



9. Biokraftstoffsymposium am 26. und 27. Juli 2018
Forschung für zukünftige Mobilität





Band 26

Sascha Braun, Jürgen Krahl und 16 weitere Autoren

9. Biokraftstoffsymposium
am 26. und 27. Juli 2018

Forschung für zukünftige Mobilität

Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Büniger



Cuvillier Verlag



Bibliographische Informationen der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnd.b-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. – Göttingen: Cuvillier, 2019

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551 – 54724 – 0
Telefax: 0551 – 54724 – 21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7022-9
eISBN 978-3-7369-6022-0



Autoren

Mohammad Almaddad	Tobias Köstner
Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg	Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg
Zeynep Baysal	Jerome Kpan
TU Bergakademie Freiberg	Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)
Dieter Bockey	Jürgen Krahl
Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V.	Präsident TH OWL
Sascha Braun	Nico Seidel
Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)	Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg
Sandra Lizeth Duran Estevez	Youjin Shin
Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg	Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg
Constanze Jung	Anja Singer
TU Bergakademie Freiberg	Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)
Lena Kallis	Jens Staufenbiel
Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg	Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)



Martin Unglert

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Matthias Weber

Hochschule für angewandte

Don Winter

Hochschule für angewandte

André Wolfschmitt

Hochschule für angewandte



Inhaltsverzeichnis

Autoren.....	1
Inhaltsverzeichnis.....	3
Vorwort.....	4
Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung.....	5
Die Biokraftstoffforschung im Kontext der Beschlusslage zur Neufassung der Erneuerbaren Energie-Richtlinie (RED II) und der globalen Biokraftstoffpolitiken – was sind die Treiber?.....	6
Motoröl- und Kraftstoffwechselwirkungen.....	15
Kraftstoffbeständigkeit von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk.....	16
¹ H- und ¹³ C-NMR Charakterisierung von gealterten Kraftstoffen.....	23
Kraftstoffe für PHEV.....	30
Mischungsverhalten von regenerativen Kraftstoffen.....	43
Separation of oligomers in ageing engine oil mixed with biodiesel using the process of adsorption.....	57
Grundölalterung unter Einfluss verschiedener Biokraftstoffe.....	72
Kraftstoffdesign.....	81
Otto-Kraftstoffe aus regenerativem Methanol.....	82
Methanation of CO ₂ on supported iron oxide catalysts.....	90
Solketal als eine Möglichkeit für mehr Biodiesel.....	106
Sensorik.....	133
Sensorik zur Qualitätsüberwachung moderner biogener Kraftstoffe.....	134
Entwicklung und Simulation dielektrischer Messverfahren.....	143
Weiterentwicklung dielektrischer Messverfahren zur Analyse organischer Fluide.....	148
Softwareentwicklung zur Alterungsmessung von Hydraulikölen.....	163
Teildarstellung einer Sensorik zur online Erfassung des Alterungszustands von Hydraulikölen.....	172



Vorwort

Am 26. und 27. Juli 2018 wurde das Biokraftstoffsymposium nach einer Pause in 2017 zum neunten Mal durchgeführt. Daraus ist der vorliegende Tagungsband zum 9. Biokraftstoffsymposium des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg (TAC) entstanden.

Ziel des Biokraftstoffsymposiums ist es, Studierenden schon früh die wissenschaftliche Kommunikation näher zu bringen. Bevor jedoch eine Kommunikation stattfinden kann, ist es auch wichtig, die wissenschaftliche Arbeitsweise zu erlernen. Dazu wurde vom Begründer des Biokraftstoffsymposiums, Herrn Prof. Dr. Jürgen Krahl, das projektorientierte Lehrformat des sogenannten *forschenden Lehrens* eingeführt. Es erfordert von den Studierenden frühzeitig wissenschaftlich korrektes Arbeiten, die kritische Reflexion, die Ergebnisvorstellung und das Verfassen wissenschaftlicher Aufsätze. Letztere sind die Grundlage dieses Buchs.

Ergänzt wird der Tagungsband durch die Forschungsarbeiten von Doktorandinnen und Doktoranden unseres Arbeitskreises und um die Beiträge weiterer Tagungsgäste.

Das *forschende Lehren* und Lernen wird am TAC seit etlichen Jahren erfolgreich gelebt. Studierende aus den Studiengängen Technische Physik, Bioanalytik, Maschinenbau, Elektrotechnik und Informatik, sowie Simulation und Test forschen gemeinsam interdisziplinär an kraftstoffbezogenen Fragestellungen. Aus der Vielzahl der Studienrichtungen ergibt sich auch immer eine sich gegenseitig befruchtende Sicht der auftretenden Problemstellungen, so dass auch umfassendere Lösungsstrategien möglich werden.

Im Berufsleben spielen Tagungen und Kongresse in vielerlei Hinsicht eine bedeutende Rolle. Ein Studium bereitet auf diesen Aspekt jedoch in der Regel nicht vor. Um diese Lücke der Ausbildung zu schließen, richtet das TAC das Biokraftstoffsymposium aus, das sich im Äußeren nicht von professionellen Tagungen unterscheidet. Die Studierenden lernen dabei das Vortragen in Verbindung mit Tagungsetikette von Businessbekleidung bis Abendveranstaltung kennen und üben dabei den Dialog mit anderen Disziplinen und ausgewählten Gästen aus Wirtschaft und Gesellschaft.

Ermöglicht wurde das Biokraftstoffsymposium durch unsere Sponsoren, die uns zum Teil schon seit vielen Jahren unterstützen. Diesen möchte wir ganz herzlich danken!

Im Namen aller Autorinnen und Autoren

Olaf Schröder



Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung



Die Biokraftstoffforschung im Kontext der Beschlusslage zur Neufassung der Erneuerbare Energien-Richtlinie (REDII) und der globalen Biokraftstoffpolitiken – was sind die Treiber?

Dieter Bockey

Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (UFOP)

Abstract

With the internationally binding climate protection agreement of Paris and the associated targets for the reduction of greenhouse gas emissions by 2050, all signatory states face the fundamental challenge of gradually „defossilising“ the transport sector. Transport in Germany accounts for about 20 % of energy-related greenhouse gas emissions. The necessary reduction contribution of transport is naturally dependent on national prosperity, the resulting increase in traffic volume and its structuring into individual and public transport. For the latter, the geografic size of a country's territory also plays a major role.

All signatory states have in common the temporal dimensioning in which corresponding greenhouse gas reduction strategies must be implemented so that the temperature rise by 2050 does not exceed 2°, but better not 1.5°. In the long term, an enormous structural change for the respective national economies, known in this country as a traffic and energy turnaround, is both a prerequisite and a challenge. But currently only biofuels are available for global use and are an important element in the transition.

1. Die nationale Herausforderung

Bei etwa 46,5 Mio. Pkw (2017) besitzt praktisch jeder Haushalt in Deutschland ein Auto. Hinzu kommen etwa 3 Mio. schwere Nutzfahrzeuge, der Anteil mit elektrischem Antrieb (voll elektrisch, Hybridantrieb) ist mit etwa 70.000 Fahrzeugen noch praktisch unbedeutend. Der Individualverkehr bestimmt im Wesentlichen das Verkehrsaufkommen vor allem in den Innenstädten. Die Diskussion über Maßnahmen zur Reduktion der Treibhausgasemissionen erfolgt nicht isoliert, sondern ist Teil der Energie- und Verkehrswendediskussion.

Ein gesamtheitlicher Ansatz muss verfolgt werden, damit die Klimaschutzzielvorgaben erfüllt werden können. Damit sind nicht nur die Bundesregierung, sondern ebenso

Länder und Kommunen gefordert die infrastrukturellen Voraussetzungen zu schaffen. Die verstärkte Verlagerung des Güterverkehrs auf die Bahn ist bis heute ein Wunschziel, weil insbesondere hier der Mangel an Umsetzung vorausschauender Strukturmaßnahmen für den Erhalt und Ausbau des Schienennetzes deutlich wird. Folge ist, dass mit Blick auf die erforderliche Flexibilität zunehmend der Güterverkehr auf der Straße zunimmt, insbesondere in den letzten Jahren aufgrund der guten Konjunktur. Folglich stieg der Verbrauch an Dieselmotorkraftstoff in Deutschland von 34,8 Mio. t im Jahr 2013 auf 38,4 Mio. t im Jahr 2017. Der Verbrauch an Ottomotorkraftstoffen stagniert bei etwa 18 Mio. t. Ein weiterer Faktor des Anstiegs beim Dieselmotorkraftstoffverbrauch ist die nach wie vor stetig steigende Nachfrage nach SUV-Modellen. Effizienzsteigerungen im motorischen Antrieb wurden damit durch größere und schwerere Fahrzeuge überkompensiert. Dies erklärt, warum der Verkehrssektor der einzige Sektor ist, der im Zeitablauf seit 1990 praktisch keinen Beitrag zur Treibhausgasreduzierung geleistet hat, sondern im Gegenteil, ein Anstieg von etwa 10 Mio. t CO₂ in 2017 gegenüber 2014 zu verzeichnen war. Die inzwischen verbindlich vorgegebenen CO₂-Grenzwerte für Pkw, leichte Nutzfahrzeuge und schwere Nutzfahrzeuge treiben die Fahrzeugindustrie an, die Elektrifizierung des Antriebes bei Pkw und leichte Nutzfahrzeuge schnellstmöglich auf die Straße zu bringen, damit nicht empfindliche Strafzahlungen zu leisten sind. Dennoch bleibt der Dieselmotor aktuell im Hinblick auf seine Effizienz und damit dessen Beitrag zur CO₂-Reduktion alternativlos. Denn dem Projektionsbericht der Bundesregierung [1] zufolge steigt das Verkehrsaufkommen sowohl bei Pkw als auch im Güterverkehr erheblich an.

Projektionsbericht der Bundesregierung 2017							
ufop							
Tabelle 2-6: Verkehrsnachfrage Personenverkehr im MMS in Mrd. pkm							
	2010	2012	2015	2020	2025	2030	2035
Pkw	882	889	915	943	959	970	981
Kraftrad	20	21	22	22	22	22	23
Bahn (PV)	84	89	91	94	97	100	102
SSU	16	17	17	17	18	18	19
Bus	62	59	63	64	64	65	64
Flugzeug (national)	11	10	10	11	12	12	13
Gesamt national	1.075	1.085	1.117	1.151	1.172	1.187	1.202
Flugzeug (international)	182	195	210	251	292	332	365
Gesamt	1.257	1.280	1.327	1.401	1.463	1.519	1.567
Quelle: Schubert et al. 2014, eigene Berechnungen Bitte sagen Sie das noch einmal							
Tabelle 2-7: Verkehrsnachfrage Güterverkehr im MMS in Mrd. tkm							
	2010	2012	2015	2020	2025	2030	2035
Straße	437	432	459	508	558	607	650
Schiene	107	110	117	130	144	154	165
Quelle: Forschungskonsortium im Auftrag BMU, berücksichtigt sind alle energie- und klimapolitischen Maßnahmen (Aktionsprogramm Klimaschutz), deren Ambitionierte Fortschreibung nach 2020.							

Bild 2: Entwicklung der Verkehrsnachfrage in Deutschland - Personen- und Güterverkehr



Dies ist ein globaler Trend, weil insbesondere in Schwellenländern (s. z. B. China) die Anzahl Pkw erheblich zunehmen wird infolge der wirtschaftlichen Entwicklung. Die Internationale Energieagentur geht davon aus, dass sich bis zum Jahr 2040 der Fahrzeugbestand global auf ca. 2 Mrd. Fahrzeuge verdoppeln wird. Daran gemessen wird bereits deutlich, dass Förder- und Infrastrukturmaßnahmen, die in Deutschland entwickelt werden, praktisch kaum auf die regionalen Gegebenheiten und Anforderungen anderer Staaten übertragbar sind. Die global gesehen gemeinsame und sofort umsetzbare Treibhausgasminderungsoption sind Biokraftstoffe, sodass über Bestands- und Neufahrzeuge unter Nutzung der bestehenden Infrastruktur ein Beitrag zum Klimaschutz geleistet werden kann. Die zuerst global spürbare Defossilisierung beginnt im Fahrzeugtank.

Hierzulande ist die Verwendung von Biokraftstoffen die bisher einzige flächendeckend spürbare Alternative. So wurden 2017 ca. 2,2 Mio. t Biodiesel (inkl. HVO) und 1,2 Mio. t Bioethanol fossilen Kraftstoffen zugemischt. Voraussetzung für deren Verwendung ist eine Nachhaltigkeitszertifizierung, beginnend mit der Anbau- bzw. Herkunftsfläche und der Berechnung der Treibhausgasminderungseffizienz bis hin zum Empfänger, dem Mineralölhandelsunternehmen, das die Treibhausgasmindiverpflichtung erfüllen muss. Der Rohstoff zur Herstellung der entsprechenden Biokraftstoffmenge muss nachweislich von Anbauflächen stammen, die bereits 2008 genutzt wurden und zudem muss eine Treibhausgasmindiverung von mindestens 50 % im Vergleich zum fossilen Kraftstoff nachgewiesen werden. Eine vergleichsweise strenge und umfassende Regelung an die Rohstoffbereitstellung gibt es in der Lebensmittelindustrie und in der chemischen Industrie, soweit Biomasse als nachwachsender Rohstoff eingesetzt wird, nicht.

Biodiesel und Bioethanol werden entsprechend den in den jeweiligen Kraftstoffnormen vorgegebenen Anteilen beigemischt - maximal 7 Vol. % Biodiesel in Dieselmkraftstoff sowie maximal 10 Vol. % Bioethanol in Ottokraftstoffen. Die physische Beimischung ist für diese Biokraftstoffe somit beschränkt durch die Kraftstoffnormen, Ausnahme ist die Beimischung von hydriertem Pflanzenöl (HVO), das allerdings mangels entsprechender Produktionskapazitäten nur im beschränkten Umfang zur Verfügung steht. Eine weitere Option ist die Mitverarbeitung von Pflanzenölen im Verarbeitungsprozess der Erdölraffinerie. Die gesetzliche Vorgabe beschränkte diese Option allerdings auf das Jahr 2020 mit der Folge, dass entsprechende Investitionen bisher nicht erfolgten. Aber es muss betont werden, dass 2017 mit den zuvor genannten Biokraftstoffmengen ein Beitrag zur Treibhausgasmindiverung im Verkehrssektor von etwa 7,7 Mio. t CO₂-Äquivalent geleistet wurde. Dieser Beitrag ist das Ergebnis eines umwelt- und ressourcenpolitisch erwünschten Wettbewerbs. Infolge der Umstellung von einer energetischen Quotenverpflichtung auf eine Treibhausgasmindiverungspflicht ab dem Jahr 2015 (3,5%) streben die verpflichteten Unternehmen naturgemäß an, die Verpflichtungsvorgabe möglichst effizient und kostengünstig zu erfüllen, also mit dem Ziel möglichst wenig Biokraftstoff beimischen zu müssen. Ergebnis ist ein Rückgang des physischen Bedarfs in Verbindung mit einer geänderten Rohstoffzusammensetzung, hier dargestellt am Beispiel Biodiesel [2].

Biodiesel aus Abfallölen weist für den Rohstoffanteil als Wettbewerbsvorteil den THG-Wert „0“ g CO₂/MJ aus. Infolge dieses Wettbewerbs hat der aus Abfallölen hergestellte Biodiesel Biodiesel aus Rapsöl (RME) mengenmäßig auf den zweiten Platz verdrängt. Die gesetzlich vorgegebene Treibhausgasminderungsverpflichtung beträgt für die Jahre 2017-2019: 4 %, ab 2020: 6 %. Bei einer Gesamtproduktionsmenge von etwa 3 Mio. t Biodiesel in Deutschland müssen folglich entsprechende Mengen exportiert werden. Naturgemäß fordert deshalb auch die UFOP, dass dieses „Exportpotenzial“ für die Anrechnung auf die Treibhausgasminderungsverpflichtung im Verkehrssektor im Wege einer Erhöhung der THG- Verpflichtung genutzt werden muss – also mehr Klimaschutz im Verkehr mit der verfügbaren Biokraftstoffmenge. Im Juli 2017 hatte Schweden eine analoge Regelung eingeführt mit der Folge, dass auch in Schweden ein entsprechender Rückgang an der physischen Bedarfsmenge für die Erfüllung der Quotenverpflichtung die Folge war.

Absatzentwicklung Biodiesel in Deutschland | Rohstoffzusammensetzung | Dieserverbrauch
Inlandsverbrauch 2013–2017¹ | Quotenanrechnung²

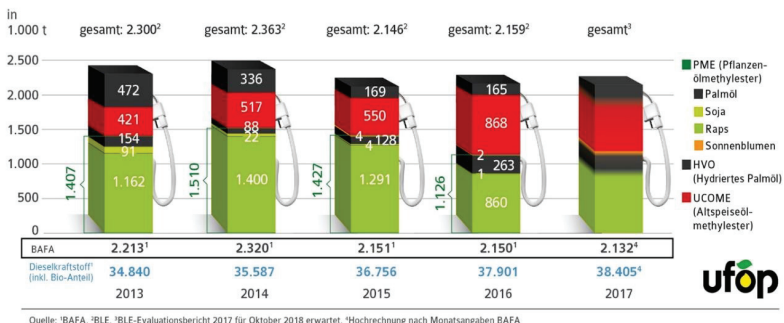


Bild 1: Absatzentwicklung vom Biodiesel in Deutschland unter Berücksichtigung der Rohstoffzusammensetzung und des Dieselfkraftstoffverbrauchs

2. Die europäische Herausforderung und Gesetzgebung

Mit Blick auf die Entwicklung des Kraftstoffverbrauchs ist die Herausforderung in der Europäischen Union nicht minder groß. So liegt der in der Vergangenheit stetig steigende Dieselfkraftstoffverbrauch heute bei etwa 200 Mio. t. Demgegenüber sank der Verbrauch an Benzin von etwa 140 Mio. t im Jahr 1990 auf knapp 80 Mio. t. Vor dem Hintergrund dieser Kraftstoffverbrauchsmengen ist die Neufassung der Erneuerbare Energien-Richtlinie



(2018/2001/EG) (**R**enewable **E**nergy **D**irective – RED II) in Kraft getreten. Die nachstehende Tabelle umfasst die wichtigsten Beschlüsse. Diese betreffen die Anhebung des für die EU verbindlichen Zieles den Anteil erneuerbare Energien im Verkehr von 10 % im Jahr 2020 auf 14 % im Jahr 2030 fortzuschreiben. Für Biokraftstoffe aus Anbaubiomasse wie zum Beispiel Raps, Getreide, Soja und Palmöl bleibt es bei der Beibehaltung einer sogenannten Kappungsgrenze in Höhe von maximal 7 % gemessen am Endenergieverbrauch im Verkehr. Die Mitgliedstaaten sind ermächtigt diese Kappungsgrenze abzusenken, also um maximal 7 % und dürfen dann allerdings auch das Verkehrsziel absenken, also dann von 14 % auf 7 %. Biokraftstoffe aus Reststoffe wie z. B. Getreidestroh können zweifach, der Anteil E-Mobilität sogar vierfach auf dieses Ziel angerechnet werden. Neu ist, dass Biokraftstoffe aus Reststoffen einen steigenden Mindestanteil am Kraftstoffmarkt einnehmen müssen. Die Mitgliedstaaten sind ermächtigt die Mineralölunternehmen hierzu zu verpflichten, andernfalls müssen diese mit Strafzahlungen rechnen. Problematisch ist, dass für Biokraftstoffe aus Reststoffen praktisch keine Produktionsanlagen existieren. Erstmals ist auch eine Kappungsgrenze für Biokraftstoffe aus Abfallölen und -fetten von max. 1,7 % vorgeschrieben. Schließlich sind auch diese Rohstoffe naturgemäß nur begrenzt verfügbar, der zunehmende Import von Abfallölen, beispielsweise aus China, dokumentiert, dass mit der Mehrfachanrechnung ein Preisanreiz für den Export geschaffen wurde. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die RED II lediglich die noch bis Mitte 2021 geltenden Richtlinie (2009/28/EG) fortschreibt.

