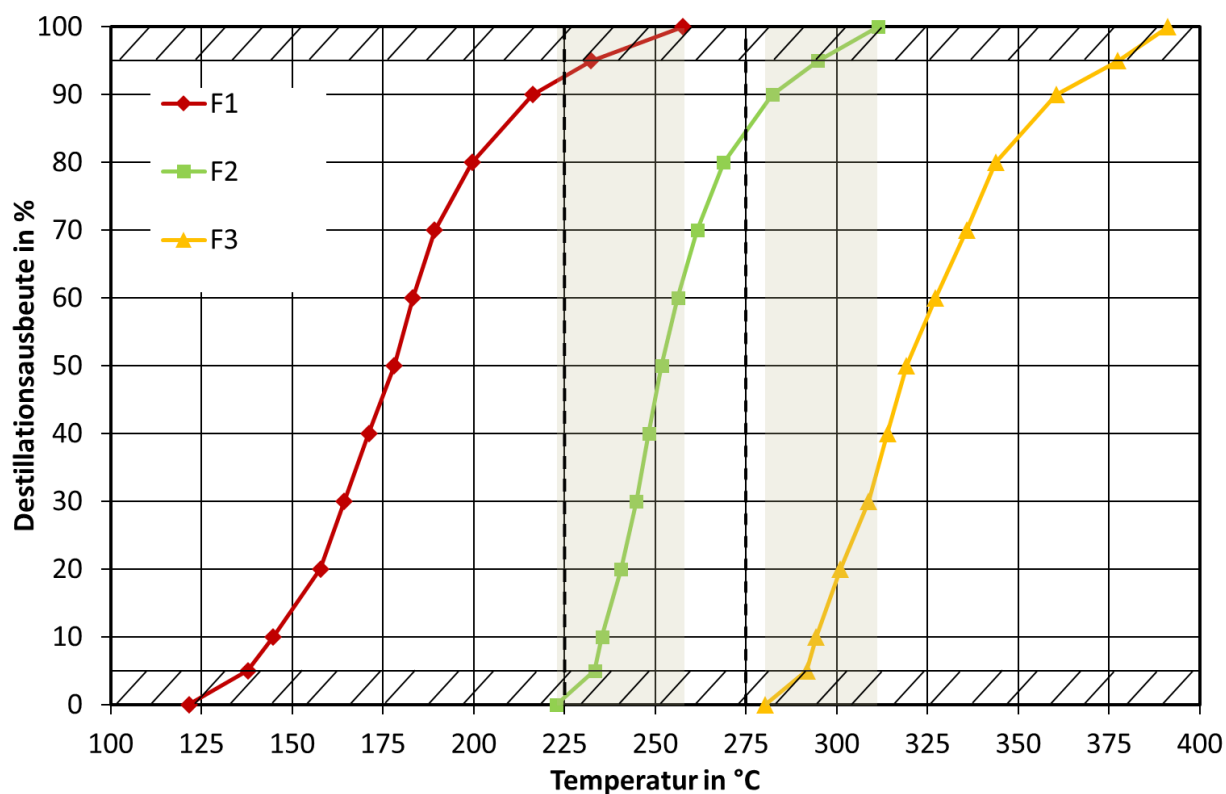
War diejenige Menge an wieder kondensierter Flüssigkeit im Auffangkolben erreicht worden, die laut Siedeverlauf des Heizöls bei den beiden genannten Temperaturen verdampft ist, wurde die jeweilige Fraktion abgezogen. Eine solche Bestimmung ist in Abbildung 57 anhand des Heizöls H3 zu sehen.

Bei jedem Fraktionierungsvorgang wurde eine Menge von 500 ml Brennstoff verwendet. Im Falle der beiden gewählten Temperaturen entspricht dies einer Dauer von etwa 5,5 Stunden. Die Siedeverläufe der hergestellten Fraktionen sind in Abbildung 58 dargestellt.

Der angestrebte Siedebeginn für die zweite Fraktion von 225 °C und für die 275 °C wird mit guter Näherung erreicht. Berücksichtigt man die eingeschränkte Genauigkeit der Messmethode zum Beginn und Ende der Destillation (siehe Kapitel 4.1.2), so ist eine scharfe Trennung bei einer festgelegten Temperatur mit dieser Fraktionierungsmethode möglich.



**Abbildung 57:** Bestimmung der Fraktionsmengen anhand des Siedeverlaufs nach DIN EN ISO 3405:2011-04 für das Heizöl H3



**Abbildung 58:** Siedeverläufe der hergestellten Fraktionen des Prüföls H3

Der Geruch der ersten Fraktion ist vergleichbar mit dem von Benzin, das Aussehen ist klar, die Dichte wurde mit  $799 \text{ g/l} \pm 2,5 \%$  bestimmt. Der Geruch der zweiten Fraktion ähnelt dem von Wandfarbe, das Aussehen ist gelblich klar, die Dichte beträgt  $850 \text{ g/l} \pm 2,5 \%$ . Der Sumpf riecht schwach nach HEL, ist dunkelbraun und weist eine Dichte von  $856 \text{ g/l} \pm 2,5 \%$  auf.

Die dargestellte Fraktionierung mit dem Rotationsverdampfer wurde mit dem Heizöl H3 begonnen. Unmittelbar im Anschluss daran erfolgte die Prüfung dieser hergestellten Fraktionen hinsichtlich der Ablagerungsbildung mit dem Tiegelverdampfer. Diese Versuche zeigten unerwartete Ergebnisse, siehe Kapitel 5.2.2.2. Auf eine Fraktionierung des Heizöls H4 mit dem Rotationsverdampfer wurde daher verzichtet.

### 5.2.2.2 Ablagerungsbildung der Fraktionen aus dem Rotationsverdampfer

Die aufgenommenen Ablagerungsmassen der drei Fraktionen des Heizöls H3 sind in Abbildung 59 dargestellt. Im Diagramm, sind sowohl die für 100 ml der Fraktion gemessene Ablagerungsmenge  $m_i$  als auch diese mit einem Faktor  $x_i$  multiplizierte Menge aufgetragen.

Das verdampfte Gesamtvolumen des Heizöls  $V_H = V_0 = 100 \text{ ml}$  ergibt sich aus den Volumen von einzelnen Fraktionen  $V_i$ :

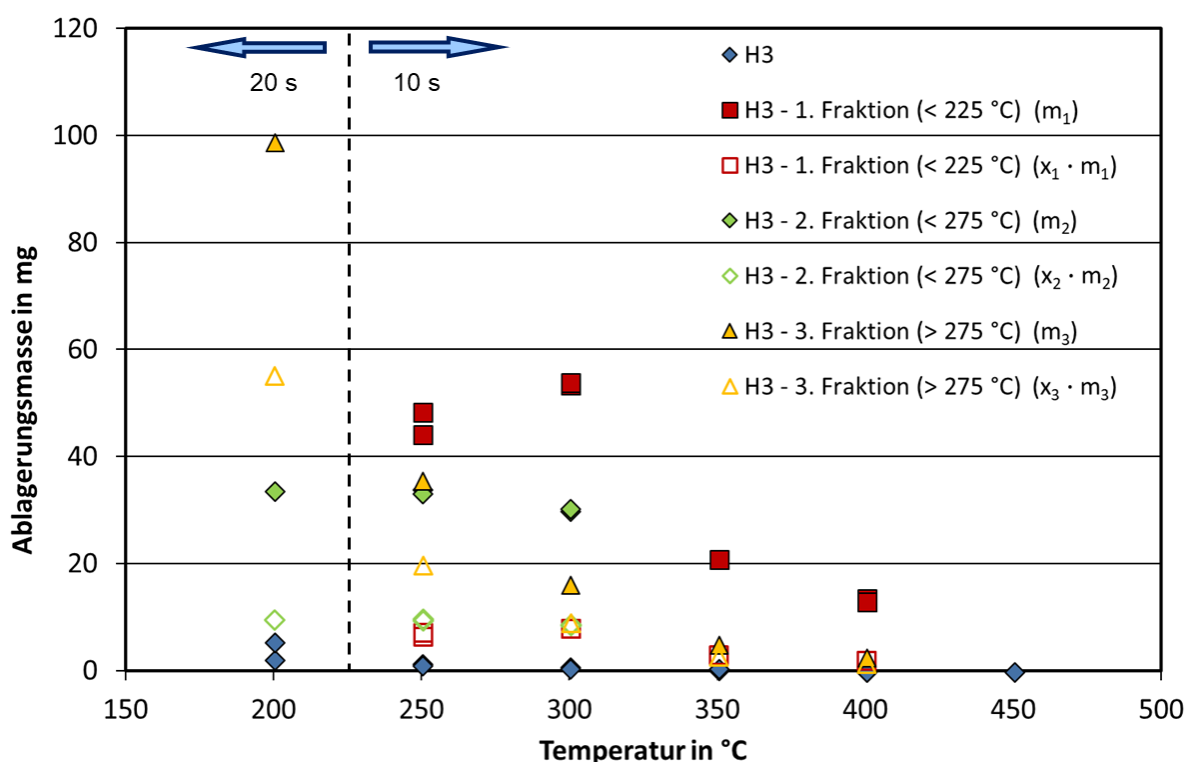
$$V_H = V_0 = V_1 + V_2 + V_3 = (x_1 + x_2 + x_3) \cdot V_H \quad (13)$$

$x_i$  bezeichnet die Anteile der Fraktion  $F_i$  am Gesamtvolumen des Heizöls. Diese sind der Abbildung 57 zu entnehmen.

Aus der Menge  $V_0$  des Heizöls entstand die Ablagerungsmenge  $m_0$ . Aus der Menge  $V_0$  einer jeden Fraktion entstanden die Ablagerungsmengen  $m_i$ . Wird die Menge  $V_0$  des Heizöls H3 verdampft, so sind darin  $x_i \cdot V_0$  der Fraktion  $i$  enthalten. Die Ablagerungsmenge, die von dieser Fraktion stammt, beträgt bei direkter Proportionalität  $x_i \cdot m_i$ . Die Gesamtmenge  $m$  an Ablagerungen bei 100 ml des Heizöls H3 ist ohne Wechselwirkung zwischen den Fraktionen:

$$m = x_1 \cdot m_1 + x_2 \cdot m_2 + x_3 \cdot m_3 \quad (14)$$

Nach den Ergebnissen von Brandauer [Branda. 93] ist lediglich für die hochsiedenden Heizölbestandteile mit Ablagerungsbildung zu rechnen. Bei den ersten beiden hergestellten Fraktionen sollten demnach keine Rückstände festzustellen sein, Abbildung 20. Tatsächlich wurde beobachtet, dass alle Fraktionen über den gesamten geprüften Temperaturbereich zur Bildung von Ablagerungen führten. Auffällig ist zudem, dass die Ablagerungsmassen für die Temperaturen 200 °C, 250 °C und 300 °C im Falle der zweiten Fraktion nahezu gleich sind und nicht mit steigender Temperatur abnehmen. Für die Temperaturen 250 °C und 300 °C ist im Falle der 1. Fraktion ebenfalls keine Abnahme der Ablagerungsmassen zu erkennen.



**Abbildung 59:** Ablagerungsbildung der drei Fraktionen des Prüföls H3 auf Standardtiegeln unter Luftatmosphäre

Die Ablagerungen der ersten und zweiten Fraktionen zeigten zudem deutliche visuelle Unterschiede im Vergleich zu den Ablagerungen der dritten Fraktion und des reinen Heizöls. Während die Ablagerungen des reinen Heizöls stets ein schwarzes Aussehen aufweisen, ist im Falle der ersten und der zweiten Fraktionen eine dunkel- bis hellbraune Färbung zu erkennen. Zudem sind die Ablagerungen der ersten und zweiten Fraktion lokal kompakt und angehäuft über die Prüfkörperoberfläche verteilt, während die Ablagerungen der dritten Fraktion und des Basisöls den Prüfkörper flächig bedecken, siehe Abbildung 60.

250 °C



**H3**

250 °C



**1. Fraktion**

250 °C



**2. Fraktion**

250 °C



**3. Fraktion**

300 °C



300 °C



300 °C



300 °C

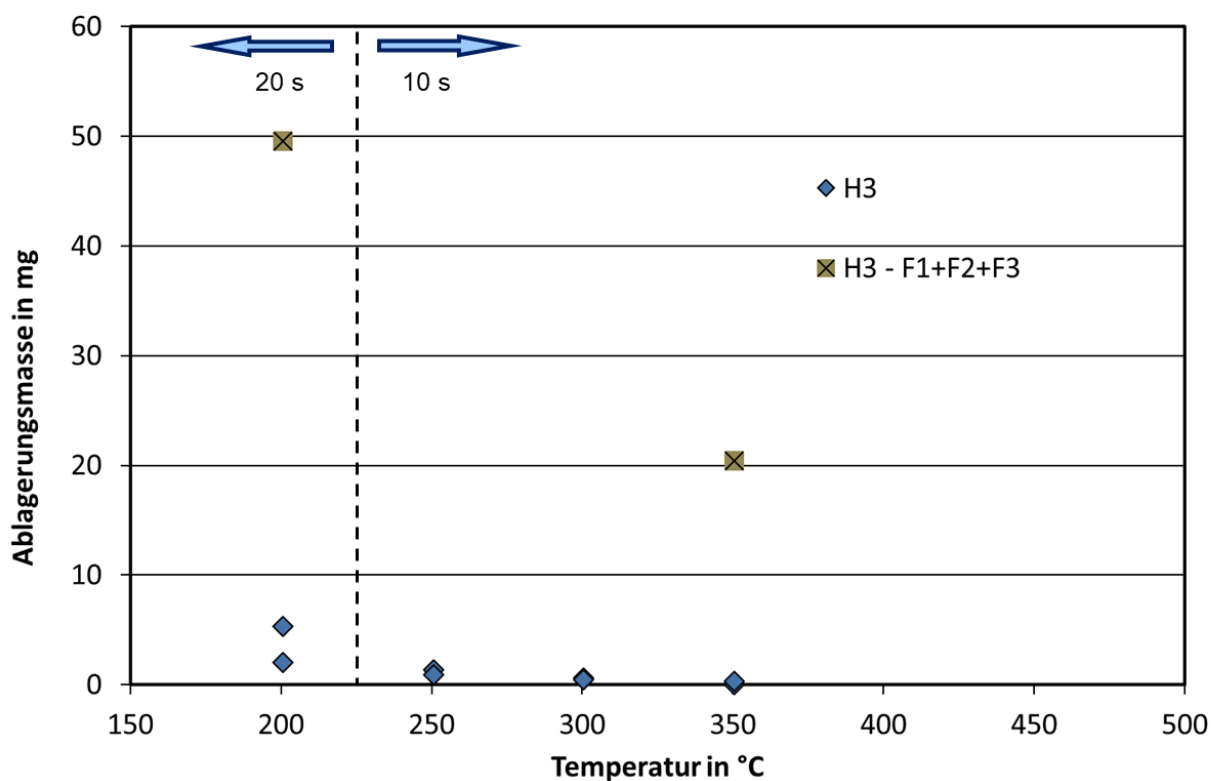


**Abbildung 60:** Fotografische Aufnahmen der Ablagerungsmassen der hergestellten Fraktionen bei einer Taktzeit von 10 s; Heizöl H3, 1. Fraktion (< 225 °C), 2. Fraktion (< 275 °C), 3. Fraktion (> 275 °C) (f11.0, 1/10 s, ISO 100)

Aufgrund der hohen Ablagerungsmengen bei den Prüfungen der einzelnen Fraktionen wurden mögliche Ursachen untersucht. Wiederholungsversuche mit den Fraktionen lieferten identische Ergebnisse. Mit der Durchführung von Standardversuchen mit zurückgestellten Heizölproben wurde zudem nachgewiesen, dass der Tiegelverdampfer und die gravimetrische Auswerteroutine als Fehlerquelle ausgeschlossen werden können.

Nach Aufnahme dieser Ergebnisse ist das Prinzip der Fraktionierung mit dem Rotationsverdampfer genauer betrachtet worden. Es sollte die Frage beantwortet werden, ob sich während der Fraktionierung Stoffe bilden, die zu dieser signifikant höheren Ablagerungsmasse führen.

Um zu prüfen, ob die drei hergestellten Fraktionen in ihrer Gesamtheit dem Heizöl H3 entsprechen, wurden diese nach ihrem Anteil im reinen Heizöl wieder zusammengemischt und mit dem Tiegelverdampfer hinsichtlich der Ablagerungsbildung untersucht. Diese Mischung sollte ähnliche Ablagerungsmassen im Tiegelverdampfer erzeugen wie das Heizöl selbst, sofern keine Veränderungen am Brennstoff stattgefunden haben. Je ein Versuch bei 200 °C und 350 °C wurde mit dem Fraktionsgemisch durchgeführt, Abbildung 61.



**Abbildung 61:** Ablagerungsmassen des Fraktionsgemischs und des Prüföls H3 auf Standardtiegeln unter Luftatmosphäre

Die Ablagerungsmassen des Gemischs lagen bei beiden geprüften Temperaturen deutlich über denen des Heizöls H3. Die Mischung ergibt eine um den Faktor 10 erhöhte Ablagerungsmasse im Vergleich zum Basisöl H3. Das Ablagerungsbild ist vergleichbar mit dem des reinen Prüföls H3, Abbildung 62.



**Abbildung 62:** Ablagerungen des Fraktionsgemischs bei 200 °C (links) und bei 350 °C (rechts) Oberflächentemperatur (f11.0, 1/10 s, ISO 100)

Anhand der festgestellten Ablagerungsmassen ist abzuleiten, dass das Gemisch der Fraktionen nicht dem Heizöl entspricht. Damit ist davon auszugehen, dass chemische Veränderungen der Bestandteile des Heizöls infolge der thermischen Belastung und Einwirkung der Atmosphäre im Rotationsverdampfer stattgefunden haben. Auf eben solche Veränderung weist auch Brandauer in seiner Arbeit hin, jedoch beschreibt er deren Auswirkungen als sehr gering [Branda. 93].

Singer führt an, dass sauerstoffangereicherte Produkte mit hohem Molekulargewicht in mineralölstämmigem Diesel bei einer Einwirkdauer von 6 Stunden ab einer Temperatur von 140 °C entstehen [Singer 14].

Bei der bisherigen Fraktionierungsroutine war ein hohes Sauerstoffangebot bei hoher Temperatur über eine längere Zeit vorhanden. Die Fraktionierung des Heizöls H3 wurde mit dem Rotationsverdampfer daraufhin erneut wiederholt. Im Vergleich zur bisherigen Fraktionierungsroutine - siehe Kapitel 5.2.2.1 - wurde dabei zunächst der Druck auf 30 mbar abgesenkt und erst danach erfolgte eine Anhebung der Heizbadtemperatur auf 160 °C. Der Brennstoff im Verdampferkolben wird dann für eine Zeit von etwa 50 min bei Temperaturen oberhalb von 140 °C belastet. Die Verdampfung dieser Fraktion im Tiegelverdampfer führte zu klebrigen Rückständen und nicht zu

niedrigeren Ablagerungsmassen. Trotz niedrigen Sauerstoffangebots wurde der Brennstoff offensichtlich auch bei dieser Fraktionierung beeinträchtigt.

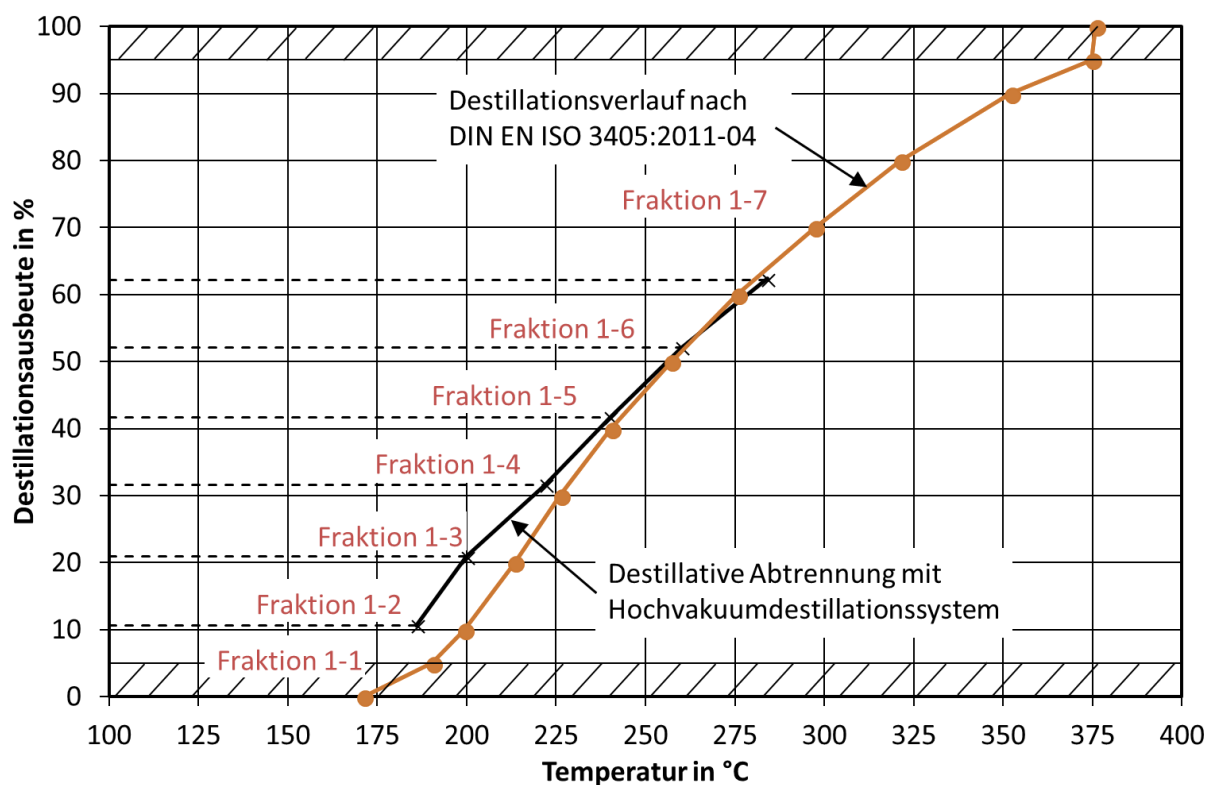
Auf Grund dieser Resultate und der Tatsache, dass der Temperaturbereich für eine Abtrennung der hochsiedenden Heizölbestandteile auch bei der niedrigeren Heizbadtemperatur von 140 °C mit dem verwendeten Rotationsverdampfer nicht erreicht werden kann, wurden die Heizöle H3 und H4 mit der Hochvakuumdestillation fraktioniert.

### **5.2.2.3 Fraktionen aus einem Hochvakuumdestillationssystem**

Ein Hochvakuumdestillationssystem folgt ebenfalls dem Prinzip einer Druckabsenkung innerhalb der Apparatur, wodurch die Siedetemperatur der zu trennenden Flüssigkeit herabgesetzt wird. Im Vergleich zum eigens verwendeten Rotationsverdampfer kann mit einem solchen System jedoch ein nochmals deutlich niedriger Absolutdruck erreicht werden. Auch bei der Fraktionierung mit diesem System sind Änderungen am Brennstoff nicht gänzlich auszuschließen, auf Grund der vergleichsweise niedrigen Heizbadtemperatur ist die Belastung des Brennstoffs jedoch deutlich geringer als bei der Fraktionierung mit dem Rotationsverdampfer.

Die mit diesem System hergestellten Fraktionen wurden mit den Standardparametern 10 s Taktzeit, 13,5 slm Druckluft sowie 100 ml Brennstoffmenge bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C getestet. Die Bestimmung der verschiedenen Verdampfungszeiten erfolgte ebenfalls bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C und einem Luftvolumenstrom von 13,5 slm.

Um zunächst Klarheit darüber zu erhalten in welchen Temperaturbereichen mit der Bildung von Ablagerungen zu rechnen ist, wurde das Prüföl H4 in die in Abbildung 63 gezeigten Fraktionen zerlegt. Hierfür konnte die Heizbadtemperatur bei einem Absolutdruck von 1,3 mbar unter 140 °C gehalten werden. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Fraktionen sind der Tabelle 8 zu entnehmen.



**Abbildung 63:** Destillative Abtrennung von Fraktionen des Heizöls H4 mit einem Hochvakuumdestillationssystem (schwarz) im Vergleich zu dem nach DIN EN ISO 3405:2011-04 bestimmten Destillationsverlauf (orange)

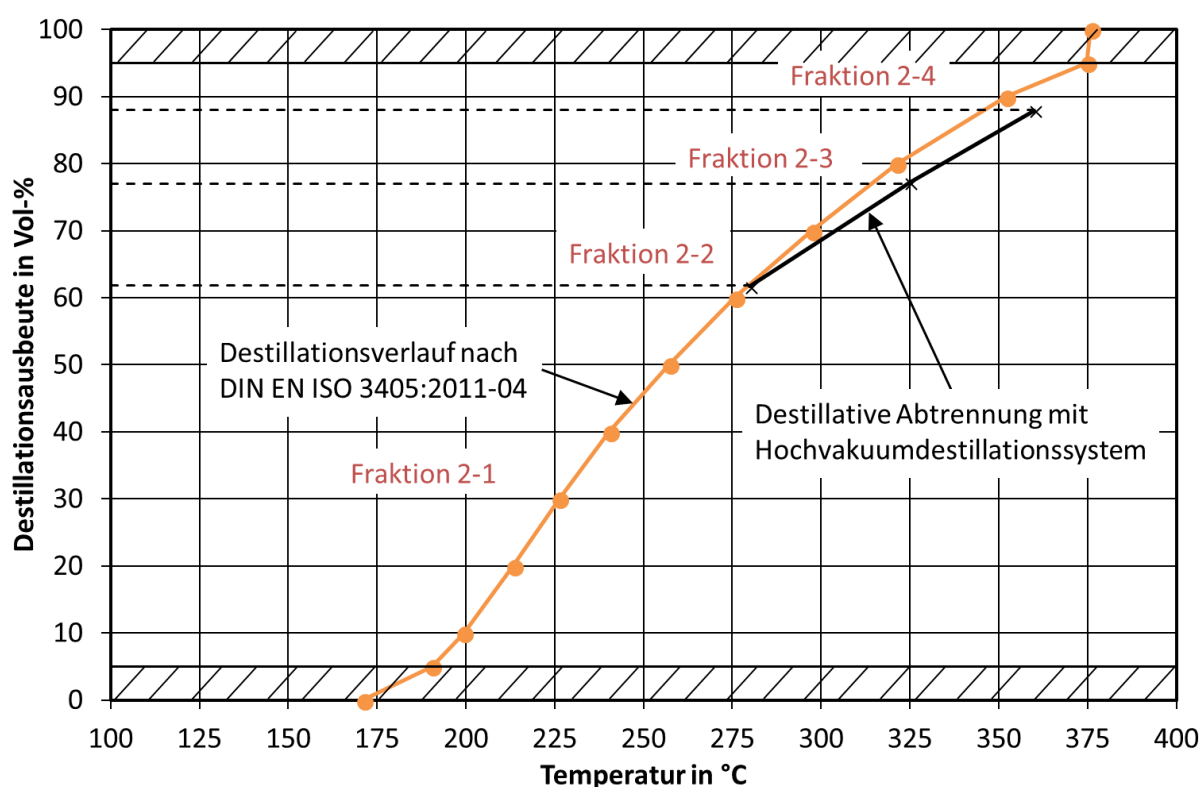
**Tabelle 8:** Eigenschaften der Fraktionen des Heizöls H4

| Fraktion | Temperaturbereich in °C | Anteil in % (V/V) | Dichte in kg/m³ | Ablagerungsmenge in mg | Verdampfungszeit in s |
|----------|-------------------------|-------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|
| 1-1      | 171,1 - 186             | 10,6              | 799,4           | 0                      | —                     |
| 1-2      | 186 - 200               | 10,2              | 812,7           | 0                      | —                     |
| 1-3      | 200 - 222               | 10,8              | 824,7           | 0                      | —                     |
| 1-4      | 222 - 240               | 10,0              | 836,1           | 0                      | —                     |
| 1-5      | 240 - 260               | 10,4              | 848,5           | 0                      | —                     |
| 1-6      | 260 - 284               | 10,2              | 861,2           | 0                      | 7 - 8                 |
| 1-7      | 284 - 376               | 37,6              | 880,7           | —                      | 20                    |
| H4       | 171,1 - 375,9           | —                 | 849,0           | 45 ± 20                | 8                     |

Zur Definition der jeweiligen Taktzeit, die für die Verdampfung der einzelnen Fraktionen mindestens notwendig ist, wurden die Verdampfungszeiten der Fraktionen bestimmt. Bereits bei der zweithöchsten Fraktion liegt die Verdampfungszeit mit 7 – 8 s auf dem Niveau des Heizöls H4, sodass davon ausgegangen werden konnte, dass alle Fraktionen bis einschließlich dieser mit der Standardtaktung von 10 s im Tiegelverdampfer getestet werden können.