Einen Beitrag zur Erfüllung der Klimaschutzziele leistet diese Richtlinie nicht. So stellte sich schon einige Jahre früher auf EU-Ebene die Frage, „wie“ und mit welcher nationalen Zielvorgabe ein Beitrag zum globalen Klimaschutz geleistet werden kann. Die Wirtschaftsleistung in den jeweiligen Mitgliedstaaten ist sehr unterschiedlich und folglich auch das mögliche finanzielle staatliche Engagement die entsprechenden infrastrukturellen Voraussetzungen beispielsweise für die E-Mobilität zu schaffen. Leitplanke für das spezifische Engagement der Mitgliedstaaten ist die in 2030 verbindliche Treibhausgasminierungsverpflichtung, die das jeweilige Mitgliedsland erfüllen muss. Das sogenannte Lastenteilungsprinzips [3] war die Grundlage für die Entscheidung der Regierungschefs vom Oktober 2014 für die EU ein verbindliches Klimaschutzziel in Höhe von 40% (Basisjahr 2005) zu verankern. Nach der Wirtschaftskraft des jeweiligen Mitgliedslandes wurde die Treibhausgasminierungsverpflichtung mit dem Ergebnis aufgeteilt, dass Deutschland bis 2030 den Treibhausgasausstoß um 38 % senken muss, hingegen für Bulgarien praktisch keine Senkungsverpflichtung (0%) besteht. Ende 2019 müssen die Mitgliedstaaten ihre nationalen Energie- und Klimapläne vorlegen. Dann wird sich zeigen, wie ernsthaft im Rahmen der nationalen Klimaschutzpolitik Maßnahmen konkretisiert und gesetzlich verankert werden. Es ist absehbar, dass einerseits die Belastbarkeit Klimaschutzziele erreichen zu können an der Wirtschaftsleistung festgemacht werden muss, andererseits offenbart sich damit das Dilemma, dass der Klimaschutz in der EU mit national sehr unterschiedlichem Engagement und Geschwindigkeiten vorangetrieben werden wird. Angesichts der schwierigen Situation in der europäischen Landwirtschaft ist die

energetische Nutzung von Biomasse eine wichtige Absatzoption zur Stabilisierung des Marktes und der Einkommen. Gerade die finanzschwachen Staaten werden sich daher für eine engagierte Biokraftstoffpolitik einsetzen.

EU-Richtlinie 2018/2001/EG – RED II				ufop
Ziel: EE-Gesamt Review 2023	Ziel: Verkehr	Kappungsgrenze Anbaubiomasse	davon: Anhang IX Teil A (Reststoffe)	davon: Anhang IX Teil B (Abfallöle/-fette)
32% Überprüfungs- klausel 2023	14%	max. Absatz 2020 + 1% max. CAP: 7% MS: Absenkung CAP / + Verkehrsziel	2020: 0,2% 2025: 1,0% 2030: 3,5%	max. 1,7% MS: höher bei Verfügbarkeit

Verkehrsziel 14% - nur mit Mehrfachanrechnung:
Annex IX Teil A / B: 2x
E-Mobilität Straße: 4x
E-Mobilität Schiene: 1,5x (optional MS)
Luft- u. Schiffsverkehr: 1,2x
= Saldo physisch: 7,30% (konv. Biokr: 1,90%)
(worst case)

www.ufop.de

Bild 4: Die wichtigsten Beschlüsse zu Biokraftstoffen in der EU-Richtlinie 2018/2001/EG

3. Biokraftstoffmandate als Klimaschutz- und Marktentlastungsmaßnahme

Der Marktdruck ist kein europäisches, sondern ein globales Problem, ablesbar bei entsprechenden Anpassungsmaßnahmen zur Verwendung von Biomasserohstoffen für die Biokraftstoffproduktion und dessen weiteren Ausbau. Gemeint sind die global bedeutendsten Exportnationen bei Agrarrohstoffen, die sich in den letzten Jahren zugleich zu den führenden Biokraftstoffproduzenten (Biodiesel / Bioethanol) und Anwendern entwickelt haben. Global wird für 2019 eine Gesamtproduktionsmenge an Pflanzenöl von ca. 200 Mio. t erwartet, Tendenz weiter steigend. Die Gesamtproduktionsmenge auch bei Zucker und Getreide verstetigt sich auf hohem Niveau. Der Marktdruck ist spürbar in den Marktpreisen. Der von UFOP jährlich herausgegebene und aktualisierte Bericht zur globalen Marktversorgung [4] zeigt die Entwicklung und Wechselwirkungen an den internationalen Rohstoff- und Biokraftstoffmärkten auf. Bemerkenswert ist im Bereich der Biodieselproduktion und

- verwendung die Entwicklung in Südamerika und Asien. Argentinien bzw. Brasilien haben sich zum Ziel gesetzt Dieselmotorkraftstoff 10% bzw. 12 % Biodiesel beizumischen, auch Malaysia hat sich 10 % zum Ziel gesetzt. Ein Sonderfall ist sprichwörtlich Indonesien. Die indonesische Regierung hat im Wege einer gesetzlichen Regelung verfügt, dass landesweit B20 angeboten werden muss, aktuell laufen Aktivitäten zur Markteinführung von B40 bzw. Biodiesel als Reinkraftstoff (B 100). Indonesien ist mit mehr als 7 Mio. t inzwischen weltgrößter Biodieselproduzent. Das Land hat sich zum Ziel gesetzt mit dem weiteren Ausbau der Palmölproduktion strategisch unabhängig von Rohölimporten zu werden. Es ist davon auszugehen, dass Indonesien wie auch die zuvor genannten Staaten, einschließlich USA (s. auch E15), die nationale Beimischungsstrategie für Biokraftstoffe aus Anbaubiomasse im Rahmen ihrer nationalen Klima- und Energiepläne (auch wenn die USA aus dem Klimaabkommen ausgetreten sind) als Beitrag zum Klimaschutz im Verkehr aufzuführen werden. Die Europäische Union nimmt so gesehen einen Sonderweg ein. Statt nachhaltig zertifizierten Biokraftstoffen aus Anbaubiomasse unter Berücksichtigung der Rohstoffverfügbarkeit strategisch den Marktzugang zu öffnen, werden diese systematisch schrittweise in den nächsten Jahren ausgeschlossen. Die RED II sieht gegenüber der aktuell noch anzuwendenden Richtlinie verschärfte Anforderungen an die Treibhausgasreduzierung, an die Nachhaltigkeitszertifizierung und Dokumentation vor. Diese Anforderungen gelten ausdrücklich auch für Biokraftstoffe oder Biomasserohstoffe aus Drittstaaten. Die EU gibt damit zugleich die Option auf, durch dieses Regelwerk Einfluss zu nehmen auf den Anbau und Nutzung von Biomasse in Drittstaaten. Zu befürchten ist, dass global gesehen sich somit unterschiedliche Entwicklungen im Hinblick auf die Bedeutung von Biokraftstoffen zementieren werden.

Biodiesel - Beimischungsmandate außerhalb der EU höher		
	ufop	
Biokraftstoffmandate %	2018	2019
Indonesien	20 (BHKW: 30%)	20 (BHKW: 30%)
Malaysia	5 / 7	10
Argentinien	8	12
Brasilien	7	7 (2017: 8% / 2019: 10%)
Thailand	7	10
USA RFS-Programm	5,8 Mio t	6,3 Mio. t (2017: 6,7 Mio. t)

Quelle: FO Licht, biofuel digest, FAS, Platts

www.ufop.de

Bild 4: Erhöhung der Beimischungsmandate für Biokraftstoffe



4. Zur Bedeutung der Biokraftstoffforschung

Vor dem Hintergrund der dargestellten globalen Entwicklungen bleibt als wichtige Schnittmenge die Frage der erforderlichen vorausschauenden Kraftstoffsystemforschung zu beantworten. Denn auch in diesen Ländern werden die Motoren und Abgasnachbehandlung qualitativ weiterentwickelt infolge der auch in diesen Ländern steigenden emissionsrechtlichen Anforderungen. Die europäischen Motorenhersteller bzw. Fahrzeuglieferanten sind in der EU wie auch in Drittstaaten oft identisch. Demzufolge zwingt die Biokraftstoffpolitik in diesen Ländern die Fahrzeughersteller die Markteinführung von Kraftstoffen mit einem höheren Anteil Biokraftstoffen zu begleiten. Bei den Kraftstoffen Biodiesel und HVO ist Deutschland führend in der Forschung. Zahlreiche Projekte und deren Ergebnisse, gefördert von staatlichen Projektträgern (z. B.: FNR, AIF) und Fördereinrichtungen der Wirtschaft (z. B. FVV, UFOP), sowie durch die Wirtschaftsunternehmen selbst, sind die Basis für einen entsprechenden Wissenstransfer bzw. Austausch mit Experten aus der Wirtschaft bzw. Forschung in diesen Ländern. Vor diesem Hintergrund macht es mit Blick auf die heute bestehenden Forschungsverbünde und Netzwerke Sinn hierzulande die Forschung weiter zu unterstützen und vor allem den akademischen Nachwuchs für dieses Forschungsgebiet zu gewinnen. Denn dies ist zugleich ein wichtiges Signal, dass der Verbrennungsmotor international Zukunft hat. Dies bedeutet auch, dass der internationale Austausch über Forschungsergebnisse ebenso gezielt gefördert werden muss, insbesondere hier besteht Handlungsbedarf. Die UFOP leistet im Rahmen ihrer Möglichkeiten einen Beitrag, indem die Mitglieder ihrer Expertenkommission „Biokraftstoffe & Nachwachsende Rohstoffe“ Forschungsvorhaben [5] anstoßen und diese vorzugsweise mit Stipendien oder weiteren Partnern finanziert. Die UFOP ist Mitveranstalter und Organisator des jährlich stattfindenden Kongresses „Internationaler Fachkongress für erneuerbare Mobilität – Kraftstoffe der Zukunft“. Hier werden die Projektergebnisse der von UFOP aber auch anderen Institutionen geförderten Vorhaben (Bioethanol, Biogas, synthetische Kraftstoffe – e-Fuels, innovative Produktionsverfahren) vorgestellt. Dieser Kongress ist deshalb eine Plattform für den interdisziplinären internationalen wissenschaftlichen Austausch auf dem Gebiet der Biokraftstoffforschung beispielgebend.



Literatur

- [1] Projektionsbericht 2017 für Deutschland gemäß Verordnung (EU) Nr. 525/2013
- [2] UFOP <https://www.ufop.de/biodiesel-und-co/biodiesel-preis/> - nach Angaben BLE-Evaluationsbericht 2017 und BAFA
- [3] Lastenteilungsverordnung - <https://www.bmu.de/pressemitteilung/europa-geht-voran-bei-der-umsetzung-des-pariser-abkommens/>
- [4] UFOP-Bericht zur globalen Marktversorgung 2018/2019 - https://www.ufop.de/files/4515/4695/8810/WEB_UFOP_Versorgungsbericht_A5_D_1819.pdf
- [5] UFOP-Bericht: Biodiesel 2017/2018 – Sachstandsbericht und Perspektive, S. 22 ff https://www.ufop.de/files/2915/3994/5658/WEB_UFOP_1605_Biodieselauszug_191018.pdf



Motoröl- und Kraftstoffwechselwirkungen



Kraftstoffbeständigkeit von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk

André Wolfschmitt¹, Lena Kallis¹, Nico Seidel¹, Martin Unglert^{1,2}

¹ Hochschule Coburg

² Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wurde in Form von Kraftstoffschläuchen mit unterschiedlichen Kraftstoffen auf die chemische Beständigkeit gegenüber Kraftstoffen untersucht. Dafür wurden die Kraftstoffproben nach der Einlagerung in den Schläuchen von 168 h bei Raumtemperatur mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) und Gaschromatographie mit Massenspektroskopie-Kopplung (GC-MS) untersucht. In allen Kraftstoffen konnte der Weichmacher Diethylhexyladipat identifiziert und quantifiziert werden. Durch GPC Messungen der Kraftstoffe nach der Einlagerung wurde untersucht, wie stark die Kraftstoffe das NBR-Schlauchmaterial angreifen, in dem untersucht wurde was sich an Schlauchmaterial herauslöst.

1. Einleitung

Die Klimapolitischen Ziele der Europäischen Union sehen bis 2050 eine schrittweise Reduktion der Emissionen im Verkehrssektor von 60 % vor.^[1] Die kommende Real Driving Emission (RDE) Gesetzgebung wird die Anforderungen an die Emissionsreduktion weiter steigern, wodurch synthetische Kraftstoffe wie Oxymethylenether (OME) an Bedeutung gewinnen werden. Diese zeigen gegenüber fossilen Kraftstoffen eine sehr geringe Rohemission von Partikeln und unverbrannten Bestandteilen. Damit besteht kein Ruß-NO_x-Zielkonflikt und es können NO_x senkende Maßnahmen getroffen werden ohne die Partikelemission zu erhöhen.^[2]

OME enthält molekular gebundenen Sauerstoff in Form von Ethergruppen (CH₃-O-[CH₂-O]_n-CH₃), wobei verschiedene Kettenlängen je nach Prozessbedingungen bei der Herstellung bzw. der weiteren Aufarbeitung vorliegen. Der große Vorteil von OME ist, dass bereits geringe Beimischungen ein großes Rußminderungspotential aufweisen.^[3] OME unterscheidet sich gegenüber herkömmlichen Dieselkomponenten deutlich. Dadurch werden an Kraftstoff führende Komponenten erweiterte Anforderungen gestellt, als es bislang bei fossilen Kraftstoffen der Fall ist. Insbesondere die niedermolekularen OME besitzen sehr gute Lösungsmittleigenschaften. Als geeignete Materialien, die OME Beständigkeit aufweisen, werden neben perfluorierten Kautschuken auch Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) in der Literatur genannt.^[2] Perfluorierte Kautschuke scheiden für eine Anwendung aufgrund ihrer sehr hohen

Kosten aus, wohingegen EPDM gegenüber Dieselkraftstoff nicht beständig ist. Daher wird im Folgenden die Materialverträglichkeit von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) gegenüber OME und OME-Blends im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff, HVO und UCOME untersucht.

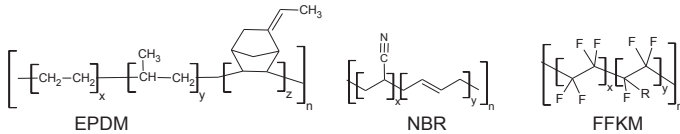


Abbildung 1: Struktur von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) und Perfluorkautschuk (FFKM).

2. Durchführung

2.1 Probenvorbereitung

Für die Untersuchungen wurde eine Testreihe entworfen, die sich an den Vorschriften der DIN 73379 für Straßenfahrzeuge und Kraftstoffschläuche orientiert. Hierfür wurden 30 cm lange Kraftstoffschlauchstücke mit 9 mL Kraftstoff befüllt und für 168 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Norm schreibt hier eine Einlagerung von 24 Stunden bei 70°C vor. Die Temperatur konnte aufgrund von resultierenden Prüfschwierigkeiten durch die auftretende Kraftstoffalterung durch die hohen Temperaturen nicht angewendet werden. Die Beständigkeit von NBR Kraftstoffschläuchen wurde indirekt über die Produkte ermittelt, die sich aus dem Kraftstoffschlauch herauslösen.

2.2 Größenausschlusschromatographie (GPC)

GPC Messungen wurden mit einem Agilent 1260 Infinity Quaternary LC System mit Brechungsindexdetektor (RI) gemessen. Die Auftrennung erfolgte mit drei 30cm PSS SDV Säulen (Partikelgröße 5 µm; Porengröße erste Säule 50 Å, zweite Säule 100 Å, dritte Säule 1000 Å). Weitere Parameter des Systems sind:

- Temperatur des Säulenofens und des RI Detektors: 45 °C
- Injektionsvolumen: 100 µL
- Konzentration: 10 g/mol
- Flussrate: 0.5 mL/min
- Mobile Phase: Tetrahydrofuran

- Größenstandard: Polyethylenglycol (Agilent PEG calibration kit; PL2070-0100) mit molaren Massen zwischen 196 Da und 21300 Da

2.3 Gaschromatographie Massenspektroskopie (GC-MS)

GC-MS Messungen wurden mit einem Agilent 7890A Gaschromatograph mit Agilent 5975C Massenspektrometer gemessen. Weitere Parameter des GC-MS-Systems sind:

- Säule: Zebron ZB-5HT (60 m x 250 μm x 0.25 μm)
- Injektion: Split 2:1 @ 120 °C, 0.5 μL
- Trägergas: Helium 0.5 mL/min
- Ofenprogramm: 200 °C für 5 min; mit 10 °C/min auf 300°C; 300 °C für 14 min

3. Ergebnisse

Die Materialunverträglichkeit zeigt sich bereits durch eine Kraftstoffabhängige mehr oder weniger stark ausgeprägte Farbveränderung des Kraftstoffs nach der Einlagerung (Abbildung 2). Die bräunliche Farbveränderung ist auf das Herauslösen des Füllmaterial aus dem NBR Schlauch zurückzuführen. Wie die Abbildung 2 veranschaulicht, ist die optische Veränderung bei allen Kraftstoffen vorhanden, bei OME allerdings besonders stark ausgeprägt.

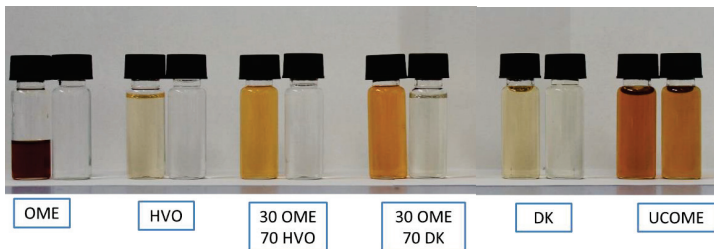


Abbildung 2: Farbveränderung der Kraftstoffe im Vergleich, vor der Lagerung rechts, nach der Lagerung links.

Die bereits mit bloßem Auge erkennbaren Auswirkungen der Einlagerung wurden durch GPC und GC-MS Messungen quantitativ erfasst.

Größenausschlusschromatographie (GPC)

Die optischen Veränderungen von HVO, Dieseldkraftstoff und UCOME sind von allen getesteten Proben am geringsten (Abbildung 2). Die gleiche Unauffälligkeit ist in den jeweiligen GPC Messungen zu erkennen (Abbildung 3). Die Graphen der nicht eingelagerten Probe und der drei eingelagerten Proben sind nahezu deckungsgleich. Das bedeutet, dass bei HVO, Dieseldkraftstoff und UCOME keine langkettigen Bestandteile des Kraftstoffschlauches herausgelöst wurden und der Kraftstoff nahezu in seinem Originalzustand verbleibt.

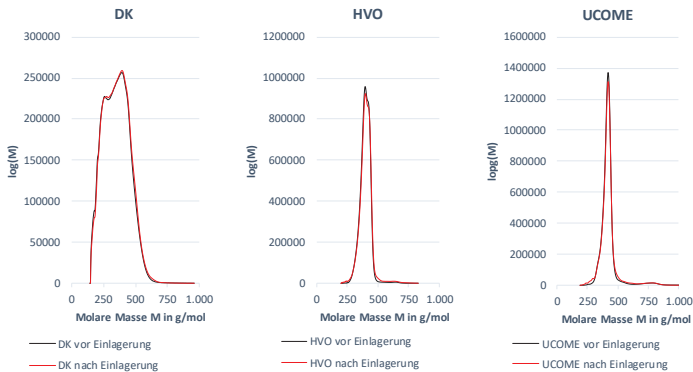


Abbildung 3: Massenverteilung von Dieseldkraftstoff (DK), Hydriertem Pflanzenöl (HVO), Altspeiseölmethylester (UCOME) vor und nach der Einlagerung.