Keine der Fraktionen führte bis einschließlich der Fraktion 1-6 zur Bildung von Ablagerungen. Damit ist im ersten Schritt nachgewiesen, dass die ablagerungsbildenden Substanzen im hochsiedenden Bereich zu suchen sind.

Dementsprechend sind vom Heizöl H4 weitere Fraktionen mit einem Siedebereich über 280 °C abgetrennt worden, Abbildung 64. Die Heizbadtemperatur musste bei einem Absolutdruck von 1,3 mbar auf 160 °C erhöht werden. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Fraktionen fasst Tabelle 9 zusammen.



**Abbildung 64:** Destillative Abtrennung von Fraktionen des Heizöls H4 im Siedebereich über 280 °C mit einem Hochvakuumdestillationssystem (schwarz) im Vergleich zu dem nach DIN EN ISO 3405:2011-04 bestimmten Destillationsverlauf (orange)

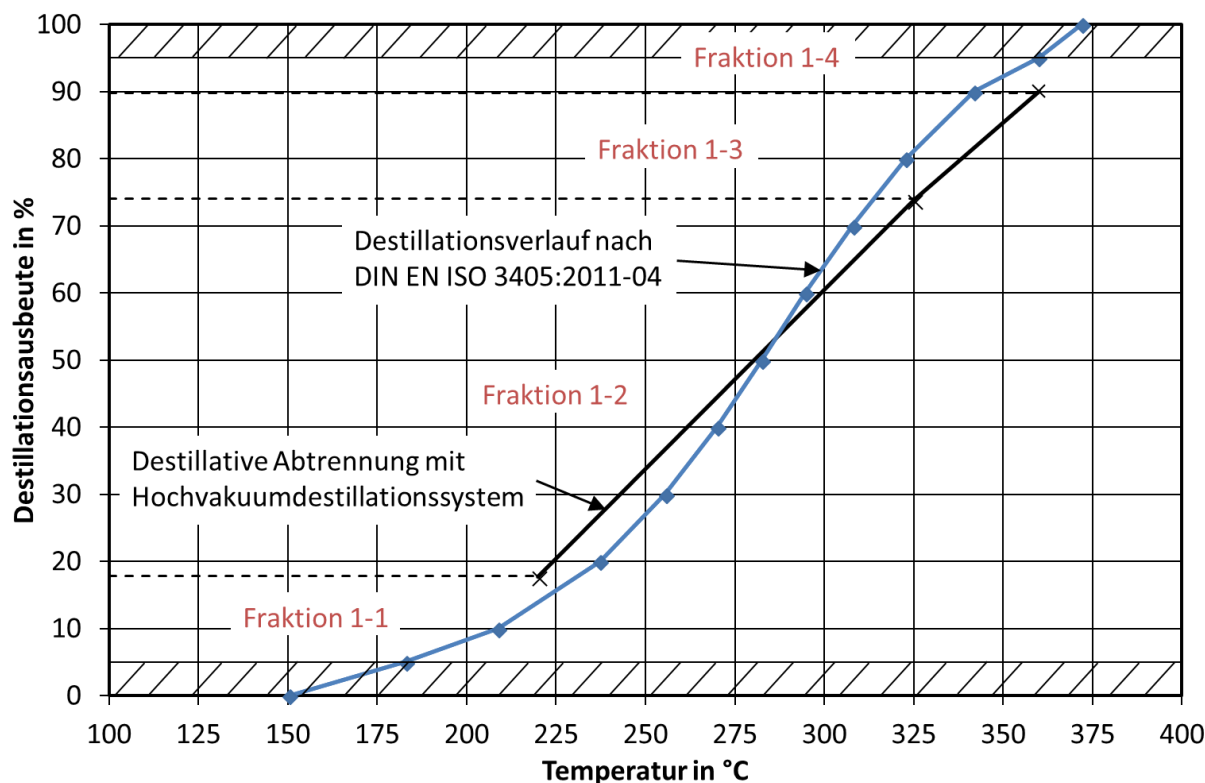
**Tabelle 9:** Eigenschaften der Fraktionen des Heizöls H4 mit Fokus auf den Siedebereich über 280 °C

| Fraktion | Temperaturbereich in °C | Anteil in % (V/V) | Dichte in kg/m <sup>3</sup> | Ablagerungsmenge in mg | Verdampfungszeit in s |
|----------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|
|          |                         |                   |                             |                        |                       |
| 2-1      | 171,1 - 280             | 61,7              | 828,0                       | –                      | –                     |
| 2-2      | 280 - 325               | 15,5              | 872,9                       | 1                      | 5 - 6                 |
| 2-3      | 325 - 360               | 10,7              | 880,3                       | 7,4                    | 7 - 8                 |
| 2-4      | 360 - 375,9             | 12,0              | 897,6                       | –                      | 15 - 16               |
|          |                         |                   |                             |                        |                       |
| H4       | 171,1 - 375,9           | –                 | 849,0                       | 45 ± 20                | 8                     |

Nach der Bestimmung der Verdampfungszeiten dieser Fraktionen wurden die Fraktionen 2-2 und 2-3 mit der Standardtaktung von 10 s im Tiegelverdampfer getestet.

Nach der Verdampfung der Standardmenge von 100 ml der Fraktion 2-3 sind geringfügige Ablagerungsmengen auf dem Prüfkörper vorgefunden worden. Weil diese Fraktion im Prüföl H4 jedoch einen Anteil von lediglich 10,7 % (V/V) aufweist, muss auch der gemessene Wert der Ablagerungsmasse von 7,4 mg um einen entsprechenden Faktor verringert werden. Somit ist festzustellen, dass die Ablagerungen bei der Verdampfung des Heizöls H4 - zumindest im Falle der hier gegebenen Prüfparameter bzw. Randbedingungen - zum überwiegenden Teil nicht von den bis 360 °C siedenden Brennstoffbestandteilen hervorgerufen werden.

Ein vergleichbares Verhalten konnte bei der Prüfung des Heizöls H3 beobachtet werden. Auch bei diesem Heizöl wurde festgestellt, dass die ablagerungsbildenden Brennstoffbestandteile im hochsiedenden Bereich zu suchen sind. Mit dem Fokus auf den hochsiedenden Substanzen ist das Heizöl H3 in vier Fraktionen aufgeteilt worden, Abbildung 65. Die Heizbadtemperatur musste bei einem Absolutdruck von 1,3 mbar auf 160 °C erhöht werden. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Fraktionen fasst Tabelle 10 zusammen.



**Abbildung 65:** Destillative Abtrennung von Fraktionen des Heizöls H3 mit Fokus auf den hohen Siedebereich mit einem Hochvakuumdestillationssystem (schwarz) im Vergleich zu dem nach DIN EN ISO 3405:2011-04 bestimmten Destillationsverlauf (blau)

**Tabelle 10:** Eigenschaften der Fraktionen des Heizöls H3 mit Fokus auf den hohen Siedebereich

| Fraktion | Temperaturbereich in °C | Anteil in % (V/V) | Dichte in kg/m <sup>3</sup> | Ablagerungsmasse in mg | Verdampfungszeit in s |
|----------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|
| 1-1      | 146,8 - 220             | 17,7              | 810,4                       | –                      | –                     |
| 1-2      | 220 - 325               | 56,1              | 858,4                       | 0                      | –                     |
| 1-3      | 325 - 360               | 16,2              | 872,2                       | 0                      | 7 - 8                 |
| 1-4      | 360 - 371,4             | 10,0              | 872,8                       | –                      | 11 - 12               |
| H3       | 146,8 - 371,4           | –                 | 853,6                       | 1,3 ± 0,2              | 8                     |

Für die Fraktion 1-3 wurde eine Verdampfungszeit von 7 – 8 s bestimmt, was bis zu diesem Siedeschnitt im Tiegelverdampfer die Prüfung bei der Standardtaktzeit von 10 s ermöglichte. Bei den Fraktionen 1-2 und 1-3 sind keinerlei Rückstände auf dem Probenkörper vorgefunden worden. Vergleichbar mit den Ergebnissen des Heizöls H4 sind die Brennstoffbestandteile mit einem Siedebereich bis 360 °C damit auch im Falle des Heizöls H3 nicht für die Ablagerungsbildung verantwortlich.

Für die höchste Fraktion der beiden Heizöle H3 und H4 ergibt sich jeweils eine Destillationsausbeute von etwa 10 %. Diese Fraktionen standen damit in lediglich begrenzter Menge zur Verfügung. Auf die Standardprüfung mit 100 ml verdampftem Volumen wurde aus diesem Grund verzichtet. Stattdessen sind diverse Mischungen mit den anderen Fraktionen hergestellt und mit dem Tiegelverdampfer bei Standardbedingungen geprüft worden. Zusammengebracht wurden diese beiden Fraktionen jeweils mit Siedeschnitten, die nachweislich keine Ablagerungen bildeten (H4\_2-1, H3\_1-2). Eine Übersicht bezüglich der hergestellten Mischungen zeigt Tabelle 11.

**Tabelle 11:** Ergebnisse der Tiegelverdampferversuche mit den hergestellten Fraktionsmischungen

| Versuchsnummer | Mischung |                   |          |                   | Ablagerungsmasse in mg |
|----------------|----------|-------------------|----------|-------------------|------------------------|
|                | Fraktion | Anteil in % (V/V) | Fraktion | Anteil in % (V/V) |                        |
|                |          |                   |          |                   |                        |
| 1              | H4_2-1   | 88                | H4_2-4   | 12                | 53,5                   |
| 2              | H4_2-1   | 91                | H4_2-4   | 9                 | 33,5                   |
|                |          |                   |          |                   |                        |
| –              | H4       | 100               | –        | –                 | 45 ± 20                |
|                |          |                   |          |                   |                        |
| 3              | H3_1-2   | 90                | H3_1-4   | 10                | 4,7                    |
| 4              | H3_1-2   | 87                | H3_1-4   | 13                | 8,5                    |
|                |          |                   |          |                   |                        |
| –              | H3       | 100               | –        | –                 | 1,3 ± 0,2              |
|                |          |                   |          |                   |                        |
| 5              | H3_1-2   | 90                | H4_2-4   | 10                | 34,9                   |

Bei den Versuchen 1 und 3 war die jeweils hochsiedende Fraktion mit ihrem tatsächlichen Anteil im Heizöl zugemischt. Infolge der Zugabe jener Fraktionen zu den nachweislich jeweils „ablagerungsfreien“ Siedeschnitten, wurden Ablagerungen auf den Probenkörpern festgestellt. Im Falle der H4-Mischung befindet sich die Ablagerungsmasse innerhalb des Streubandes des Basisöls H4. Für die Mischung der H3-Fractionen zeigte sich eine höhere Ablagerungsmasse als beim Basisöl H3. Vergleicht man die Mischung aus H4-Fractionen mit jener aus H3-Fractionen, so folgen sie den Ergebnissen aus Kapitel 5.2.1 – deutlich höhere Ablagerungsmassen werden von der Mischung aus H4-Fractionen gebildet.

Mit den Versuchen 2 und 4 ist betrachtet worden, welchen Einfluss eine prozentuale Änderung des zugemischten Anteils an jeweils hochsiedender Fraktion ausübt. Entsprechend der Erhöhung bzw. Verringerung des Anteils stieg bzw. fiel der gemessene Wert der Ablagerungsmasse. Dessen Änderung erfolgt nicht proportional zur Änderung des jeweils zugemischten Anteils. Dies deutet darauf hin, dass die Konzentration der ablagerungsbildenden Bestandteile merkliche Auswirkungen auf die Rückstandsbildung hat.

Zur weiteren Verdeutlichung der ablagerungsbestimmenden Wirkung der hochsiedenden Fraktion ist der „ablagerungsfreien“ Fraktion H3\_1-2 ein Anteil von 10 % (V/V) der Fraktion H4\_2-4 zugemischt worden. Im Vergleich zur Mischung mit H3\_1-4 zeigte sich eine signifikant erhöhte Ablagerungsmasse. Diese befindet sich zudem im Bereich von Versuch 2 mit seinem ähnlichen Anteil an hochsiedender H4-Fraktion. Damit ist nachgewiesen, dass die Ablagerungsbildung - zumindest für die in diesem Kapitel eingangs vorgegebenen Randbedingungen - nahezu gänzlich von den Brennstoffbestandteilen abhängt, die über 360 °C siedend. Es zeigt sich zudem, dass sich diese Bestandteile je nach Heizöl bezüglich der Menge an Ablagerungen stark voneinander unterscheiden können. Die Rückstandsbildung ist damit nicht ausschließlich vom hohen Siedebereich der Brennstoffbestandteile abhängig, sondern zusätzlich von den brennstoffabhängig in diesem Bereich siedenden Bestandteilen bestimmt. Ebenfalls ist festzustellen, dass die Konzentration dieser Bestandteile einen großen Einfluss auf die Masse gebildeter Rückstände hat.

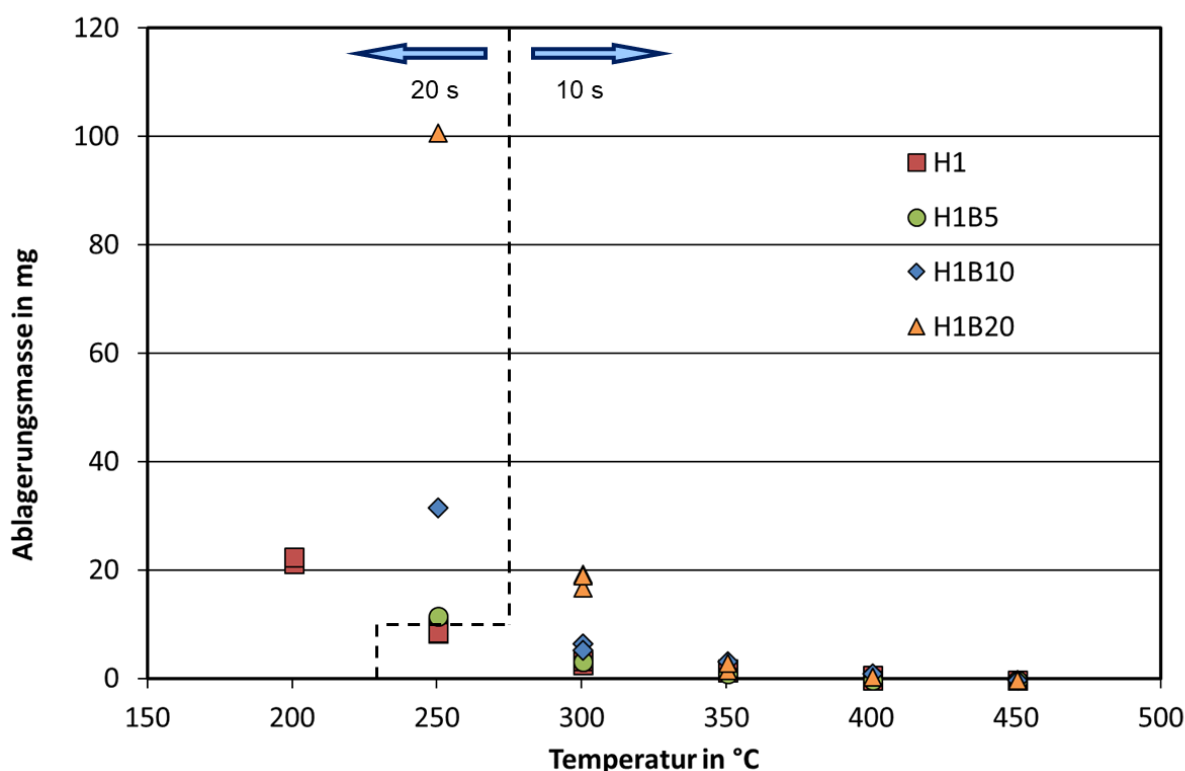
### 5.2.3 FAME-Mischungen

Für die nähere Betrachtung der Ablagerungsbildung von Heizölen nach der Zugabe von FAME sind sechs Blends hergestellt worden. Hierfür wurde den beiden Heizölen H1 und H3 jeweils 5, 10 und 20 % (V/V) FAME-Anteil zugemischt. Es ergeben sich damit die Blends H1B5, H1B10, H1B20 und H3B5, H3B10, H3B20. Der zugemischte FAME-Anteil wurde aus 70 % (V/V) RME und 30 % (V/V) SME hergestellt.

Die in Abschnitt 4.2 beschriebenen FAME-Mischungen wurden im Tiegelverdampfer mit den in Abschnitt 5.1 angegebenen Versuchsparametern bis zu einer Tiegeltemperatur von 450 °C geprüft. Abweichend von der Standardtaktzeit von 10 s erfolgte die Verdampfung der Blends bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C infolge derer längeren Verdampfungszeit mit einer Pumpentaktzeit von 20 s. Ein Vergleich der Ablagerungsmassen der Blends mit denen des Basisöls H1 ist für diese Oberflä-

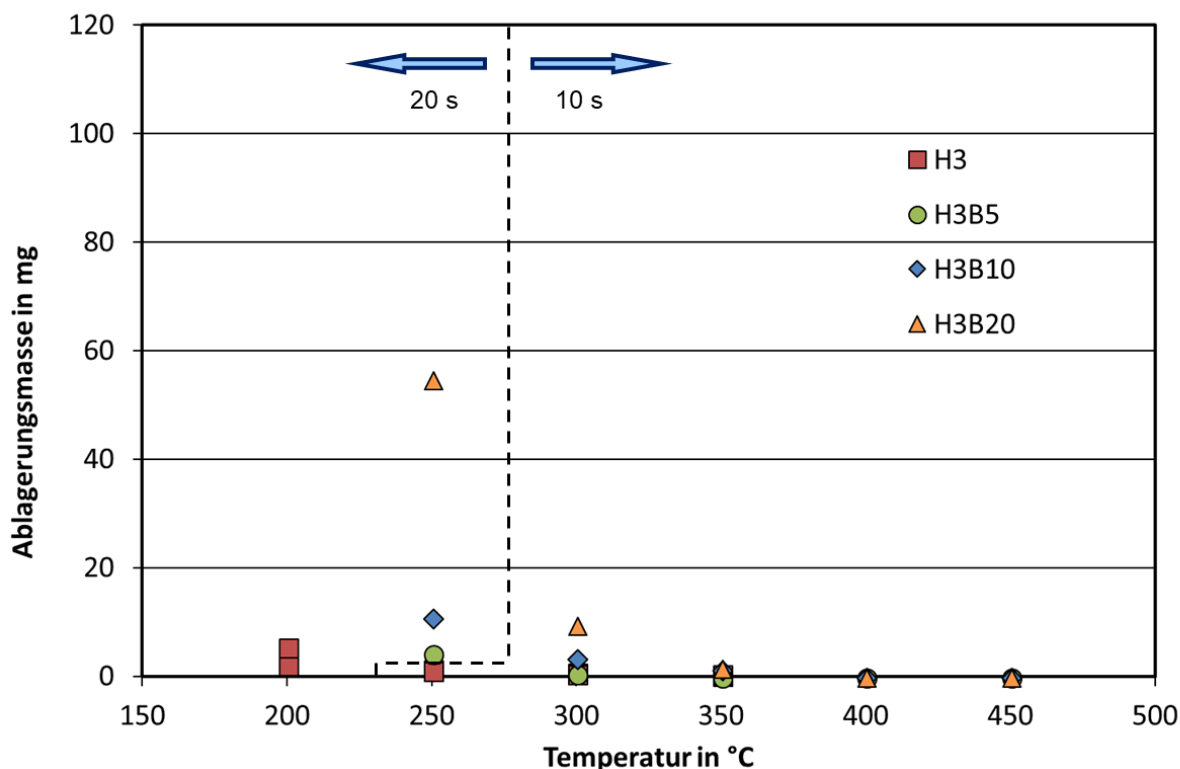
chentemperatur damit nur unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Taktzeiten möglich. Abbildung 66 zeigt die beobachteten Ablagerungsmassen der Blends mit H1 als Basisöl.

Alle drei hergestellten und geprüften Blends mit dem Heizöl H1 als Basis zeigen im Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C wie das Basisöl eine kontinuierliche Abnahme der gebildeten Ablagerungsmasse. Unabhängig vom zugemischten FAME-Anteil wurden bei 400 °C und 450 °C nur äußerst geringe Mengen an Ablagerungen auf der Tiegeloberfläche registriert. Die Massendifferenz des Tiegels vor und nach dem Versuch lag dabei bei allen drei Blends unter 0,5 mg. Auch bei 350 °C bestehen zwischen den Blends untereinander als auch im Vergleich zum Basisöl keine Unterschiede der Ablagerungsmassen. Der Blend H1B5 weist über den gesamten geprüften Temperaturbereich keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Ablagerungsmassen im Vergleich zum Basisöl auf. Der Blend H1B10 zeigt nur bei der Prüftemperatur 250 °C deutliche Abweichungen hin zu höheren Werten. Mit 30 mg erreicht er den für mineralölstämmiges Heizöl als kritisch erkannten Wert. Ein FAME-Anteil von 20 % führt im niedrigeren Temperaturbereich von 250 bis 300 °C zu einer deutlichen Zunahme der Ablagerungsmasse.



**Abbildung 66:** Ablagerungsbildung der H1-Blends auf Standardprobenkörpern im Tiegelverdampfer unter Luftatmosphäre

Bei der niedrigsten Prüftemperatur von 250 °C wurde eine Verzehnfachung der Ablagerungsmasse im Vergleich zum Basisöl H1 registriert. Abbildung 67 zeigt die beobachteten Ablagerungsmassen für Blends mit dem Basisöl H3.

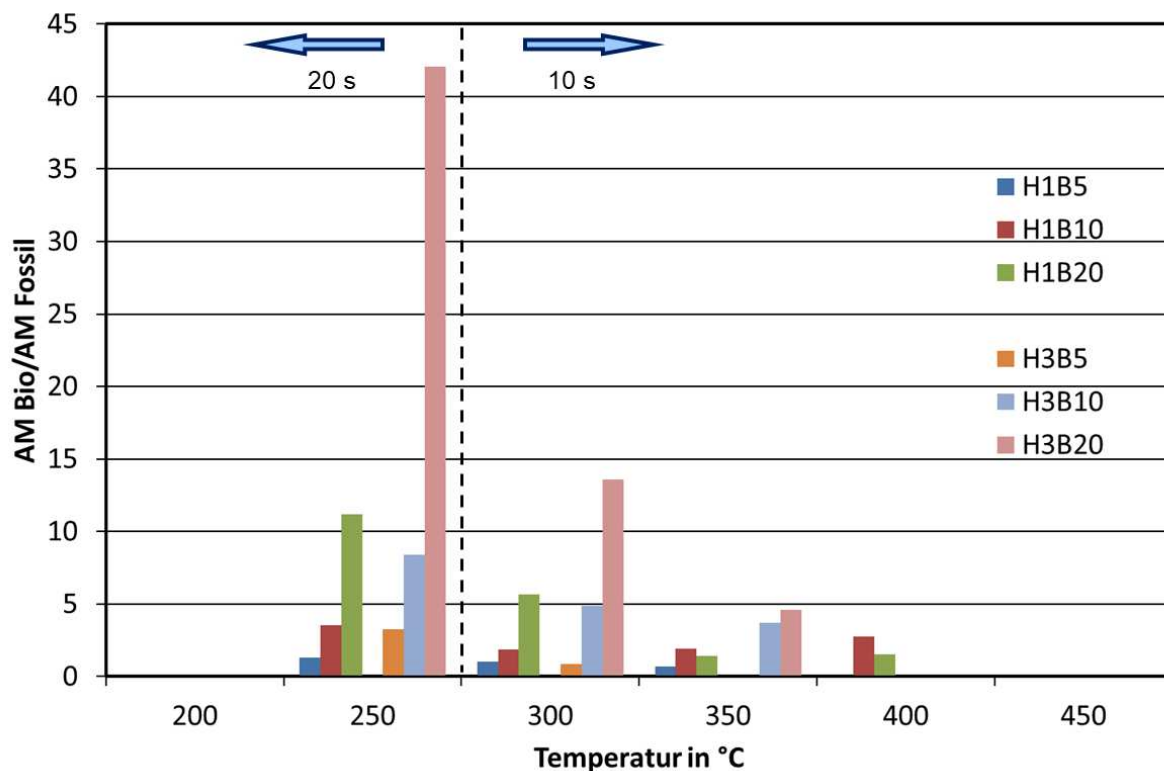


**Abbildung 67:** Ablagerungsbildung der H3-Blends auf Standardprobenkörpern im Tiegelverdampfer unter Luftatmosphäre

Auch im Falle des Basisöls H3 zeigen alle drei mit diesem Heizöl hergestellten und geprüften Blends im Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C wie das Basisöl eine kontinuierliche Abnahme der gebildeten Ablagerungsmasse. Für die Oberflächentemperaturen 400 °C und 450 °C wurden erneut nur äußerst geringe Mengen an Ablagerungen auf der Tiegeloberfläche registriert. Die Massendifferenz des Tiegels vor und nach dem Versuch lag dabei entsprechend bei allen drei Blends unter 0,5 mg. Bei 350 °C wurden absolut betrachtet ebenfalls nur sehr geringe Ablagerungsmassen gemessen, im direkten Vergleich zwischen den Blends untereinander als auch im Vergleich zum Basisöl sind die Auswirkungen der FAME-Zumischung jedoch zu erkennen. Der Blend H3B5 weist im Vergleich zum Basisöl nur bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C merkbare Unterschiede bei den Ablagerungsmassen auf, die beiden anderen Blends zeigen ab Oberflächentemperaturen von 350 °C Abweichungen hin zu höheren Werten. Ein FAME-Anteil von 20 % führt im niedrigeren Temperaturbereich von 250 – 300 °C zu einer deutlichen Zunahme der Ablage-

rungsmasse, für die niedrigste Prüftemperatur von 250 °C wurde ein Faktor 40 im Vergleich zum Basisöl H3 aufgenommen.

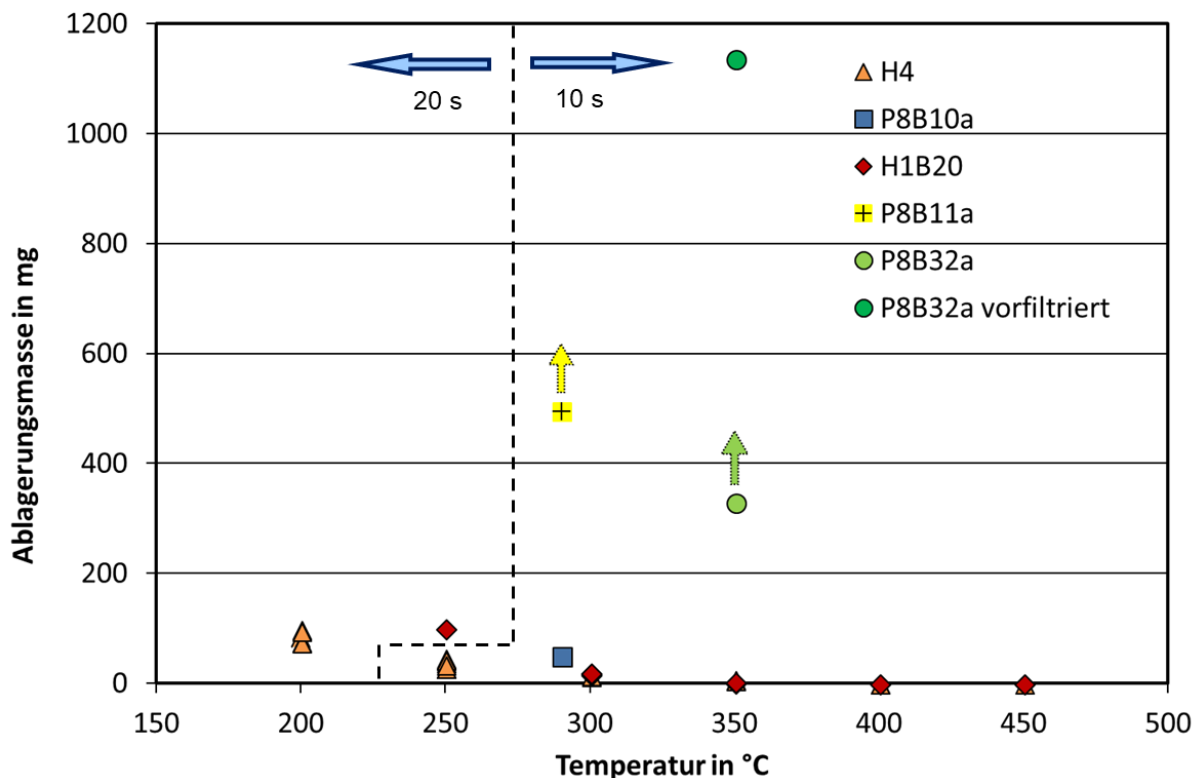
Die Auswirkungen der FAME-Zumischung bezüglich der Ablagerungsbildung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur und des Basisöls sind in Abbildung 68 dargestellt. Die y-Achse zeigt die Ablagerungsmasse des Blends im Verhältnis zum Basisöl. Abhängig von der jeweiligen Oberflächentemperatur sind teils deutliche Anstiege bei den Ablagerungsmassen infolge der FAME-Zumischung zu beobachten. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Zumischung des FAME zum Basisöl H3, welches eine geringere Neigung zur Ablagerungsbildung hat, die Ablagerungsmenge im Vergleich zum Heizöl H1 stärker erhöht. Absolut betrachtet entstehen durch die Verdampfung des H1-Blends zwar größere Ablagerungsmengen als bei H3 als Basisöl, jedoch unterscheiden sich die Ablagerungsmassen der Blends weniger als die der Basisöle. Festzustellen ist dennoch ebenfalls, dass das Verhalten eines Blends nachweislich vom jeweiligen Basisöl beeinflusst wird.



**Abbildung 68:** Auswirkungen der FAME-Zumischung bezüglich der Ablagerungsbildung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur und des Basisöls

### 5.2.4 Gealterte Brennstoffe

Stichprobenartig konnten drei gealterte Brennstoffproben, die aus einer Langzeitlagerung [Eiden 14] entnommen wurden, mit Hilfe des Tiegelverdampfers hinsichtlich ihrer Neigung zur Ablagerungsbildung geprüft werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 im Vergleich zu den Brennstoffen H4 und H1B20 aufgezeigt.



**Abbildung 69:** Ablagerungsbildung kupfergealterter Heizöle im Vergleich zu den Brennstoffen H4 und H1B20 auf Standardprobenkörpern im Tiegelverdampfer unter Luftatmosphäre [Eiden 14]

Beobachtet wurden stark erhöhte Ablagerungsmassen bei der Verdampfung der gealterten Brennstoffe. Die mineralölstämmige Heizöl-Probe P8B10a zeigte infolge der Alterung mit 51 mg (bei 290 °C Oberflächentemperatur) im Vergleich zum Heizöl H4 bereits einen merklichen Anstieg der Ablagerungsmassen. Die Verdampfung des FAME-Blends P8B11a führte zu einer großen Rückstandsmenge, die während des Versuchs auch über den Tiegelrand hinauslief. Damit ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Menge über den gemessenen 496,5 mg liegt. Um ein Überlaufen der Tiegel zu verhindern ist, die Oberflächentemperatur daraufhin von 290 °C auf 350 °C angehoben worden, sodass insgesamt weniger Rückstände entstehen.

Mit 330,5 mg Ablagerungsmasse und einem erneuten Überlaufen des Probenkörpers zeigt der FAME-Blend P8B32a jedoch trotz der Temperaturanhebung ein ähnliches Verhalten wie Probe P8B11a. Um auszuschließen, dass Schwebstoffe im gealterten Brennstoff zu einer Erhöhung der Ablagerungsmasse führen, ist eine Menge der Probe P8B32a vorfiltriert worden. Der Brennstoff zeigte im anschließenden Versuch jedoch weiterhin sehr starke Ablagerungsbildung. Die Rückstände verblieben zur Gänze auf dem Tiegel, ragten dabei jedoch deutlich nach oben über den Tiegelrand hinaus, Abbildung 70. Die unterschiedlichen Ablagerungsmassen der beiden Proben P8B32a lassen sich durch das Überlaufen im Falle der Verdampfung der unfiltrierten Brennstoffmenge erklären, weil hierbei nicht die gesamte entstandene Ablagerungsmasse gewogen werden konnte.



**Abbildung 70:** Rückstände eines kupfergealterten FAME-Blends nach dessen Verdampfung bei 350 °C auf einem Standardprobenkörper (f11.0, 1/10 s, ISO 100) [Ei- den 14]

Bei 350 °C Oberflächentemperatur zeigte der vorfiltrierte Blend P8B32a mit 1138,1 mg eine um den Faktor von etwa 450 höhere Ablagerungsmasse als der eigens hergestellte Blend H1B20. Im Vergleich zum Heizöl H4, welches im Feld mit

erhöhter Rückstandsbildung aufgefallen war, wurde bei der mineralölstämmigen Heizöl-Probe P8B10a eine um den Faktor 3 erhöhte Ablagerungsmasse festgestellt. Die Heizöle H1 – H4 bilden Rückstände, die flächig auf der Prüfoberfläche verteilt sind und eine ablagerungsmassenabhängige, jedoch stets geringe Höhe aufweisen. Die Verdampfung der gealterten Heizöle führte in Folge der starken Ablagerungsbildung zu hügelförmigen harten Rückstandsmassen. Zudem war nach der Förderung dieser gealterten Brennstoffe in den Verdampferraum jeweils ein Verstopfen der Hubkolbenpumpe und damit deren Ausfall zu beobachten.

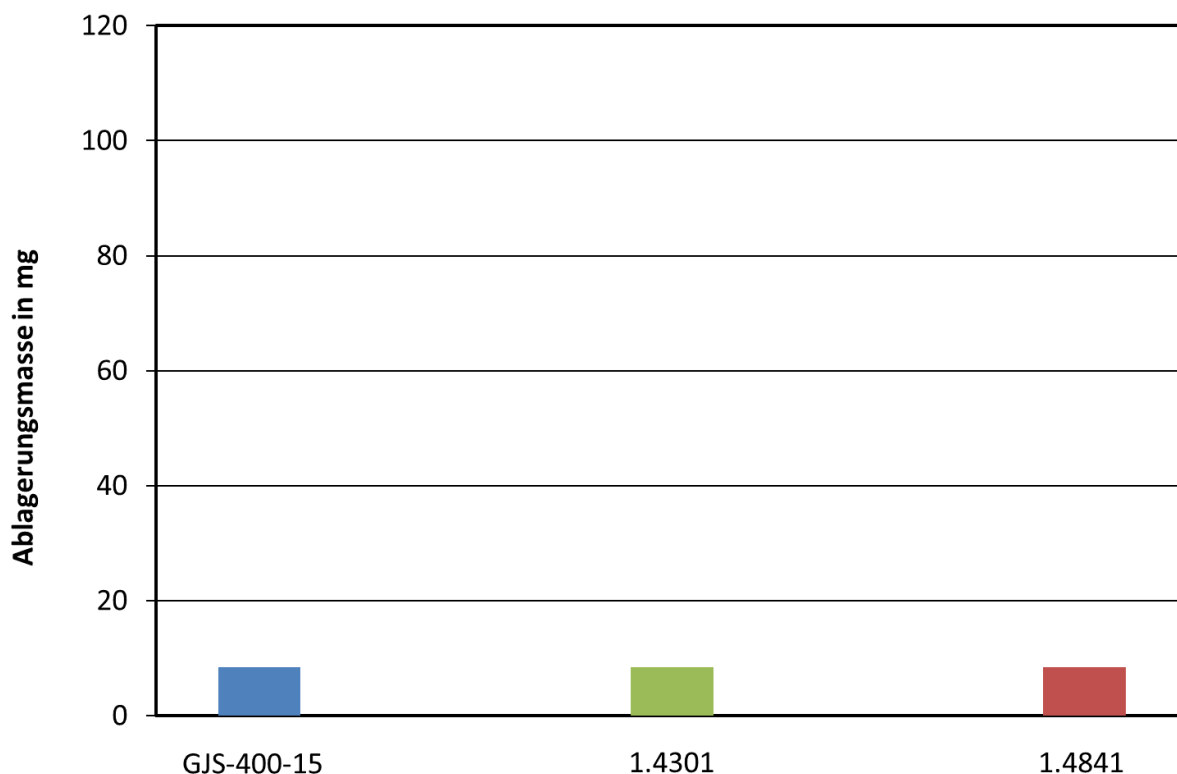
Für einen direkten Vergleich gealterter Brennstoffe mit den Prüfölen H1 – H4 oder den hergestellten Blends ist eine systematische Auswertung einer größeren Anzahl an gealterten Brennstoffen notwendig. Die dafür benötigten Mengen standen für die vorliegende Arbeit nicht zu Verfügung. Zur Herstellung einer Vergleichbarkeit sind mit Hinblick auf die hohen Ablagerungsmengen der gealterten Brennstoffe und der daraus resultierenden Möglichkeit des Überlaufens des jeweiligen Probenkörpers zudem auch Parameteranpassungen am Tiegelverdampfer erforderlich.

Die gealterten Brennstoffe verhalten sich nicht systematisch im Zusammenhang mit den Brennstoffen H1 – H4. Die Beobachtungen und erhaltenen Messwerte zeigen jedoch auf, welchen signifikanten Einfluss eine Brennstoffalterung auf die Ablagerungsbildung ausübt.

## **5.2.5 Werkstoffe**

### **5.2.5.1 Materialeinfluss**

Mit Hinblick auf mögliche Werkstoffeinflüsse auf die Ablagerungsbildung erfolgte eine Prüfung von drei industriell relevanten Werkstoffen. Gewählt wurden der rost- und säurebeständige Stahl 1.4301, der hitzebeständige Stahl 1.4841 sowie der Sphäroguss 0.7040. Diese Werkstoffe finden in Heizöl-Brennwertgeräten im brennstoffbeaufschlagten Bereich Verwendung. Aus jedem dieser Werkstoffe wurden mehrere Probenkörper für den Tiegelverdampfer hergestellt. Es wurde das Heizöl H1 verwendet, weil das Heizöl H4 zu Beginn der Forschungsarbeit nicht zur Verfügung stand und dessen ablagerungskritische Eigenschaften laborseitig auch noch nicht untersucht waren. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Abbildung 71 zu sehen.



**Abbildung 71:** Ablagerungsbildung des Heizöls H1 bei 250 °C und einer Taktzeit von 10 s auf Tiegeln aus den drei verschiedenen im Projekt geprüften Werkstoffen unter Luftatmosphäre (die Skalierung wurde mit Hinblick auf eine Vergleichbarkeit mit den Diagrammen des Kapitels 5.2 gewählt)

Die Ablagerungsmassen auf den Probenkörpern sind bei allen drei Werkstoffen mit 0,01 % spezifischer Ablagerungsmasse nahezu identisch. Anhand der erzielten Ergebnisse kann kein Einfluss der geprüften Werkstoffe auf die Masse an gebildeten Ablagerungen bei 250 °C festgestellt werden. Wechselwirkungen der in den Materialien vorhandenen Legierungselemente mit dem verdampfenden Heizöl, die die Ablagerungsbildung beeinflussen, sind damit nicht zu erkennen.

#### 5.2.5.2 Oberflächeneinfluss

Um zu prüfen, ob über die Oberflächenbeschaffenheit des Tiegels auf die Ablagerungsbildung Einfluss genommen werden kann, wurden Tiegel mit unterschiedlicher Oberflächenpräparation in einer separaten Versuchsreihe eingesetzt. Hierfür wurde das schwefelarme Heizöl EL H4 gewählt, weil dieses in vorangegangenen Versuchen zu den höchsten Ablagerungsmassen führte. Tabelle 12 enthält die jeweils gemessenen Rauheitskennwerte der geprüften Oberflächen.

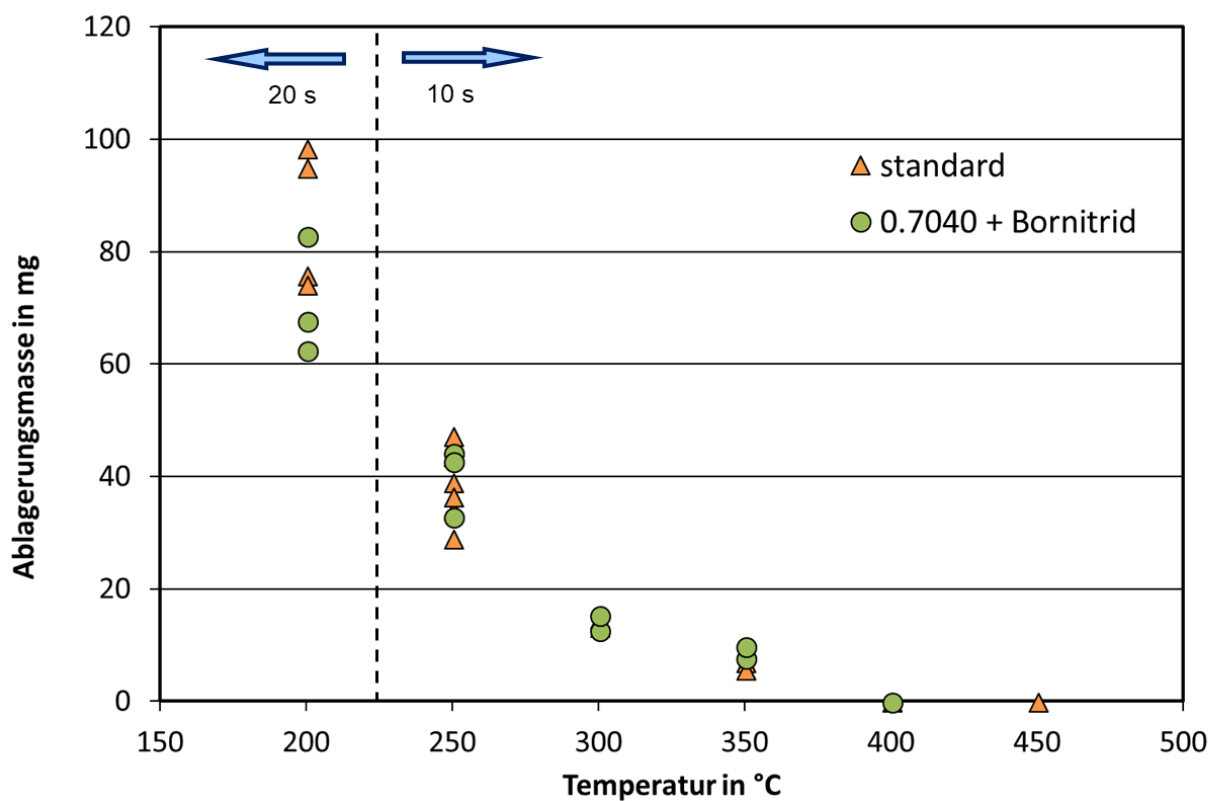
**Tabelle 12:** Gemittelte Rauhtiefe und mittlerer Rillenabstand der untersuchten Oberflächen

| <b>Oberfläche</b>                                 | <b>Werkstoff</b> | <b>Gemittelte Rauhtiefe Rz in <math>\mu\text{m}</math></b> | <b>Mittlerer Rillenabstand RSm in mm</b> |
|---------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| sandgestrahlt<br>Korngröße: 177–250 $\mu\text{m}$ | 1.4301           | 17,5                                                       | 0,118                                    |
| sandgestrahlt<br>Korngröße: 400–600 $\mu\text{m}$ | 1.4301           | 31,1                                                       | 0,140                                    |
| poliert                                           | 1.4301           | 9,8                                                        | 0,159                                    |
| oxidiert                                          | 1.4841           | 15,4                                                       | 0,107                                    |
|                                                   | 0.7040           | 26,8                                                       | 0,337                                    |
| Bornitrid                                         | 0.7040           | 11,7                                                       | 0,177                                    |
| Sol-Gel                                           | 1.4301           | 9,3                                                        | 0,123                                    |

In der Praxis wird bereits herstellerseitig eine Schicht aus Bornitrid auf diverse brennstoffbeaufschlagte Oberflächen aufgebracht, um die Ablagerungsbildung zu verringern bzw. die Anhaftung der Rückstände auf den Oberflächen zu behindern. Bornitrid ist ein keramischer Werkstoff, der aus Bor (B) und Stickstoff (N) besteht. Derzeit ist dieser Werkstoff das zweithärteste bekannte Material. Es ist verschleißfest, thermisch hoch belastbar und chemisch widerstandsfähig.

Die Schicht aus flüssigem hexagonalem  $\alpha$ -Bornitrid wurde auf die Tiegeloberfläche mit Hilfe eines Pinsels aufgetragen und darauf anschließend getrocknet. Die Messergebnisse mit diesem beschichteten Tiegel sind in der Abbildung 72 zu sehen.

Die Abnahme der Ablagerungsmassen mit steigender Oberflächentemperatur ist bei der Bornitrid-Oberfläche deutlich. Die gewogenen Ablagerungsmassen sind mit Ausnahme von 200 °C vergleichbar mit denen der Standardoberfläche. Es zeigte sich, dass die Auswirkung der Bornitrid-Schicht auf die Ablagerungsmengen im Tiegelverdampfer nicht signifikant ist. Auffällig war jedoch, dass sich die anschließende Reinigung der Tiegel deutlich einfacher gestaltete. Während im Falle der Standardoberflächen ein Sandstrahlen zur vollständigen Reinigung der Probenkörper erforderlich ist, reichte bei der Bornitrid-Beschichtung eine thermische Reinigung aus. Veranschaulicht ist dies in Abbildung 73.



**Abbildung 72:** Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit Standardoberfläche und Bornitrid-Beschichtung unter Luftatmosphäre im Vergleich



GJS-400-15, sandgestrahlt



H4; 250°C



Muffelofen; 500°C



GJS-400-15  
sandgestrahlt + Bornitrid



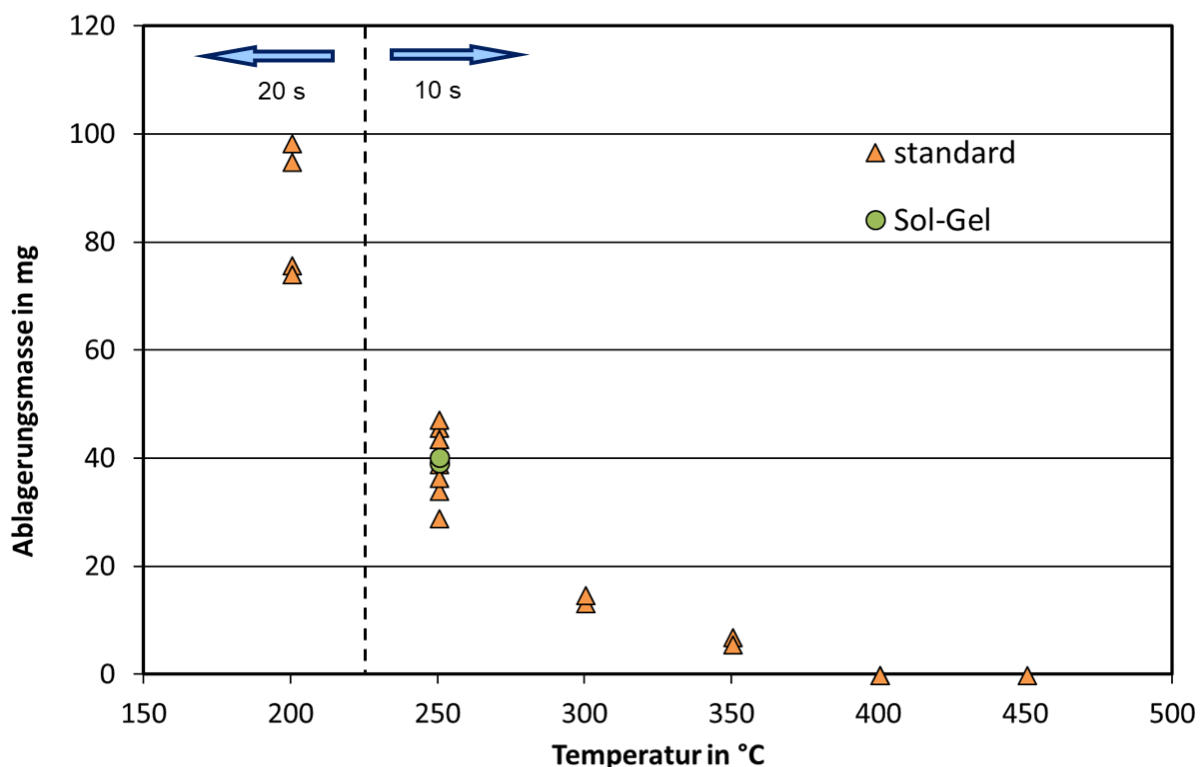
H4; 250°C



Muffelofen; 500°C

**Abbildung 73:** Ablagerungsbildung des Heizöls H4 und Ergebnis der anschließenden thermischen Reinigung eines Tiegels mit Standardoberfläche und mit Bornitrid-Beschichtung im Vergleich (f11.0, 1/10 s, ISO 100)

Für die Gewinnung zusätzlicher Aussagen bezüglich der Einflüsse von keramischen Beschichtungen auf die Ablagerungsbildung wurde eine mit dem Sol-Gel-Verfahren aufgebraute  $\text{SiO}_2$ -Schicht hinsichtlich der Ablagerungsbildung untersucht. Die Dicke dieser Schicht beträgt ca. 1  $\mu\text{m}$ . Die Prüfung dieser beschichteten Tiegel erfolgte ebenfalls mit dem Heizöl H4. Geprüft wurde zunächst bei einer Temperatur von 250 °C, weil sich mögliche Einflüsse bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen deutlicher bemerkbar machen sollten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 74 aufgetragen.



**Abbildung 74:** Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit Standardoberfläche und Sol-Gel Beschichtung unter Luftatmosphäre im Vergleich

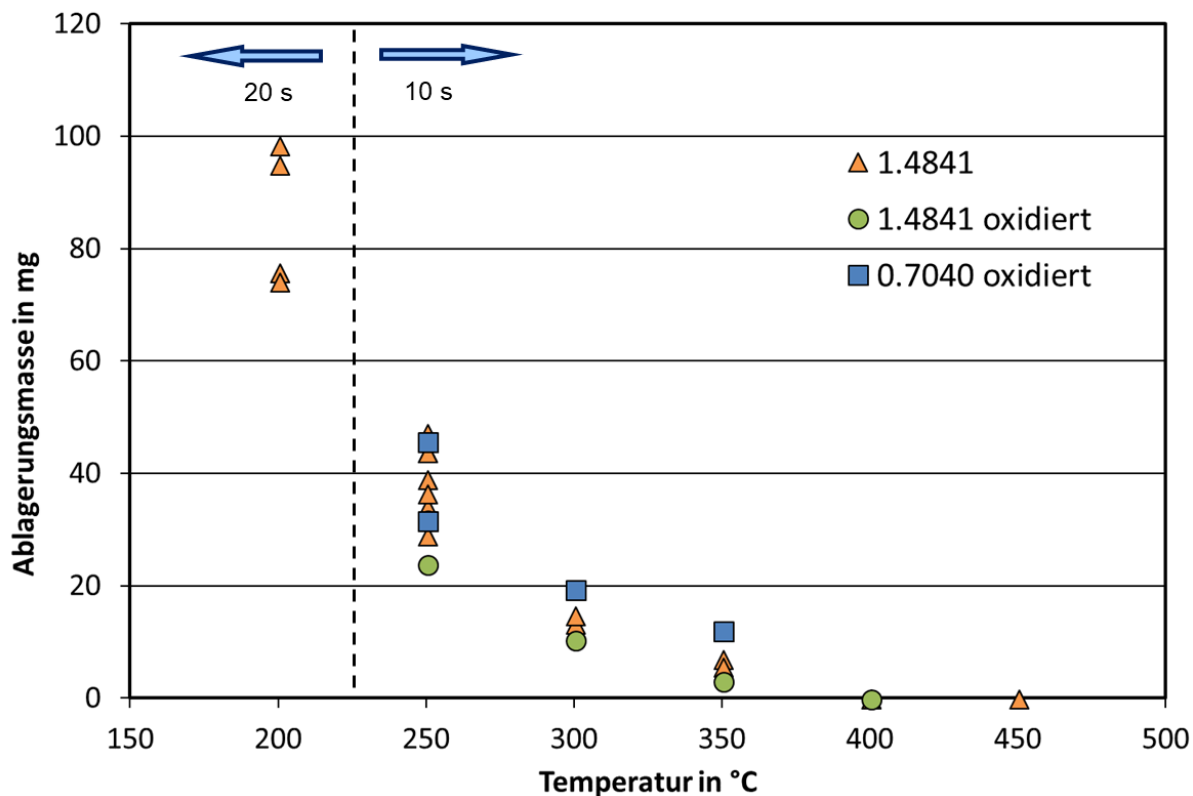
Die aufgenommenen Ablagerungsmassen befinden sich im Bereich der Ergebnisse aus vorangegangenen Versuchen mit standardmäßig sandgestrahlten Probenkörpern. Die aufgebraute Sol-Gel Beschichtung beeinflusst die Ablagerungsbildung damit nicht. Auswirkungen auf das Anhaften der Ablagerungen auf der Tiegeloberfläche und damit auf den nötigen Aufwand zur Reinigung der Probenkörper nach dem Versuch konnten ebenfalls nicht beobachtet werden. Weitere Versuche mit der Sol-Gel-Beschichtung wurden aufgrund dieser Ergebnisse nicht durchgeführt.

Eine ebenfalls einfache Möglichkeit zur Herstellung einer oxidkeramischen Deckschicht ist die direkte Oxidation des Metalls an Luftatmosphäre. Eine solche Oxidation tritt auch bei Bauteilen in marktgängigen Brennersystemen auf. Daher wurde die-

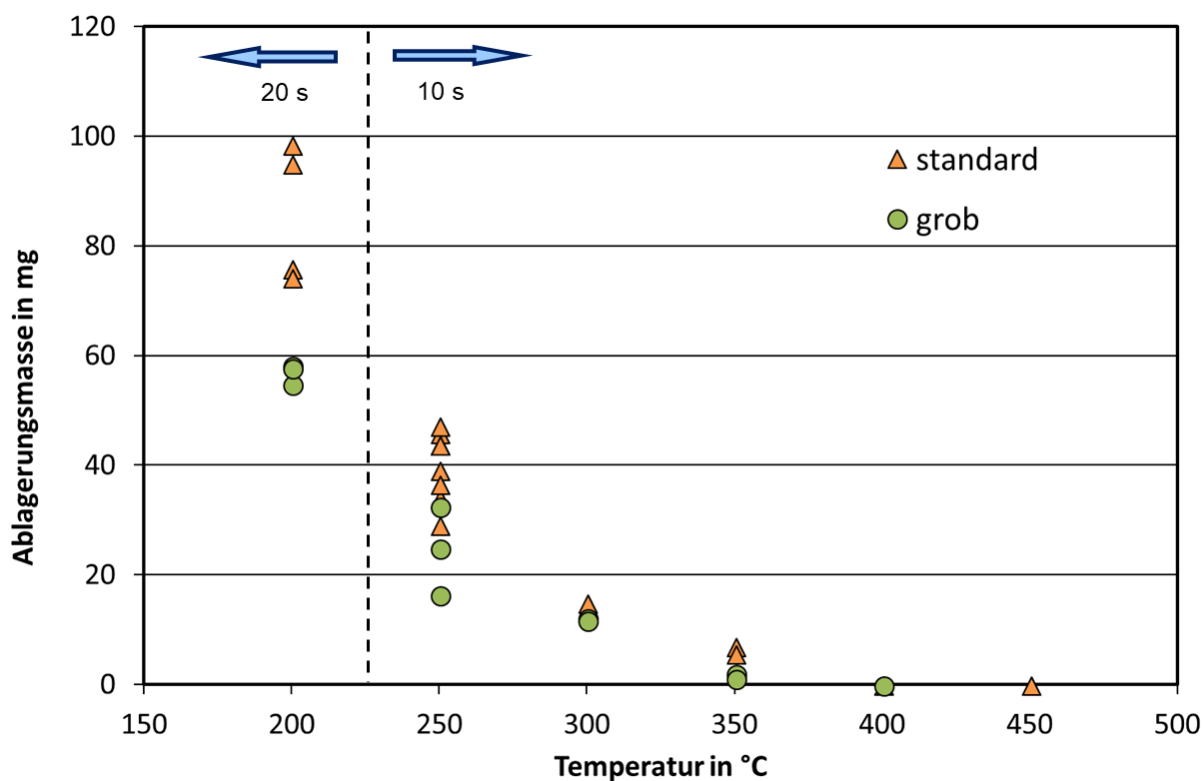
se Variation der Oberfläche in die Untersuchungsreihe aufgenommen. Die Art der bei der Oxidation entstehenden Oxide ist abhängig von den jeweiligen Legierungselementen des Werkstoffs. Die beiden betrachteten austenitischen Stähle 1.4301 und 1.4841 bilden eine Deckschicht aus Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), die das Eindringen von Sauerstoff in den Werkstoff und damit die Oxidation des Eisens verhindert. Eine vergleichbare Deckschicht aus Siliziumoxid wird vom Sphäroguss 0.7040 gebildet. Die Konzentration des Legierungselements Silizium ist bei diesem Werkstoff jedoch zu gering, um eine wirkungsvoll schützende Schicht aufzubauen, sodass bei einer Oxidation im Vergleich zu den beiden betrachteten Stählen deutlich mehr Eisenoxid entsteht.