Bei den Einlagerungen mit reinem OME bzw. OME Beimischung, ist die Farbveränderung wesentlich deutlicher. Diese starke Farbveränderung spiegelt sich in den GPC-Messungen wieder. Die GPC Messung von reinem OME vor der Einlagerung zeigt die drei OME Komponenten mit $n = 3, 4$ und 5 . Durch die Einlagerung kam es zum Ausdampfen von OME mit $n=3$ und zu einem massiven Herauslösen von Schlauchmaterial. Bei einer Beimischung von 30 % OME zu HVO bzw. Dieseldkraftstoff ist ebenfalls ein Ausdampfen von OME mit $n=3$ zu erkennen. Das Herauslösen von Schlauchmaterial fällt entsprechend der kleineren OME Konzentration entsprechend vermindert aus. Da reiner Dieseldkraftstoff bzw. reines HVO keine Veränderungen nach der Einlagerung aufweisen, muss die hier zu sehende Veränderung durch das OME resultieren.

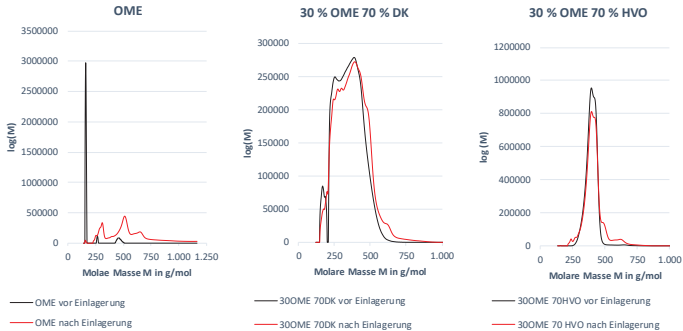


Abbildung 4: Massenverteilung von OME, einem Gemisch aus 30 % OME und 70 % Dieselkraftstoff (DK) und einem Gemisch aus 30 % OME und 70 % HVO vor und nach der Einlagerung.

Gaschromatographie Massenspektroskopie (GC-MS)

Zur Identifikation von niedermolekularen Verbindungen, die sich während der Einlagerung durch die Kraftstoffe aus dem NBR Kraftstoffschlauch herausgelöst haben, wurden GC-MS Messungen der Proben durchgeführt. In allen Kraftstoffproben konnte Diethylhexyladipat im Kraftstoff nach der Einlagerung identifiziert werden. Diethylhexyladipat wird in Kautschuken als Weichmacher unter anderem zur Verbesserung der Kälteflexibilität eingesetzt. Weichmacher sind nicht chemisch an das Polymer gebunden und können dadurch leicht mit organischen Lösungsmitteln herausgelöst werden.^[4]

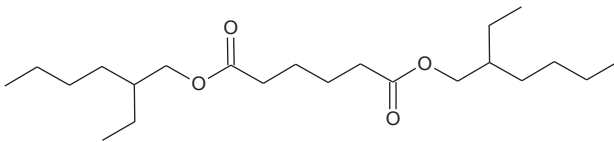


Abbildung 5: Molekülstruktur von Diethylhexyladipat.

Mittels Ausgleichsrechnung, basierend auf der Messung verschiedener bekannter Konzentrationen von Diethylhexyladipat, wurde die Weichmacherkonzentration nach der Einlagerung in den verschiedenen Kraftstoffen berechnet (Abbildung 6). OME löst mit Abstand am meisten Weichmacher aus dem NBR-Kraftstoffschlauch, gefolgt von den 30 % OME Gemischen mit Dieselkraftstoff und HVO. UCOME weist im Vergleich zu Dieselkraftstoff und HVO eine gering höhere Weichmacherkonzentration auf. Der Biokraftstoff UCOME unterscheidet sich jedoch deutlich von den anderen getesteten Kraftstoffen durch Kraftstoff Tröpfchen, die sich an der Außenseite des Kraftstoffschlauchs während der Einlagerung gebildet haben. UCOME wie auch Rapsölmethylester, die eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweisen diffundieren über die Zeit durch HDPE, NBR wie auch PVC. Im Vergleich zu HDPE ist dieser Effekt bei NBR und PVC sehr viel stärker ausgeprägt. Als Ursache für die höhere

Weichmacherkonzentration sind vermutlich die Kraftstoffdiffusion durch den NBR Schlauch und die ähnliche Struktur von UCOME und Diethylhexyladipat verantwortlich.

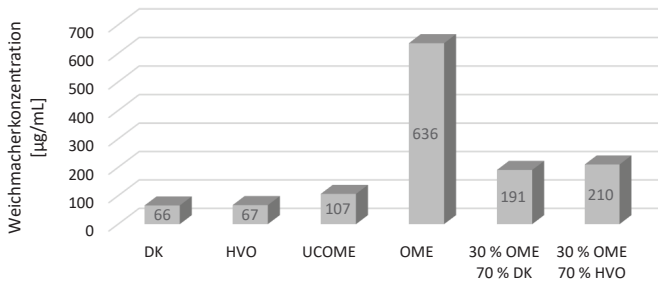


Abbildung 6: Weichmacherkonzentration (Diethylhexyladipat) nach der Einlagerung in den verwendeten Kraftstoffen.

4. Fazit

Gegenüber Dieseldieselkraftstoff wie auch HVO weißt Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) eine gute chemische Beständigkeit auf. UCOME löst im Vergleich dazu nur minimal mehr Weichmacher aus dem NBR-Kraftstoffschlauch. Jedoch diffundiert UCOME innerhalb kurzer Zeit durch den Schlauch und führt zur Tröpfchenbildung auf der Schlauchaußenseite. Reines OME bzw. Gemische mit 30 % OME führen zu einer erheblichen Quellung und zum Herauslösen von Schlauchmaterial. Außerdem liegt die Weichmacherkonzentration nach der Einlagerung bei OME im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff um den Faktor 10 höher. Die Quellung und das Herauslösen von Weichmacher führt zu einer erheblichen Änderung der physikalischen Eigenschaften. Damit wird deutlich, dass NBR keine chemische Beständigkeit gegenüber OME aufweist.



5. Literaturverzeichnis

- [1] F. Bergk, K. Biemann, C. Heidt, W. Knörr, U. Lambrecht, L. Ickert, M. Schmied, P. Schmidt, W. Weindorf; Klimaschutzbeitrag des Verkehrs bis 2050. Umweltbundesamt, 2016.
- [2] M. Härtl, K. Gaukel, D. Pélerin, G. Wachtmeister; Oxymethylenether als potenziell CO₂-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren Teil 1: Motorenuntersuchungen; MTZ – Motortechnische Zeitschrift 2017;78 (2); 52–59.
- [3] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob; Oxymethylenether als Dieselmotorkraftstoffzusätze der Zukunft; MTZ – Motortechnische Zeitschrift 2011, 72(3), 198–202.
- [4] S. Barnabé, I. Beauchesne, D.G. Cooper, J.A. Nicell; Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant; Water Research 2008, 42, 153–162.



^1H - und ^{13}C -NMR Charakterisierung von gealterten Kraftstoffen

Martin Unglert^{1,2}

¹Hochschule Coburg

²Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Die NMR-Spektroskopie gehört in der Strukturaufklärung zu den Standardmethoden, ist jedoch bei Vielstoffgemischen durch Signalüberlagerungen in ihrer Aussagekraft limitiert. Für den Vergleich von Kraftstoffen bezüglich Alkan-, Aromaten- und Biodieselanteil während der Alterung ermöglicht die NMR eine schnelle und bedingt auch quantifizierbare Analyse. Untersucht wurden Altspeisefettmethylester (UCOME), Dieselkraftstoff, hydriertes Pflanzenöl (HVO) und ein B7 Blend aus Dieselkraftstoff und UCOME, die jeweils für 100 Stunden im Rancimat gealtert wurden. Die frischen und gealterten Proben wurden mittels ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Bei den gealterten Proben wurde lediglich die verbleibende Kraftstoffmatrix ohne die gebildeten Sedimente gemessen. Über den Vergleich zu den frischen Proben konnte durch die Abnahme der Signale auf die Verbindungen geschlossen werden, die zur Sedimentbildung führten.

1. Einleitung

Der Kraftstoff wird mit zukünftig verschärften Abgasnormen zunehmend zu einem motorischen Konstruktionselement, auf den die Verbrennung optimiert werden kann und muss als Gemisch aus mehreren Chemikalien angesehen werden, die unterschiedliche Auswirkungen auf die Emissionen haben. Zudem spielt die Kraftstoffalterung mit steigenden Neuzulassungen von Plug-in Hybridfahrzeugen eine zunehmende Rolle. Wird das allgemeine Fahrprofil der Europäer betrachtet, so zeigt sich, dass der überwiegende Anteil (ca. 80 %) aller gefahrenen Kilometer Kurzstrecken sind (<50 km)^[1] – beispielsweise die Fahrt zur Arbeit oder für den Einkauf. Hier würde der alleinige Elektrobetrieb ausreichen. Für die restlichen 20 %, z.B. Autobahnfahrten, wird der Verbrennungsmotor unterstützend zugeschaltet. Die kurzen Fahrtzyklen im Alltag machen es möglich, den Akkumulator stationär am Stromnetz aufzuladen. Dies hat zur Folge, dass der Kraftstoff in Plug-in Hybridfahrzeugen weit kritischeren Bedingungen ausgesetzt ist als bisher. Es ist mit einer erhöhten Verweilzeit des Kraftstoffes im Tank zu rechnen, die zu Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kraftstoffes führen kann. Diese Veränderungen können durch Nuclear Magnetic



Resonance (NMR) Messungen abgebildet werden und die Alterung unterschiedlicher Kraftstoffe und Kraftstoffgemische miteinander verglichen werden. Besonders Veränderungen des Biodiesel- und Aromatenanteils können durch stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen isoliert von einander bestimmt werden.

2. Material und Methode

Versuchsdurchführung

Für die NMR-Untersuchungen wurden Altspeisefettmethylester (UCOME), Dieseldieselkraftstoff, hydriertes Pflanzenöl (HVO) und ein B7 Blend aus 93 % Dieseldieselkraftstoff und 7 % UCOME für 100 Stunden bei 110 °C und einem Luftstrom von 10 L/h im Rancimat gealtert. Die Probenentnahme erfolgte nach Abkühlung an der Oberfläche der jeweiligen Probe. Gemessen wurde folglich die Matrix ohne Berücksichtigung der gebildeten Sedimente. Von den Kraftstoffen wurden jeweils vor und nach der Alterung ein ^1H - und ^{13}C -NMR aufgenommen.

NMR-Spektroskopie

Zur Messung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde ein Burker AV400 (B = 9.4 T; 400 MHz) Spektrometer verwendet. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde auf das Signal der nicht vollständig deuterierten Verunreinigung des verwendeten Lösungsmittels referenziert. Als Referenz für dieses Signal wurde die chemischen Verschiebungswerte aus der Literatur^[2] verwendet. Alle NMR-Messungen wurden standardgemäß bei Raumtemperatur gemessen.

3. Ergebnisse

Die Alterung von Kraftstoffen im Rancimat verläuft thermooxidativ durch Luftsauerstoff und kann durch die Betrachtung der Radikalstabilitäten der einzelnen Komponenten interpretiert werden. Für die Bildung von Radikalen ist die Bildungsdissoziationsenergie und die Stabilisierung des Radikals ausschlaggebend. Die Stabilität wird durch Mesomerie (Delokalisation), Substituenteneffekte (Hyperkonjugation), sterische Effekte und von der Reaktivität des Radikalzentrums beeinflusst.^{[3][4]} Außerdem hat das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Stabilisierung der Edukte wie auch Produkte (Dimere) oder kann selbst mit dem Radikal reagieren. Entsprechend der Radikalstabilitäten zeigen substituierte Aromaten und ungesättigte Fettsäuremethylester mit zunehmender Anzahl an Doppelbindung die größte Tendenz zur Alterung.^{[5][6][7][8][9]}

Bei der Alterung von UCOME (Abbildung 1) kann mittels $^1\text{H-NMR}$ die Fettsäuremethylester-zusammensetzung hinsichtlich gesättigter und einfach, zweifach und dreifach ungesättigter Anteile bestimmt werden.^[10] Darüber hinaus lässt sich durch Vergleich von ungealtertem und 100 Stunden gealtertem UCOME eine Aussage treffen, welche Verbindungen bevorzugt oxidieren und als Präzipitate ausfallen. Der gesamte Anteil von C18:3 und C18:2 (bisallylische Position) sowie der Großteil an einfach ungesättigten Fettsäuremethylestern sind während der Alterung Reaktionen eingegangen. Durch Integration der Signale der endständigen Methylgruppen ($\delta = 0.80$ bis 1.04 ppm) und des Signals der Doppelbindungen ($\delta = 5.33$ ppm) im frischen und gealterten UCOME kann die Abnahme der Doppelbindung durch die Alterung auf 78 % berechnet werden. Anhand der Abnahme des Signals der Methylester im $^1\text{H-NMR}$ kann die Bildung von freien Fettsäuren quantifiziert werden. Die starke Zunahme der Viskosität während der Alterung wird durch die Bildung von Oligomeren verursacht, die im $^1\text{H-NMR}$ als Signalverbreiterung und einer Basislinienanhebung im Bereich von $\delta = 1.3$ bis 1.6 ppm zu beobachten ist.

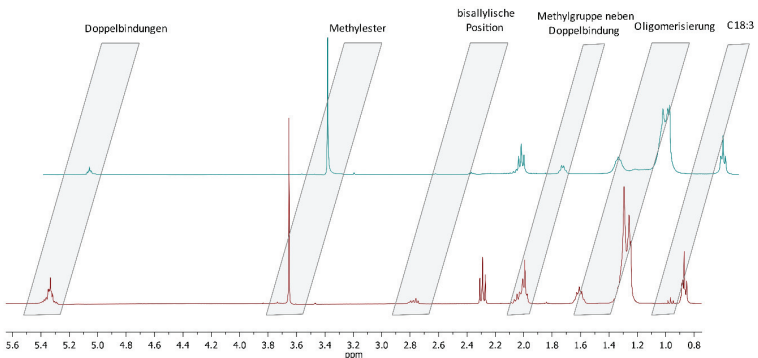


Abbildung 1: $^1\text{H-NMR}$ von ungealtertem (unten) und 100 h gealtertem (oben) UCOME, gemessen in CDCl_3 .

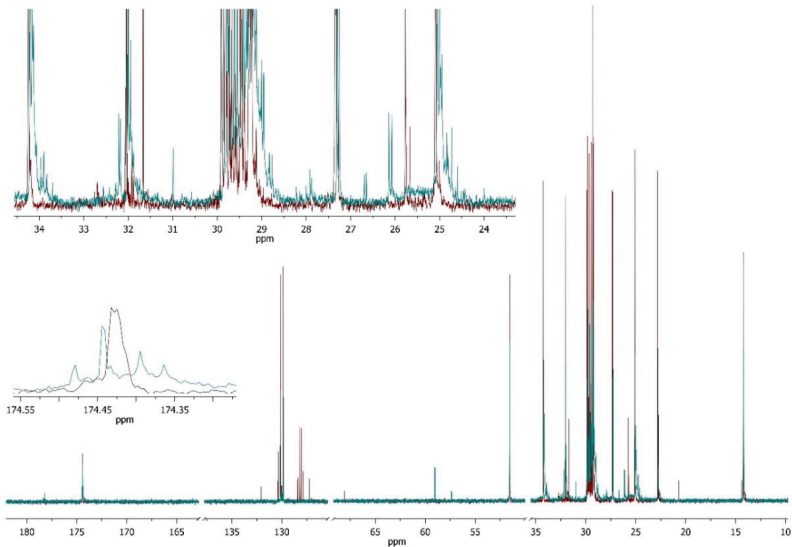


Abbildung 2: ^{13}C -NMR von ungealtertem (rot) und 100 h gealtertem (grün) UCOME, gemessen in CDCl_3 .

Die chemische Veränderung von UCOME während der Alterung ist besonders im ^{13}C -NMR (Abbildung 2) zu beobachten. Durch die größere chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR von 0 bis 200 ppm im Vergleich zum ^1H -NMR (0 bis 12 ppm) können die chemischen Veränderungen genauer erfasst werden. Von besonderem Interesse ist hier der Kohlenstoff der Carbonylgruppe ($\delta = 174.4$ ppm), über die im ^1H -NMR nur durch die chemische Verschiebung der benachbarten Wasserstoffe indirekt eine Aussage getroffen werden kann. Aus Abbildung 2 ist zu erkennen, dass nach der Alterung mehrere Signale entstanden sind, darunter ein Signal bei $\delta = 178.2$ ppm, das der Carbonylgruppe der freien Fettsäuren zuzuordnen ist. Die unterschiedlichen Signale der Carbonylgruppe können durch eine Oxidation in Nachbarschaft der Carbonylgruppe oder durch die nucleophile Addition der Fettsäure an Doppelbindungen resultieren. Die Abnahme der Doppelbindungen, die bereits im ^1H -NMR deutlich zu erkennen ist zeigt sich im ^{13}C -NMR im Bereich von $\delta = 127$ bis 133 ppm. Nach der Alterung liegt als ungesättigte Fettsäurekomponente lediglich Ölsäuremethylester vor ($\delta = 129.84$; $\delta = 130.10$).

Im Bereich zwischen $\delta = 34$ und 24 ppm in Abbildung 2 sind eine Vielzahl neuer Signale nach der Alterung zu erkennen, die als Alterungsprodukte nicht genauer identifiziert werden konnten.

Die Alterung von Dieseldieselkraftstoff (Abbildung 3) ist durch die größere Anzahl an Verbindungen entsprechend komplexer. Auffallend bei der Alterung von Dieseldieselkraftstoff ist die starke Abnahme der aromatischen Signale und der damit verbundenen Substituenten. Folglich kommt es nur zu einer Reaktion von aromatischen Verbindungen,

die durch Mesomerisierung eine erhöhte Radikalstabilität besitzen. Nur ein kleiner Teil der aromatischen Verbindungen liegt nach 100 Stunden Alterung noch im Kraftstoff vor.

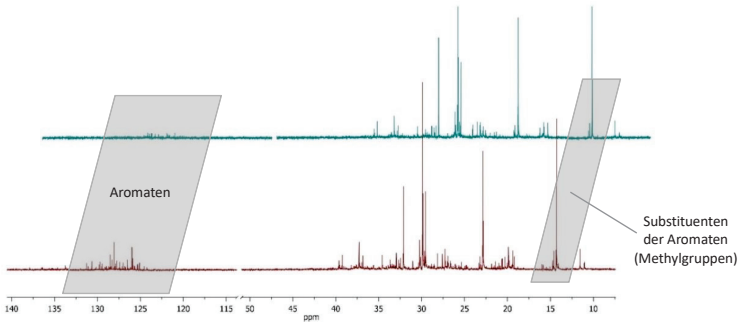


Abbildung 3: ^{13}C -NMR von ungealtertem (unten) und 100 h gealtertem (oben) Dieselkraftstoff, gemessen in CDCl_3 . Der Bereich zwischen den Signalen wurde der Übersicht halber herausgeschnitten.