Die Oxidation der Probenkörper aus 0.7040 erfolgte für zwei Stunden bei einer Temperatur von 850 °C an Luftatmosphäre in einem Muffelofen. Eine durchschnittliche Massenzunahme von 150 mg infolge der aufgewachsenen Oxidschicht aus Eisen und Silizium ist registriert worden. Tiegel aus dem Stahl 1.4841 wurden vier Stunden inklusive des Aufheizvorgangs mit einer Geschwindigkeit von etwa 45 K/min bei einer Temperatur von 850 °C an Luftatmosphäre in einem Muffelofen oxidiert. Diese Probenkörper zeigten hierbei eine Massenzunahme von durchschnittlich 6,4 mg infolge der aufgewachsenen Chromoxidschicht. Ähnliche Massenzunahmen wurden im Falle des Stahls 1.4301 festgestellt. Mit der Annahme, dass damit eine vergleichbare Chromoxidschicht entstanden ist, wurde auf eine Untersuchung der Probenkörper aus 1.4301 verzichtet. Die Prüfung dieser Oberflächenvariation hinsichtlich der Ablagerungsbildung erfolgte mit dem Heizöl H4. Die Ergebnisse sind in Abbildung 75 dargestellt.

Ein weiterer möglicher Einflussfaktor bezüglich der Ablagerungsbildung ist die Rauheit der Oberfläche. Entsprechend wurde bei einigen Probenkörpern grobkörniger Sand mit Korngrößen von 400 µm – 600 µm bei der Strahlung der Oberfläche verwendet, um deren Rauheit im Vergleich zum Standard zu erhöhen. Die Prüfung dieser Oberflächenvariation erfolgte mit dem Heizöl H4. Die Ergebnisse sind in Abbildung 76 aufgetragen. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass bei allen Versuchstemperaturen geringere Ablagerungsmassen auf der groben Oberfläche als auf der Standardoberfläche gebildet werden. Signifikante Unterschiede sind jedoch hauptsächlich bei Temperaturen bis 250 °C zu erkennen. Bei allen Versuchen mit modifizierter Oberfläche zeigte sich, dass der Oberflächeneinfluss auf die Ablagerungsbildung bei höheren Temperaturen abnimmt.



**Abbildung 75:** Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Standardoberfläche und oxidierten Oberfläche unter Luftatmosphäre bei 10 s Taktzeit im Vergleich



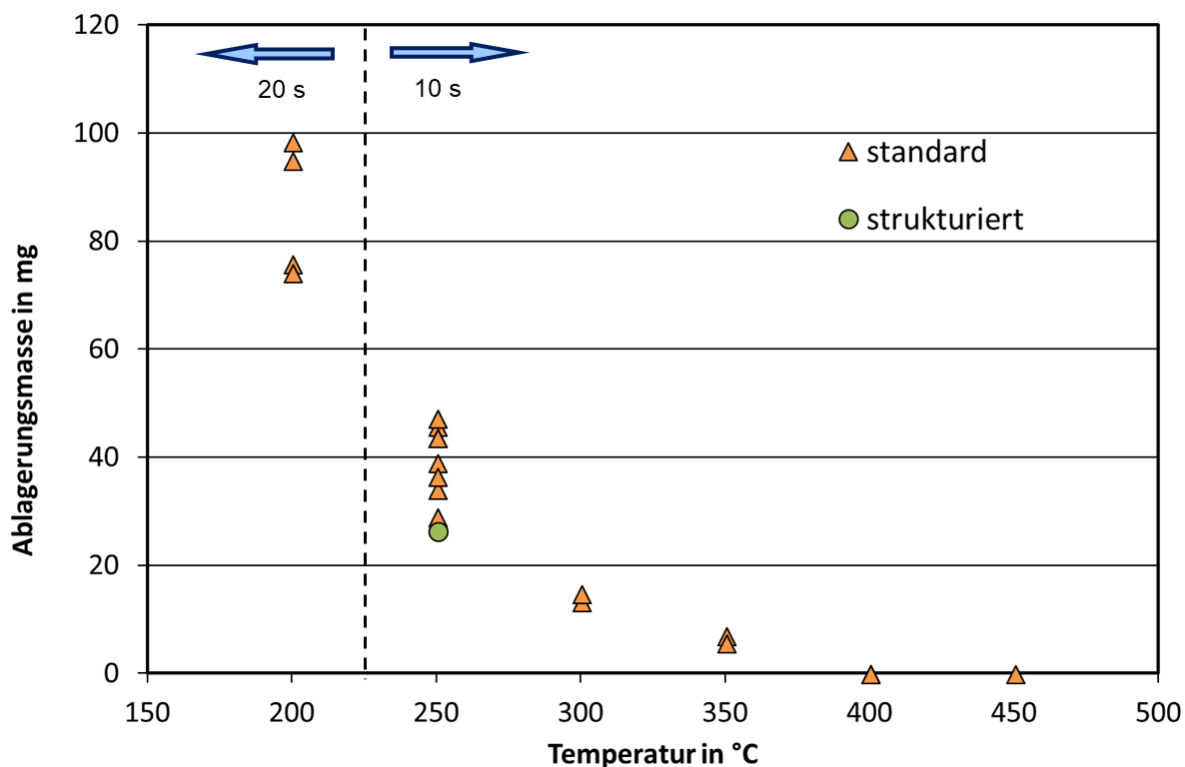
**Abbildung 76:** Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit Standardoberfläche und grob sandgestrahlter Oberfläche unter Luftatmosphäre im Vergleich

Ein zusätzlicher Versuch zur Auswirkung der Oberflächenrauheit auf die Ablagerungsbildung wurde anhand eines Probenkörpers mit einer Frässtruktur durchgeführt. Ähnlich dem Sandstrahlen mit einem groben Strahlmittel wurde auch durch das Fräsen eine rauere bzw. eine zerklüftete Oberfläche generiert, Abbildung 77. Die Prüfung dieser Oberflächenvariation erfolgte mit dem Heizöl H4. Abbildung 78 zeigt das aufgenommene Ergebnis.



**Abbildung 77:** Probenkörper mit Frässtruktur (f11.0, 1/10 s, ISO 100)

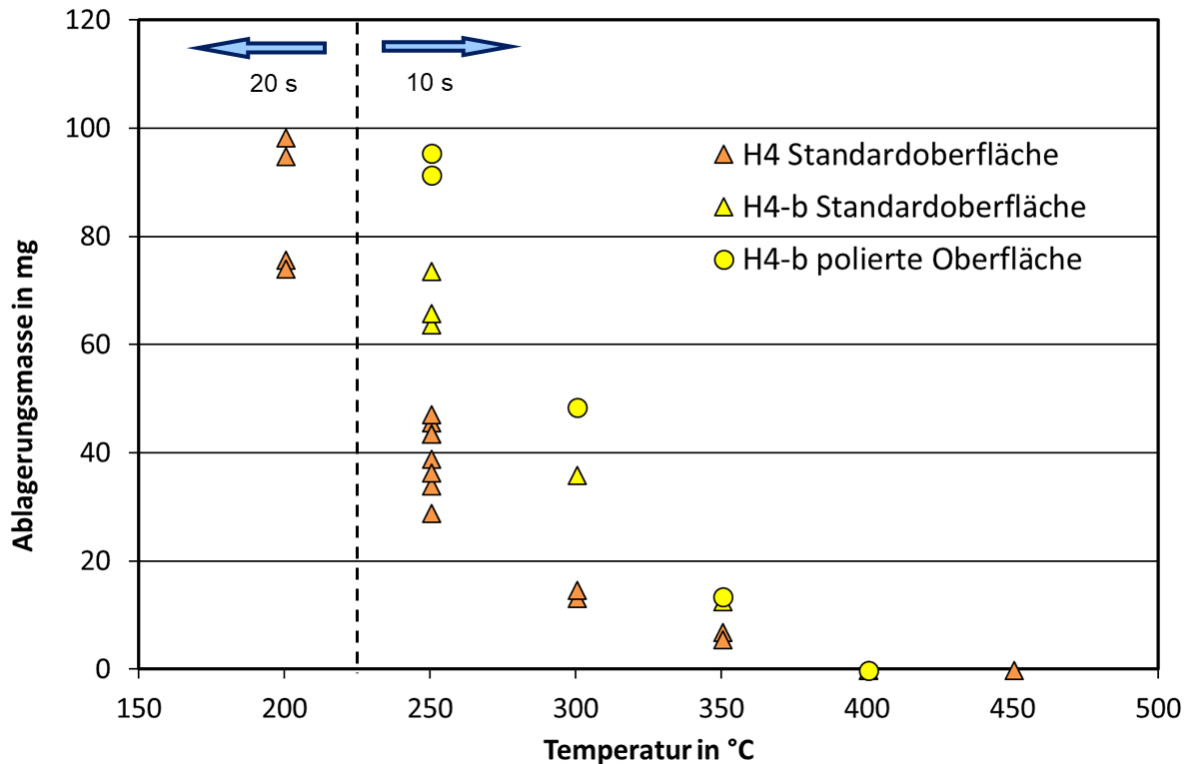
Geprüft wurde zunächst wieder bei einer Temperatur von 250 °C, weil sich mögliche Einflüsse bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen deutlicher bemerkbar machen sollten, wie bereits die Untersuchungen mit den grob sandgestrahlten Tiegeln zeigten. Die aufgenommene Ablagerungsmasse befindet sich auf dem Niveau jener, die in vorangegangenen Versuchen mit standardmäßig sandgestrahlten Probenkörpern erzielt wurden. Ein signifikanter Unterschied ist damit nicht festzustellen. Weitere Versuche mit der strukturierten Oberfläche sind auf Grund dieser Ergebnisse nicht durchgeführt worden.



**Abbildung 78:** Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit Standardoberfläche und strukturierter Oberfläche unter Luftatmosphäre im Vergleich

Ebenfalls wurde eine polierte Oberfläche als Gegensatz zu den rauen Oberflächen mit Hinblick auf die entstehenden Ablagerungsmassen geprüft. Die für diesen Versuchsteil aus dem Vorratsfass entnommene Menge an H4 fiel durch deutlich höhere Ablagerungsmassen bereits auf der Standardoberfläche im Temperaturbereich bis 300 °C auf (in der Abbildung 79 markiert mit gelben Dreiecken und als „H4-b“ gekennzeichnet). Daraufhin durchgeführte Versuche mit den anderen Heizölen zeigten jedoch keine Auffälligkeiten. Ein anlagenseitiger Einfluss konnte somit ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse aus den Versuchen mit der polierten Oberfläche sind daher im Vergleich zu jenen erhöhten Ablagerungsmassen zu betrachten.

Bei allen Versuchstemperaturen sind höhere Ablagerungsmassen auf der polierten Oberfläche als auf der Standardoberfläche registriert worden. Signifikante Unterschiede sind bei den Temperaturen 250 °C und 300 °C zu erkennen. Die höheren Ablagerungsmassen auf der polierten Oberfläche stehen im Gegensatz zu den Oberflächen mit höherer Rauheit. Erneut zeigte sich zudem, dass die Ablagerungsbildung mit steigenden Temperaturen von der Oberfläche zunehmend geringer beeinflusst wird. Eine glatte Oberfläche ist mit Hinblick auf möglichst geringe Ablagerungsmassen dennoch zu vermeiden.



**Abbildung 79:** Ablagerungsbildung des Heizöls H4 auf Probenkörpern mit Standardoberfläche und polierter Oberfläche unter Luftatmosphäre im Vergleich

### 5.3 Analyse der Prüfapparatur und Auswerteroutine

Die verwendete Prüfapparatur und Auswerteroutine zeigten sich im Verlauf der Forschungsarbeit als zuverlässig und genau. Routinemäßige Prüfungen mit zurückgestellten Referenzproben bewiesen eine gute Reproduzierbarkeit und Kontinuität der Gewinnung belastbarer Ergebnisse. Die Möglichkeit des parameterabhängigen Ergebnisvergleichs untereinander ist damit gegeben.

Die Spitze des Thermoelements befindet sich während des gesamten Versuchs mittig im Tiegel in einem Abstand von 6,5 mm zur Prüfoberfläche. Der Prüfkörper besitzt im eingebauten Zustand lediglich Kontakt zum Heizblock, in welchem er in einer Aussparung positioniert ist. Eine Wärmeableitung zu kühleren, umgebenden Festkörpern ist damit ausgeschlossen. Der Ring zur Gaseinleitung sowie der Verdampferraum erwärmen sich während eines Versuchs ebenfalls stark, sodass auch der kühle, vergleichsweise geringe Luftstrom erwärmt wird. Wärmeverluste des Tiegels an die umgebende Gasatmosphäre sind somit als sehr gering zu bezeichnen. Damit wird eine präzise Temperaturbestimmung der Prüfoberfläche mit Hilfe des in den Prüfkörper eingebrachten Thermoelements erreicht.

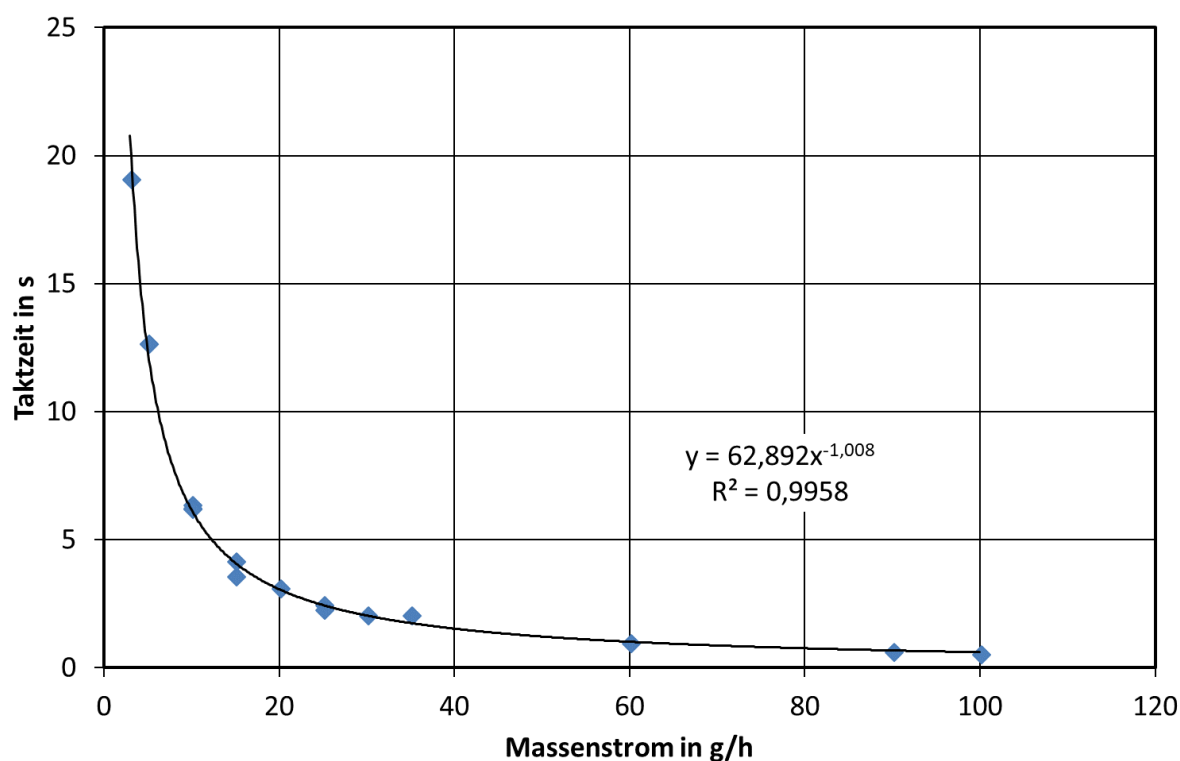
Die Temperaturbedingungen um den Versuchsstand unterliegen den Temperaturschwankungen des Labors. Die zwischen den jahreszeitabhängigen Maximal- und Minimaltemperaturen liegende Differenz beträgt etwa 20 K. Die Temperaturbedingungen bei der Brennstoffverdampfung sind prüftemperaturabhängig dennoch als identisch zu betrachten, weil das im Tiegel eingebrachte Thermoelement das Regulationssignal für die Steuerung des Prüfstands liefert. Die Heizleistung des Heizblocks wird demnach anhand der tatsächlichen Temperatur der Prüfoberfläche eingestellt bzw. variiert. Zudem sind die Verdampfungsvorgänge durch den Verdampferraum der Apparatur von den Umgebungsbedingungen abgeschottet.

Die fehlerfreie Temperaturführung des unbeaufsichtigt betriebenen Prüfstands wird mit Hilfe der Steuerung des Prüfstands sichergestellt. Eine Abschaltung eines Versuchs erfolgt bei Über- bzw. Unterschreitung der eingestellten Solltemperatur um 5 K. Die steuerungsseitig zugelassene Schwankung beträgt somit 10 K. Routinemäßig zusätzlich durchgeführte visuelle Prüfungen der tatsächlichen Temperaturführung des Prüfstands zeigten Schwankungen von 0,2 K um die Solltemperatur. Die automatische Temperaturregelung des Prüfstands ist somit als sehr präzise zu bezeichnen.

Für den Betrieb des Tiegelverdampfers unabhängig vom Abflammer, ist der Verdampferraum von der Abgasleitung entkoppelt. Mögliche Einflüsse des Abflammers, wie beispielsweise Leistungsunterschiede hervorgerufen durch Verschmutzungen oder Schwankungen der zugeführten Gasqualität, sind dadurch minimiert. Auswirkungen der Abgasabführung auf die Versuchsergebnisse sind damit zu vernachlässigen. Die Vergleichbarkeit der Versuche untereinander bezüglich der verdampften Brennstoffmenge ist durch das Brennstoffreservoir mit zugehöriger Lichtschranke gegeben. Mit Hilfe einer geeichten und mit Markierungen versehenen Pipette, die als Vorratsbehälter für den Brennstoff dient, ist sichergestellt, dass die Menge an eingefülltem Brennstoff unter Berücksichtigung der umgebungstemperaturabhängigen Wärmeausdehnung keine Differenz größer als 0,5 ml aufweist.

Die zur gravimetrischen Auswertung der Prüfkörper verwendete Laborwaage weist im Gewichtsbereich bis 200 g eine Genauigkeit von 0,1 mg auf. Unter Zuhilfenahme von zwei Kalibrierengewichten mit zusammen 100 g wurde die Waage vor jeder Wägung eines Prüfkörpers kalibriert. Eine reproduzierbare Massebestimmung mit hoher Genauigkeit ist damit sichergestellt worden.

Routinemäßig sowie vor jedem Ersteinsatz bei werksneuen Hubkolbenpumpen ist die jeweilige Pumpenkennlinie geprüft bzw. ermittelt worden. Eine solche Kennlinie ist beispielhaft in Abbildung 80 dargestellt.



**Abbildung 80:** Kennlinie einer Hubkolbenpumpe der Versuchsanordnung

Es zeigte sich, dass sowohl die gebrauchten als auch die neuen Pumpen eine nahezu identische Kennlinie aufwiesen und damit stets ein nahezu gleiches Fördervolumen gegeben war. Eine reproduzierbare Brennstoffeinspritzung auf die Prüfkörperoberfläche wurde damit sichergestellt.

Die Präparation der Probenkörper vor jedem Versuch umfasst ein manuelles Sandstrahlen mit anschließender Entfernung des noch anhaftenden Strahlmittels mit Hilfe von Druckluft. Für die Standardpräparation kam stets ein Strahlmittel mit einer Korngröße von 180–250 µm zum Einsatz. Geringe Rauheitsunterschiede der Prüfoberflächen waren somit nicht zu vermeiden. Der Vergleich der Messergebnisse der Standardprüfoberfläche mit denen der grob sandgestrahlten Oberfläche zeigte, dass selbst große Rauheitsunterschiede einen nur geringen Einfluss auf die Ablagemassen ausüben, siehe Kapitel 5.2.5.2. Die Auswirkungen unterschiedlicher Rauheit in geringem Maße infolge der manuellen Sandstrahlung sind damit zu vernachlässigen.

Die Massezunahme der Tiegel aus 1.4301 und 1.4841 infolge der temperaturbedingten Oxidation nimmt mit etwa 0,5 mg erst ab einer Temperatur von 400 °C eine relevante Größenordnung an. Weil sich die Ablagerungsmassen - sofern überhaupt noch vorhanden - bei dieser Prüftemperatur in selbigem Bereich befinden, ist hier von einer größeren Messungenauigkeit auszugehen.

Der Sphäroguss zeigt bereits bei einer Temperatur von 250 °C eine Massenzunahme von etwa 0,8 mg. Mit Ausnahme der Bornitrid-Beschichtung ist dieser Werkstoff daher für die durchgeführten Versuche zur Charakterisierung der Ablagerungsbildung der verschiedenen Brennstoffe nicht eingesetzt worden. Im Falle der Prüfung dieser Beschichtung fand die stärkere Oxidation des Probenkörpers Berücksichtigung bei der Auswertung der Versuche, von einem geringfügig höheren Fehler im Vergleich zu den anderen Versuchen ist dennoch auszugehen.

Zur Identifikation weiterer Einflussgrößen auf das Versuchsergebnis ist eine Parameterstudie zu Beginn der vorliegenden Forschungsarbeit durchgeführt worden, siehe Kapitel 4.1.1.2. Die Auswirkungen von unterschiedlichen Luftvolumenströmen auf das Versuchsergebnis sind im Rahmen der Studie festgestellt worden. Selbst bei einer Abweichung von mehreren slm vom Standardwert 13,5 slm wurden die Ablagerungsmassen in lediglich geringem Umfang beeinflusst. Weil die Luftzufuhr in den Verdampferraum mit Hilfe von Massendurchflussreglern bewerkstelligt wurde, deren Abweichung vom Sollwert sich im unteren Prozentbereich befindet, sind mögliche Schwankungen des Luftvolumenstroms als Einflussgröße auf die Versuchsergebnisse zu vernachlässigen.

Die Abhängigkeit der Messergebnisse von der Versuchsdauer sind ebenfalls im Rahmen der Parameterstudie nachgewiesen worden. Um eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander herstellen zu können, muss die Versuchsdauer gleich sein. Die Angabe der jeweiligen Versuchsdauer bzw. Taktzeit ist damit bei der Darstellung der Ergebnisse unabdingbar. Die Einhaltung einer stets identischen Taktzeit ist beim verwendeten Tiegelverdampfer durch die Taktvorgabe der Steuerung des Prüfstands gewährleistet.

Die verschiedenen Grundbrennstoffe wurden in den herstellerseitig gelieferten Fässern aufbewahrt. Diese wurden bei konstanter Temperatur gelagert. Die Entnahme von Probenmengen erfolgte aus der Fassmitte, sodass möglicherweise vorhandene bodennahe Ablagerungen nicht mit angesaugt wurden. Die Vorratshaltung der Probenmengen vor der Prüfung im Tiegelverdampfer wurde mit Hilfe von Kunststoffka-

nistern in einer Klimakammer bei 20 °C bewerkstelligt. Die Brennstoffalterung über das natürliche Maß hinaus ist damit so gering wie möglich gehalten worden.

Die anlagen- und lagerungsseitigen Auswirkungen auf die Versuchsergebnisse sind insgesamt als gering zu bewerten. Den weitaus größten Einfluss auf die Schwankungen bei parameterseitig vergleichbaren Resultaten üben die Brennstoffe selbst aus.



## 6 Diskussion

Für die Betrachtung eines realen Brennersystems ist einerseits zwischen der Ablagerungsbildung durch chemische und physikalische Vorgänge während der Verdampfung und andererseits auf Grund von im Brennstoff vorhandenen Alterungsprodukten zu differenzieren.

Die Autoren Brandauer [Branda. 93] und Fiscoeder [Fisco. 06a], die vergleichbare Apparaturen für ihre Messungen verwendeten (siehe Tabelle 1), beobachteten – wie auch in der vorliegenden Arbeit festgestellt – niedrigere Ablagerungsmassen mit steigender Oberflächentemperatur. Von diesen Autoren wird der direkte Kontakt der Flüssigkeit mit der Oberfläche als maßgeblich für die Ablagerungsbildung angesehen. Eine ablagerungsfreie Verdampfung wird auf das Filmsieden zurückgeführt. Die Autoren Hutfliß [Hutfli. 94] und Daneshgari [Danesh. 88] teilen die Auffassung, dass eine ablagerungsfreie Verdampfung stattfindet, wenn die Leidenfrost-Temperatur der hochsiedenden Heizölkomponenten überschritten ist. Ein experimenteller Nachweis einer Leidenfrost-Temperatur für Heizöl oder Dieselmotorenkraftstoff erweist sich jedoch als nicht eindeutig, Abbildung 9.

Die genannten Autoren betrachten die Verdampfung der jeweiligen Flüssigkeitsmengen in ihren Arbeiten als Tropfenverdampfung. Die fotografischen Aufnahmen von Heizölmengen unmittelbar nach deren Auftreffen auf der heißen Tiegeloberfläche zeigen jedoch eine flächige Ausbreitung, Abbildung 38. Die Vorgänge auf der Prüfkörperoberfläche im Falle des verwendeten Tiegelverdampfers und auch bei vergleichbaren Anlagenprinzipien sind demnach eher als Filmverdampfung zu betrachten. Bei kleinen Flüssigkeitsmengen spielt das Volumen damit infolge der flächigen Ausbreitung eine untergeordnete Rolle für die Verdampfungszeit, sofern hierfür eine ausreichend große Prüfkörperoberfläche zur Verfügung steht. Damit lässt sich begründen, dass die Grenzen der Siedebereiche wenig vom Tropfenvolumen beeinflusst werden, Abbildung 9.

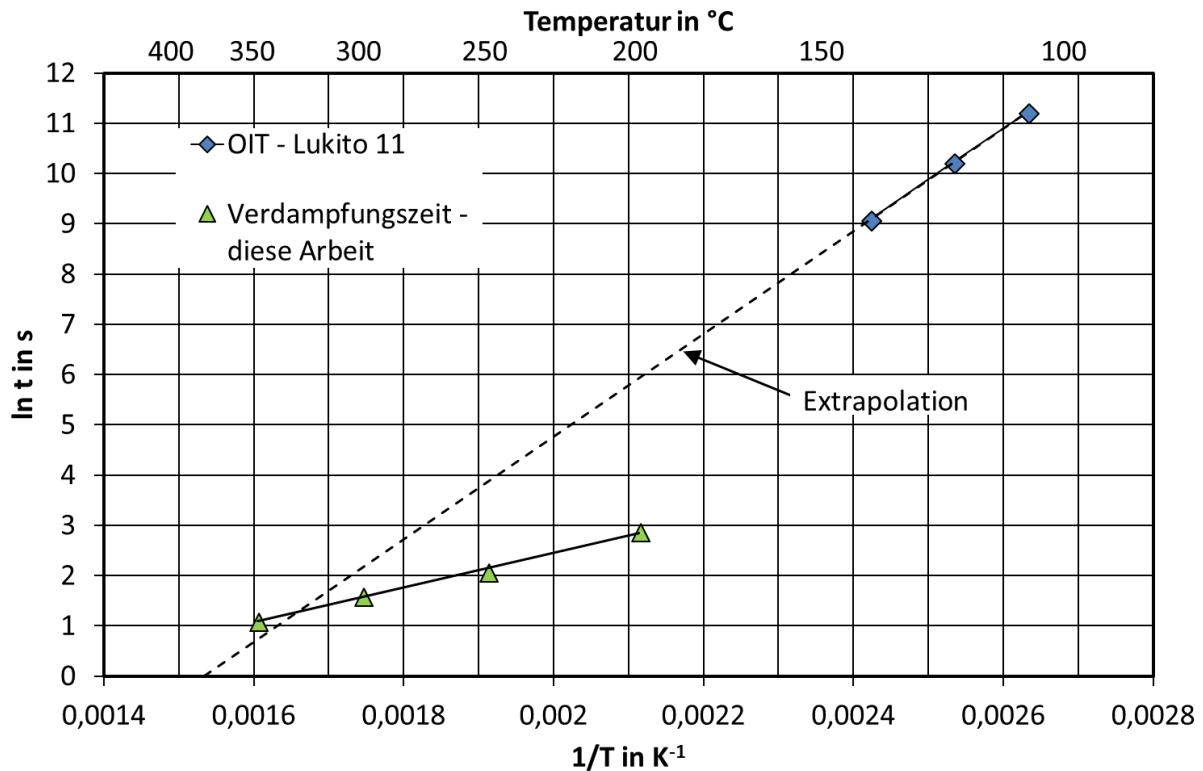
Brandauer gibt in seiner Arbeit als Temperatur, ab der die Belagbildung ausbleibt, einen Wert von 50 – 100 K oberhalb der Siedetemperatur der hochsiedenden Brennstoffkomponenten an [Branda. 93]. Das Siedeende von Heizöl liegt bei etwa 350 °C. In der vorliegenden Arbeit wurde eine ablagerungsfreie Verdampfung ab einer Oberflächentemperatur von etwa 400 °C beobachtet. Dies stimmt mit der Hypothese von Brandauer überein.

Es ist gezeigt worden, dass die Ablagerungsbildung an heißen Oberflächen durch die Oberflächentemperatur und die Brennstoffzusammensetzung beeinflusst wird. Eine untergeordnete Rolle spielen die Oberflächeneigenschaften. Die genannten Einflussgrößen stehen in unmittelbarem Zusammenhang zueinander. Die isolierte Betrachtung einer einzelnen Größe ist damit nicht zulässig.

Es stellt sich die Frage, ob Autoxidationsprozesse bei der Ablagerungsbildung beteiligt sind. Zur Untersuchung von Alterungsvorgängen und der Oxidationsstabilität von Ölen und Fetten hat Lukito die Messung der Chemilumineszenz genutzt [Lukito 11]. Die Alterungsreaktionen der Autoxidation bilden in den Ölen und Fetten Chemilumineszenzstrahlung. Anhand der bei einer solchen Messung unter anderem aufgezeichneten Oxidationsinduktionszeit (OIT – Oxidation Induction Time) kann die Stabilität von Brennstoffen dargestellt bzw. vorhergesagt werden. Ab dem Erreichen der jeweiligen OIT laufen im Brennstoff thermisch bedingte Oxidationsvorgänge ab. Abbildung 81 zeigt den Logarithmus der OIT für HEL S-arm aufgetragen über der reziproken Temperatur und deren Extrapolation im Arrhenius-Diagramm. Die Darstellung gibt ebenfalls die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Verdampfungszeiten für HEL S-arm wieder.

Die Extrapolation der Messwerte von Lukito zeigt, dass die Inkubationszeit kurz genug ist, damit bereits bei den in dieser Arbeit gemessenen Verdampfungszeiten Oxidationsreaktionen ausgelöst werden. Autoxidationsvorgänge können demnach bei den Versuchen mit dem Tiegelverdampfer ablaufen und somit eine Rolle bei der Ablagerungsbildung spielen.

Bei den Versuchen mit dem Tiegelverdampfer sind bis auf die Oberflächentemperatur und die daraus resultierende Verdampfungszeit der Heizölmenge alle weiteren Parameter identisch. Es steht ein großes Sauerstoffangebot zur Verfügung. Entsprechend der Abbildung 11 nehmen die Oxidationsrate und damit die Ablagerungsmenge in offenen Systemen mit steigender Temperatur zu. Im Tiegelverdampfer wurden jedoch stets niedrigere Belagsmengen bei höherer Temperatur beobachtet. Der Anstieg der Oxidationsrate ist offensichtlich nicht ausreichend, um auch einen Anstieg der Ablagerungsmengen hervorzurufen. Begründet ist dies damit, dass mit höherer Temperatur die Verdampfungszeit des Brennstoffs abnimmt. Dann ist die Verweilzeit des Brennstoffs auf der Oberfläche und damit die Zeit, die für Oxidationsvorgänge zur Verfügung steht, geringer.



**Abbildung 81:** Oxidation Induction Time in Abhängigkeit der reziproken Temperatur nach Lukito [Lukito 11]

Bei niedrigen Oberflächentemperaturen steht hingegen viel Zeit für Autoxidationsreaktionen sowie für die Bildung von Polymeren und oxidierten Kohlenwasserstoffen zur Verfügung, woraus höhere Ablagerungsmengen resultieren.

Zudem müssen für die Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Ablagerungsbildung die verschiedenen Siedezustände bei der Verdampfung einer Brennstoffmenge berücksichtigt werden. Wie anhand von Abbildung 8 beschrieben, ändert sich die Zusammensetzung eines Mehrkomponentengemischs bei der Verdampfung und damit seine Siedetemperatur sukzessive mit der Zeit. Für den Fall der Brennstoffverdampfung im Tiegelverdampfer bedeutet dies, dass bei Oberflächentemperaturen unterhalb der Siedeendtemperatur des jeweiligen Heizöls nach dem Auftreffen des Brennstoffs auf der heißen Oberfläche zu Beginn überwiegend die Brennstoffbestandteile verdampfen, deren Siedetemperaturen nahezu erreicht oder überschritten sind. Diese Verdampfung kann als Blasen- bzw. Filmsieden stattfinden. Sobald die momentane Siedetemperatur des verdampfenden Brennstoffs die Oberflächentemperatur überschreitet, kann sich der Brennstoff nur noch durch Verdunsten verflüchtigen. Der verdunstende Brennstoffrest besteht nun überwiegend aus den hochsiedenden Komponenten. Damit ist ein ausgeprägter Kontakt des Heizöls mit der Ober-

fläche gegeben. Hohe Ablagerungsmengen bei niedrigen Oberflächentemperaturen sind die Folge. Je höher die Temperatur des Tiegels ist, umso kleiner ist der Anteil, der am Ende des beschriebenen Prozesses verdunstet. Die Ablagerungsmengen sinken demnach.

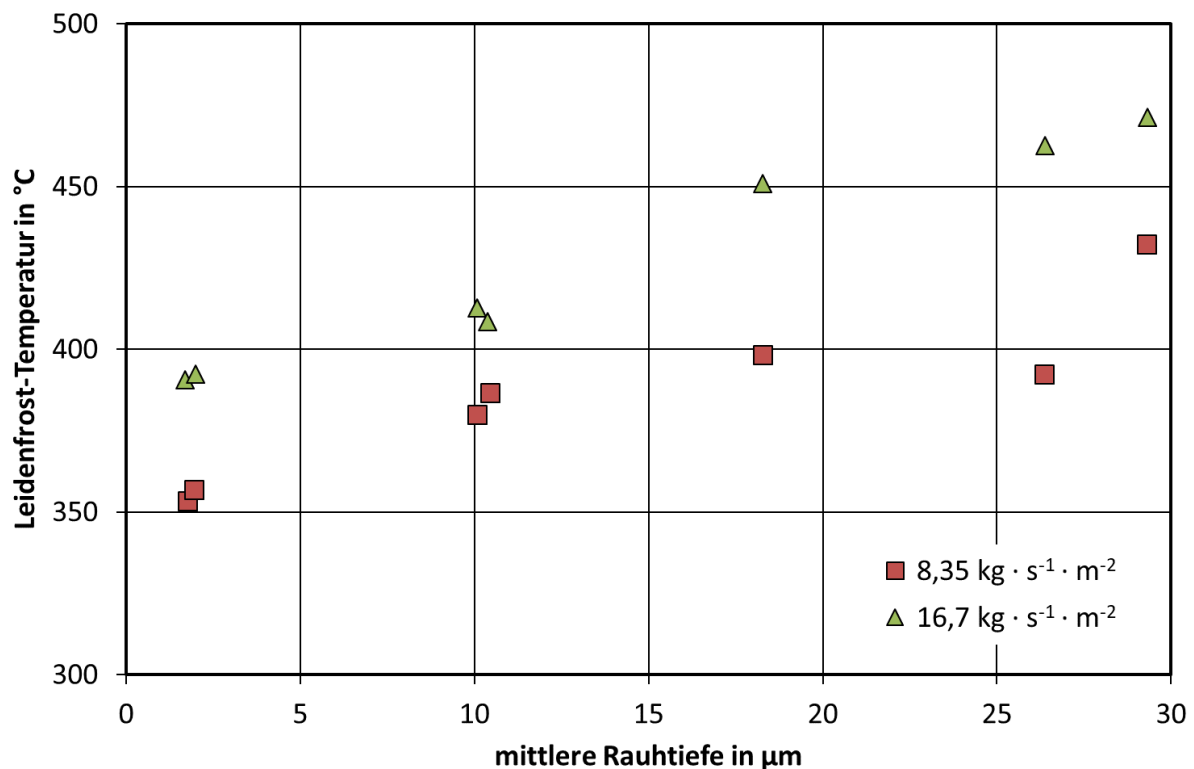
Wenn die Oberflächentemperatur über der Siedetemperatur der höchstsiedenden Heizölkomponenten liegt, verdampft die gesamte Brennstoffmenge auf der Oberfläche durch Blasensieden. Infolge des dann nur noch geringen Kontakts mit der Oberfläche werden nach der Hypothese weniger Belagsmengen erwartet. Liegt die Oberflächentemperatur weit genug über der Siedetemperatur der hochsiedenden Brennstoffbestandteile, so verdampft die komplette Brennstoffmenge im Filmsiedebereich und damit ohne Kontakt zur Oberfläche. In diesem Fall können keine Ablagerungen gebildet werden, sofern der Kontakt zur Oberfläche dafür die Voraussetzung ist.

Heizöle weisen je nach deren Herkunft und Zusammensetzung teils signifikante Unterschiede bezüglich des Ablagerungsverhaltens auf. Beispielsweise zeigte das Heizöl H3 bereits bei Temperaturen um 300 °C kaum noch Ablagerungen nach dessen Verdampfung, obwohl das Siedeende bei weitem noch nicht erreicht war. Im Hinblick auf eine ablagerungsfreie Verdampfung sind die Einflüsse des Brennstoffs selbst als wesentlich einzustufen.

Geht man davon aus, dass die Ablagerungsbildung von Brenn- und Kraftstoffen in engem Zusammenhang mit den verschiedenen idealen Siedezuständen steht, ist durch eine Änderung dieser Zustandsbereiche auch mit Einflüssen auf das Ablagerungsverhalten zu rechnen. Hinweise auf Zusammenhänge zwischen der Oberflächenbeschaffenheit und den Siedezuständen sind beispielsweise in der Arbeit von Reiners [Reiners 87] zu finden. Mit Hilfe einer der Sekundärkühlzone beim Stranggießverfahren nachempfundenen Versuchsanordnung, bei der ein beheizter Metallprobenkörper mit Spritzwasser beaufschlagt wird, zeigte Reiners einen linearen Zusammenhang zwischen der Leidenfrost-Temperatur und der Rauheit der Oberfläche auf, Abbildung 82. Die Darstellung von Reiners veranschaulicht, dass mit der Rauheit der Oberfläche die Leidenfrost-Temperatur von Wasser ansteigt. Der Anstieg der Leidenfrost-Temperatur wird auf einen größeren Wärmeübergang an den Rauheitsspitzen und auf eine damit schnellere Abkühlung der Grenzfläche zurückgeführt [Baumei. 70, Reiners 87]. Nach den Annahmen von Brandauer [Branda. 93], Fischöder [Fischo. 06a], Hutfliß [Hutfli. 94] und Daneshgari [Danesh. 88], dass eine ablagerungsfreie Verdampfung ab dem Erreichen der Leidenfrost-Temperatur gegeben

ist, müssten durch deren Anstieg infolge einer raueren Oberfläche im Tiegelverdampfer Ablagerungen noch bei höheren Temperaturen vorhanden sein, als es bei der Standardoberfläche der Fall ist. Es ist jedoch bei Temperaturen über 300 °C keinerlei Anstieg der Ablagerungsmassen durch rauere Tiegeloberflächen beobachtet worden. Eine möglicherweise erhöhte Leidenfrost-Temperatur auf rauen Oberflächen hat also keinen Einfluss auf einen ablagerungsfreien Betrieb, zumindest nicht für die in der verwendeten Versuchsanlage gegebenen Bedingungen.

Anzeichen, die auf eine erfolgversprechende Verringerung der Ablagerungsbildung durch Modifikation der Oberfläche hindeuten, konnten bei keiner vorgenommenen Oberflächenvariante gefunden werden. Lediglich eine begrenzte ablagerungsverringende Wirkung konnte bei rauen Oberflächen und niedrigen Oberflächentemperaturen festgestellt werden. Dies ist möglicherweise mit einer kürzeren Tropfenverdampfungszeit durch einen höheren Wärmeübergang infolge der größeren Oberfläche zu erklären.



**Abbildung 82:** Leidenfrost-Temperatur in Abhängigkeit der mittleren Rauhtiefe der Probenkörperoberfläche für zwei Wasserbeaufschlagungsdichten nach Reiners [Reiners 87]

Es ist damit festzuhalten, dass sich raue Oberflächen zwar ablagerungsverringend auswirken, dies jedoch nur in geringem Maße und nur bei den weniger praxisrelevanten Temperaturen unter 300 °C. Passend dazu ist bei Oberflächen mit geringer Rau-

heit ein leichter Anstieg der Rückstandsmengen beobachtet worden, eine Vermeidung von glatten Oberflächen für brennstoffbeaufschlagte Bauteile ist damit im Hinblick auf die Ablagerungsbildung anzustreben.

Grundsätzliche ablagerungsbeeinflussende Wechselwirkungen der in den Materialien vorhandenen Legierungselemente mit dem verdampfenden Heizöl sind eingangs im Rahmen der Parameterstudie ausgeschlossen worden. Die praxisrelevanten Werkstoffe 1.4301 und 1.4841 sowie 0.7040 zeigten keine Einflüsse auf die Rückstandsmengen.

Der Vergleich von keramischer mit metallischer Oberfläche in der Arbeit von Brandauer zeigt deutliche Unterschiede bezüglich der Ablagerungsbildung. Der Autor schließt daraus auf katalytische Einflüsse seitens metallischer Materialien [Brandauer, 93]. Diese Oberflächenmodifikationen führten nicht zu praxisrelevanter Rückstandsminderung. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten keramischen Deckschichten verringern diese katalytischen Einflüsse daher offenbar nicht.

Das werkstoff- bzw. oberflächenseitige Verbesserungspotential bezüglich einer Verringerung der Rückstände in Brennersystemen ist insgesamt als gering einzustufen. Eine wesentlich gewichtigere Rolle wird vom Heizöl selbst eingenommen.

Im Falle der Schicht aus Bornitrid ist jedoch der positive Effekt bezüglich der Reinigung der Probenkörper hervorzuheben. Im Gegensatz zu den anderen betrachteten Oberflächen ist eine mechanische Reinigung einer mit Bornitrid überzogenen Oberfläche nicht nötig. Dies lässt den Schluss zu, dass die Anhaftung der Rückstände auf dieser Schicht geringer ist als bei den anderen betrachteten Oberflächenvariationen.

Bei der Planung und Durchführung der Versuche zum Brennstoffeinfluss wurde besonders auf den Praxisbezug geachtet. Es wurde angenommen, dass die Werkstofftemperatur von Bauteilen aus vormischenden Brennersystemen 250 °C nicht unterschreitet. Ausgehend von dieser Minimaltemperatur sind in der vorliegenden Arbeit nahezu alle Versuche zwischen 250 °C und 450 °C unter Einhaltung des gleichen Brennstoffvolumenstroms und damit derselben Oberflächenbelastung durchgeführt worden. In einer eingangs erfolgten Parameterstudie wurden die Verdampfungszeiten von mineralölstämmigem Heizöl unter anderem für eine Temperatur 250 °C bestimmt. Zu jener Zeit wurden jeweils 2 s addiert und damit eine Standard-Pumpentaktzeit von 10 s festgelegt. Diese Taktzeit ergibt einen Brennstoffvolumenstrom von 6,48 ml/h sowie eine Versuchsdauer von 15 h bei der Verdampfung der Standard-Brennstoffmenge von 100 ml. Für die Oberfläche des Prüfkörpers resultiert

daraus eine Flächenbelastung von  $0,5 \text{ ml/h} \cdot \text{cm}^2$ . In technischen Systemen mit Rotationszerstäuber und Verdampfertopf wird eine Oberflächenbelastung von  $28 \text{ ml/h} \cdot \text{cm}^2$  für eine Brennerleistung von 15 kW erreicht.

Eine Ausnahme von dieser Prüfroutine bilden die FAME-Blends, die auf Grund ihrer längeren Verdampfungszeiten bei einer Oberflächentemperatur von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  mit der doppelten Taktzeit (20 s) geprüft werden mussten.

Mit selbiger Taktzeit wurden die betrachteten mineralölstämmigen Produkte bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Diese Temperaturen können zwar nicht als praxisrelevant für Brennersysteme bezeichnet werden, es lassen sich so jedoch grundlegende Aussagen über das Brennstoffverhalten und damit über die Eignung der verwendeten Versuchsanlage treffen.

Mit der ausgiebigen Prüfung der schwefelarmen Heizöle H1 – H4 ist aufgezeigt worden, welche große Bandbreite das teils kritische Ablagerungsverhalten von Heizölen aufweist, obwohl die von der Norm DIN 51603-1:2011-09 geforderten Kennwerte vollständig eingehalten werden. Am Beispiel des Prüföls H4, dessen Verbrennung zu Systembeeinträchtigungen im Feld führte, wurde nachgewiesen, dass ein normgerechtes Heizöl EL schwefelarm – abhängig von der jeweiligen Brennerkonstruktion – kritisch hinsichtlich der entstehenden Ablagerungsmengen sein kann. Mit den derzeit nach Norm geforderten Prüfungen ist solch ein auffälliges Verhalten nicht diagnostizierbar, sehr wohl aber mit dem in dieser Arbeit verwendeten Tiegelverdampfer. Bei einer Oberflächentemperatur von  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  und 10 s Taktzeit zeigten sich signifikant höhere Ablagerungsmassen des Heizöls H4 im Vergleich zu den anderen Prüfölen und damit eine sehr gute Differenzierbarkeit. Vor dem Hintergrund der berichteten negativen Auswirkungen dieses Heizöls in der Praxis ist mit einer Beeinträchtigung von Feldanlagen zu rechnen, wenn die Verdampfung des jeweiligen Heizöls im Tiegelverdampfer bei den genannten Parametern zu Ablagerungsmassen von 30 mg und mehr führt, siehe Kapitel 5.2.1.1.

Eindeutige Korrelationen der festgestellten Ablagerungsmassen mit verschiedenen Analysewerten sind nicht herzustellen. Die beiden „auffälligen“ Prüföle H3, mit den niedrigsten, und H4, mit den höchsten Ablagerungsmassen, zeigten bezüglich der durchgeführten chemischen Analysen im Vergleich zu den jeweils anderen Heizölen keine systematischen Besonderheiten, die eine klare Klassifizierung ermöglichen. Nachgewiesen ist jedoch, dass lediglich die hochsiedenden Heizölbestandteile für die Ablagerungsbildung verantwortlich sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit

konnte dieser Bereich im Vergleich zur Arbeit von Brandauer [Branda. 93] weiter eingegrenzt werden. Mit Hilfe der Prüfung verschiedener Fraktionen der Heizöle H3 und H4 wurde nachgewiesen, dass die Ablagerungsbildung fast ausschließlich von den Brennstoffbestandteilen bestimmt wird, die über 360 °C siedend – zumindest unter den im verwendeten Tiegelverdampfer gegebenen Randbedingungen.

Die Prüföle H2 und H4 waren bezüglich des bis 350 °C nicht verdampften Anteils nicht zu unterscheiden. Dennoch waren die Ablagerungsmengen bei H4 deutlich größer. Daher muss festgehalten werden, dass sich die hochsiedenden Bestandteile in den Heizölen durch weitere Faktoren stark voneinander unterscheiden können. Beispielsweise unterschiedliche Bindungsenergien, Polaritäten und Säurezahlen sind hier anzuführen. Die Rückstandsbildung muss damit unter Berücksichtigung sowohl des Siedebereichs als auch der jeweiligen Heizölcharge bewertet werden.

Die Gegenüberstellung von HEL schwefelarm und HEL Standard zeigt, dass ein höherer Schwefelgehalt tendenziell zu größeren Ablagerungsmengen führt. Auch Taylor [Taylor 76] und Fiscoeder [Fisco. 06a] beobachteten ansteigende Belagsmengen mit höherem Schwefelgehalt.

Zur Absenkung des Schwefelgehalts bei Heizölen wird während deren Herstellung eine Hydrodesulfurierung durchgeführt. Bei dieser Hydrierung werden zum einen die Schwefelverbindungen im Ausgangsprodukt hydriert, zum anderen auch Sauer- und Stickstoffverbindungen sowie Olefine. Diese Änderungen des Brennstoffs haben Auswirkungen auf die Ablagerungsbildung. Die Unterschiede bezüglich der Rückstandsmengen zwischen Heizölen mit verschiedenen Schwefelgehalten sind damit nicht nur vom Schwefelanteil selbst, sondern möglicherweise auch von den Entschwefelungsprozessen abhängig, durch die Änderung am Brennstoff hervorgerufen werden. Der Vergleich, der heute in Deutschland üblichen HEL schwefelarm untereinander, zeigt, dass sich die Ablagerungsmassen brennstoffabhängig auf gleichem Niveau befinden können, auch wenn sich die Schwefelgehalte deutlich unterscheiden bzw. Brennstoffe mit vergleichbarem Schwefelgehalt stark unterschiedliche Ablagerungsmassen hervorrufen können. Bezogen auf die HEL schwefelarm ist der Schwefelgehalt damit kein eindeutiges Indiz für eine hohe oder niedrige Ablagerungsbildung.

Insgesamt ist festzustellen, dass mit der sukzessiven Verringerung des zulässigen Schwefelgehalts von Heizölen der richtige Weg beschritten wird. Bezogen auf die Ablagerungsbildung weisen das in dieser Arbeit untersuchte Heizöl H3 bzw. die tief-

entschwefelten Qualitäten allgemein den möglicherweise weiteren Weg zur Minimierung von Ablagerungen in heizölbefeuerten Anlagen. Hierfür sind zukünftig systematische Untersuchungen von verschiedenen tiefentschwefelten Heizölen erforderlich.

Die mit dem Rotationsverdampfer durchgeführte Fraktionierung verdeutlicht die Herausforderungen, die sich bei der Fraktionierung von Heizölen ergeben. Mit der Mischung von Fraktionen eines zuvor getrennten Heizöls ist gezeigt worden, dass chemische Veränderungen der Brennstoffbestandteile infolge der thermischen Belastung und der Einwirkung der Atmosphäre im Rotationsverdampfer bei Anwendung dieser Fraktionierungsmethode stattfinden können.

Analog zu den mineralölstämmigen Heizölen wurden mit FAME-Blends bei 400 °C und 450 °C ebenfalls lediglich sehr geringe Ablagerungsmengen auf der Tiegeloberfläche festgestellt. Ab einer Temperatur von 350 °C sind nur noch sehr kleine Unterschiede bezüglich der Ablagerungsmassen, verglichen mit dem reinen mineralölstämmigen Produkt, vorhanden. Vergleichbar mit dem Verhalten des mineralölstämmigen Produkts zeigen auch die FAME-Blends im geprüften Bereich eine kontinuierliche Zunahme der gebildeten Ablagerungsmasse mit sinkender Oberflächentemperatur. Die Ablagerungsmassen unterhalb von 350 °C Oberflächentemperatur liegen jedoch im Vergleich nachweislich höher. Werden in einem realen System beim Einsatz von FAME-Zumischungen dessen Betriebsparameter und die Verdampfertemperatur nicht verändert, kann der HEL-FAME-Blend nur zu einem geringeren Prozentsatz in den gasförmigen Zustand übergehen. Daraus ergeben sich höhere Verweilzeiten von Brennstofftropfen im Vormischbereich, was den einsetzenden Autoxidationsprozess begünstigt und damit die Bildung von Ablagerungsprodukten fördert. Abhängig vom Ablagerungsverhalten des jeweiligen Basisöls wirkt sich die Zumischung von FAME im direkten Vergleich zum Basisöl unterschiedlich aus. Die Prüfung der H1- und H3-Blends lässt den Schluss zu, dass sich die FAME-Zumischung bei Heizölen mit geringerer Neigung zur Ablagerungsbildung prozentual stärker auswirkt. Die Absolutwerte der vom jeweiligen Blend gebildeten Ablagerungsmasse reihen sich jedoch entsprechend der Rangfolge der Basisöle untereinander ein.

Je niedriger die Oberflächentemperatur, umso größer sind die ablagerungsverstärkenden Auswirkungen der FAME-Zumischung. Diese verstärkende Wirkung ist wahrscheinlich zurückzuführen auf die ungesättigten Fettsäuren des FAME, die eine deutlich höhere Affinität zur Autoxidation haben. Blends mit unkritischen Basisölen kön-

nen damit den als kritisch erkannten Wert von 30 mg bei einer Oberflächentemperatur von 250 °C je nach FAME-Anteil erreichen (H1B10) bzw. sehr deutlich überschreiten (H1B20, H3B20).

Das praxisübliche Phänomen der Brennstoffalterung infolge der Lagerung ist anhand von forciert gealterten Heizölen betrachtet worden. Anhand der enorm hohen Ablagerungsmengen, die bei dieser Testreihe erreicht wurden, ist aufgezeigt worden, welche Auswirkungen die Brennstoffalterung auf die Ablagerungsbildung hat. Anhand der Messergebnisse des Prüföls H4, das im Feld im Hinblick auf Rückstandsbildung bereits negativ aufgefallen war, die Ablagerungsmassen der gealterten Heizöle jedoch bei Weitem noch nicht erreicht, lässt sich das enorme Schadenspotential der Brennstoffalterung ableiten. Neben den hohen Ablagerungsmengen ließ sich dies auch anhand mehrerer Pumpenausfälle infolge der Förderung der gealterten Brennstoffe in den Verdampferraum erkennen.

Werden Heizölvorrattanks nicht regelmäßig gereinigt bzw. erfolgen über längere Zeit lediglich Auffüllungen der Tanks mit Frischware, wodurch größere Mengen alter Ware im Behälter verbleiben, so können größere Mengen an gealtertem Brennstoff in angeschlossene Anlagen gelangen. Damit ist die unbewusste Verwendung von brennstoffbedarfsabhängig teils über Jahre gealterten Heizölmengen ein realistisches Szenario mit erheblichem Risikopotential.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass die Ablagerungsbildung im realen System durch die Oberflächentemperatur und den Brennstoff selbst bestimmt wird.

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Wandtemperatur und der Ablagerungsbildung ist anhand der Versuchsergebnisse hergestellt worden. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich Ablagerungen bei direktem Kontakt des Brennstoffs mit der heißen Oberfläche bilden und Autoxidationsprozesse beteiligt sind. Die Temperatur beeinflusst die Autoxidationsrate sowie die Verdampfungszeit des Brennstoffs und damit die Zeit, die für Autoxidationsreaktionen zur Verfügung steht. Als weiterer Faktor sind die verschiedenen Siedezustände des Brennstoffs auf einer heißen Oberfläche identifiziert worden, die temperaturabhängig zu unterschiedlich starkem Kontakt des verdampfenden Brennstoffs mit der Oberfläche führen.

Die hergestellten und im Tiegelverdampfer getesteten Oberflächenmodifikationen, Variation der Oberflächenrauheit, Oxidation und Beschichtung mit Bornitrid oder Siliziumdioxid führten unter den gegebenen Versuchsbedingungen im Tiegelverdampfer zu keiner signifikanten Reduktion der Ablagerungen. Tendenzen bezüglich der Rauheit konnten jedoch aufgezeigt werden. Auf rauen Oberflächen bilden sich geringfügig weniger Rückstände, glatte Oberflächen führen zu etwas höheren Ablagerungen. Die Beschaffenheit der Oberfläche hat bei den vorliegenden Prüfbedingungen insgesamt zwar geringe Auswirkungen auf die Ablagerungsbildung bei niedrigen Wandtemperaturen, bei praxisnahen Temperaturen spielt sie jedoch eine untergeordnete Rolle.