Die Abnahme kann durch Integration der aromatischen Signale im ^1H -NMR des frischen und gealterten Dieselkraftstoff auf ungefähr 75 % bestimmt werden. Um die Integration in beiden Spektren vergleichen zu können, erfolgte die Referenzierung durch das Verhältnis aus Integration der Aromaten und der Integration des deuterierten Lösungsmittelsignals bei $\delta = 7.26$ ppm in beiden Spektren. Eine genaue Aussage ist durch die unterschiedliche Anzahl an Wasserstoffatomen der einzelnen Aromaten und einer in beiden Spektren exakt gleichen Referenziergröße nicht möglich. Durch die zum Teil überlagerten Signale kann nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, welche Aromaten nach der Alterung noch vorliegen. Eine gute Übereinstimmung der Signale zeigen die nicht mesomeristabilisierten Verbindungen wie Benzol und Naphthalin. Die restlichen Signale im ^{13}C -NMR sind nach der Alterung fast identisch zu den Signalen vor der Alterung. Daraus lässt sich folgern, dass die bei der Alterung gebildeten Sedimente zum sehr großen Teil aus Reaktionsprodukten von aromatischen Verbindungen zusammengesetzt sind.

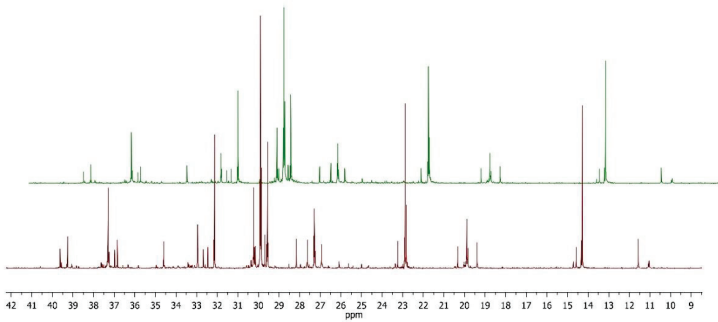


Abbildung 4: ^{13}C -NMR von ungealtertem (unten) und 100h gealtertem (oben) HVO, gemessen in CDCl_3 .

Die Alterung von HVO (Abbildung 4), der keine Fettsäuremethylester und keine Aromaten enthält, zeigt fast keine Veränderung der Signale im ^{13}C -NMR. HVO ist der einzige, der hier analysierten Kraftstoffe, der keine Sedimentbildung zeigte.

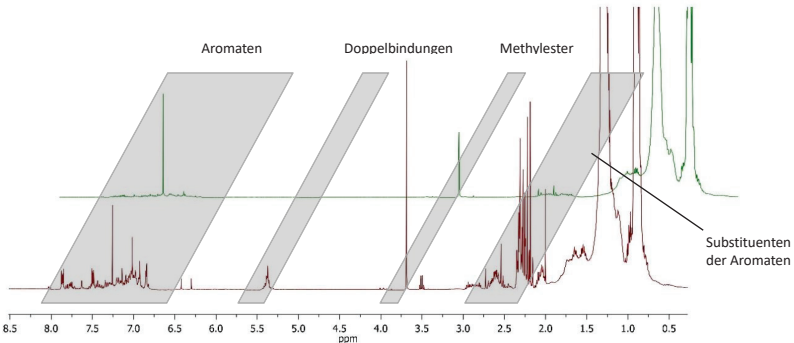


Abbildung 5: ^1H -NMR von ungealterten (unten) und 100h gealterten (oben) B7, gemessen in CDCl_3 .

Die Alterung von B7 verlief analog zu den Alterungen von reinem Dieselmotorkraftstoff und reinem Biodiesel. In Abbildung 5 ist mittels ^1H -NMR ebenfalls eine Abnahme der Aromaten sowie von ungesättigten Fettsäuremethylester zu beobachten. Durch die geringere Konzentration von Biodiesel im B7 kommt es zur vollständigen Reaktion der Doppelbindungen und zu einer Zunahme der freien Fettsäuren. Die Beimischung von 7 % UCOME hat auf die in Lösung verbleibenden Aromaten, im Vergleich zu reinem Dieselmotorkraftstoff, keine Auswirkung. In beiden Proben wurde die gleichen Signale der Aromaten gefunden.



4. Zusammenfassung

Mittels ^1H und ^{13}C -NMR Spektren wurde die Alterung von UCOME, Dieseldieselkraftstoff, HVO und B7 untersucht. Bei den gealterten Kraftstoffen erfolgte die Probennahme aus der Kraftstoffmatrix ohne Anteile der gebildeten Sedimente. Entsprechend der Radikalstabilität wurden Methyларomaten und mehrfach ungesättigten Fettsäuremethylestern identifiziert, die primär während der Alterung abgebaut wurden und als Sedimente ausfallen. Ein kleiner Anteil an Aromaten wurde während der Alterung nicht abgebaut. Dabei handelt es sich um unsubstituierte mono- und polyaromatische Verbindungen. Im ^{13}C -NMR Spektrum von HVO sind nach 100 Stunden Alterung fast keine Änderungen beobachtbar. Während bei reinem UCOME ein Teil der ungesättigten Fettsäuremethylester noch in der Matrix vorliegt ist bei B7 der gesamte ungesättigte Biodieselanteil und der Anteil an Methyларomaten abreagiert.

5. Literaturverzeichnis

- [1] H. Wallentowitz, A. Freialdenhoven, I. Olschewski, Strategien zur Elektrifizierung des Antriebsstranges: Technologien, Märkte und Implikationen. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2010**.
- [2] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [3] J. Hioe, H. Zipse, *Org.Biomol.Chem.* **2010**, 8, 3609-3617.
- [4] K. Herwig, P. Lorenz, C. Rüdhardt, *Chemische Berichte*, **1975**, 108, 214-224.
- [5] A. Gansäuer, *Radicals in Synthesis I - Methods and Mechanisms*, Springer, Berlin Heidelberg, **2006**, 163.
- [6] F. Becker, *Angew. Chem.* **1953**, 4, 97-107.
- [7] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie*, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2016**.
- [8] J. Pullen, K. Saed, *Fuel Processing Technology*, **2014**, 125, 223.
- [9] E. N. Frankel, *Prog. Lipid. Res.* **1980**, 19, 1-22.
- [10] G. Knothe, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2006**, 108, 493–500.



Kraftstoffe für PHEV

Matthias Weber
Hochschule Coburg

1. Hintergründe

In Zukunft wird ein immer größerer Anteil der Kraftfahrzeuge mit einer hybriden Motorisierung ausgestattet sein. Für die alltäglichen Fahrstrecken wird häufig ein rein elektrischer Betrieb ausreichen (Radke, 2017) . So kann es vorkommen das der konventionelle Motor für längere Zeit nicht benutzt wird. Durch das lange verweilen der Kraftstoffe in Tanks und anderen Komponenten kann es zur Oxidation der Kraftstoffe und Korrosion der Teile kommen, die langfristig dann zum versagen des Motors führen. Die Kraftstoffe und ihre Wechselwirkung mit den führenden Komponenten auf die neuen Anforderungen zu Untersuchen ist Aufgabe des Projekts.

2. Untersuchte Kraftstoffe

Insgesamt wurden 31 verschiedene Kraftstoffe unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung untersucht. Es handelt sich um 17 Diesekraftstoffe und 14 Ottokraftstoffe.

In der Tabelle sind alle untersuchten Kraftstoffe aufgelistet, wobei "B" für Biodiesel steht und die Zahl dahinter den prozentualen Anteil wiedergibt. Das selbe Schema wurde auch auf die Ottokraftstoffe angewandt.

Bei R33 handelt es sich um einen Kraftstoff der einen 33% Anteil RME besitzt und bei M10 um einen mit 10% Methanol Gehalt. Die Kürzel in der zweiten Spalte, wie z.B. "EU1", stehen für die Herkunftsorte.

Alle Kraftstoffe wurden bei konstanten Umgebungsbedingungen bis zu 9 Monate künstlich gealtert.

Im Folgenden werden nur Diesekraftstoffe betrachtet, da die Ottokraftstoffe Teil eines anderen Vortrags waren.

Diesekraftstoffe		Ottokraftstoffe	
B0	EU1	E0	EU1
B0	EU2	E0	EU2
B0	US1	E0	EU3
B0	US2	E0	US1
B0	China	E0	US2
B10	EU1	E0	China
B10	EU2	E10	EU1
B10	US1	E10	EU2
B10	US2	E10	EU3
B10	China	E10	US1
B10	EU1	E10	US2
B10	EU1	E10	China
B7	EU1	E20	EU1
R33	EU1	M10	China
R33	EU2		
OME30	EU1		
B20	US1		

Abb. 1: Auflistung der untersuchten Kraftstoffe

3. Messmethoden und -geräte

Es wurden insgesamt sechs verschiedene Messmethoden angewandt um die Kraftstoffe auf Alterung zu untersuchen:

- FTIR Spektroskopie
- NIR Spektroskopie
- Fluoreszenzspektroskopie
- Ranzimat© (künstliche Alterung)
- Petrooxy© (künstliche Alterung)
- Messung der Dielektrizität

Mit den verwendeten spektroskopischen Messprinzipien wird der komplette sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums und ein Teil des Infraroten abgedeckt. Mit der IR-Spektroskopie kann genaue Strukturanalyse betrieben und einzelne Substanzen können bestimmt werden.

Auch die Fluoreszenz ist für einzelne chemische Substanzen charakteristisch und kann noch zusätzlich Informationen liefern, da die Intensität der Fluoreszenz proportional zur Konzentration der fluoreszierenden Substanz in der Probe ist.

Bei der künstlichen Alterung wurden die Kraftstoffe mit zwei verschiedenen Messgeräten auf ihre Oxidationsstabilität untersucht. Ein gealterter Kraftstoff sollte eine geringere Stabilität zeigen, da bei der Alterung schon Oxidation stattgefunden hat. Durch die Untersuchung der Polarität kann ein sinken bzw. ansteigen polarer Substanzen in den Kraftstoffen ermittelt werden.

Die vielseitige Abdeckung durch die verschiedenen Messprinzipien ermöglicht eine genau und breit aufgestellte Untersuchung der Kraftstoffalterung.

4. Ergebnisse

4.1 FTIR-Spektroskopie

Im Folgenden werden die Spektren vier verschiedener repräsentativer Kraftstoffe gezeigt und erörtert, ob mit dieser Messmethode ein Unterschied zwischen den frischen und künstlich gealterten Kraftstoffproben quantifizierbar ist.

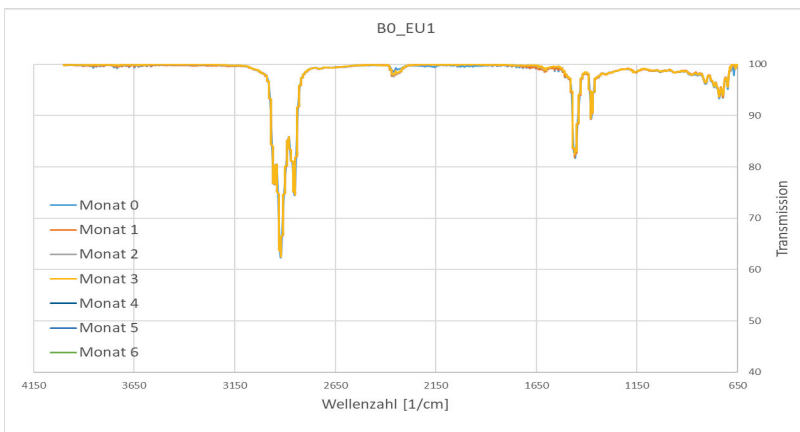


Abb. 2: FTIR-Spektren des Kraftstoffes B0_EU1

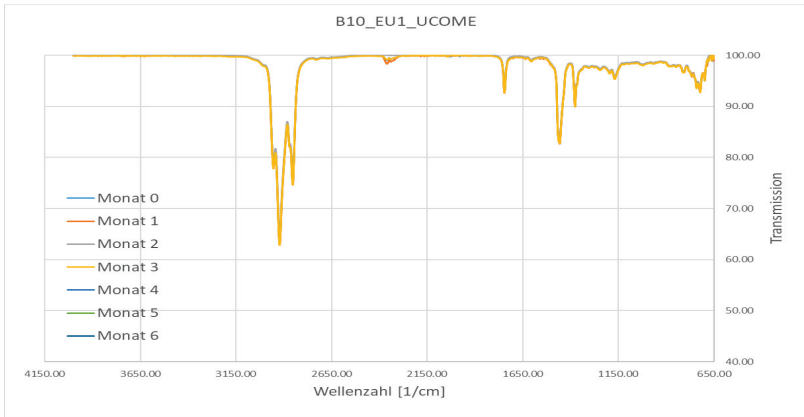


Abb. 3: FTIR-Spektren des Kraftstoffs B10_EU1_UCOME

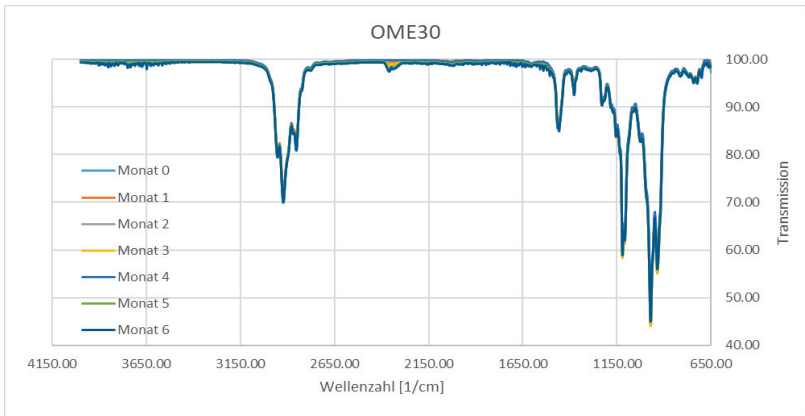


Abb. 4: FTIR-Spektren des Kraftstoffs OME30

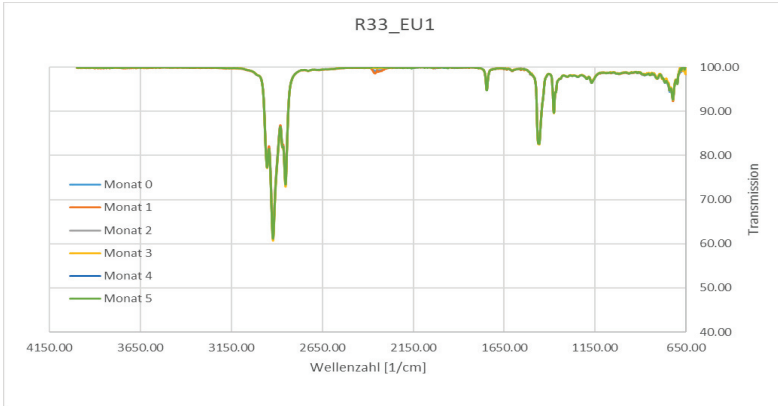


Abb. 5: FTIR-Spektren des Kraftstoffs R33_EU1

Zusammenfassung: Zwischen den Alterungsmonaten 0 und 5 konnte mit der FTIR-Messmethodik kein signifikanter Unterschied erkannt werden, der auf eine Degeneration der Kraftstoffe hindeuten würde.

4.2 NIR-Spektroskopie

Im Folgenden werden die NIR-Spektren derselben repräsentativen Kraftstoffe über mehrere Monate verglichen, um zu untersuchen ob mittels dieses Messverfahrens eine chemische Alterung der Kraftstoffe nachgewiesen werden kann.

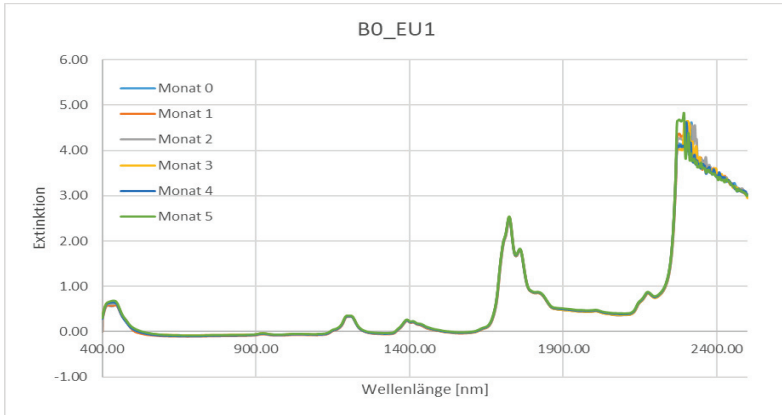


Abb. 6: NIR-Spektren des Kraftstoffs B0_EU1

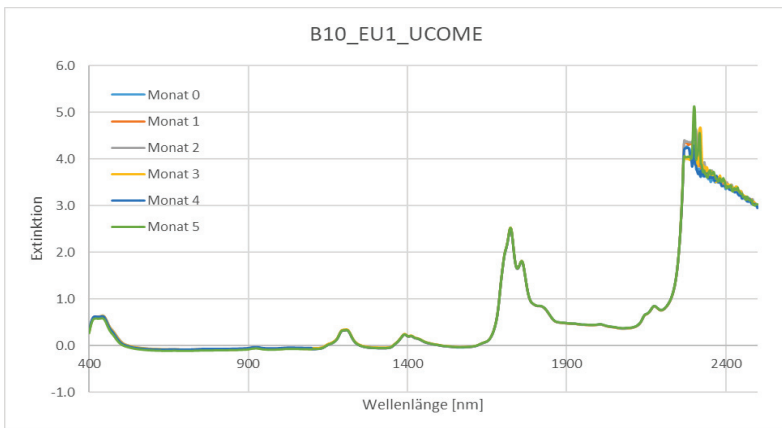


Abb. 7: NIR-Spektren des Kraftstoffs B10_EU1_UCOME

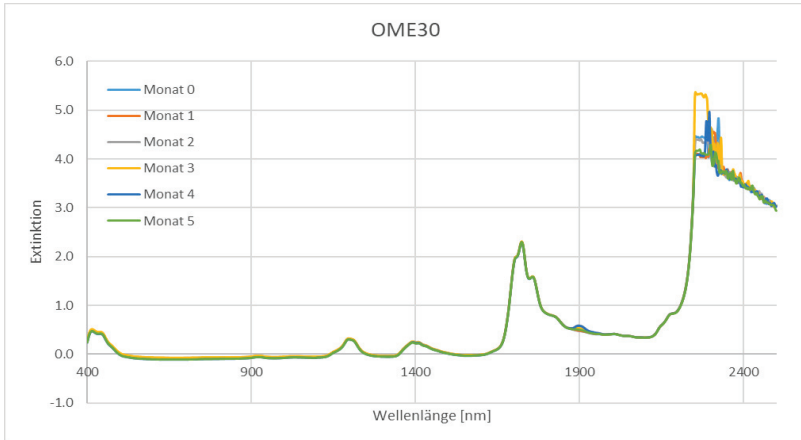


Abb. 8: NIR-Spektren des Kraftstoffs OME30

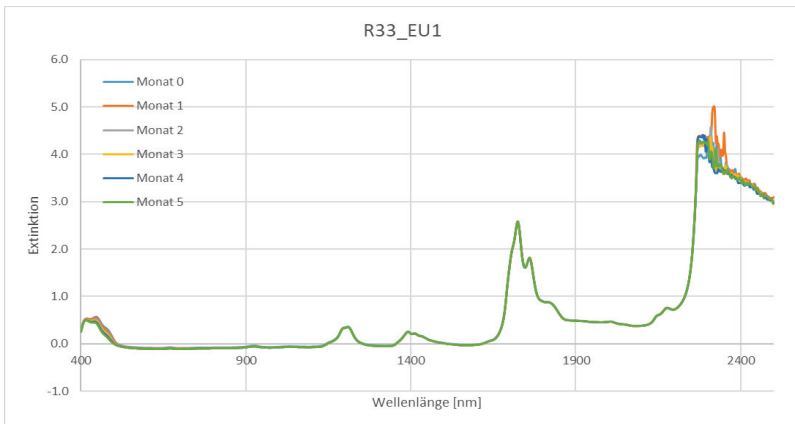


Abb. 9: NIR-Spektren des Kraftstoffs R33_EU1

Zusammenfassung: Bei den untersuchten Kraftstoffen konnte über 5 Monate mittels NIR-Spektroskopie keine Alterung nachgewiesen werden. Bis auf geringe unsystematische Abweichung im nahen Infrarot wurde, wie den Abbildungen zu entnehmen, keine Unterschiede festgestellt.