Analysewerte der jeweiligen Brennstoffqualität, die Vorhersagen ermöglichen, konnten nicht ermittelt werden. Es ist jedoch festzuhalten, dass die Ablagerungsbildung von HEL schwefelarm begünstigt wird durch:

- eine niedrige thermische Stabilität,
- einen hohen Destillationsrückstand,
- einen größeren bis 350 °C nicht verdampften Anteil,
- einen hohen Pensky-Martens-Flammpunkt und
- hohe Tri-Aromaten-Gehalte.

Anhand der aus dem Feld berichteten Auffälligkeiten des Prüföls H4, welches alle nach DIN 51603-1:2011-09 geforderten Eigenschaften erfüllt, in Kombination mit den Erkenntnissen aus den durchgeführten Untersuchungen, lässt sich zudem schlussfolgern, dass entsprechende Feldanlagen beeinträchtigt werden, wenn die Verdampfung des jeweiligen Heizöls im Tiegelverdampfer bei 250 °C Oberflächentemperatur und 10 s Taktzeit zu Ablagerungsmassen von 30 mg und mehr führt.

Auf Basis der systematisch durchgeführten Fraktionierungen ist mit Hilfe des Tiegelverdampfers nachgewiesen worden, dass Brennstoffbestandteile mit einer Siedetemperatur unter 360 °C im mineralölstämmigen Heizöl nur in geringem Maße zur Ablagerungsbildung beitragen. Maßgeblich sind die oberhalb von 360 °C verdampfenden Komponenten. Für Temperaturen ab 400 °C sind im Tiegelverdampfer brennstoffunabhängig lediglich sehr geringe Mengen an Ablagerungen entstanden. Fehlinterpretationen infolge eines Abdampfens entstandener Rückstände und der Tiegeloxidation können durch die Parameterstudie und die Berücksichtigung der darin erhaltenen Erkenntnisse ausgeschlossen werden.

Aus den vorhandenen Ergebnissen lässt sich bereits jetzt ableiten, dass für einen möglichst ablagerungsfreien Betrieb Wandtemperaturen oberhalb von 350 °C im brennstoffbeaufschlagten Bereich anzustreben sind.

Die verwendete Variante des Tiegelverdampfers ist in der Lage, Heizöle bezüglich ihrer Neigung zur Ablagerungsbildung bei Oberflächentemperaturen bis 300 °C reproduzierbar voneinander zu differenzieren. Voraussetzung hierfür sind jedoch Taktzeiten, die ein vollständiges Verdampfen der je Takt auf die Prüfkörperoberfläche aufgegebenen Brennstoffmenge gewährleisten. Aufgrund einer möglichen großen Streubreite einer Heizölqualität sind Wiederholungsversuche unabdingbar, um belastbare Aussagen zu erhalten. Mit steigender Temperatur nimmt die Ablagerungsmenge von Heizölen und deren Blends kontinuierlich ab, sodass eine Unterscheidung dieser Brennstoffe oberhalb einer Oberflächentemperatur von 300 °C mit dieser Prüfmethode nicht mehr eindeutig zu erreichen ist. Hinweise auf mögliche Ablagerungsbildung bei hohen Oberflächentemperaturen lassen sich ungeachtet dessen dennoch erhalten. Die während der Versuche beobachtete Streubreite der Ergebnisse des Heizöls H4 ist auf die Eigenschaften des einzelnen Heizöls zurückzuführen und nicht auf die verwendete Prüfmethode. Zwei Heizöle mit einer ebenfalls größeren Streubreite als bei den anderen betrachteten Heizölen in der Arbeit von Fischöder [Fischo. 06a] lassen selbige Schlussfolgerung zu.

Werden für die jeweilige Brennstoffqualität die Versuche über einen breiten Temperaturbereich durchgeführt, so können mit Hilfe des Tiegelverdampfers Heizöle über ihre jeweiligen Ablagerungsmassen eindeutig voneinander differenziert werden. Zudem ermöglicht diese Prüfapparatur die Heizöle zu identifizieren, die im Feld zu erhöhter Ablagerungsbildung führen.

Auf der Basis der Aussagekraft der Ergebnisse, des vergleichsweise einfachen Aufbaus, der geringen Bedienkomplexität und des breiten nutzbaren Temperaturbereichs bietet sich der Tiegelverdampfer seiner aktuellen Variante für einen flächendeckenden Einsatz zur Prüfung von Heizölen in Laboren, Raffinerien und im Bereich der Normungsarbeit an.



## 8 Summary and Outlook

The findings gained in this work allow us to conclude that deposit formation in the real system is determined by the surface temperature and the fuel itself.

A direct correlation between wall temperature and deposit formation has been demonstrated on the basis of experimental results. The tests show that deposits are formed by direct contact of the fuel with the hot surface and auto-oxidation processes are involved. The temperature affects the auto-oxidation rate as well as the evaporation time of the fuel and thus the time available for auto-oxidation reactions. As another factor, the different boiling states of the fuel on a hot surface have been identified, which lead to temperature dependent different degrees of contact of the evaporating fuel with the surface.

Produced and in the crucible evaporator tested surface modifications, variation of the surface roughness, oxidation and coating with boron nitride or silicon dioxide did not lead to in a significant reduction of the deposits under the given experimental conditions. However, tendencies concerning roughness could be shown. On rough surfaces slightly less residues forms, smooth surfaces lead to slightly higher deposit formations. All things considered, under the present test conditions the nature of the surface has little overall effect on the formation of deposits at low wall temperatures, it only plays a minor role at practical temperatures.

Analysis values of the particular fuel quality which allow predictions could not be obtained. However, it should be noted that deposit formation of low-sulphur heating oil is supported by

- low thermal stability,
- high distillation residue,
- larger proportion unevaporated to 350° C,
- high Pensky-Martens flashpoint and
- high tri-aromatics contents.

On the basis of the reported irregularities of the test oil H4 which meets all the specifications required by DIN 51603-1:2011-09, in combination with the findings of the studies carried out, it can also be concluded that the corresponding field systems are affected if the evaporation of the respective fuel oil in the crucible evaporator at 250° C surface temperature and at 10 s cycle time leads to deposit masses of 30 mg and more.

Based on systematically conducted fractionations it has been proven by the help of the crucible evaporator that fuel components with a boiling point below 360° C in the mineral oil-based heating oil contribute only to a small degree to the formation of deposits. Evaporation components above 360° C are more significant. For temperatures above 400° C, only very small amounts of deposits have been formed in the crucible evaporator fully independent of fuel. Misinterpretations due to residue evaporation and because of crucible oxidation can be ruled out by the parameter studies and considerations of the findings contained therein.

From the available results it can already be deduced that wall temperatures above 350° C in the fuel loaded area are to be sought for as deposit-free operation as possible.

The type of crucible evaporator used is capable reproducibly differentiating between fuel oils with regard to their tendency to deposit formation at temperatures of up to 300° C. However, it requires cycle times that ensure complete evaporation of the amount of fuel applied to the specimen surface per cycle. Due to a possible wide range of fuel oil quality, retry attempts are indispensable in order to obtain reliable results. With increasing temperature, the deposition amount of fuel oils and their blends continuously decreases, so that the distinction of these fuels above a surface temperature of 300° C with this test method can be clearly achieved no longer. Nevertheless, indications of possible deposit formation at high surface temperatures can still be obtained. The range of H4 fuel oil results observed during the experiments is due to the properties of the individual fuel oil, not to the test method used. Two heating oils with an equally larger spread than the other considered heating oils in the work of Fiscoeder [Fisco. 06a] can lead to the same conclusion.

If the tests are carried out over a wide temperature range for the respective fuel quality, heating oils can clearly be differentiated from one another by means of their respective deposit masses with the help of the crucible evaporator. In addition, this type of test apparatus permits to identify heating oils that lead to higher deposit formation in the field.

Based on the significance of the results, the rather simple construction, the minimal operation complexity and the widely usable temperature range the crucible evaporator of its current version is suitable for the purpose of a widespread application to test heating oils in laboratories, refineries and in standardization work.

## 9 Literaturverzeichnis

- [Ackerm. 15] Ackermann, H.; Ebersbach, L.: „Ablagerungsbildung in vormischen-  
den Brennersystemen - Untersuchung zur Ursache und Minimierung  
durch Modifikation der Verdampfer-Oberfläche“, Forschungsbericht,  
Hamburg, 2015, ISBN 978-3-941721-60-9
- [Arifin 08] Arifin, Y. M.; Furuhashi, T.; Saito, M.; Arai, M.: „Diesel and bio-diesel  
fuel deposits on a hot surface“, Fuel, Vol. 87, 2008, S. 1601-1609,  
doi:10.1016/j.fuel.2007.07.030
- [Arifin 09a] Arifin, Y. M.; Arai, M.: „Deposition characteristics of diesel and bio-  
diesel fuels“, Fuel, Vol. 88, 2009, S. 2163-2170,  
doi:10.1016/j.fuel.2009.01.021
- [Arifin 09b] Arifin, Y. M.: „Diesel and Bio-diesel Fuel Deposits on a Hot Wall Sur-  
face“, Dissertation, Gunma University, Department of Mechanical  
System Engineering, August 2009
- [Arifin 10] Arifin, Y. M.; Arai, M.: „The effect of hot surface temperature on die-  
sel fuel deposit formation“, Fuel, Vol. 89, 2010, S. 934-942,  
doi:10.1016/j.fuel.2009.07.014
- [ASG 15] Fernmündliche Mitteilung, ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH,  
Neusäß, 02/2015
- [Avedis. 87] Avedisian, C.; Koplik, J.: „Leidenfrost boiling of methanol droplets on  
hot porous/ceramic surfaces“, International Journal of Heat and Mass  
Transfer, Vol. 30, No. 2, 1987, S. 379-393, doi.org/10.1016/0017-  
9310(87)90126-8
- [Baehr 04] Baehr, H. D.; Stephan, K.: „Wärme- und Stoffübertragung“, 2004,  
ISBN 978-3-662-10833-8
- [Balster 98] Balster, W.; Jones, E.: „Effects of Temperature on Formation of In-  
solubles in Aviation Fuels“, Journal of Engineering for Gas Turbines  
and Power, Vol. 120, 1998, S. 289-293
- [Baumei. 70] Baumeister, K. J.; Simon, F.; Henry, R.: „Role of the surface in the  
measurement of the Leidenfrost temperature“, Augmentation Con-  
vective Heat Mass Transfer, Winter Annual Meeting, American So-  
ciety of Mechanical Engineering, 1970, doi:10.1115/1.2818119
- [Baumei. 73] Baumeister, K. J.; Simon, F.: „Leidenfrost Temperature - Its Correla-  
tion for Liquid Metals, Cryogenics, Hydrocarbons, and Water“, Trans-  
actions of the American Society of Mechanical Engineers, Journal of  
Heat Transfer, Volume 95, Vol. 2, 1973, S. 166-173,  
doi:10.1115/1.3450019

- [BDH 16] „Wärmemarkt: Größter Energieverbrauchssektor Europas“, Bundesverband der Deutschen Heizungsindustrie, [www.bdh-koeln.de/bdh/bdh-zum-waermemarkt.html](http://www.bdh-koeln.de/bdh/bdh-zum-waermemarkt.html), 01/2016
- [Beck 99] Beck, C. M.; Polati, E. S.; Hill, J. D.: „The development of a DI nozzle fouling test on a european heavy duty engine“, Fuels – International Colloquium, 1999, S. 199-210, ISBN 3-924813-41-8
- [Bednar 94] Bednar, W. H.; Bier, K.: „Wärmeübergang beim Blasensieden von binären Kohlenwasserstoffgemischen“, VDI Fortschrittberichte, Nr. 357, 1994, ISBN 978-3-183-35703-1
- [Bosy 17] Produktinformation über Öl-Brennwertgerät Thermo Condens, <http://www.bosy-online.de/Oeldruckzerstaeubungsbrenner.htm>, 05/2017
- [Bouilly 12] Bouilly, J.; Mohammadi, A.; Lida, Y.; Hashimoto, H.; Geivanidis, S.; Samaras, Z.: „Biodiesel stability and its effects on diesel fuel injection equipment“, SAE Technical Paper, April 2012, doi:10.4271/2012-01-0860
- [Branda. 93] Brandauer, M.: „Grundlegende Untersuchungen zur Bildung von Ablagerungen im Brennraum von Gasturbinen“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Maschinenbau, Juli 1993
- [Cazin 94] Cazin, J.; Abellaneda, G.; Bregent, R.; Pascal, J. C.: „Coking and microcoking tests: bench screening tools for the development and evaluation of additives and lubricants“, Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 49, No. 3, 1994, S. 307-315, <https://doi.org/10.2516/ogst:1994018>
- [Claar 93] Claar, K. G.; Blythe, G. H.; Pocinki, S.: „Diesel fuel properties and additive effects on DI-injector deposit formation“, Technical Report 932738, SAE, 1993, doi.org/10.4271/932738
- [Danesh. 88] Daneshgari, P.: „Der Einfluß des Kraftstoffes auf die Einlaßventilverkokung des Ottomotors“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Maschinenbau, Juni 1988
- [Daniel 83] Daniel, S. R.; Heneman, F. C.: „Deposit formation in liquid fuels: 4. Effect of selected organo-sulphur compounds on the stability of Jet A fuel“, Fuel, Vol. 62, 1983, S. 1265-1268, doi.org/10.1016/S0016-2361(83)80007-6
- [Darrah 88] Darrah, S.: „Jet Fuel Deoxygenation“, Tech. Rep. 2081, Air Force Wright Aeronautical Laboratories (AF-WAL), 1988
- [Dittma. 08] Dittmann, H.-J.: „Öl- und Gasfeuerung“, Taschen-Fachbuch, Gentner Verlag, 2008, ISBN 978-3-87247-697-5

- [Dröschel 97] Dröschel, M.: „Grundlegende Untersuchungen zur Eignung poröser Keramiken als Verdampferbauteile“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Maschinenbau, November 1997
- [Eiden 14] Eiden, S.; Koch, W.; vom Schloss, H.: „Untersuchung zum Einfluss der Heizölmatrix auf Analysenparameter“, Bericht für das Institut für Wärme und Oeltechnik (IWO), Aachen, Mai 2014
- [Emonts 89] Emonts, B.: „Entwicklung und Untersuchung eines katalytischen Strahlungsbrenners zur NO<sub>x</sub>-armen Verbrennung von Methanol“, Dissertation, RWTH Aachen, April 1989
- [Falbe 14] Falbe, J.; Regitz, M.: „Römpp Lexikon Chemie“, 10. Auflage, neubearbeitet 2014, ISBN 978-3-131-99981-8
- [Fischo. 06] Fischoeder, A.; Mengel, C.; Lucka, K.; Köhne, H.: „Untersuchungen zur Ablagerungsbildung in Brennersystemen“, Forschungsbericht, Hamburg, 2006, ISBN 978-3-936-41846-0
- [Fischo. 06a] Fischoeder, A.: „Ablagerungsbildung durch Heizöl EL und 5% Heizöl EL-FAME-Blends bei der Verdampfung“, Dissertation, RWTH Aachen, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, Oktober 2006
- [Ickovic 80] Ickovic, V. A.; Potechin, V. M.; Pritzkow, W. ; Prokurjakov, V. A.; Schnupfeil, D.: „Autoxidation von Kohlenwasserstoffen“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980
- [Gestis 17] GESTIS-Stoffdatenbank: „Pentadecan“, IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, 02/2017
- [GFC 13] GFC Lu27: „Essai de microcokage sur auget de lubrifiants automobiles“, 2013
- [Goebel 97] Göbel, G.; Doicu, A.; Wriedt, T.; Bauckhage K.: „On the influence of surface roughness of conducting spheres on the response of a Phase-Doppler Anemometer“, Symposium for Particle Characterization PARTEC, 1997, doi:10.1002/ppsc.19970140605
- [Hazlett 77] Hazlett, R. N.; Hall, J. M.; Matson, M.: „Reactions of Aerated N-Dodecane Liquid Flowing over Heated Metal Tubes“, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1977, Vol. 16, No. 2, S. 171–177, doi:10.1021/i360062a013
- [Hazlett 91] Hazlett, R. N.; Hall, J. M.: „Jet aircraft fuel system deposits“, Chemistry of Engine Combustion Deposits, 1985, ISBN 978-1-4612-9498-6, doi.org/10.1007/978-1-4613-2469-0\_13

- [Herbst. 89] Herbstmann, S.; Virk, K.: „Effect of diesel fuel composition and additives on the buildup of injector deposits”, SAE Transactions, Vol. 98, Section 4: Journal of Fuels and Lubricants, 1989, S. 1117-1132, doi:10.4271/892119
- [Hutfli. 94] Hutfließ, M.: „Untersuchungen zum Einfluß des Kraftstoffes auf die Bildung von Ablagerungen auf Einlaßventilen von Einspritzmotoren”, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Fakultät für Chemieingenieurwesen, Februar 1994
- [IWO 16] „Heizölsorten im Überblick“, Institut für Wärme- und Oeltechnik, [www.zukunftsheizen.de/heizoel/heizoelsorten.html](http://www.zukunftsheizen.de/heizoel/heizoelsorten.html), 01/2016
- [Jain 10] Jain, S.; Sharma, M. P.: „Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel“, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 14, Issue 7, September 2010, S. 1937-1947, doi.org/10.1016/j.rser.2010.04.011
- [Jain 11] Jain, S.; Sharma, M. P.: „Thermal stability of biodiesel and its blends: A review“, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, Issue 1, Januar 2011, S. 438-448, doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.022
- [Jantzen 88] Jantzen, E.: „The simulation of aircraft engine oil deposit under static condition and their influencing factors”, Lubrication Engineering, Vol. 44, 1988, S. 319-323
- [Jaschi. 12] Jaschinski, C.; van Rheinberg, O.: „Ablagerungsbildung durch 20 % (V/V) FAME-Brennstoffe in Vormischbrennersystemen“, Forschungsbericht, Hamburg, 2012, ISBN 978-3-941-72128-9
- [Kono 11] Kono, N.; Yamamori, K.; Furukawa, T.; Noorman, M.: „FAME blended diesel fuel impacts on engine/vehicle systems“, SAE International Journal of Fuels and Lubricants, Vol. 5, No. 1, Januar 2012, S. 163-179
- [Lacey 12] Lacey, P.; Gail, S.; Kientz, J. M.; Benoist, G.; Downes, P.; Daveau, C.: „Fuel quality and diesel injector deposits“, SAE International Journal of Fuels and Lubricants, Vol. 5, No. 3, November 2012, S. 1187-1198, doi.org/10.4271/2012-01-1693
- [Lechner 10] Lechner, C.; Seume, J.: „Stationäre Gasturbinen“, 2010, ISBN 978-3-540-92788-4
- [Li 08] Li, D.; Fang, W.; Xing, Y.; Guo, Y.; Lin, R.: „Spectroscopic studies on thermal-oxidation stability of hydrocarbon fuels“, Fuel, Volume 87, Issues 15–16, November 2008, S. 3286-3291, doi.org/10.1016/j.fuel.2008.05.006
- [Loeffl. 85] Loeffler, M. C.; Li, C. L.: „Role of nitrogen- and sulphur-containing compounds in the aging of liquid fuels“, Fuel, Volume 64, Issue 8, August 1985, S. 1047-1053, doi.org/10.1016/0016-2361(85)90104-8

- [Lukito 11] Lukito, J.: „Untersuchungen zur Stabilität von flüssigen Brennstoffen“, Dissertation, RWTH Aachen, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, Oktober 2011
- [Mardorf 04] Mardorf, L.; Menger, P.: „Langzeitprüfstandsuntersuchung in der Ölheizungstechnik – Niedertemperaturtechnik mit schwefelarmen Heizöl EL“, Abschlussbericht der Fachhochschule Osnabrück, Juni 2004
- [Marten. 86] Marteney, P. J. et al.: „Thermal decomposition of aircraft fuel“, Journal of Engineering for gas turbine and powers, Vol. 108, No. 4, Oktober 1986, S. 648-653, doi:10.1115/1.3239960
- [Montag. 87] Montagne, X.: „Fouling of Automotive Diesel Injectors - Test Procedure, Influence of Composition of Diesel Oil and Additives“, SAE Technical Paper 872118, 1987, doi.org/10.4271/872118
- [Mozumnd. 87] Mozumder, A. K.; Ullah, M. R.; Hossain, A.: „Experimental Investigation of sessile drop evaporation and its relation with Leidenfrost temperature“, Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering 2009 (ICME2009), Dhaka, Bangladesh, 2009
- [Mulard 92] Mulard, P. P.; China P. N.: „Development of a diesel fuel screening test for injector nozzle coking“, SAE Technical Paper 922184, 1992, doi.org/10.4271/922184
- [Mushru. 94] Mushrush, G. W. et al.: „Liquid phase oxidation of organo-sulfur compounds by tert-butyl hydroperoxide and fuel instability reactions“, Fuel, Volume 73, Issue 9, September 1994, S. 1481-1485, doi.org/10.1016/0016-2361(94)90067-1
- [Nagai 96] Nagai, N.; Nishio, S.: „Leidenfrost temperature on an extremely smooth surface“, Experimental Thermal and Fluid Science, Volume 12, Issue 3, April 1996, S. 373-379, doi.org/10.1016/0894-1777(95)00129-8
- [Ogawa 08] Ogawa, T.; Kajiya, S.; Kosaka, S.; Tajima, I.; Yamamoto, M.; Okada, M.: „Analysis of oxidative deterioration of biodiesel fuel“, SAE International Journal of Fuels and Lubricants, Vol. 1, No. 1, 2009, S. 1571-1583, doi.org/10.4271/2008-01-2502
- [Omori 11] Omori, T.; Tanaka, A.; Yamada, K.; Bunne, S.: „Biodiesel deposit formation mechanism and improvement of fuel injection equipment“, SAE Technical Paper 2011-01-1935, 2011, doi.org/10.4271/2011-01-1935
- [Pfeifer 09] Pfeifer, H.: Vorlesung „Prozess-und Anlagentechnik 1 und 2“, Aachen, 2009

- [Pidol 08] Pídel, L.; Lecointe, B.; Jeuland, N.: „MicroCoking Test: An Accelerated Test Method for Predicting the Thermal Stability of Biodiesel“, SAE Technical Paper 2008-01-1804, 2008, doi.org/10.4271/2008-01-1804
- [Pullen 12] Pullen, J.; Saeed, K.: „An overview of biodiesel oxidation stability“, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 8, Oktober 2012, S. 5924-5950, doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024
- [Reiners 87] Reiners, U.: „Wärmeübertragung durch Spritzwasserkühlung heißer Oberflächen im Bereich der stabilen Filmverdampfung“, Dissertation, Technische Universität Clausthal, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Februar 1987
- [Rheinb. 09] van Rheinberg, O.; Dirks, H.; Lucka, K.; Köhne, H.: „Ablagerungsbildung durch 5% FAME Blends in Vormischbrennersystemen“, Forschungsbericht, Hamburg, 2009, ISBN 978-3-941-72104-3
- [Rauden. 03] Raudensky, M.; Horsky, J.; Dumek, V.; Kotrbacek, P.: „Experimental study of Leidenfrost phenomena at hot sprayed surface“, ASME 2003 Heat Transfer Summer Conference, Heat Transfer, Volume 3, S. 355-359, doi:10.1115/HT2003-47585
- [Schmal. 01] Schmalzing, C.: „Theoretische und experimentelle Untersuchung zum Strahlausbreitungs- und Verdampfungsverhalten aktueller Diesel-Einspritzsysteme“, Dissertation, Universität Stuttgart, Fakultät für Energietechnik, Februar 2001
- [Schwab 10] Schwab, S. D.; Bennett, J. J.; Dell, S. J.; Galante-Fox, J. M.; Kulinski, A. M.; Miller, K. T.: „Internal injector deposits in high-pressure common rail diesel engines“, SAE International Journal of Fuels and Lubricants, Vol. 3, No. 2, 2010, S. 865-878, doi:10.4271/2010-01-2242
- [Spadac. 03] Spadaccini, L. J.; Huang, H.: „On-Line Fuel Deoxygenation for Coke Suppression“, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 125, No. 3, 2003, S. 686-692, doi:10.1115/1.1582497
- [Stavin. 99] Stavinoha, L. L.; Howell, S.: „Potential analytical methods for stability testing of biodiesel and biodiesel blends“, SAE Technical Paper 1999-01-3520, 1999, doi.org/10.4271/1999-01-3520
- [Takash. 98] Takashima, T.; Iida, Y.: „Process of vapor film collapse around hot liquid drops induced by an external pressure wave“, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part B, Vol. 64, No. 623, S. 2266-2272, doi:10.1299/kikaib.64.2266
- [Tang 10] Tang, J.: „Belagbildung in Einspritzdüsen direkteinspritzender Dieselmotoren“, Dissertation, RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen, September 2010

- [Taylor 76] Taylor, W. F.: „Deposit Formation from Deoxygenated Hydrocarbons, Effects of sulphur compounds”, Industrial and Engineering Chemistry - Product Research and Development, Vol. 15, No. 1, 1976, S. 64–68, doi:10.1021/i360057a012
- [Testa 86] Testa, P.; Nicotra, L.: „Influence of pressure on the Leidenfrost temperature and on extracted heat fluxes in the transient mode and low pressure”, Journal of Heat Transfer, Vol. 108, No. 4, 1986, S. 916–921, doi:10.1115/1.3247034
- [Ullmann 08] Ullmann, J.; Geduldig, M.; Stutzenberger, H.; Caprotti, R.; Balfour, G.: „Investigation into the formation and prevention of internal diesel injector deposits“, SAE Technical Paper 2008-01-0926, 2008, doi.org/10.4271/2008-01-0926
- [Walzel 90] Walzel, P.: „Zerstäuben von Flüssigkeiten”, Chemie-Ingenieur-Technik, Vol. 62, No. 12, 1990, S. 983-994, doi:10.1002/cite.330621203
- [West 11] West, Z. J.: „Studies of jet fuel autoxidation chemistry: Catalytic Hydroperoxide decomposition & high heat flux effects”, Dissertation, University of Dayton, Department of Mechanical & Aerospace Engineering, Dezember 2011
- [Westbr. 05] Westbrook, S. R.: „An evaluation and comparison of test methods to measure the oxidation stability of neat biodiesel”, Report NREL/SR-540-38983, November 2005
- [Wilson 94] Wilson, D. I.: „Model experiments of autoxidation reaction fouling”, Dissertation, University of British Columbia, Department of Chemical Engineering, März 1994
- [Willia. 02] Williams, R.: „Development of a Nozzle Fouling Test for Additive Rating in Heavy Duty Diesel Engines”, SAE Technical Paper 2002-01-2721, 2002, doi.org/10.4271/2002-01-2721
- [Wong 10] Wong, O.: „Design and Development of an Apparatus to Study Aviation Jet Fuel Thermal Stability”, Masterarbeit, University of Toronto, Department of Aerospace Science Engineering, Dezember 2010
- [Worste. 81] Worstell, J. H.; Daniel, S. R.: „Deposit formation in liquid fuels - The effect of selected compounds on the storage stability of Jet A turbine fuel”, Fuel, Volume 60, Issue 6, June 1981, S. 481-484, doi.org/10.1016/0016-2361(81)90108-3



## **Anhang**

### **Anhang A: Messverfahren**

#### **Dichte nach DIN EN ISO 12185**

Eine kleine Probenmenge, üblicherweise weniger als 1 ml, wird bei kontrollierter Temperatur in eine Probenzelle eingeführt. Von dieser Zelle wird die Schwingungsfrequenz aufgenommen. Die Werte werden anschließend mit der Zellkonstante verglichen. Diese wird im Vorfeld durch Bestimmung der Schwingungsfrequenzen der mit Kalibrierflüssigkeiten mit bekannter Dichte befüllten Zelle festgestellt.

#### **Kinematische Viskosität nach DIN 51562-1**

Bestimmt wird die Zeit, die ein durch zwei Ringmarken begrenztes Volumen der Probenflüssigkeit benötigt, um unter Schwerkrafteinfluss laminar durch eine Kapillare zu strömen. Der Einfluss der Oberflächenspannung ist als vernachlässigbar einzustufen.

#### **CFPP nach DIN EN 116**

Eine Probenmenge wird unter definierten Bedingungen abgekühlt und sukzessive in 1 K-Schritten mit einem Unterdruck von 2 kPa durch einen genormten Drahtsiebfilter in eine Pipette gesaugt.