4.3 Fluoreszenzspektroskopie

Zu den mit der Fluoreszenzspektroskopie bestimmten Messwerten konnten zu diesem Zeitpunkt keine Messergebnisse präsentiert werden. Durch die chemisch und physikalisch komplexen Hintergründe der Fluoreszenz und die Art der Messwertdarstellung konnte noch keine systematische Methodik zu Auswertung der Daten entwickelt werden.

4.4 Ranzimat©

In diesem Teil werden die Induktionszeiten der Kraftstoffe, die mit dem Ranzimat© und dessen automatischer Auswertesoftware ermittelt wurden, über mehrere Monate miteinander verglichen. Theoretisch sollte mit fortschreitender Alterung die Oxidationsstabilität abnehmen, da sich durch die Alterung bereits Sauerstoff eingelagert hat.

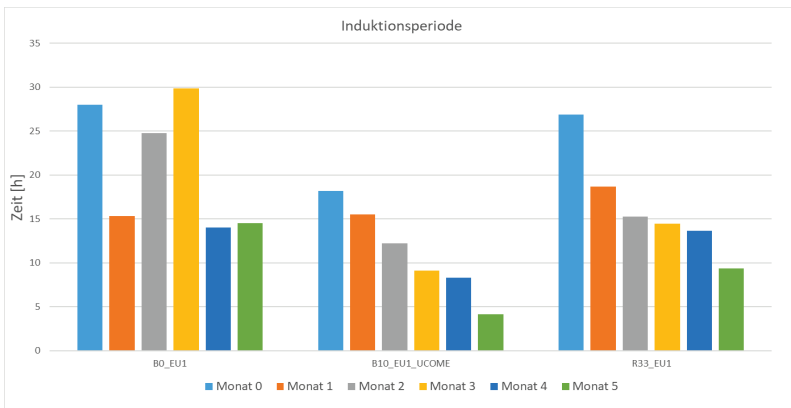


Abb. 10: Induktionsperioden der Kraftstoffe von Monat 0 bis Monat 5

Zum Zweck der Anschaulichkeit wird OME30 in einem eigenen Diagramm dargestellt, da die Oxidationsstabilität stark von den anderen Kraftstoffen abweicht.

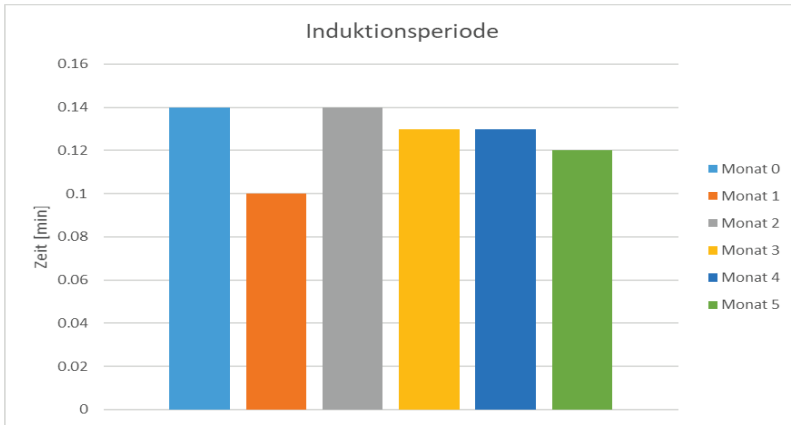


Abb. 11: Induktionsperiode von OME30

Zusammenfassung: Die untersuchten Biodieselskraftstoffe zeigen die zu erwartende abnehmende Oxidationsstabilität, wohingegen der herkömmliche Diesel und der Kraftstoff OME30 zum Teil stark von der Theorie abweichen. Für OME30 scheint das Messverfahren ungeeignet zu sein, was auf die chemisch stark unterschiedliche Zusammensetzung zurückzuführen ist. Auch bei B0_EU1 sind keine Messwerte entstanden, die eine Aussage über die Alterung des Kraftstoffs zulassen. Der Ranzimat© wurde hauptsächlich für Biodiesel entwickelt, was die Abweichung der Messergebnisse für B0_EU1 von den theoretisch zu erwartenden erklären könnte.

4.5 Petrooxy©

Bei der Petrooxy© wird, wie bei der vorherigen Methodik die Oxidationsstabilität der Kraftstoffe bestimmt. Der Unterschied besteht im angewendeten Messprinzip. Hier wird bei geschlossener Atmosphäre mit reinem Sauerstoff gealtert, was auch die Untersuchung von Ottokraftstoffen ermöglicht.

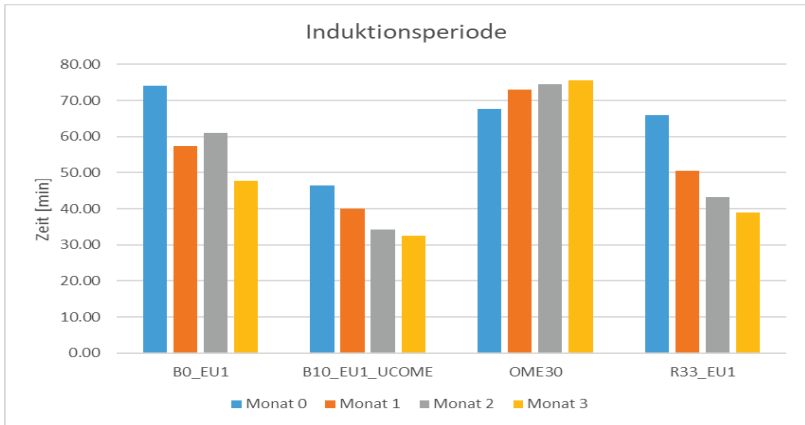


Abb. 12: Induktionsperiode der repräsentativen Kraftstoffe

Zusammenfassung: Bei der Petrooxy zeigen die normalen Dieselmotorkraftstoffe und Biodieselmotorkraftstoffe das zu erwartende abnehmen der Induktionszeit. Aufgrund der bisherigen Messergebnisse scheint die Petrooxy gut geeignet zu sein um die Alterung der konventionellen Kraftstoffe nachzuweisen. Bei OME30 verhalten sich die Messwerte komplett gegensätzlich zu den anderen Kraftstoffen. Somit scheint auch dieses Verfahren für OME30 eher ungeeignet zu sein.

4.6 Dielektrizität

Die Dieselmotorkraftstoffe wurden bei 25 °C mit einem Permittivitätssensor in einem Frequenzbereich von 20 Hz – 1 MHz untersucht. In der Auswertung werden die Realteile der Kraftstoffe über mehrere Alterungsmonate verglichen. Der niederfrequente Teil wurde hierbei vernachlässigt, da dort zu viele Störungen auftreten. In der Theorie sollte durch die Einlagerung von Sauerstoff während des Alterungsprozesses die Permittivität ansteigen, weil Sauerstoff sehr elektronegativer und somit prädestiniert ist um polare Verbindungen auszubilden.

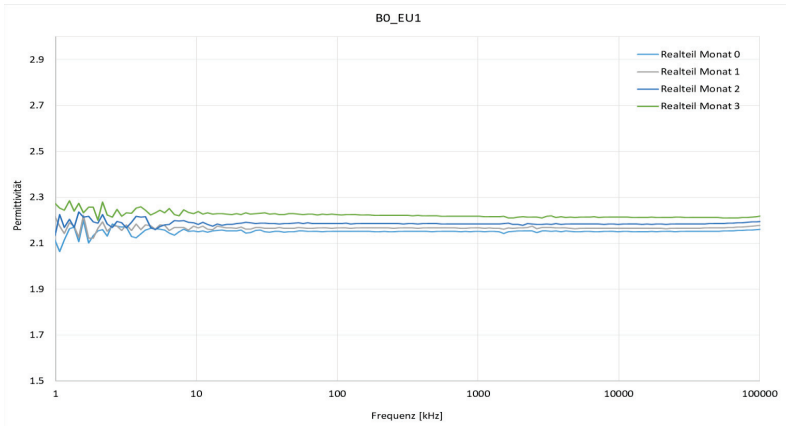


Abb. 13: Vergleich der Realteile von B0_EU1

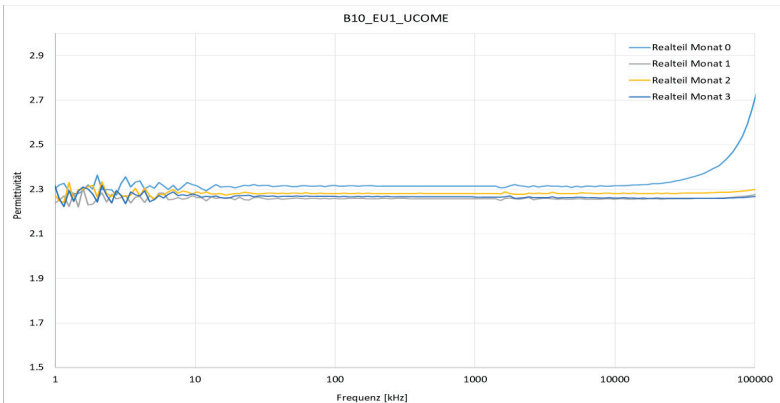


Abb. 14: Vergleich der Realteile von B10_EU1_UCOME

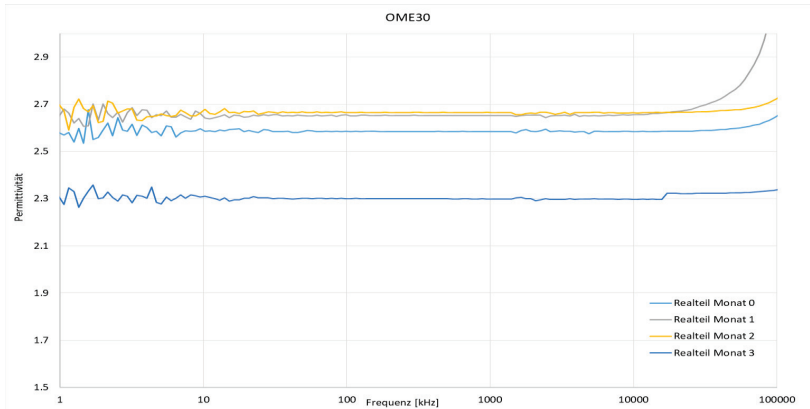


Abb. 15: Vergleich der Realteile von OME30

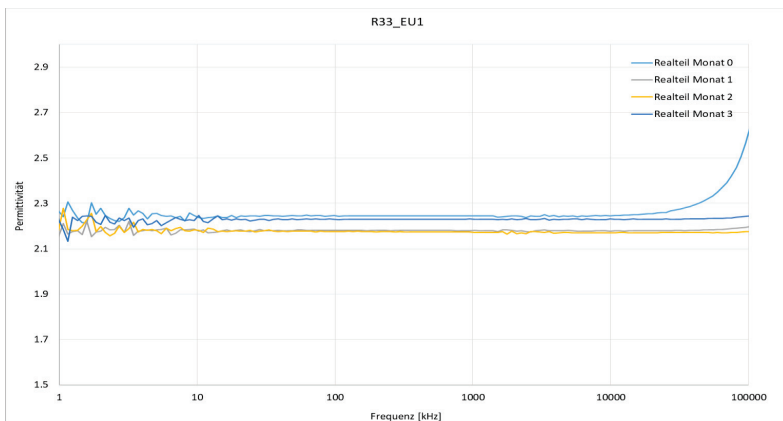


Abb. 16: Vergleich der Realteile von R33_EU1

Zusammenfassung: Der konventionelle Dieseldieselfkraftstoff B0_EU1 zeigt, wie Abbildung 13 zu entnehmen, die angenommene Zunahme der Permittivität mit fortschreitender Alterung. Bei den Biodieseln, genauso wie bei OME30, lässt sich dieses Muster nicht wiederfinden. Bei OME30 (Abbildung 15) variieren die gemessenen Werte zwischen den Monaten sehr stark, was entweder auf die chemische Zusammensetzung oder auf einen Messfehler zurückzuführen ist.



5. Diskussion und Ausblick

Mit den spektroskopischen Messmethoden im Infrarotbereich konnten bei den untersuchten Kraftstoffen keine Unterschiede zwischen den frischen und künstlich gealterten Proben festgestellt werden. Was entweder darauf hindeutet das keine Alterung stattgefunden hat oder das die Messprinzipien für diese Art von Untersuchung eher ungeeignet sind.

Die Untersuchung der Oxidationsstabilität scheint, falls das Messprinzip für die entsprechenden Kraftstoffe funktioniert, besser geeignet zu sein um eine Degeneration quantitativ zu bestimmen.

Bei der Messung der Permittivität zeigt sich beim konventionellen Kraftstoff B0_EU1 das zu erwartende Verhalten und somit auch die Möglichkeit eine Sauerstoffeinlagerung beziehungsweise Alterung nachzuweisen. Die Messwerte der Kraftstoffe mit biogenem Anteil zeigen, genauso wie OME30, bei dieser Messmethode keine systematische Veränderung wodurch auch der Alterungsnachweis schwierig zu erbringen sein wird.

Es bleibt abzuwarten, ob durch die Untersuchung der höheren Alterungsmonate neue Ergebnisse mit den verwendeten Messmethoden erzielt werden können.

Die Fluoreszenzspektroskopie könnte zukünftig noch zusätzliche Daten liefern, die eine verlässliche Aussage über die Alterung der Kraftstoffe zulässt.

Literaturverzeichnis

Radke, S. (2017). *Verkehr in Zahlen 2017/18*. DVV Media Group.



Mischungsverhalten von regenerativen Kraftstoffen

Sandra Lizeth Duran Estevez¹, Martin Unglert^{1,2}

¹ Hochschule Coburg

² Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Regenerative Kraftstoffe wie OME und UCOME besitzen im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen oder HVO eine höhere Polarität. Die größeren Polaritätsunterschiede führen zu Mischungslücken bei HVO/OME Mischungen. Basierend auf Permittivitätsmessungen wurden die Grenzen der Mischungslücke von HVO/OME Mischungen bestimmt, bei der sich keine Phasentrennung ausbildet. Außerdem wurde untersucht, in wie weit Biodiesel als Lösungsvermittler eine Phasentrennung verhindert und ob über theoretische Rechnungen die Permittivität von Mischungen bestimmt werden kann.

1. Einleitung

Für die Einhaltung der Klimaschutzziele 2030 bzw. 2050 ist es erforderlich den fossilen Anteil an Kraftstoffen weiter zu senken und mit regenerativen Biokraftstoffen zu substituieren. Die große Zahl an möglichen regenerativen Biokraftstoffen und deren limitierte Produktionsmenge ergibt eine Vielzahl an möglichen Zusammensetzungen zukünftiger flüssiger Kraftstoffe. Neben der Identifizierung optimaler Beimischungsquoten, um eine bestmögliche Synergie der jeweiligen Vorteile der einzelnen Biokraftstoffe in einer Mehrkomponentenmischung zu gewährleisten, ist es erforderlich die Komponenten auf Mischbarkeit zu untersuchen. Hier muss sichergestellt werden, dass über den gesamten Temperaturbereich ein homogener Kraftstoff vorliegt.

Einen großen Einfluss auf die Mischbarkeit besitzt die Polarität der Komponenten und die damit resultierenden möglichen intermolekularen Wechselwirkungen. Im Vergleich zu den gut untersuchten Polaritätseigenschaften von reinen Flüssigkeiten ist über die Polarität von Kraftstoffen als Vielkomponentensystem nur wenig bekannt.

2. Material und Methode

2.1 Bestimmung der Polarität

Der wichtigste Parameter für die Beschreibung der Mischbarkeit verschiedener Verbindungen ist die Polarität. Je kleiner die Polaritätsunterschiede zweier Verbindungen, desto besser ist deren Mischbarkeit.

Die Polarität bezeichnet Unterschiede in der Ladungsverteilung von Molekülen und ist von der Elektronegativitätsdifferenz (ΔEN) der Elemente abhängig (Gleichung 1).

$$\Delta EN = EN_2 - EN_1 \quad (1)$$

Je nachdem, wie groß diese Differenz ist, wird eine Bindung als kovalente bzw. als Ionenbindung bezeichnet. Eine kovalente Bindung hat eine Elektronegativitätsdifferenz bis ca. 1,7. Liegt ΔEN zwischen 0,1 und 1,7 bzw. ist gleich 0, spricht man über eine polare bzw. unpolare Bindung. Im Gegensatz dazu hat eine Ionenbindung eine ΔEN größer als 1,7, wobei die Zahlenwerte nicht als absolute Grenzen angesehen werden (Garritz Ruiz et al. 2005).

$$P_m = \frac{\epsilon_r' - 1}{\epsilon_r' + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (2)$$

Aus der Debye-Gleichung (Debye 1929) ergibt sich die molare Polarisation P_m , die konstant bei einer bestimmten Temperatur T und unabhängig vom Druck ist. Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen molekularen Parameter (elektrische Polarisierbarkeit α und permanentes Dipolmoment μ) und makroskopischen messbaren Parameter (molare Masse M , Dichte ρ und relative Permittivität ϵ_r) her (siehe Gleichung (2)). In dieser Arbeit wird näherungsweise die relative Permittivität, als messtechnisch zugängliche Größe, als Maß für die Polarität diskutiert. Hierzu wurde die relative Permittivität gegen die relative Polarität aufgetragen (Abbildung 1). Die relative Polarität wurde mittels RT(30)-Methode über einen solvatochromen Farbstoff bestimmt (Reichardt 1994). In einer groben Näherung kann bei Kraftstoffen somit die Permittivität als Maß für die Polarität herangezogen werden.

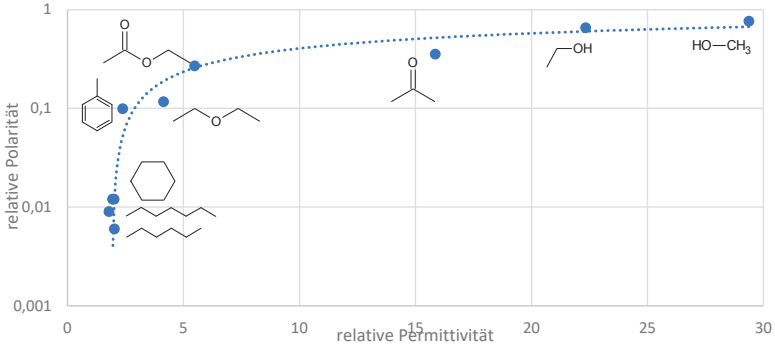


Abbildung 1: Logarithmische Korrelation zwischen relativer Polarität (Reichardt 1994) und relativer Permittivität.