Der Vorgang wird abgebrochen, wenn die Menge der ausgeschiedenen Paraffinkristalle ausreicht, den Durchfluss gänzlich zu unterbrechen oder derart zu verlangsamen, dass zur Füllung der Pipette mehr als 60 s nötig sind oder der Brennstoff nicht mehr in vollem Umfang in das Probegefäß zurückfließt, bevor eine Abkühlung des Brennstoffs um ein weiteres Grad Kelvin erreicht ist. Als Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit wird diejenige Temperatur angegeben, bei der die letzte Filtrierung begonnen wurde.

**CP nach DIN EN 23015**

Eine Probenmenge wird in einem durchsichtigen Behälter in definierten Stufen abgekühlt und in regelmäßigen Temperaturabständen optisch geprüft. Als Cloud Point wird die Temperatur angegeben, bei der eine Trübung am Gefäßboden zuerst beobachtet wird.

**Schwefelgehalt nach DIN 20846**

In einen UV-Fluoreszenzdetektor wird eine Probenmenge eingespritzt. Die Probe gelangt dabei in ein Hochtemperaturverbrennungsrohr (1 000 - 1 100 °C). In Folge der dort herrschenden sauerstoffreichen Atmosphäre wird der vorhandene Schwefel zu Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oxidiert. Nach erfolgter Abtrennung des Wassers, das bei der Probenverbrennung entsteht, werden die Verbrennungsgase mit UV-Licht bestrahlt. Die Energie aus dem UV-Licht wird vom SO<sub>2</sub> absorbiert, sodass eine Umwandlung in angeregtes Schwefeldioxid erfolgt. Bei der erneuten Umwandlung des angeregten SO<sub>2</sub> zurück in den stabilen Zustand wird Licht emittiert, welches eine Photomultiplieröhre detektiert. Das dabei aufgenommene Signal ist ein Maß für den in der Probe enthaltenen Schwefelanteil.

**Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12622**

Eine Probenmenge von 800 ml ± 25 ml wird gewogen und unter Vakuumatmosphäre mit Hilfe eines zuvor gewogenen Filters filtriert. Im Anschluss wird der Filter mit dem Rückstand gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Verschmutzung wird als Differenz im Vergleich zur Masse des unbelasteten Filters berechnet und relativ zur Probenmasse angegeben.

### **Siedeverlauf nach DIN EN 3405**

Anhand der Kriterien Zusammensetzung und zu erwartete Flüchtigkeitseigenschaften wird die Probe einer von fünf Destillationsgruppen zugeordnet. Jede Gruppe ist durch die jeweilige Anordnung der Geräte, der Kühltemperatur und der Betriebskenngrößen gekennzeichnet. Entsprechend der für jede Destillationsgruppe festgelegten Bedingungen wird eine Probenmenge von 100 ml destilliert, dabei erfolgt die systematische Erfassung der Destillationstemperaturen mit der zugehörigen kondensierten Destillatmenge. Nach abgeschlossener Destillation werden der Destillationsrückstand im Kolben sowie der Destillationsverlust bestimmt.

### **Lagerstabilität nach DIN 51471**

Eine Probenmenge wird nach Filtration mit Hilfe eines Membranfilters in Gegenwart von Kupferdraht über einen Zeitraum von 24 Stunden einer Beleuchtung aus 5 künstlichen Lichtquellen ausgesetzt. Anschließend wird die Probe erneut filtriert, danach gewaschen, getrocknet und deren Masse als „filtrierbarer Alterungsrückstand“ aufgenommen. Im Probengefäß und am Kupferdraht verbliebener Rückstand wird mit Lösemittel von selbigen entfernt und in ein Abdampfglas überführt. Nach der Abdampfung des Lösemittels und der Trocknung wird die Masse dieser Rückstandsmenge als „unfiltrierbarer Alterungsrückstand“ festgehalten.

### **Oxidationsstabilität nach DIN EN 15751**

Eine auf eine definierte Temperatur aufgeheizte Probe wird von gereinigter Luft durchströmt. Leichtflüchtige Oxidationsprodukte, die während des Oxidationsprozesses entstehen, werden mit Hilfe des Luftstroms in eine Messzelle mit entmineralisiertem oder destilliertem Wasser transportiert. Eine dort befindliche Elektrode zur Messung der Leitfähigkeit zeigt das Ende der Induktionszeit an, wenn ein schneller Anstieg der Leitfähigkeit registriert wird. Ursache für diesen beschleunigten Anstieg ist die Dissoziation flüchtiger Carbonsäuren, die während des Oxidationsprozesses entstehen und im Wasser absorbiert werden.

### **Thermische Stabilität nach DIN 51371**

Unter Anwesenheit von Kupfer wird eine filtrierte Probenmenge über eine Zeitspanne von 16 Stunden bei 105 °C thermisch belastet. Nach anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Probe erneut filtriert, danach gewaschen, getrocknet und deren Masse als „filtrierbarer Alterungsrückstand“ aufgenommen. Im Probengefäß und am Kupferdraht verbliebener Rückstand wird mit Lösemittel von selbigem entfernt und in ein Abdampfglas überführt. Nach der Abdampfung des Lösemittels und der Trocknung wird die Masse dieser Rückstandsmenge als „unfiltrierbarer Alterungsrückstand“ festgehalten.

### **Aromatengehalt nach DIN 12916**

Eine Probenmenge wird in einen Flüssigchromatographen gegeben, der über eine polare Trennsäule verfügt. Für nichtaromatische Kohlenwasserstoffe weist diese Säule eine geringe Affinität auf, eine hohe Affinität zeigt sie hingegen für aromatische Kohlenwasserstoffe. Damit kann eine Trennung von aromatischen und nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen vorgenommen werden. Ein angeschlossener Brechzahl-Detektor zeigt die einzelnen Komponenten bei ihrer Elution von der Trennsäule an. Mit Hilfe des kontinuierlich aufgenommenen Detektor-Signals werden die Amplituden der Signale, die von den aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Probe ausgehen, mit chromatographischen Kalibrationsstandards verglichen. Daraus werden die Massenanteile an Mono-, Di- und Tri-Aromaten in der Probe bestimmt.

## Wassergehalt nach DIN EN ISO 12937

Die Prüfung der Proben erfolgt zunächst visuell. Wenn ein helles und klares Aussehen vorliegt und nach dem Umschwenken des gefüllten Gefäßes weder Wassertropfen noch schwebende Partikel beobachtet werden, wird das Titrationsgefäß eines coulometrischen Apparates nach Karl Fischer mit einer gewogenen Probenmenge befüllt. An der Anode wird das Jod für die Karl-Fischer-Reaktion coulometrisch erzeugt. Nach vollständiger Titration des Wassers wird überschüssiges Iod mit Hilfe eines elektrometrischen Endpunktdetektors nachgewiesen und die Titration damit beendet. Nach stöchiometrischen Gesetzmäßigkeiten reagiert 1 Mol Iod mit 1 Mol Wasser. Die Wassermenge ist damit nach dem Faraday'schen Gesetz proportional zur Menge an integriertem Strom.

Falls kein klares und helles Aussehen vorliegt oder wenn schwebende Partikel vorhanden sind, so ist vor dem Homogenisieren mit einem Rührer eine Lösung von Natriumdioctylsulphosuccinat hinzuzugeben.

## Anhang B: Herstellerseitiger Prüfbericht – Heizöl H1

Prüfbericht des Heizölherstellers vom 04.01.2011:

| Component                          | Method             | Result           | Units   | Specification |
|------------------------------------|--------------------|------------------|---------|---------------|
| Appearance                         |                    | bright and clear |         |               |
| Density @ 15°C                     | DIN EN ISO 12185   | 843,2            | kg/m3   | <=860,0       |
| Flashpoint PM                      | DIN EN ISO 2719    | 63               | °C      | >=57          |
| Initial Boiling Point              | ASTM D 86          | 169,0            | °C      |               |
| Final boiling Point                | ASTM D 86          | 378,0            | °C      |               |
| evaporated @ 250°C                 | ASTM D 86          | 52               | %(V/V)  | <=65          |
| evaporated @ 350°C                 | ASTM D 86          | 93               | %(V/V)  | >=85          |
| Cloudpoint                         | DIN EN 23015       | -3               | °C      | <=1           |
| CFPP                               | DIN EN 116         | -18              | °C      | <=-10         |
| Sulfur                             | DIN 51603          | 46               |         | <=50          |
| H2S                                | INTERN             | negativ          |         |               |
| Viscosity @ 20°C                   | DIN EN ISO 3104    | <6,000           | mm2/s   | <=6           |
| Calorific value                    | DIN 51603          | 45,69            |         | >=45,40       |
| Conductivity                       | ASTM D 2624        | 180              | pS/m    | >=50          |
| Temperature                        | ASTM D 2624        | 18               | °C      |               |
| Water                              | DIN 51777-1        | <200             | mg/kg   | <=200         |
| Particulate matter                 | DIN EN 12662       | <24              | mg/kg   | <=24          |
| MCR of 10% Residue                 | ASTM D 4530        | <=0,3            | %(m/m)  | <=0,3         |
| Ash                                | DIN EN ISO 6245    | <=0,01           | %(m/m)  | <=0,01        |
| TAN                                | DIN 51558-1        | <=0,30           | mgKOH/g | <=0,3         |
| filtrierbarer Alterungsrückstand   | DIN 51371          | <=15,0           | mg/kg   |               |
| unfiltrierbarer Alterungsrückstand | DIN 51371          | <=5,0            | mg/kg   |               |
| thermisches Sediment               | DIN 51371          | 20,0             | mg/kg   |               |
| Lubricity                          | DIN EN ISO 12156-1 | <460             | µm      | <=460         |
| Additive R667                      |                    | 150              | mg/l    |               |
| Additive R433                      |                    | 122              | mg/l    |               |

## Anhang C: Herstellerseitiger Prüfbericht – Heizöl H2

Prüfbericht des Heizölherstellers vom 26.04.2013:

| Prüfpunkt                                                              | Einheit              | Ergebnis                |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Aussehen HEL                                                           | [-]                  | klar, kein sW, keine FS |
| ASTM Farbe                                                             | [ASTM-Col.]          | <0,5                    |
| Dichte bei 15 °C, Schwingquarz                                         | [kg/m <sup>3</sup> ] | 859,5                   |
| kinematische Viskosität                                                | mm <sup>2</sup> /s   | -                       |
| CFPP, Grenzwert der Filtrierbarkeit                                    | [°C]                 | -17                     |
| Cloudpoint                                                             | [°C]                 | -2                      |
| Cloudpoint und CFPP                                                    | [°C]                 | -19                     |
| Schwefel in Mineralölerzeugnissen, RFA Schwefel                        | [mg/kg]              | 39,3                    |
| Pensky-Martens Flammpunkt                                              | [°C]                 | 78,5                    |
| Brennwert von HEL (Ho)                                                 | [MJ/kg]              | 45,44                   |
| Siedeverlauf Normaldruck HEL Verd. Menge bis 250 °C                    | [VA%]                | 33,9                    |
| Siedeverlauf Normaldruck HEL Verd. Menge bis 350 °C                    | [VA%]                | 90,9                    |
| Wasser in DK, coulometrisch Wasser                                     | [mg/kg]              | <30                     |
| Acidität                                                               | [mg KOH/g]           | 0,04                    |
| Schwefelwasserstoff-Nachweis, Bleiacetatpapier                         | [-]                  | negativ                 |
| Schwefelwasserstoff und MS in Kraftstoff, potentiometrisch Mercaptan-S | [mg/kg]              | <3                      |
| Schwefelwasserstoff und MS in Kraftstoff, potentiometrisch Mercaptan-S | [MA%]                | <0,0003                 |
| Bromaufnahme BA                                                        | [g/100g]             | 0,8                     |
| Schmierfähigkeit, HFRR-Gerät Verschleißdurchm. WS1.4                   | [µm]                 | 414                     |
| Stickstoff, Chemilumineszenz                                           | [mg/kg]              | 140                     |
| basischer Stickstoff                                                   | [mg/kg]              | 30                      |
| Aromatenverteilung von Dk und MD, HPLC- Verfahren Mono-Aromaten        | [MA%]                | 29,3                    |
| Aromatenverteilung von Dk und MD, HPLC- Verfahren Di-Aromaten          | [MA%]                | 6,1                     |
| Aromatenverteilung von Dk und MD, HPLC- Verfahren 3+-Kern-Aromaten     | [MA%]                | 1                       |
| Aromatenverteilung von Dk und MD, HPLC- Verfahren 2+-Kern-Aromaten     | [MA%]                | 7,1                     |
| Aromatenverteilung von Dk und MD, HPLC- Verfahren Mono und Di-Aromaten | [MA%]                | 35,4                    |
| Aromatenverteilung von Dk und MD, HPLC- Verfahren Summe Aromaten       | [MA%]                | 36                      |
| thermische Stabilität v. HEL filtrierbarer Rückstand                   | [mg/kg]              | 15,6                    |
| thermische Stabilität v. HEL unfiltrierb. Rückstand                    | [mg/kg]              | 2                       |
| thermische Stabilität v. HEL therm. Sedimente                          | [mg/kg]              | 17,6                    |
| Gesamtverschmutzung                                                    | [mg/kg]              | <14                     |
| Lagerstabilität HEL filtrierbarer Rückstand                            | [mg/kg]              | 6,7                     |
| Lagerstabilität HEL unfiltrierb. Rückstand                             | [mg/kg]              | <0,5                    |
| Lagerstabilität HEL Lagersediment                                      | [mg/kg]              | 7                       |
| MD Leitfähigkeit                                                       | [pS/m]               | 350                     |
| MD Messtemperatur                                                      | [°C]                 | 19                      |
| Bestimmung von FAME in Heizöl                                          | [mg/kg]              | <100                    |
| Tankfreigabe am                                                        | [ ]                  | 11.03.2013              |

## Anhang D: Herstellerseitiger Prüfbericht – Heizöl H3

Prüfbericht des Heizölherstellers vom 26.04.2013:

| Laboratory Tests                                                                 |                               |                    |             |        |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------|--------|
| Parameter                                                                        | Method                        | Unit               | DIN 51603-1 | Result |
| Dichte (15°C)                                                                    | EN ISO 12185                  | kg/m <sup>3</sup>  | max. 860    | 853,6  |
| Brennwert                                                                        | DIN 51900-1 und -2<br>oder -3 | MJ/kg              | min. 45,4   | 45,64  |
| Flammpunkt                                                                       | EN ISO 2719                   | °C                 | > 55        | 56,5   |
| kinematische Viskosität (20°C)                                                   | EN ISO 3104                   | mm <sup>2</sup> /s | max. 6,00   | 5,35   |
| Destillationsverlauf                                                             | EN ISO 3405                   |                    |             |        |
| verdampfte Volumenanteile bis 250°C                                              | EN ISO 3406                   | %                  | max. < 65   | 27,1   |
| verdampfte Volumenanteile bis 250°C                                              | EN ISO 3407                   | %                  | min. 85     | 93,6   |
| Cloudpoint                                                                       | EN 23015                      | °C                 | max. 3      | -9     |
| Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit<br>(CFPP) in Abhängigkeit vom Cloudpoint | EN 116                        |                    |             | ---    |
| bei CP = 3°C                                                                     | EN 116                        | °C                 | max. -12    | ---    |
| bei CP = 2°C                                                                     | EN 116                        | °C                 | max. -11    | ---    |
| bei CP < = 1°C                                                                   | EN 116                        | °C                 | max. -10    | -10    |
| Koksrückstand nach Conradson (von 10%<br>Dest.Rst.)                              | EN ISO 10370                  | %M                 | max. 0,3    | <0,3   |
| Schwefelgehalt                                                                   | EN ISO 20846                  | mg/kg              | max. 50     | 8      |
| Gesamtverschmutzung                                                              | EN 12662                      | mg/kg              | max. 24     | <24    |
| Asche                                                                            | EN ISO 6245                   | %M                 | max. 0,01   | <0,01  |
| Thermische Stabilität                                                            | DIN 51371                     | mg/kg              | max. 140    | <140   |

## Anhang E: Laborseitiger Prüfbericht – Heizöl H1

Prüfbericht der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH vom 10.06.2014:

| Prüfparameter                    | Methode          | Prüfergebnis | Grenzwerte<br>DIN 51603-1:2011-09 |      | Einheit            |
|----------------------------------|------------------|--------------|-----------------------------------|------|--------------------|
|                                  |                  |              | min.                              | max. |                    |
| Dichte bei 15°C                  | DIN EN ISO 12185 | 843,8        | -                                 | 860  | kg/m <sup>3</sup>  |
| Brennwert                        | DIN 51 900-1     | 46,07        | 45,4                              | -    | MJ/kg              |
| Flammpunkt P.-M.                 | DIN EN ISO 2719  | 65,0         | > 55                              | -    | °C                 |
| Kin. Viskosität bei 20°C         | DIN 51 562-1     | 3,497        | -                                 | 6,00 | mm <sup>2</sup> /s |
| Destillationsverlauf:            |                  |              |                                   |      |                    |
| Volumenanteile bis 250 °C        | DIN EN ISO 3405  | 51,5         | -                                 | < 65 | % (V/V)            |
| Volumenanteile bis 350 °C        |                  | 92,3         | 85                                | -    | % (V/V)            |
| Cloudpoint                       | DIN EN 23015     | - 5          | -                                 | 3    | °C                 |
| CFPP                             | DIN EN 116       | - 20         | -                                 | - 12 | °C                 |
| Koksrückstand (aus 10% D.r.)     | DIN EN ISO 10370 | <0,10        | -                                 | 0,3  | % (m/m)            |
| Schwefelgehalt                   | DIN EN 24260     | 54,7         | -                                 | 1000 | mg/kg              |
| Wassergehalt K.-F.               | DIN EN ISO 12937 | <30          | -                                 | 200  | mg/kg              |
| Gesamtverschmutzung              | DIN EN 12662     | 5            | -                                 | 24   | mg/kg              |
| Oxidasche                        | DIN EN ISO 6245  | <0,005       | -                                 | 0,01 | % (m/m)            |
| Thermische Stabilität (Sediment) | DIN 51731        | 5            | -                                 | 140  | mg/kg              |
| Lagerstabilität                  | DIN 51471        | 18           | Ist anzugeben                     |      | mg/kg              |
| Aromatengehalt                   | DIN EN 12916     | 4,3          | -                                 | -    | % (m/m)            |
| Kohlenstoffgehalt                | DIN 51 732       | 86,6         | -                                 | -    | % (m/m)            |
| Wasserstoffgehalt                |                  | 13,3         | -                                 | -    | % (m/m)            |
| Abdampfdruckstand 230 °C         | DIN EN ISO 6246  | 399          | -                                 | -    | mg/100 ml          |

| Prüfparameter                  | Methode         | Prüfergebnis | Einheit |
|--------------------------------|-----------------|--------------|---------|
| % (V/V) aufgefangen bei 250 °C | DIN EN ISO 3405 | 51,5         | % (V/V) |
| % (V/V) aufgefangen bei 350 °C |                 | 92,3         | % (V/V) |
| 95 % (V/V) aufgefangen bei     |                 | 365,9        | °C      |
| Destillationsbeginn            |                 | 172,4        | °C      |
| 5 % dest. Volumen              |                 | 185,3        | °C      |
| 10 % dest. Volumen             |                 | 191,2        | °C      |
| 15 % dest. Volumen             |                 | 197,9        | °C      |
| 20 % dest. Volumen             |                 | 204,7        | °C      |
| 30 % dest. Volumen             |                 | 217,9        | °C      |
| 40 % dest. Volumen             |                 | 232,9        | °C      |
| 50 % dest. Volumen             |                 | 247,6        | °C      |
| 60 % dest. Volumen             |                 | 264,6        | °C      |
| 70 % dest. Volumen             |                 | 284,3        | °C      |
| 80 % dest. Volumen             |                 | 307,6        | °C      |
| 85 % dest. Volumen             |                 | 321,7        | °C      |
| 90 % dest. Volumen             |                 | 339,9        | °C      |
| 95 % dest. Volumen             |                 | 365,9        | °C      |
| Destillationsende              |                 | 377,6        | °C      |
| Destillationsrückstand         |                 | 1,5          | ml      |
| Destillationsverlust           |                 | 0,5          | ml      |

## Anhang F: Laborseitiger Prüfbericht – Heizöl H2

Prüfbericht der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH vom 10.06.2014:

| Prüfmuster        |        | Prüfparameter                  | Prüfmethode      | Prüfergebnis | Einheit   |
|-------------------|--------|--------------------------------|------------------|--------------|-----------|
| 10-039 H2 17.4.14 | 256085 | % (V/V) aufgefangen bei 250 °C | DIN EN ISO 3405  | 32,6         | % (V/V)   |
|                   |        | % (V/V) aufgefangen bei 350 °C |                  | 89,3         | % (V/V)   |
|                   |        | 95 % (V/V) aufgefangen bei     |                  | 366,7        | °C        |
|                   |        | Destillationsbeginn            |                  | 187,9        | °C        |
|                   |        | 5 % dest. Volumen              |                  | 204,8        | °C        |
|                   |        | 10 % dest. Volumen             |                  | 213,7        | °C        |
|                   |        | 15 % dest. Volumen             |                  | 221,5        | °C        |
|                   |        | 20 % dest. Volumen             |                  | 229,1        | °C        |
|                   |        | 30 % dest. Volumen             |                  | 245,4        | °C        |
|                   |        | 40 % dest. Volumen             |                  | 262,1        | °C        |
|                   |        | 50 % dest. Volumen             |                  | 279,5        | °C        |
|                   |        | 60 % dest. Volumen             |                  | 297,0        | °C        |
|                   |        | 70 % dest. Volumen             |                  | 314,2        | °C        |
|                   |        | 80 % dest. Volumen             |                  | 332,0        | °C        |
|                   |        | 85 % dest. Volumen             |                  | 341,2        | °C        |
|                   |        | 90 % dest. Volumen             |                  | 351,8        | °C        |
|                   |        | 95 % dest. Volumen             |                  | 366,7        | °C        |
|                   |        | Destillationsende              |                  | 369,7        | °C        |
|                   |        | Destillationsrückstand         |                  | 1,8          | ml        |
|                   |        | Destillationsverlust           |                  | 0,7          | ml        |
|                   |        | Mono-Aromaten                  | DIN EN 12916     | 24,6         | % (m/m)   |
|                   |        | Di-Aromaten                    |                  | 5,3          | % (m/m)   |
|                   |        | Tri-Aromaten                   |                  | 0,8          | % (m/m)   |
|                   |        | Poly-Aromatengehalt            |                  | 6,1          | % (m/m)   |
|                   |        | Kohlenstoffgehalt              | DIN 51 732       | 86,6         | % (m/m)   |
|                   |        | Wasserstoffgehalt              |                  | 13,3         | % (m/m)   |
|                   |        | Abdampfdruckstand 230 °C       | DIN EN ISO 6246  | 6456         | mg/100 ml |
|                   |        | Koksrückstand (10% D.)         | DIN EN ISO 10370 | <0,10        | % (m/m)   |

## Anhang G: Laborseitiger Prüfbericht – Heizöl H3

Prüfbericht der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH vom 10.06.2014:

| Prüfmuster        |        | Prüfparameter                  | Prüfmethode      | Prüfergebnis | Einheit   |
|-------------------|--------|--------------------------------|------------------|--------------|-----------|
| 10-039 H3 17.4.14 | 256086 | % (V/V) aufgefangen bei 250 °C | DIN EN ISO 3405  | 26,7         | % (V/V)   |
|                   |        | % (V/V) aufgefangen bei 350 °C |                  | 92,7         | % (V/V)   |
|                   |        | 95 % (V/V) aufgefangen bei     |                  | 359,8        | °C        |
|                   |        | Destillationsbeginn            |                  | 150,2        | °C        |
|                   |        | 5 % dest. Volumen              |                  | 182,9        | °C        |
|                   |        | 10 % dest. Volumen             |                  | 208,7        | °C        |
|                   |        | 15 % dest. Volumen             |                  | 225,4        | °C        |
|                   |        | 20 % dest. Volumen             |                  | 237,2        | °C        |
|                   |        | 30 % dest. Volumen             |                  | 255,5        | °C        |
|                   |        | 40 % dest. Volumen             |                  | 269,9        | °C        |
|                   |        | 50 % dest. Volumen             |                  | 282,5        | °C        |
|                   |        | 60 % dest. Volumen             |                  | 294,6        | °C        |
|                   |        | 70 % dest. Volumen             |                  | 307,9        | °C        |
|                   |        | 80 % dest. Volumen             |                  | 322,7        | °C        |
|                   |        | 85 % dest. Volumen             |                  | 331,1        | °C        |
|                   |        | 90 % dest. Volumen             |                  | 341,8        | °C        |
|                   |        | 95 % dest. Volumen             |                  | 359,8        | °C        |
|                   |        | Destillationsende              |                  | 371,9        | °C        |
|                   |        | Destillationsrückstand         |                  | 1,4          | ml        |
|                   |        | Destillationsverlust           |                  | 0,6          | ml        |
|                   |        | Mono-Aromaten                  | DIN EN 12916     | 20,8         | % (m/m)   |
|                   |        | Di-Aromaten                    |                  | 1,9          | % (m/m)   |
|                   |        | Tri-Aromaten                   |                  | 0,3          | % (m/m)   |
|                   |        | Poly-Aromatengehalt            |                  | 2,2          | % (m/m)   |
|                   |        | Kohlenstoffgehalt              | DIN 51 732       | 86,6         | % (m/m)   |
|                   |        | Wasserstoffgehalt              |                  | 13,5         | % (m/m)   |
|                   |        | Abdampfdruckstand 230 °C       | DIN EN ISO 6246  | 5298         | mg/100 ml |
|                   |        | Koksdruckstand (10% D.)        | DIN EN ISO 10370 | <0,10        | % (m/m)   |
|                   |        | aromatische Kohlenwasserstoffe | DIN EN 15553     | 28,3         | % (V/V)   |
|                   |        | olefinische Kohlenwasserstoffe |                  | 4,5          | % (V/V)   |
|                   |        | gesättigte Kohlenwasserstoffe  |                  | 67,2         | % (V/V)   |

## Anhang H: Laborseitiger Prüfbericht – Heizöl H4

Prüfbericht der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH vom 30.05.2014:

| Prüfparameter                    | Methode          | Prüfergebnis | Grenzwerte<br>DIN 51603-1:2011-09 |      | Einheit            |
|----------------------------------|------------------|--------------|-----------------------------------|------|--------------------|
|                                  |                  |              | min.                              | max. |                    |
| Dichte bei 15°C                  | DIN EN ISO 12185 | 849,0        | -                                 | 860  | kg/m <sup>3</sup>  |
| Brennwert                        | DIN 51 900-1     | 45,54        | 45,4                              | -    | MJ/kg              |
| Flammpunkt P.-M.                 | DIN EN ISO 2719  | 69,5         | > 55                              | -    | °C                 |
| Kin. Viskosität bei 20°C         | DIN 51 562-1     | 3,969        | -                                 | 6,00 | mm <sup>2</sup> /s |
| Destillationsverlauf:            | DIN EN ISO 3405  |              |                                   |      |                    |
| Volumenanteile bis 250 °C        |                  | 45,9         | -                                 | < 65 | % [V/V]            |
| Volumenanteile bis 350 °C        |                  | 89,5         | 85                                | -    | % [V/V]            |
| Cloudpoint                       | DIN EN 23015     | -4           | -                                 | 3    | °C                 |
| CFPP                             | DIN EN 116       | -16          | -                                 | - 12 | °C                 |
| Koksrückstand (aus 10% D.r.)     | DIN EN ISO 10370 | 0,03         | -                                 | 0,3  | % (m/m)            |
| Schwefelgehalt                   | DIN EN 24260     | 0,005*       | -                                 | 0,1  | % (m/m)            |
| Wassergehalt K.-F.               | DIN EN ISO 12937 | <30 [22]     | -                                 | 200  | mg/kg              |
| Gesamtverschmutzung              | DIN EN 12662     | 3            | -                                 | 24   | mg/kg              |
| Oxidasche                        | DIN EN ISO 6245  | <0,005       | -                                 | 0,01 | % (m/m)            |
| Thermische Stabilität (Sediment) | DIN 51731        | 19           | -                                 | 140  | mg/kg              |
| Lagerstabilität                  | DIN 51471        | 18           | Ist anzugeben                     |      | mg/kg              |