2.2 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die relative Permittivität $\epsilon_r'(\omega, T)$ wurde bestimmt, in dem eine Wechselspannung zwischen den beiden Elektroden eines Plattenkondensators in Interdigitalstruktur angelegt wurde. Die relative Permittivität ist durch den Quotient der Kapazität des Mediums $C(\omega, T)$ und der Leerkapazität $C_0(\omega, T)$ definiert, wobei ω die Kreisfrequenz und T die Temperatur ist.

$$\epsilon_r'(\omega, T) = \frac{C(\omega, T)}{C_0(\omega, T)} \quad (3)$$

Die Frequenz der Wechselspannung wurde in einem Bereich zwischen 10 kHz und 1 MHz moduliert, wobei die Werte der relativen Permittivität standardmäßig bei 100 kHz angegeben wurden. Wird ein Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten eingebracht, ändern sich die dielektrischen Parameter entsprechend der auftretenden Polarisierungseffekte. Dabei werden vier unterschiedliche Polarisationsarten unterschieden (Elektronen-, Grenzflächen-, Orientierungs- und Ionenpolarisation), wodurch polare und unpolare Verbindungen anhand der Größe der relativen Permittivität unterschieden werden können. Polare Verbindungen besitzen ein permanentes Dipolmoment, welches im Wechselfeld zu einer Orientierung der Dipole entsprechend dem angelegten Feld führt. Unpolare Verbindungen zeigen keine Orientierungspolarisation, wodurch unpolare Verbinden kleine relative Permittivitätswerte und polare Verbinden größere Werte aufweisen.

Die Permittivität ist zudem eine komplexwertige Funktion, die sich aus Realteil $\epsilon_r'(\omega, T)$ und Imaginärteil $\epsilon_r''(\omega, T)$ zusammensetzt. Der Realteil, die relative Permittivität, wird durch die Polarisierungseffekte beeinflusst, wobei der Imaginärteil $\epsilon_r''(\omega, T)$ die dabei auftretenden Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste wiedergibt.

$$\epsilon_r(\omega, T) = \epsilon_r'(\omega, T) - j\epsilon_r''(\omega, T) \quad (4)$$

2.3 Laborversuchsaufbau zur Permittivitätsmessung

Für die Bestimmung der Permittivität wurde eine Leiterplatte mit kapazitivem Sensor in interdigitaler Struktur verwendet (Abbildung 2). Die interdigitalen Leiterbahnen wurden mit den zu messenden Chemikalien mit einer Füllhöhe von 3 mm bedeckt. Die starke Temperaturabhängigkeit der Permittivität erfordert eine permanente Temperaturkontrolle. Aus diesem Grund wurde ein Peltierelement an der Unterseite der Leiterplatte angebracht um zusammen mit einem Temperaturfühler (PT100) und einer aktiven Lüftung die Temperatur über eine Temperaturregelleinheit (Belektrolog HAT control) konstant zu halten. Der Sensor ist mit einem Impedanzanalysator (Keysight E4990A) verbunden, der die Kapazität und den Verlustfaktor bestimmt. Die interdigitale Struktur des Sensors erfordert eine Kalibrierung mit einer Referenzsubstanz (Cyclohexan) und einer Leermessung. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C (± 0.1 °C) und bei einer Frequenz von 100 kHz gemessen.

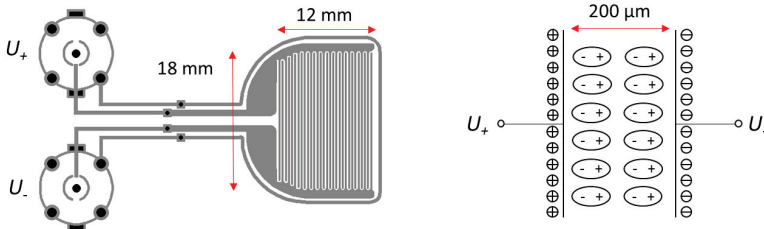


Abbildung 2: Aufbau des Interdigitalkondensators (links) und Abstand zwischen den Elektroden (rechts).

3. Ergebnisse

3.1 Bestimmung der Permittivität

Die Mischbarkeit von Hydriertem Pflanzenöl (HVO) und Oxymethylenether (OME) bei verschiedenen Massenprozenten wurde durch die Messung der relativen Permittivität ϵ_r messtechnisch erfasst. Die Eigenschaften dieser Kraftstoffe sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften von HVO und OME.

Kraftstoff	Dichte bei 25 °C [kg/m ³]	Relative Permittivität ϵ_r [-]	Struktur
Oxymethylenether (OME)	1035	4,09	
Hydrierte Pflanzenöl (HVO)	773,1	2,05	R-CH ₃

Die Zusammensetzung des Mischungsexperiments von HVO und OME ist in Tabelle 2 gegeben. Die Mischung wurde stufenweise um 10 m% Schritten erhöht, wobei insgesamt neun Proben angemischt wurden.

Tabelle 2: Massenprozent der Mischungen aus HVO und OME.

Kraftstoff	Massenprozent [%]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HVO	10	20	30	40	50	60	70	80	90
OME	90	80	70	60	50	40	30	20	10

Die HVO/OME Mischungen wurden auf 0 °C temperiert, wodurch sich eine Phasentrennung bei den Mischung 3 bis 7 ausgebildet hat (Abbildung 3). Dies entspricht einem Massenprozent-Verhältnis von 30 m% HVO und 70 m% OME bis 70 m% HVO und 30 m% OME. Die Volumenanteile der oberen und unteren Phase variieren je nach Zusammensetzung deutlich.

Bei den Mischungen 6 und 7 (60 % bzw 70 % HVO-Anteil) ist der Volumenanteil der unteren Phase nicht in der Abbildung zu erkennen.

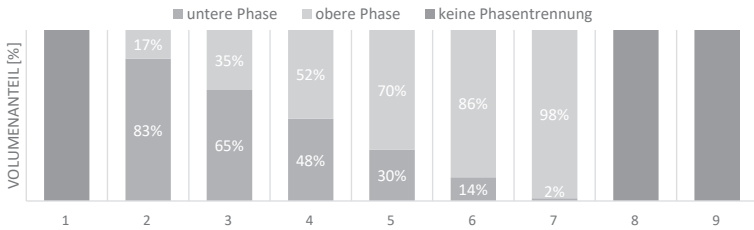


Abbildung 3: Mischungslücke im Zweikomponentensystem aus HVO und OME bei den Proben 2 bis 7. Die Zusammensetzung ist aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Abbildung 4 zeigt die mit dem Interdigitalkondensator gemessene Permittivität für die homogenisierten Mischungen aus HVO und OME und den Permittivitäten der oberen und unteren Phasen bei auftretender Phasentrennung. Darüber hinaus ist die Permittivität von HVO und OME jeweils als Grenze dargestellt. Die Permittivität der homogenisierten Mischungen ist abhängig vom Massenanteil. Mit zunehmendem HVO Anteil sinkt ϵ_r der homogenisierten Mischung und nähert sich dem Wert von reinem HVO an.

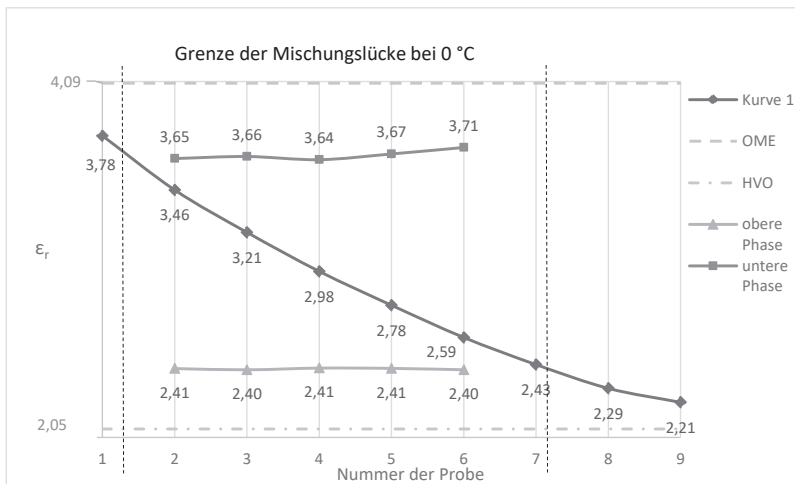


Abbildung 4: Vergleich der gemessenen Permittivität der homogenisierten HVO/OME Mischungen mit den Permittivitätswerten der oberen und unteren Phase bei auftretender Phasentrennung.



Die Permittivität der oberen Phase für die Mischungen 2 bis 6 (20 bis 60 m%HVO) liegt konstant bei gleichem Wert. Bei der unteren Phase ist eine leichte Zunahme bei den Mischungen 5 und 6 zu beobachten. Allerdings kann auch hier von einem konstanten Wert für die Permittivität ausgegangen werden. Die Zusammensetzung der oberen und unteren Phase ist folglich unabhängig vom Mischungsverhältnis aus HVO und OME. Ein höherer HVO Anteil bewirkt lediglich eine Volumenzunahme der oberen Phase und ein steigender OME Anteil eine Volumenzunahme der unteren Phase.

Unter der Annahme, dass die Permittivitätswerte der oberen bzw. unteren Phase die maximale Beimischung ohne auftretende Phasentrennung darstellt kann mittels Ausgleichsrechnung, basierend auf den Permittivitätswerten der homogenisierten Mischungen und deren bekanntes Mischungsverhältnis, die Beimischungsgrenzen der Mischungslücke berechnet werden. Für die obere Phase ($\epsilon_r = 2,41$) ergibt sich eine Zusammensetzung von 28,6 m% OME und 71,4 m% HVO. Das bedeutet, dass bei 0 °C die maximale Beimischung, bei der keine Phasentrennung auftritt, von OME zu HVO bei 28,6 m% liegt. Für die untere Phase ($\epsilon_r = 3,67$) ergibt sich eine Zusammensetzung von 13,7 m% HVO und 86,3 m% OME.

Die Polaritätsunterschiede haben einen großen Einfluss auf die Mischbarkeit der Kraftstoffe. Aus diesem Grund wurden neun Proben mit zusätzlich 10 m% eines Lösungsvermittlers untersucht (siehe Tabelle 3). Als Lösungsvermittler wurde Used Cooking Oil Methyl Ester (UCOME) verwendet, dessen Permittivität ($\epsilon_r = 3,27$) zwischen der Permittivität von HVO ($\epsilon_r = 2,05$) und OME ($\epsilon_r = 4,09$) liegt. Außerdem kann UCOME dank seiner Molekülstruktur, die aus einem polaren sowie unpolaren Teil besteht (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), die Löslichkeit der Kraftstoffe in einem Temperaturbereich bis -15 °C gewährleisten.

Tabelle 3: Massenprozent der Mischungen aus HVO, OME und UCOME.

Kraftstoff	Massenprozent [%]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HVO	10	20	30	40	50	60	70	80	90
OME	90	80	70	60	50	40	30	20	10
UCOME	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Tabelle 4: Eigenschaften von Used Cooking Oil Methyl Ester (UCOME).

Kraftstoff	Dichte bei 25 °C [kg/m ³]	Relative Permittivität ϵ_r [-]	Struktur
Used Cooking Oil Methyl Ester (UCOME)	874,6	3,27	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$

R = unterschiedliche Fettsäurereste entsprechend der Rohstoffquelle

Durch die Zugabe von 10 m% UCOME konnte die Phasentrennung unterbunden werden. Tests im Klimaschrank ergaben, dass durch die Zugabe von UCOME die Temperatur, bei der eine Phasentrennung auftritt von 10 °C (HVO/OME) auf -15 °C gesenkt werden konnte.

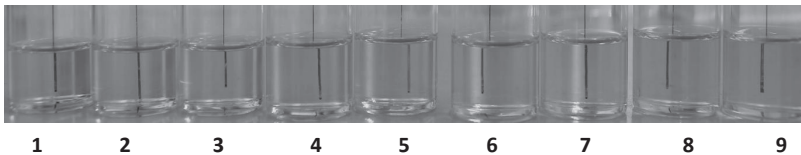


Abbildung 5: Mischungen von HVO, OME und 10 % UCOME.

Die gemessene Permittivität der Mischungen mit zusätzlichen 10 % UCOME sind in Abbildung 6 zu sehen. Der Kurvenverlauf mit zusätzlichen 10 % UCOME ist im Vergleich zu den HVO/OME Mischungen zu höherer Permittivität verschoben. Bei den Mischungen 4 bis 9 (40% bis 90 % HVO) ist ein gleichbleibender Versatz bei 10 % UCOME zu erkennen. Bei den Proben 1 bis 3 nimmt die Differenz der beiden Kurven ab. Dieser Verlauf entspricht jedoch nicht der zu erwartenden Abnahme der Permittivität. Bei einem hohen Massenanteil an OME ($\epsilon_r = 4,09$) bewirkt die Zugabe von UCOME ($\epsilon_r = 3,27$) eine Abnahme der Permittivität im Vergleich zur HVO/OME Mischung ohne UCOME. Diese Abweichung der experimentellen Ergebnisse vom Erwartungswert macht eine weitere Untersuchung notwendig. Um die Abnahme der Permittivität bei hohem Massenanteil an OME zu validieren wurden theoretische Berechnungen durchgeführt.

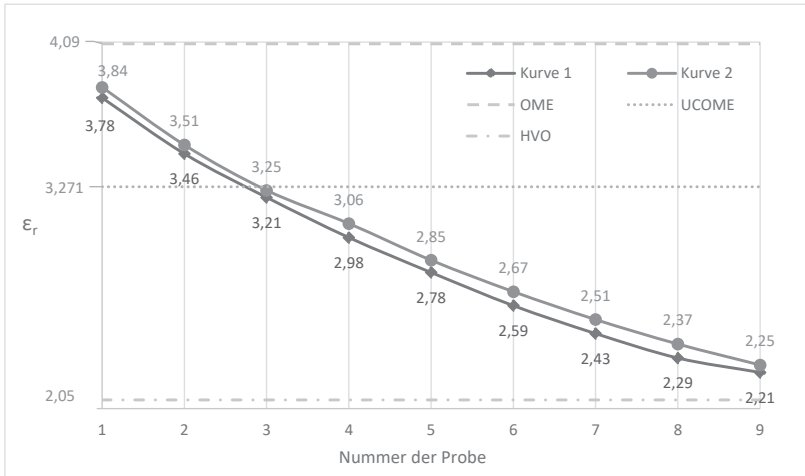


Abbildung 6: Vergleich der gemessenen Permittivität einer Mischung aus HVO/OME (Kurve 1) und HVO/OME + 10 % UCOME (Kurve 2).

3.2 Theoretische Berechnung

Um die gemessenen Permittivitäten der Mischungen mit UCOME zu validieren, wurde das Modell der effektiven Dielektrizitätskonstanten von inhomogenen Mehrstoffgemischen benutzt (Stroud 1998). Die Gleichungen, basierend auf der effektiven Mediumtheorie, verwenden die Permittivität und Volumenanteile der Einzelkomponenten. Es ist zu beachten, dass die Effektive-Mediumtheorie makroskopische Eigenschaften eines inhomogenen Mehrstoffgemisches beschreibt. Daher ist sie zur Berechnung der Permittivität nützlich, wenn es eine Phasentrennung gibt. Da eine Gleichung zur Beschreibung einer homogenen Mischung, die abhängig vom makroskopischen Parameter ist, in der Literatur nicht gefunden wurde, wurde trotzdem die obengenannte Theorie verwendet, um die Permittivität der homogenen Mischung aus HVO, OME und UCOME zu bestimmen und daher zu prüfen, ob sie in diesem Fall geeignet ist.

Die Maxwell-Garnett Gleichung (Garnett 1904), auch Clausius-Mossotti-Approximation genannt, wurde zur Berechnung der effektiven Dielektrizitätskonstanten aufgestellt. Obwohl die Materialien der Mischung öfter aus einer makroskopischen Skala von Inhomogenität bestehen, kann eine Region, die viel größer als der atomare Bereich ist, als homogen angenommen werden (Levy 1997). In diesem Fall kann das makroskopische Verhalten durch die Effektivwerte bzw. durch die effektive Dielektrizitätskonstante beschrieben werden (Yang und Huang 2007).

Aus Gleichung (5) ergibt sich die effektive Permittivität ϵ_e von zwei Elementen bzw. Kraftstoffe nach der Maxwell-Garnett-Approximation, wobei einer der Mischungsbestandteile als Host angenommen wird. Hierbei entsprechen ϵ_h und p_h der Permittivität bzw. dem Volumenanteil des Hosts sowie ϵ_1 und p_1 der Permittivität bzw. dem Volumenanteil des hinzugefügten Materials. Je nach Zuordnung zu 1 oder h der Mischungskomponenten ergeben sich unterschiedlich berechnete Permittivitäten der Mischung.

$$\epsilon_e = \epsilon_h \cdot \frac{\epsilon_1 \cdot (1 + 2p_1) + 2\epsilon_h \cdot (1 - p_1)}{\epsilon_1 \cdot (1 - p_1) + \epsilon_h \cdot (2 + p_1)} \quad (5)$$

Die Gleichung (5) kann auch in der Form der Gleichung (6) dargestellt werden.

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_h}{\epsilon_e + 2\epsilon_h} = p_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} \quad (6)$$

Bei mehr als zwei Komponenten in der Mischung, kann die effektive Permittivität wie folgt bestimmen werden:

$$\frac{\epsilon_e - \epsilon_h}{\epsilon_e + 2\epsilon_h} = \sum_{i=1}^n p_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} \quad (7)$$

Eine weitere Gleichung zur Berechnung von ϵ_e stellt die Bruggeman-Approximation (Bruggeman 1935) (siehe Gleichung (8)) da. In diesem Fall werden die Permittivität sowie der Volumenanteil der Materialien mit 1 und 2 jeweils bezeichnet. Wegen der Symmetrie von Formel (8) spielt hier keine Rolle, ob die Bezeichnungen 1 und 2 ausgetauscht werden.

$$p_1 * \frac{\epsilon_1 - \epsilon_e}{\epsilon_1 + 2 * \epsilon_e} + p_2 * \frac{\epsilon_2 - \epsilon_e}{\epsilon_2 + 2 * \epsilon_e} = 0 \quad (8)$$

Gleichung (8) kann für die Berechnung von ϵ_e einer Mehrstoffmischung umgestellt werden:

$$\sum_{i=1}^n p_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_i + 2\epsilon_e} = 0 \quad (9)$$

Aus Gleichung (5) bzw. (6) und Gleichung (8) wurde die Permittivität der Mischung aus HVO und OME ermittelt. Auf diese Weise wird ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Permittivität für die Mischung aus HVO und OME in Abbildung 7 dargestellt. Bei der Maxwell-Garnett-Approximation ergeben sich zwei mögliche Ergebnisse, je nachdem ob HVO oder OME als Host in der Gleichung angenommen wird.

Bei der Betrachtung von OME und HVO Mischungen zeigt die Annahme von HVO als Host die bessere Übereinstimmung zu den experimentellen Werten. Wird OME als Host eingesetzt ergeben sich zwischen 30 % und 70 % HVO kleine Abweichungen zwischen Berechnung und Experiment.

Im Gegensatz dazu weicht die Permittivität nach der Bruggeman-Approximation (BG) deutlich ab, wobei die Differenz zwischen *exp* und *BG* bei einer hohen bzw. geringen Konzentration von OME kleiner bzw. größer ist.

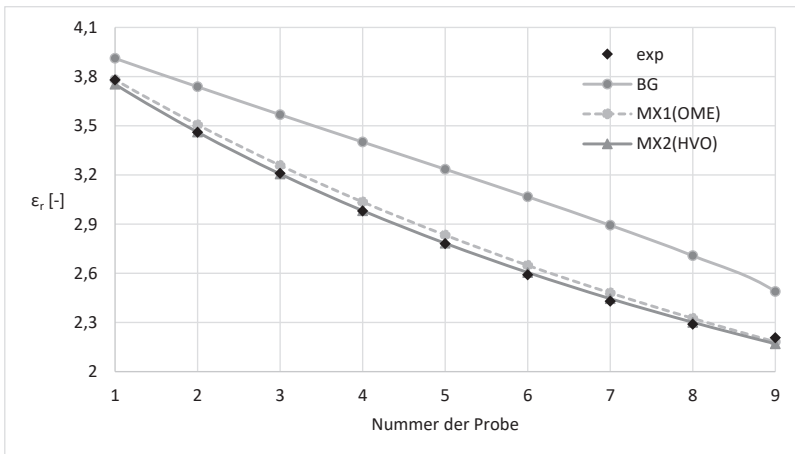


Abbildung 7: Vergleich der experimentellen (*exp*) und der theoretischen Permittivität der Mischung aus HVO und OME. Die theoretische Berechnung erfolgte durch die Bruggeman-Approximation (BG) und die Maxwell-Garnett-Approximation mit OME als Host (MX1) und HVO als Host (MX2).