\*46,5 mg/kg

| Prüfmuster        |        | Prüfparameter                  | Prüfmethode     | Prüfergebnis | Einheit   |
|-------------------|--------|--------------------------------|-----------------|--------------|-----------|
| 10-039 H4 17.4.14 | 256087 | % [V/V] aufgefangen bei 250 °C | DIN EN ISO 3405 | 45,9         | % [V/V]   |
|                   |        | % [V/V] aufgefangen bei 350 °C |                 | 89,5         | % [V/V]   |
|                   |        | 95 % [V/V] aufgefangen bei     |                 | 374,8        | °C        |
|                   |        | Destillationsbeginn            |                 | 171,1        | °C        |
|                   |        | 5 % dest. Volumen              |                 | 190,4        | °C        |
|                   |        | 10 % dest. Volumen             |                 | 199,4        | °C        |
|                   |        | 15 % dest. Volumen             |                 | 206,8        | °C        |
|                   |        | 20 % dest. Volumen             |                 | 213,4        | °C        |
|                   |        | 30 % dest. Volumen             |                 | 226,2        | °C        |
|                   |        | 40 % dest. Volumen             |                 | 240,4        | °C        |
|                   |        | 50 % dest. Volumen             |                 | 257,2        | °C        |
|                   |        | 60 % dest. Volumen             |                 | 275,7        | °C        |
|                   |        | 70 % dest. Volumen             |                 | 297,4        | °C        |
|                   |        | 80 % dest. Volumen             |                 | 321,2        | °C        |
|                   |        | 85 % dest. Volumen             |                 | 335,0        | °C        |
|                   |        | 90 % dest. Volumen             |                 | 352,1        | °C        |
|                   |        | 95 % dest. Volumen             |                 | 374,8        | °C        |
|                   |        | Destillationsende              |                 | 375,9        | °C        |
|                   |        | Destillationsrückstand         |                 | 1,8          | ml        |
|                   |        | Destillationsverlust           |                 | 0,8          | ml        |
|                   |        | Mono-Aromaten                  | DIN EN 12916    | 24,8         | % [m/m]   |
|                   |        | Di-Aromaten                    |                 | 3,9          | % [m/m]   |
|                   |        | Tri-Aromaten                   |                 | 0,8          | % [m/m]   |
|                   |        | Poly-Aromatengehalt            |                 | 4,7          | % [m/m]   |
|                   |        | Kohlenstoffgehalt              | DIN 51 732      | 86,8         | % [m/m]   |
|                   |        | Wasserstoffgehalt              |                 | 13,3         | % [m/m]   |
|                   |        | Abdampfückstand 230 °C         | DIN EN ISO 6246 | 949          | mg/100 ml |

## Anhang I: Vergleich laborseitiger Analysewerte der Heizöle H1 - H4

| Prüfpunkt                                   | Einheit              | H1         | H2          | H3         | H4          |
|---------------------------------------------|----------------------|------------|-------------|------------|-------------|
| <b>Ablagerungsmasse bei 250 °C</b>          | <b>[mg]</b>          | <b>9,2</b> | <b>25,6</b> | <b>1,3</b> | <b>38,5</b> |
| Aussehen                                    | [-]                  | klar       | klar        | klar       | klar        |
| Dichte bei 15 °C                            | [kg/m <sup>3</sup> ] | 843,8      | 859,5       | 853,6      | 849         |
| kinematische Viskosität                     | [mm <sup>2</sup> /s] | 3,497      | -           | 5,35       | 3,969       |
| CFPP, Grenzwert der Filtrierbarkeit CFPP    | [°C]                 | -20        | -17         | -10        | -16         |
| Cloudpoint                                  | [°C]                 | -5         | -2          | -9         | -4          |
| Schwefelgehalt                              | [mg/kg]              | 46         | 39,3        | 8          | 45,9        |
| Pensky-Martens Flammpunkt                   | [°C]                 | 65         | 78,5        | 56,5       | 89,5        |
| Brennwert von HEL Brennwert (Ho)            | [MJ/kg]              | 46,07      | 45,44       | 45,64      | 45,54       |
| Siedeverlauf - verd. Menge bis 250 °C       | [VA%]                | 51,1       | 32,6        | 26,7       | 45,9        |
| Siedeverlauf - verd. Menge bis 350 °C       | [VA%]                | 92,3       | 89,3        | 92,7       | 89,5        |
| Siedeverlauf - nicht verd. Menge bis 350 °C | [VA%]                | 7,7        | 10,7        | 7,3        | 10,5        |
| Destillationsrückstand                      | [ml]                 | 1,5        | 1,8         | 1,4        | 1,8         |
| Destillationsverlust                        | [ml]                 | 0,5        | 0,7         | 0,6        | 0,8         |
| Gesamtverschmutzung                         | [mg/kg]              | 5          | <14         | <24        | 3           |
| Lagerstabilität                             | [mg/kg]              | 18         | 7           | -          | 18          |
| Mono-Aromaten                               | [%] (M/M)            | 24,7       | 24,6        | 20,8       | 24,8        |
| Di-Aromaten                                 | [%] (M/M)            | 3,6        | 5,3         | 1,9        | 3,9         |
| Tri-Aromaten                                | [%] (M/M)            | 0,7        | 0,8         | 0,3        | 0,8         |
| Poly-Aromatengehalt                         | [%] (M/M)            | 4,3        | 6,1         | 2,2        | 4,7         |
| Kohlenstoffgehalt                           | [%] (M/M)            | 86,6       | 86,6        | 86,6       | 86,8        |
| Wasserstoffgehalt                           | [%] (M/M)            | 13,3       | 13,3        | 13,5       | 13,3        |
| Koksrückstand (10% D.)                      | [%] (M/M)            | <0,10      | <0,10       | <0,10      | <0,10       |
| Abdampfrückstand bei 230°C                  | [mg/100ml]           | 399        | 6456        | 5298       | 949         |
| thermische Stabilität                       | [mg/kg]              | 5          | 17,6        | 4,5        | 19          |
| aromatische KW                              | [%] (V/V)            | -          | -           | 28,3       | -           |
| olefinische KW                              | [%] (V/V)            | -          | -           | 4,5        | -           |
| gesättigte KW                               | [%] (V/V)            | -          | -           | 67,2       | -           |

## Anhang J: Analysedaten RME und SME

| Prüfpunkt                 | Methode           | Einheit    | RME   | SME   |
|---------------------------|-------------------|------------|-------|-------|
| Estergehalt               | DIN EN 14103:2003 | [-]        | >99   | >99   |
| CFPP                      | DIN EN 116        | [°C]       | -17   | -7    |
| Gesamtverschm.            | DIN EN 12662      | [mg/kg]    | 4     | 17    |
| Dichte 15°C               | DIN EN ISO 12185  | [kg/m³]    | 883,3 | 884,9 |
| Flammpunkt                | DIN EN ISO 3679   | [°C]       | 178,5 | 166,0 |
| Schwefelgehalt            | DIN EN ISO 20884  | [mg/kg]    | 1,9   | 0,75  |
| Kin. Viskosität 40°C      | DIN EN ISO 12185  | [mm²/s]    | 4,463 | 4,118 |
| Koksrückstand             | DIN EN ISO 10370  | [%] (M/M)  | <0,1  | 0,2   |
| Cetanzahl                 | DIN EN 15195      |            | 55,6  | 51,3  |
| Wassergehalt              | DIN EN ISO 12937  | [mg/kg]    | 116   | 120   |
| Oxidationsstabilität      | DIN EN 14112      | h          | 6,6   | 5,6   |
| Säurezahl                 | DIN EN 14104      | mg KOH/g   | 0,39  | 0,186 |
| Iodzahl                   | DIN EN 14111      | g Iod/100g | 113   | 130   |
| Linolsäure-ME-Gehalt      | DIN EN 14103      | [%] (M/M)  | 9,8   | 7,4   |
| Methylester ≥ 4 DB        | DIN EN 15779      | [%] (M/M)  | <0,6  | 0,13  |
| Methanolgehalt            | DIN EN 14110      | [%] (M/M)  | 0,02  | 0,03  |
| Gehalt an freiem Glycerin | DIN EN 14105      | [%] (M/M)  | 0,02  | 0,01  |
| Monoglycerid-Gehalt       | DIN EN 14105      | [%] (M/M)  | 0,41  | 0,43  |
| Diglycerid-Gehalt         | DIN EN 14105      | [%] (M/M)  | 0,12  | 0,08  |
| Triglycerid-Gehalt        | DIN EN 14105      | [%] (M/M)  | 0,11  | <0,01 |
| Gehalt an Gesamtglycerin  | DIN EN 14105      | [%] (M/M)  | 0,15  | 0,13  |
| Phosphorgehalt            | DIN EN 14107      | [mg/kg]    | <4    | <0,5  |
| Alkaligehalt (Na + K)     | DIN EN 14538      | [mg/kg]    | <1    | 1,8   |
| Erdalkaligehalt (Ca+Mg)   | DIN EN 14538      | [mg/kg]    | <1    | <0,5  |

## Anhang K: Laborseitiger Prüfbericht – FAME-Blend H1B5

Prüfbericht der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH vom 16.03.2015:

| Prüfparameter           | Prüfmethode       | Prüfergebnis | Einheit            |
|-------------------------|-------------------|--------------|--------------------|
| Dichte (15 °C)          | DIN EN ISO 12185  | 846,8        | kg/m <sup>3</sup>  |
| Brennwert (Ho,v)        | DIN 51900-1 mod.  | 45319        | J/g                |
| Heizwert (Hu,p)         | DIN 51900-2 mod.  | 42538        | J/g                |
| Flammpunkt              | DIN EN ISO 2719   | 62,0         | °C                 |
| kin. Viskosität (20 °C) | DIN 51562-1       | 3,629        | mm <sup>2</sup> /s |
| Volumen bei 250 °C      | DIN EN ISO 3405   | 48,4         | % (V/V)            |
| Volumen bei 350 °C      |                   | 92,3         | % (V/V)            |
| Cloudpoint              | DIN EN 23015      | -5           | °C                 |
| Koksrückstand (10% D.)  | DIN EN ISO 10370  | <0,10        | % (m/m)            |
| Schwefelgehalt          | DIN EN ISO 20884  | 46,1         | mg/kg              |
| Aschegehalt (775 °C)    | DIN EN ISO 6245   | <0,005       | % (m/m)            |
| CFPP                    | DIN EN 116        | - 17         | °C                 |
| Wassergehalt            | DIN EN ISO 12937  | <30          | mg/kg              |
| Gesamtverschmutzung     | DIN EN 12662:1998 | 6            | mg/kg              |
| Oxidationsstabilität    | DIN EN 15751      | 24,6         | h                  |
| Säurezahl               | DIN EN 14104      | 0,036        | mg KOH/g           |
| Iodzahl                 | DIN EN 14111      | 18           | g Iod/100g         |
| Phosphorgehalt          | DIN EN 14107      | <4(<0,5)     | mg/kg              |
| Alkaligehalt (Na+K)     | DIN EN 14538      | <1           | mg/kg              |
| Natrium (Na)            |                   | <1           | mg/kg              |
| Kalium (K)              |                   | <1           | mg/kg              |
| Erdalkaligehalt (Ca+Mg) |                   | <1           | mg/kg              |
| Magnesium (Mg)          |                   | <1           | mg/kg              |
| Calcium (Ca)            |                   | <1           | mg/kg              |
| Lagersediment           | DIN 51471         | 3            | mg/kg              |

## Anhang L: Laborseitiger Prüfbericht – FAME-Blend H1B10

Prüfbericht der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH vom 16.03.2015:

| Prüfparameter           | Prüfmethode       | Prüfergebnis | Einheit            |
|-------------------------|-------------------|--------------|--------------------|
| Dichte (15 °C)          | DIN EN ISO 12185  | 847,9        | kg/m <sup>3</sup>  |
| Brennwert (Ho,v)        | DIN 51900-1 mod.  | 45098        | J/g                |
| Heizwert (Hu,p)         | DIN 51900-2 mod.  | 42443        | J/g                |
| Flammpunkt              | DIN EN ISO 2719   | 68,0         | °C                 |
| kin. Viskosität (20 °C) | DIN 51562-1       | 3,743        | mm <sup>2</sup> /s |
| Volumen bei 250 °C      | DIN EN ISO 3405   | 45,4         | % (V/V)            |
| Volumen bei 350 °C      |                   | 92,6         | % (V/V)            |
| Cloudpoint              | DIN EN 23015      | -5           | °C                 |
| Koksrückstand (10% D.)  | DIN EN ISO 10370  | <0,10        | % (m/m)            |
| Schwefelgehalt          | DIN EN ISO 20884  | 44,2         | mg/kg              |
| Aschegehalt (775 °C)    | DIN EN ISO 6245   | <0,005       | % (m/m)            |
| CFPP                    | DIN EN 116        | -17          | °C                 |
| Wassergehalt            | DIN EN ISO 12937  | 35           | mg/kg              |
| Gesamtverschmutzung     | DIN EN 12662:1998 | 7            | mg/kg              |
| Oxidationsstabilität    | DIN EN 15751      | 19,2         | h                  |
| Säurezahl               | DIN EN 14104      | 0,055        | mg KOH/g           |
| Iodzahl                 | DIN EN 14111      | 30           | g Iod/100g         |
| Phosphorgehalt          | DIN EN 14107      | <4 (<0,5)    | mg/kg              |
| Alkaligehalt (Na+K)     | DIN EN 14538      | <1           | mg/kg              |
| Natrium (Na)            |                   | <1           | mg/kg              |
| Kalium (K)              |                   | <1           | mg/kg              |
| Erdalkaligehalt (Ca+Mg) |                   | <1           | mg/kg              |
| Magnesium (Mg)          |                   | <1           | mg/kg              |
| Calcium (Ca)            |                   | <1           | mg/kg              |
| Lagersediment           | DIN 51471         | 3            | mg/kg              |

## Anhang M: Laborseitiger Prüfbericht – FAME-Blend H1B20

Prüfbericht der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH vom 16.03.2015:

| Prüfparameter           | Prüfmethode       | Prüfergebnis | Einheit            |
|-------------------------|-------------------|--------------|--------------------|
| Dichte (15 °C)          | DIN EN ISO 12185  | 851,8        | kg/m <sup>3</sup>  |
| Brennwert (Ho,v)        | DIN 51900-1 mod.  | 44608        | J/g                |
| Heizwert (Hu,p)         | DIN 51900-2 mod.  | 42038        | J/g                |
| Flammpunkt              | DIN EN ISO 2719   | 64,0         | °C                 |
| kin. Viskosität (20 °C) | DIN 51562-1       | 4,005        | mm <sup>2</sup> /s |
| Volumen bei 250 °C      | DIN EN ISO 3405   | 38.5         | % (V/V)            |
| Volumen bei 350 °C      |                   | 92.9         | % (V/V)            |
| Cloudpoint              | DIN EN 23015      | -5           | °C                 |
| Koksrückstand (10% D.)  | DIN EN ISO 10370  | <0,10        | % (m/m)            |
| Schwefelgehalt          | DIN EN ISO 20884  | 38,2         | mg/kg              |
| Aschegehalt (775 °C)    | DIN EN ISO 6245   | <0,005       | % (m/m)            |
| CFPP                    | DIN EN 116        | -19          | °C                 |
| Wassergehalt            | DIN EN ISO 12937  | 49           | mg/kg              |
| Gesamtverschmutzung     | DIN EN 12662:1998 | 5            | mg/kg              |
| Oxidationsstabilität    | DIN EN 15751      | 19,2         | h                  |
| Säurezahl               | DIN EN 14104      | 0,080        | mg KOH/g           |
| Iodzahl                 | DIN EN 14111      | 42           | g Iod/100g         |
| Phosphorgehalt          | DIN EN 14107      | <4(<0,5)     | mg/kg              |
| Alkaligehalt (Na+K)     | DIN EN 14538      | <1           | mg/kg              |
| Natrium (Na)            |                   | <1           | mg/kg              |
| Kalium (K)              |                   | <1           | mg/kg              |
| Erdalkaligehalt (Ca+Mg) |                   | <1           | mg/kg              |
| Magnesium (Mg)          |                   | <1           | mg/kg              |
| Calcium (Ca)            |                   | <1           | mg/kg              |
| Lagersediment           | DIN 51471         | <1           | mg/kg              |

## Anhang N: Vergleich laborseitiger Analysewerte der H1-FAME-Blends

| Prüfpunkt                                | Einheit     | H1         | H1B5       | H1B10      | H1B20       |
|------------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|
| <b>Ablagerungsmasse bei 250 °C</b>       | <b>[mg]</b> | <b>3,3</b> | <b>3,4</b> | <b>6,1</b> | <b>18,6</b> |
| Aussehen                                 | [-]         | klar       | klar       | klar       | klar        |
| Dichte bei 15 °C                         | [kg/m³]     | 843,8      | 846,8      | 847,9      | 851,8       |
| kinematische Viskosität                  | [mm²/s]     | 3,497      | 3,629      | 3,743      | 4,005       |
| CFPP, Grenzwert der Filtrierbarkeit CFPP | [°C]        | -20        | -17        | -17        | -19         |
| Cloudpoint                               | [°C]        | -5         | -5         | -5         | -5          |
| Schwefelgehalt                           | [mg/kg]     | 46         | 46,1       | 44,2       | 38,2        |
| Pensky-Martens Flammpunkt                | [°C]        | 65         | 62         | 68         | 64          |
| Brennwert von HEL Brennwert (Ho)         | [MJ/kg]     | 46,07      | 45,319     | 45,098     | 44,608      |
| Siedeverlauf - verd. Menge bis 250 °C    | [VA%]       | 51,1       | 48,4       | 45,4       | 38,5        |
| Siedeverlauf - verd. Menge bis 350 °C    | [VA%]       | 92,3       | 92,3       | 92,6       | 92,9        |
| Destillationsrückstand                   | [ml]        | 1,5        | 1,5        | 1,4        | 1,6         |
| Destillationsverlust                     | [ml]        | 0,5        | 0,8        | 0,8        | 0,5         |
| Gesamtverschmutzung                      | [mg/kg]     | 5          | 6          | 7          | 5           |
| Koksrückstand (10% D.)                   | [%] (m/m)   | <0,10      | 0,1        | 0,1        | 0,1         |

## Anhang O: Analysewerte des Heizöls T5

| Prüfpunkt                   | Methode                 | Einheit   |              |
|-----------------------------|-------------------------|-----------|--------------|
| <b>Aussehen</b>             | visuell                 | [-]       | <b>klar</b>  |
| <b>CFPP</b>                 | DIN EN 116              | [°C]      | <b>-10</b>   |
| <b>CP</b>                   | DIN EN 23015            | [°C]      | <b>-4</b>    |
| <b>Dichte 15°C</b>          | DIN EN ISO 12185        | [kg/m³]   | <b>828,5</b> |
| <b>Flammpunkt</b>           | DIN EN 22719            | [°C]      | <b>62</b>    |
| <b>Schwefelgehalt</b>       | DIN 51400 T11           | [mg/kg]   | <b>6</b>     |
| <b>Kin. Viskosität 20°C</b> | DIN 51562-1             | [mm²/s]   | <b>3,935</b> |
|                             |                         |           |              |
| <b>Destillation</b>         |                         |           |              |
| <b>bis 250°C</b>            | DIN 51751               | [%] (V/V) | <b>41,5</b>  |
| <b>bis 350°C</b>            | DIN 51751               | [%] (V/V) | <b>93</b>    |
|                             |                         |           |              |
| <b>Koksrückstand</b>        | DIN EN ISO 10370        | % (M/M)   | <b>0,01</b>  |
| <b>Wassergehalt</b>         | DIN EN ISO 12937        | [mg/kg]   | <b>31</b>    |
| <b>Mono-Aromaten</b>        | IP 391/95, DIN EN 12916 | [%] (M/M) | <b>20,5</b>  |
| <b>Di-Aromaten</b>          | IP 391/95, DIN EN 12916 | [%] (M/M) | <b>0,2</b>   |
| <b>Tri+ -Aromaten</b>       | IP 391/95, DIN EN 12916 | [%] (M/M) | <b>0,1</b>   |

## Anhang P: Analysewerte der gealterten Heizöle

| Prüföl                                | B10   | B11   | B32   |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| Dichte bei 15 °C in kg/m <sup>3</sup> | 849,6 | 852,9 | 866,2 |
| Wassergehalt in mg/kg                 | 19    | 369   | 576   |
| Gesamtverschmutzung in mg/kg          | 11    | 3     | -     |
| Peroxidzahl in meq O/kg               | 3     | 25    | 8     |
| Säurezahl in mgKOH/g                  | <0,08 | 1,55  | 1,25  |
| Kupfergehalt in mg/kg                 | 0,2   | 8,8   | 7,3   |

## Anhang Q: Analysewerte des Heizöls HEL-020624 [Fischo. 07]

| Prüfpunkt                   | Methode                       | Einheit   |             |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------|-------------|
| <b>Aussehen</b>             | visuell                       | [-]       | <b>klar</b> |
| <b>CFPP</b>                 | DIN EN 116                    | [°C]      | <b>-14</b>  |
| <b>CP</b>                   | DIN EN 23015                  | [°C]      | <b>0</b>    |
| <b>Dichte 15°C</b>          | DIN 51757, DIN EN ISO 12185   | [kg/m³]   | <b>841</b>  |
| <b>Flammpunkt</b>           | DIN EN 22719, DIN EN ISO 2719 | [°C]      | <b>75</b>   |
| <b>Schwefelgehalt</b>       |                               | [mg/kg]   | <b>1100</b> |
| <b>Kin. Viskosität 20°C</b> | DIN 51562-1, ON EN ISO 3104   | [mm²/s]   | <b>4,91</b> |
|                             |                               |           |             |
| <b>Destillation</b>         |                               |           |             |
| <b>bis 250°C</b>            | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [%] (V/V) | <b>31</b>   |
| <b>bis 350°C</b>            | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [%] (V/V) | <b>91,2</b> |
| <b>5%</b>                   | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>208</b>  |
| <b>10%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>218</b>  |
| <b>20%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>234</b>  |
| <b>30%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>249</b>  |
| <b>40%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>264</b>  |
| <b>50%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>278</b>  |
| <b>60%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>293</b>  |
| <b>70%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>308</b>  |
| <b>80%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>326</b>  |
| <b>90%</b>                  | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>347</b>  |
| <b>100%</b>                 | DIN 51751, DIN EN ISO 3405    | [°C]      | <b>374</b>  |
|                             |                               |           |             |
| <b>Mono-Aromaten</b>        | IP 391/95, DIN EN 12916       | [%] (M/M) | <b>24</b>   |
| <b>Di-Aromaten</b>          | IP 391/95, DIN EN 12916       | [%] (M/M) | <b>4,5</b>  |
| <b>Tri+ -Aromaten</b>       | IP 391/95, DIN EN 12916       | [%] (M/M) | <b>0,5</b>  |

## Kurzzusammenfassung

Die Bildung von Ablagerungen auf heißen metallischen Oberflächen von vormischenden Brennersystemen ist bisher besonders im Hinblick auf den Betrieb mit biogenen Brennstoffkomponenten noch nicht in zufriedenstellendem Umfang geklärt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Ablagerungsbildung diverser fossiler und alternativer Brennstoffe systematisch untersucht und dokumentiert worden. Mit Hilfe von Brennstofffraktionierungen konnten diejenigen Kohlenwasserstoffverbindungen als verantwortlich für die Ablagerungsbildung von Heizölen abgegrenzt werden, deren Siedetemperaturbereich über 360 °C liegt.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf das Ablagerungsverhalten von sowohl FAME-Blends als auch von mineralölstämmigen Heizölen bei Oberflächentemperaturen ab 400 °C gelegt. Weder von den mineralölstämmigen Heizölen noch von den FAME-Blends sind bei diesen Temperaturen nennenswerte Ablagerungen registriert worden, eine Anhebung der Verdampfertemperatur bei entsprechenden marktgängigen Anlagen ist damit - sofern technisch möglich - als eine anlagenseitige Möglichkeit zu betrachten, Ablagerungen zu verringern bzw. gänzlich zu vermeiden. Zudem wurde in dieser Arbeit untersucht, ob ein ablagerungsverringertes bzw. -freier Betrieb sowohl mit reinem Heizöl als auch mit Bioheizöl auch ohne eine Anhebung der Verdampfertemperatur mit Hilfe von unterschiedlich modifizierten Oberflächen erreicht werden kann. Hierfür sind einerseits die Rauheit der Oberfläche durch mechanische Bearbeitungen variiert und andererseits verschiedene Oberflächenbeschichtungen eingesetzt worden. Die betrachteten Oberflächenbehandlungsverfahren, die ein Potential zur Weiterentwicklung für die industrielle Umsetzung besitzen, zeigten jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Ablagerungsbildung.

Weil Prüfmethoden, die das Ablagerungsverhalten von Brennstoffen bei höheren Temperaturen abbilden können, heute noch nicht zum Standard gehören, ist im Rahmen dieser Arbeit als Basis für die umfangreichen durchgeführten Untersuchungen eine Prüfapparatur aufgebaut worden, die in der Lage ist, Brennstoffe bis zu einer Oberflächentemperatur von mindestens 450 °C diesbezüglich zu charakterisieren. Mit Hilfe einer Parameterstudie und deren ausführlichen Dokumentation ist die Grundlage für einen zukünftigen Einsatz dieser Anlage - beispielsweise in Analyselaboren oder im Bereich der Normung - geschaffen worden.

## Abstract

The formation of deposits on hot metallic surfaces of pre-mix burners has not been clarified in a satisfactory manner especially regarding an operation with biogenic fuel components. In the scope of this work the deposit formation of various fossil and alternative fuels has therefore been systematically investigated and documented. By means of fuel fractionation those hydrocarbon compounds have been identified as responsible for deposit formation of domestic heating oils whose boiling temperature range is above 360 °C.

Special attention was given to the deposit behaviour of FAME blends as well as of mineral oil based domestic heating oils at surface temperatures above 400 °C. For these temperatures noteworthy deposits have not been recorded, neither for mineral oil based domestic heating oils nor for FAME blends; thus - as far as technically possible - raising the evaporator temperature in marketable systems can be seen as an opportunity to decrease or to avoid deposit formation. Furthermore, it was investigated in the present work if a low-deposit or a deposit free operation with mineral oil based domestic heating oil as well as with biofuel oil is possible without raising the evaporator temperature by means of various modified surface conditions. Therefore, on the one hand the roughness of the surface has been varied by mechanical processing; on the other hand, various surface coatings have been applied. However, the surface preparation processes under consideration that have a potential for further development for an industrial application did not show a significant effect on the deposit formation.

Since testing methods that are able to reflect the deposit behaviour of fuels at higher temperatures are not standard today, as a basis for the extensive tests conducted a test apparatus has been constructed within the scope of this work which is able to characterise the deposit behaviour of fuels up to a surface temperature of minimum 450 °C. By means of a parameter study and its detailed documentation the necessary foundation for a future usage of the test apparatus, i.e. in analysis laboratories or in the fields of standardisation, has been laid.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

|               |                   |
|---------------|-------------------|
| Name          | Lennart Ebersbach |
| Geburtsdatum  | 11. November 1983 |
| Geburtsort    | Meerane           |
| Nationalität  | deutsch           |
| Familienstand | ledig             |

### Schulischer Werdegang:

|               |                                      |
|---------------|--------------------------------------|
| 08/90 – 07/94 | Erich-Weinert-Grundschule, Glauchau  |
| 08/94 – 07/98 | Europäisches Gymnasium Waldenburg    |
| 08/98 – 06/02 | Pestalozzi Gymnasium Meerane         |
|               | Abschluss: Allgemeine Hochschulreife |

### Hochschulausbildung:

|               |                                                                                                                |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 11/03 – 12/10 | Studium Maschinenbau/Produktionstechnik an der Technischen Universität Chemnitz, Fachrichtung Werkstofftechnik |
|               | Abschluss: Diplom-Ingenieur (TU)                                                                               |

### Beruflicher Werdegang:

|               |                                                                                                      |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 09/06 – 01/07 | Fachpraktikum bei Siemens VDO Automotive, Limbach-Oberfrohna                                         |
| 11/09 – 09/10 | Studentische Hilfskraft an der Professur Werkstofftechnik (LWT) der Technischen Universität Chemnitz |
| 06/11 – 03/15 | Projektingenieur an der Oel-Waerme-Institut GmbH, Herzogenrath                                       |
| 08/15 – 06/17 | Ingenieur bei Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe, Duisburg                                      |
| 07/17 – 01/18 | Vertriebsingenieur bei der ELTRO GmbH, Baesweiler                                                    |
| 11/18 – dato  | Projektingenieur bei der Fichtner GmbH & Co. KG, Stuttgart                                           |