Aufgrund der sehr guten Beschreibung der experimentellen Daten der HVO/OME Mischung durch die Maxwell-Garnett Gleichung wurde die Berechnung aus Gleichung (6) und (8) ebenfalls für die Dreikomponentenmischung durchgeführt (Abbildung 8).

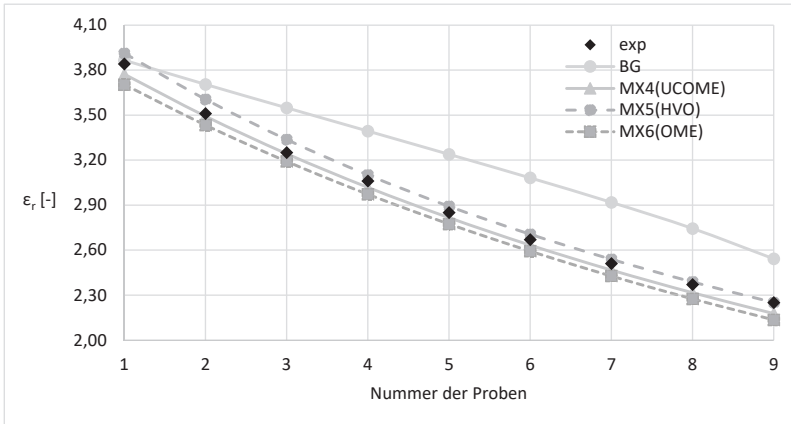


Abbildung 8: Vergleich der experimentellen (exp) und der theoretischen Permittivität der Mischung aus HVO, OME und UCOME. Die theoretische Berechnung erfolgte durch die Bruggeman-Approximation (BG) und die Maxwell-Garnett-Approximation mit UCOME (MX4), HVO (MX5) bzw. OME (MX6) als Host.

Analog zur HVO/OME Mischung eignet sich die Bruggeman Gleichung nicht das System aus HVO, OME und UCOME zu beschreiben. Für die Maxwell-Garnett Gleichung wurden alle drei Komponenten jeweils als Host berücksichtigt. Keine der drei Berechnungen konnte den experimentellen Verlauf exakt Beschreiben. Dies schließt auch die Abweichung des experimentellen Verlaufs von dem Erwartungswert ein.

Da im Zweikomponentensystem HVO/OME eine gute theoretische Beschreibung des System durch die Maxwell-Garnett Gleichung durchgeführt werden konnte, wurde die HVO, OME und UCOME Mischungsreihe mit nur zwei Parametern beschrieben. Dazu wurden HVO und OME als eine Komponente zusammengefasst. UCOME und HVO/OME wurden jeweils als Host betrachtet (Abbildung 9). Im Bereich 60 bis 90 % HVO zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Werten. Zwischen 10 und 60 % HVO liegt der theoretische Wert bei sinkendem HVO Gehalt immer deutlicher unterhalb des Experiments. Dies entspricht exakt dem eigentlichen erwarteten Verlauf, den das Experiment abbilden sollte. Dabei spielt es keine Rolle ob HVO/OME oder UCOME als Host betrachtet werden. Beide Fälle liefern das gleiche Ergebnis. Weitere Untersuchungen müssen zeigen welche Einflüsse zur Abweichung zwischen theoretischem Wert und Experiment führen und reproduziert werden können.

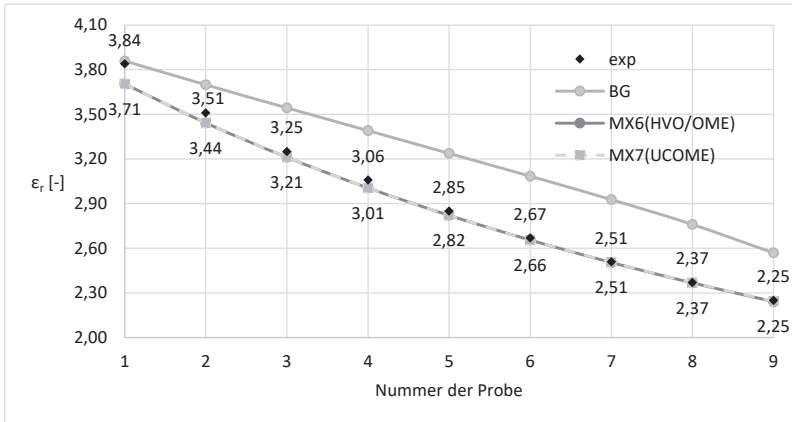


Abbildung 9: Vergleich der experimentellen (exp) und der theoretischen Permittivität der Mischung aus HVO, OME und UCOME. Die theoretische Berechnung erfolgte durch die Bruggeman-Approximation (BG) und die Maxwell-Garnett-Approximation mit HVO/OME als Host (MX3) und UCOME als Host (MX4).

4. Zusammenfassung

Die Mischbarkeit von HVO und OME mit verschiedenen Massenprozenten wurde experimentell sowie theoretisch untersucht. Dafür wurde die Permittivität der homogenisierten Mischung sowie der oberen und unteren Phase gemessen, wobei eine Abhängigkeit der Permittivität vom Massenanteil der Kraftstoffe deutlich zu sehen ist. Im Bereich von 20 bis 70 % HVO Anteil tritt bei ca 10 °C eine Phasentrennung auf. Über die Permittivitäten der ausgebildeten Phasen konnte deren Zusammensetzung bestimmt werden. Aus der Zusammensetzung konnten die maximalen Beimischen von HVO zu OME und OME zu HVO bestimmt werden, bei der keine Phasentrennung auftritt. Durch die Zugabe von UCOME als Lösungsvermittler konnte die Temperatur, bei der es zur Phasentrennung kommt, auf -15 °C gesenkt werden. Durch Abweichung des Kurvenverlaufs bei der Zugabe von UCOME vom Erwartungswert wurden die experimentellen Permittivitätswerte durch die effektive Medium-Theorie mittels der Maxwell-Garnett Gleichung plausibilisiert. Die Mischungsreihe HVO/OME konnte exakt beschrieben werden und für die Mischungsreihe mit 10 % UCOME konnte der erwartete Verlauf bestätigt werden. Weitere zukünftige Untersuchungen müssen zeigen welche Einflüsse zur Abweichung zwischen theoretischem Wert und Experiment führen und ob diese reproduziert werden können.



5. Literaturverzeichnis

Debye, P. (1929): Polare Molekeln; S. Hirzel Verlag; Leipzig.

Garnett, J. C. M. (1904): Colours in Metal Glasses and in Metallic Films; Phil. Trans. R. Soc. A. 203, 385–420.

Garriz Ruiz, A.; Gasque Silva, L.; Martínez Vázquez, A. (2005): Química universitaria; Pearson Educación.

Levy, O. (1997): Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions: Application to conducting polymers; Phys. Rev. B. 56, 8035–8046.

Reichardt, C. (1994): Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators; Chem. Rev. 94, 2319–2358.

Stroud, D. (1998): The effective medium approximations: Some recent developments; Superlattices Microstruct. 23, 567–573.

Yang, W. Z.; Huang, J. P. (2007): Effective mass density of liquid composites: Experiment and theory; J. Appl. Phys. 101, 64903.



Separation of oligomers in ageing engine oil mixed with biodiesel using the process of adsorption

Jerome Kpan¹, Jürgen Krahl^{1,2,3}

¹Coburg University of Applied Sciences and Arts, Friedrich-Streib-Straße 2, 96450 Coburg, Germany

²Ostwestfalen-Lippe University of Applied Sciences, Langenbruch 23, 32657 Lemgo, Germany

³www.fuels-jrg.de

Corresponding author: jerome.kpan@tac-coburg.de

Abstract

This study presents the feasibility of using the process of adsorption to mitigate the negative impact of the use of biodiesel on the crankcase oil by removing oligomers formed in the oil resulting from the degradation of biodiesel. Neat engine oil was mixed with RME and aged at 170°C for 80 h and subjected to separation using adsorbents. The adsorption experiments were carried out as a function of initial concentration of the adsorbate and adsorbent dosage. The separation of the oligomers was carried out through fixed bed columns made of 20 g of 20 % Dimethyldichlorosilane (DMDCS) deactivated adsorbent. A total acidity of 15.19 mg KOH/g of the mixture of engine oil and RME aged for 80 h after the adsorption was reduced to 9.98 mg KOH/g. With about 36 % of the oligomers removed, 10 % decrease in viscosity after separation and no significant reduction in the additives concentration, this study have shown that adsorption is a potential useful tool for oligomers removal from ageing or aged mixture of RME and base oil.

Keywords: biodiesel, engine oil, dilution, oligomers, adsorption.

1 Introduction

The renewed interest in alternative fuels has given a boost to cleaner and more environmentally friendly fuels. Increase in greenhouse gases (GHG) and climate change activities are the driving force for switching from fossil fuels to alternative fuels.

Numerous regulations have been adopted by the European Commission. Member States have committed themselves to reducing greenhouse gas emissions (GHG) by 20 %, increasing the share of renewable in the EU's energy mix to 20 %, and achieving the 20 % energy efficiency target by 2020 [1].

By 2050, the EU should cut greenhouse gas emissions to 80 % below 1990 levels. According to the Commission, by 2050 transport emissions, excluding international maritime transport must be cut by 54-67 % [1, 2].

Socio-political schemes have great interest in the addition of biogenic components to the fossil fuel to increase the share of renewable energies and reduce the dependence on the mineral oil as well as reduce the CO₂ emissions. Currently up to 7 % of commercial diesel fuel consists of rapeseed oil in Germany [3].

The most common biofuel is biodiesel which can be used in diesel engines. Biodiesel fuel is chemically fatty acid methyl ester (FAME) and is produced from various feedstocks such as vegetable oil, animal fat or used cooking oil. In Europe, mainly rapeseed oil is used as the raw material [4].

The use of biodiesel as an alternative fuel comes with its attendant problems. Dick Beercheck (2008) reported the impact of biodiesel on engine cleanliness and the potential consequences of fuel dilution.

Biodiesel is less volatile than conventional diesel fuel and tends to concentrate in the sump over time and the level of unburnt fuel can build up. This increases the viscosity of the lubricant and fuel dilution increases [5]. As such in the internal combustion engine, there is always a certain amount of unburnt fuel. This fuel results from complete or incomplete combustion and passes through the piston rings and cylinder and finds its way into the lubricating oil [6]. Modern diesel engines are equipped with diesel particulate filters (DPF). In these engines, fuel is post-injected into the cylinder to increase the exhaust gas temperature and help burn the carbon-based deposits. This post-injection for after-treatment system regeneration leads to unburnt fuel on the cylinder walls. This finally finds its way into the crankcase.

In the crankcase, the biodiesel is less likely to evaporate out of the engine oil due to its higher boiling range of about 340 °C to 375 °C [7, 8]. This therefore, leads to higher levels of oil dilution [9]. The fuel dilution increases oxidation and oil viscosity. Biodiesel fuels contain significant amounts of unsaturated fatty acid esters and therefore, are prone to oxidative degradation. This promotes faster lubricant degradation [5]. Biodiesel therefore, accelerates the degradation of crankcase oil and this result in the short period of oil drain interval [6, 10-14].

From the above literature, studies have been conducted on combustion characteristics, emissions, engine performance, fuel consumption, and the effects on crankcase oil properties when using biodiesel. Also the use of additives to control the stability of biodiesel has also been documented ^[10].

The present study was carried out to consider adsorption as a means to mitigate the negative impact of the use of biodiesel on the crankcase oil by removing oligomers formed in the oil as a result of the degradation of the biodiesel. The adsorption techniques are seen to be an efficient process to remove oligomers. The separation of the oligomers was carried out through fixed bed columns made of 20 g of 20 % Dimethyldichlorosilane (DMDCS) deactivated adsorbents. These deactivated adsorbents have been extensively used in this project in view of getting the parameters necessary to establish a tailor made adsorbent for the purpose of selectivity.

2 Materials and Methods

2.1 Oil and fuel mixtures

For the ageing experiments, a mixture of neat engine oil with rapeseed oil methyl ester (RME) was used. The mixture had 80 % engine oil and 20 % RME and was aged for 80 h at 170 °C to create oligomers for subsequent separation with adsorbents.

The mixing ratio of the mixtures were selected based on engine oil samples that were examined as part of a fleet project with biogenic fuel at Volkswagen AG ^[15]. Fang and McCormick ^[16] defined the biodiesel admixture of 20 % up to 30 % as worst-case. They have proved that mixtures containing 20 % to 30 % biodiesel in diesel fuel have the highest tendency for deposit formation.

2.2 Ageing equipment

The ageing apparatus was constructed based on the oil stability index measurements (OSI) according to the standard DIN EN 14214 for FAME. Both the OSI and the apparatus used in this study included a sealed and heated reaction vessel. Contrary to the prescribed temperature of 110 °C, air flow of 10 L/h and a mass of 7.50 g of sample in the OSI, a temperature of 170 °C, air flow of 300 mL/min and a volume of 200 mL of sample were used in the ageing set up. Singer et al. (2014) reported that an ageing



process with simplified known ageing procedures like the defined temperature program was developed and used. It proved that the same results could be achieved with a constant temperature of 170 °C as used in this study. With this method, the reaction time is shortened. Therefore, the engine oil change interval of 30,000 km can be simulated within 40 h. This ageing set permitted the use of large volume of the sample as compared with Rancimat.

2.3 Adsorbents

For the process of adsorption of oligomers, Silica gel and Aluminum oxide bought from Carl Roth GmbH Co. KG-Germany were used in this study. The adsorbent was prepared by chemical deactivation using Dimethyldichlorosilane (DMDCS) since the active sites of the adsorbent do not possess the same energy of interaction with any given solute. For the deactivation, 20 % of DMDCS solution was prepared in a brown bottle by taking 100 mL of the DMDCS solution and diluting it to 500 mL with toluene. 50 g of Silica gel was soaked in the deactivation solution for about 30 min. After rinsing it twice with pure toluene, it was again soaked in methanol for about 30 min and rinsed with methanol and then dried under nitrogen atmosphere.

2.4 Process of separation

The column bed was loaded with the deactivated adsorbent and 30 mL of the aged neat engine oil and RME mixture was poured under gravity onto it and gently so that it didn't disturb the evenness of the bed. The time taken for the mixture to flow through the adsorbent was noted and taken into consideration.

The adsorption of oligomers onto the adsorbents was studied by varying the amount of the adsorbent. It was observed that the percentage of adsorption increased linearly as the adsorbent dose increased. At 20 g/L dose, there was more than 60 % removal of oligomers and therefore, this amount was thus used for all other experiments.



2.5 Analytical methods

2.5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

For Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis, a Nicolet 6700 FTIR from thermo scientific company was used. The thermo scientific omnic software was used for the evaluation of the measurements. This instrument is equipped with an ATR-crystal for ATR spectroscopy. The crystal needs just a drop of the sample which is sufficient for analysis. A DTGS detector is in use in the machine. It has an XT-KBr beam splitter. The background and sample were each scanned 16 times.

2.5.2 Size Exclusion-Chromatography (SEC)

Size exclusion chromatograms (SEC) were measured using Agilent Technologies 1260 Infinity quaternary LC Systems with a column length of 30 cm, pore size 5 microns, porosity of 100 Å, refractive index detector and using tetrahydrofuran (THF) as solvent. Three columns were used in series with a flow rate of 0.5 mL/min at 45 °C. The SEC measurements were done with 10 mg of the sample mixed with 1000 µL THF.

2.5.3 Potentiometric determination of the Total Acid Number (TAN)

Total acid number was measured using a fully automated measurement system developed by Metrohm (Titrando 888). The potentiometric determination was carried out according to ASTM D664. The acid number is a useful tool in monitoring degradation of biodiesel since the acid number increases with degradation.

2.5.4 Determination of Viscosity

Viscosity was measured using an Anton Paar Stabinger viscometer. This is done by measuring the kinematic viscosity at temperatures of 40 °C and 100 °C. The viscosity was measured in mm²/S.



3 Results and discussion

3.1 Ageing of neat engine oil with RME

During the ageing of the mixture of fresh engine oil and RME, the building of oligomers could be detected. The ageing products from the reaction vessel were analyzed using size-exclusion-chromatography (SEC), Metrohm potentiometric titrator and viscometer. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to access the separation of the engine oil with the adsorbent. The FT-IR spectra of lubricants are generally complex, exhibiting numerous bands due to the wide variety of the additive constituents that may be present in a lubricant. This gives rise to readily identifiable bands in the spectrum making the direct determination of the difference in the peaks before and after separation easy.

Figure 1 shows the IR-Spectra of neat engine oil and engine oil after separation with the adsorbent. The bands at 655 and 975 cm^{-1} are attributed to Zinc dithiophosphate. Calcium magnesium sulphonate stretching bands occur at 1076 and 1061 cm^{-1} . Succinimide stretching bands are observed at 1773 , 1708 and 1709 cm^{-1} . The Polymethacrylate bands are also attributable to the wavenumbers 1270 , 1154 , 1169 , 1731 and 1732 cm^{-1} .

The wavenumbers within which the additives are observed has been magnified in Figure 2. It can be seen from the spectra that there has been very minimal changes in the bands generated before and after the separation with the adsorbents. It can therefore be said that the adsorbents have not removed any significant amount of the additives. This information from infrared analysis will complement the results that will be obtained by the elemental analysis using the inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy.

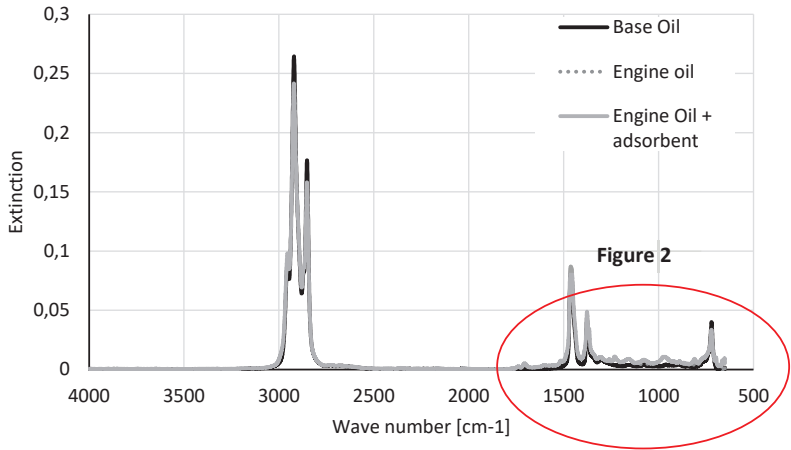


Figure 1 FTIR spectra of ageing engine oil for 80 h

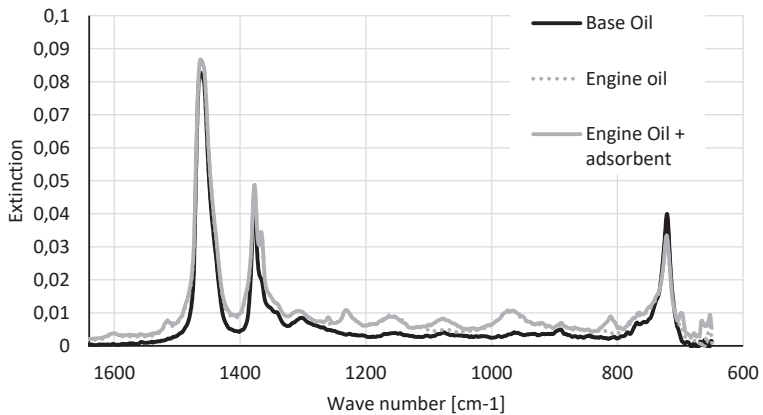


Figure 2 Magnified area of additives in the spectrum

3.2 Viscosity

Viscosity is an important quality of a lubricant because it is a measurement of the internal cohesiveness of the oil. When increases in temperature occur, the lubricant thins out reducing the viscosity. On the other hand, where there is decrease in the temperature, the lubricant thickens resulting in viscosity increase. Conversely, viscosity increase or decrease could also be attributed to but not limited to oxidation, polymerization, soot, contaminants to mention but a few. Decreases in viscosity could indicate fuel dilution, extended oil drain periods etc. The difference in changes of viscosity at high and low temperatures, commonly termed viscosity index is defined by the gradient between the viscosities measured at 40 °C and 100 °C. Also considering the fact that when there is 20 % change in the viscosity of the engine oil, usually termed the critical stage of the oil, the oil has to be changed. From Figure 3, it can be observed that the oil mixed with RME and aged for 80 h recorded a viscosity of 95.14 mm²/s. This viscosity measured at 40 °C is just above the critical stage of the oil. Upon separation with the adsorbents, the viscosity reduced to 85.99 mm²/s. This is about 10 % lower than the critical stage. Therefore, one can state here that some amount of the oligomers have been removed per the separation with the adsorbents. The viscosity measured at 100 °C did not differ from the trend observed at 40 °C. This is seen clearly in **Figure 4** where the aged mixture recorded a viscosity above the critical stage.

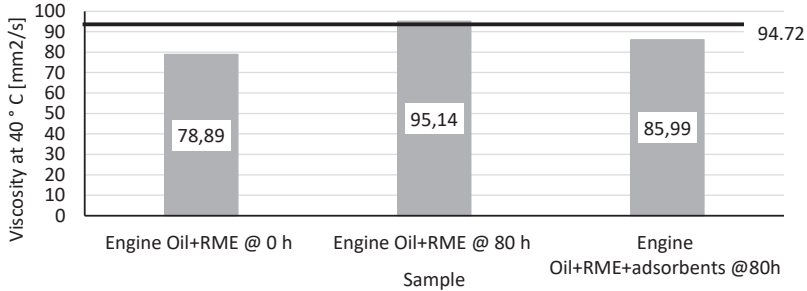


Figure 3 Viscosity aged engine and RME at 40 °C

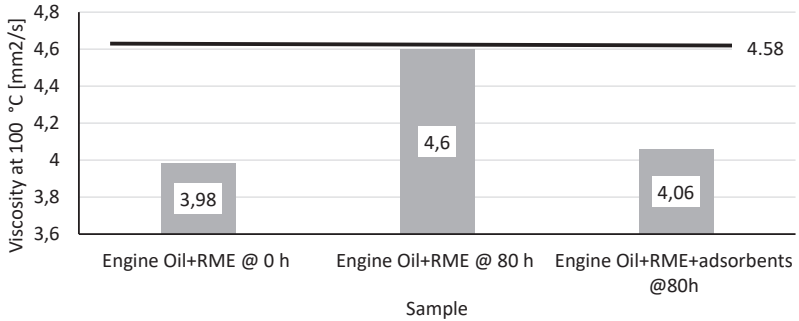


Figure 4 Viscosity of aged engine oil and RME mixture at 100°C

3.3 Size Exclusion Chromatography (SEC) determination of masses before and after separation using various deactivated adsorbents

In **Figure 5** and **Figure 6**, 80 h aged neat engine oil and RME mixture which was separated with the adsorbents are shown. It showed bigger molecules of about 675 g/mol been reduced to molecules of about 520 g/mol. The result confirms the fact that as a basic adsorbent, the deactivated adsorbents had high affinity for acidic components and therefore readily adsorbed them. This is an indication that adsorption has potentially removed the bigger built molecules formed during the ageing process.

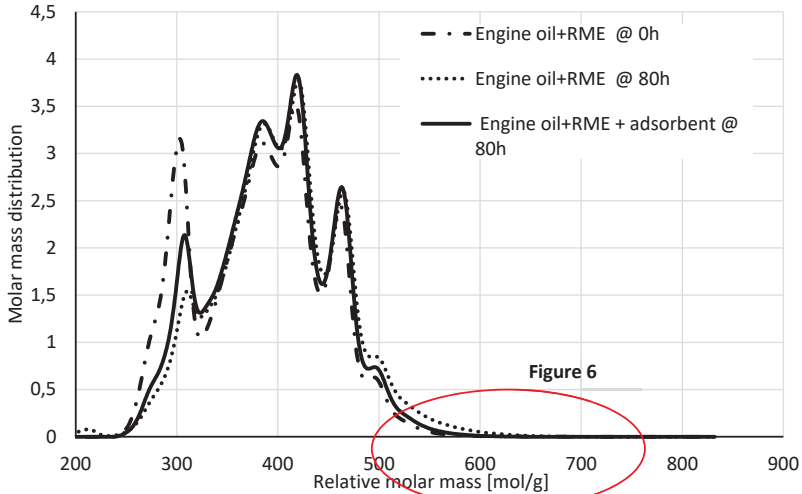


Figure 5 SEC of aged neat engine oil mixed with RME before and after separation with adsorbents

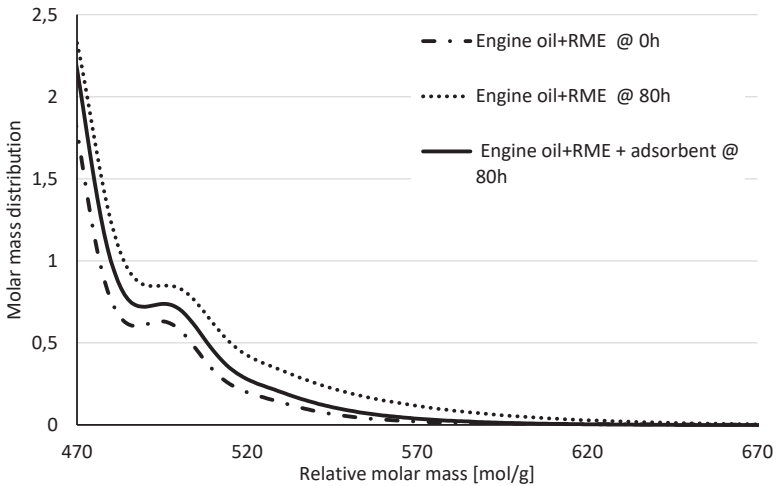


Figure 6 Magnified area of SEC of aged engine oil mixed with RME before and after separation with adsorbents

3.4 Effect of adsorbent dosage

The area under the SEC curve reflects the amount of oligomers formed. This area under the curve is therefore, dependant on the successful removal of higher built molecular mass substances by the different adsorbents. By integration, the area under the curve generated by the mixture of neat engine oil mixed with RME and aged for 80 h at 170 °C without any separation stood at 73.7 [g/mol]². This area has been successfully reduced to 47.2 [g/mol]² after separation, **Figure 7**. Imperatively 36 % of the oligomers formed have been removed from the aged sample by the adsorption process.

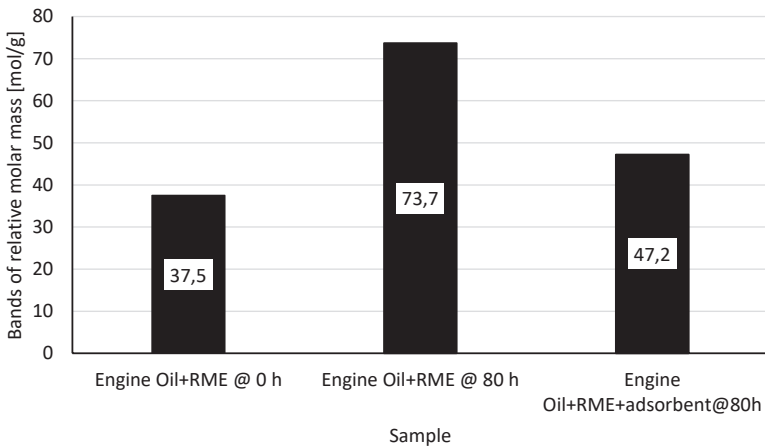


Figure 7 Integration of area under SEC of engine oil mixed with RME before and after separation with adsorbents

3.5 Total Acid Number (TAN)

Acid number is a measure of the amount of acid in the fuel. These acids emanate from two sources: during the production of the biodiesel; and as a byproduct from oxidation degradation ^[18].

The degradation products of biodiesel include acidic products. These acidic volatile decomposition products whose presence causes changes in the level of the total acid number are formed during the ageing process. Changes in the acid value before and after separation with the adsorbents also gives an indication of the effectiveness of the

adsorbent in excluding the oligomers. As shown in **Figure 8** there is a decrease in the total acid number after the adsorption process. This confirms that the adsorption process did remove some of the oligomers from the aged mixture. With a total acid number of 15.19 mg KOH/ g of the aged sample been reduced to 9.98 mg KOH/ g giving rise to 34 % acidic value reduction attest to the success of the adsorption process.

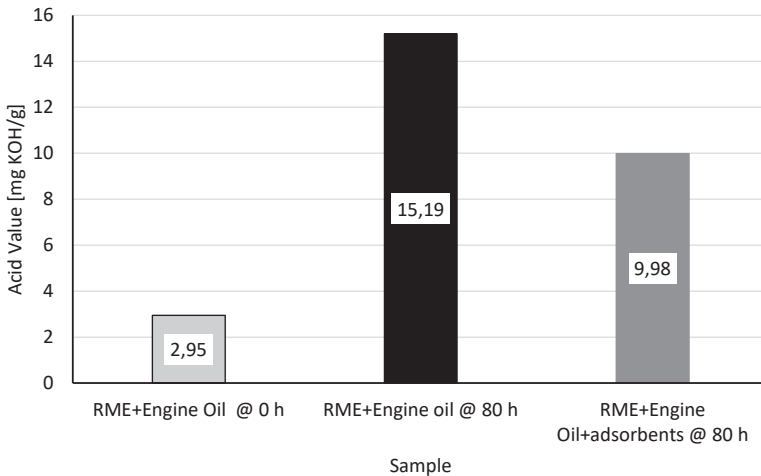


Figure 8 Total acid number of engine oil mixed with RME before and after separation with adsorbents

3.6 Impact on additives

The impact of the adsorption process on the additives in the engine oil was determined by measuring the concentrations of some selected elements before and after the adsorption process. Calcium, Phosphorus and Zinc were selected and their concentrations were determined using ICP-MS. The results as indicated in **Figure 9** shows that there is essentially no net significant impact on the additives by the adsorbents. The concentration of the elements before and after the separation registered marginal differences.

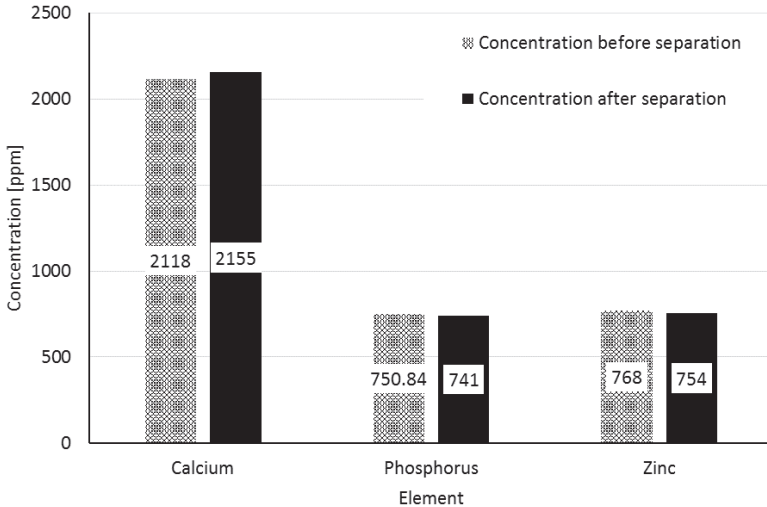


Figure 9 the concentration of additives before and after separation with adsorbents

4 Conclusion

This study investigated the use of adsorption to remove oligomers formed in ageing mixture of engine oil and RME. The total acidity of 15.19 mg KOH/ g of the mixture of engine oil and RME aged for 80 h after the adsorption was reduced to 9.98 mg KOH/ g. With about 36 % of the oligomers removed, 10 % growth in viscosity after separation and no significant reduction in the additives concentration, the adsorption process has demonstrated its potential in improving the stability of the oil. It can therefore, be concluded that adsorption has considerable potential for the removal of oligomers.



References

1. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en (assessed 14/2/17)
2. EU Regulation CO2 emissions from new passenger cars as of 2020 cep Policy Brief No. 2012-46 of 12 November 2012 <http://www.cep.eu/en/analyses-of-eu-policy/climate-protection/low-carbon-economy> (assessed 13/2/17)
3. BioKraftQuG (2006). Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes
4. https://www.mbusa.com/vcm/MB/DigitalAssets/pdfmb/serviceandparts/biodiesel_Brochure5.pdf (assessed 9/2/17)
5. Dick Beercheck, Green Fuels give engine oils the blues, L'n'G | Europe – Middle East – Africa May/June 2008
6. Levent Yürksek, Hakan Kaleli, Orkun Özener, Berk Özoğuz. The Effect and Comparison of Biodiesel-Diesel Fuel on Crankcase Oil, Diesel Engine Performance and Emissions, FME Transactions (2009) 37, 91-97
7. Xin He, Aaron M. Williams, Earl D. Christensen, Jonathan L. Burton, and Robert L. McCormick National Renewable Energy Laboratory October 5, 2011
8. Goodrum, J.W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow, Biomass and Bioenergy 22 (2002) 205 – 211
9. Shanta, Sultana Mahbuba, "Investigations of the Tribological Effects of Engine Oil Dilution by Vegetable and Animal Fat Feedstock Biodiesel on Selected Surfaces" (2011). Electronic Theses & Dissertations. 776. <http://digitalcommons.georgiasouthern.edu/etd/776>
10. Kiatkong Suwannakij, Teerapong Baitiang, Manida Tongroon*, Sathaporn Chunchakitiyanon and Nuwong Chollacoop Biodiesel Contamination in Engine Lube Oil, The Second TSME International Conference on Mechanical Engineering, 19-21 October, 2011, Krabi
11. Matthew J. Thornton, Teresa L. Alleman, Jon Luecke, and Robert L. McCormick, Impacts of Biodiesel Fuel Blends Oil Dilution on Light-Duty Diesel Engine Operation, Presented at the 2009 SAE International Powertrains, Fuels, and Lubricants Meeting, Florence, Italy, June 15–17, 2009
12. Ihwan Haryono, M Taufiq Suryantoro, Effects of Using Biodiesel on Engine Generator Components, International Journal of Engineering and Technology (IJET) – Volume 4 No. 5, May, 2014
13. https://www.deere.com/en_US/industry/engines_and_drivetrain/learn_more/biodiesel/what_every_biodeisel_user_needs_to_know/every_biodiesel_user.page
14. <http://www.lubricants.total.com/news/fuel-dilution-of-engine-oil-causes-and-effects.html> (9/02/2017)



15. Schütte, T (2006) Bewertung eines neuartigen Diesekraftstoffs hinsichtlich Emissionen und Auswirkungen auf Motorkomponenten im Flottenversuch; Diplomarbeit, Volkswagen AG Wolfsburg
16. Ghosh, S., Dutta, D.; A Comparative Study of the Performance & Emission Characteristics of a Diesel Engine Operated on Soybean Oil Methyl Ester(SOME), Pongamia Pinata Methyl Ester(PME) and Diesel, International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES) 2319-1821 Vol 1 (4) December 2012, PP.22-27
17. Singer, A., Ruck, W., Krahl, J.: Influence of Different Biogenic Fuels on Base Oil Aging, SAE-Technical Paper 2014-01-2788, 7 S., 2014.
18. Biodiesel guidelines, March 2009, Worldwide Fuel Charter Committee

Grundöalterung unter Einfluss verschiedener Biokraftstoffe

Anja Singer¹, Thomas Garbe^{1,2}, Jürgen Krahl³

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

² Volkswagen AG

³ Hochschule Ostwestfalen-Lippe

Kurzzusammenfassung

Der Einsatz von erneuerbaren Energien im Verkehrssektor sowie die Reduktion der Abhängigkeit von fossilen Energieträgern gehören zu den politischen und wirtschaftlichen Zielen der Europäischen Union. Dies sind auch Ziele in vielen anderen Teilen der Welt. Die Dieselmotornorm (DIN EN 590) erlaubt in Deutschland eine Biodieselbeimischung von bis zu 7 % zum fossilen Dieselmotorkraftstoff. Hydriertes Pflanzenöl (HVO) stellt einen Weg dar, den Biogenitätsgehalt von Dieselmotorkraftstoffen noch weiter zu erhöhen. Versuchskraftstoffe wie *Diesel regenerativ* oder *Diesel R33* konnten in Flottenversuchen erfolgreich den Einsatz von Kraftstoffen mit hohem Biogenitätsanteil zeigen. Im Projekt *Diesel regenerativ* wurde ein Testkraftstoff mit 7 % Biodiesel und 93 % HVO in einem Kleinflottenversuch positiv untersucht. Da dieser Kraftstoff die Norm DIN EN 590 nicht vollständig erfüllen konnte, wurde im Projekt *Diesel R33* ein normgerechter Kraftstoff aus 67 % mineralischem Dieselmotorkraftstoff, 26 % HVO und 7 % Biodiesel eingesetzt. *Diesel R33* zeigte nach zwei Jahren Einsatz in einem Großflottenversuch durchweg positive Ergebnisse. Der, im Dieselmotorkraftstoff enthaltene, Biodiesel kann im Motoröl langfristig jedoch zu Ölschlamm führen. Beim Regenerationszyklus des Dieselpartikelfilters wird unverbrannter Kraftstoff über die Kolbenwand in das Motoröl eingetragen. Die hohe Siedelage des Biodiesels von ca. 360 °C verhindert im Gegensatz zu mineralischem Dieselmotorkraftstoff seinen destillativen Austrag und reichert ihn somit im Motoröl an. Dieser hat zusammen mit den hohen Temperaturen des Motors und Luftsauerstoff großen Einfluss auf das Motoröl. Der zugrunde liegende Effekt ist eine Autoxidationsreaktion, die zu einer qualitativen Verschlechterung des Motoröls und zu einer Verkürzung der Ölwechselintervalle führen kann. Dieser Effekt wird allgemein auch als Ölalterung bezeichnet. Die vorgestellte Arbeit beschreibt Untersuchungen zur Ölalterung im Labormaßstab mit reinem Grundöl und unterschiedlichen biogenen Kraftstoffen. Es wurde unadditiviertes Grundöl verwendet, um den Einfluss der Additive aus den Betrachtungen auszuschließen. Im Einzelnen wurden Grundölgemische mit 20 % biogenem Kraftstoff untersucht, um den Extremfall des Kraftstoffeintrags auf die Ölschlammbildung zu simulieren. Dabei wurde der Einfluss von Rapsölmethylester (RME), HVO sowie der beiden Kraftstoffe *Diesel regenerativ* und *Diesel R33* auf Oligomer- und Ölschlammbildung in reinem Grundöl untersucht. Im Ergebnis ist festzustellen, dass die Zugabe von 20 % RME im Gegensatz zu HVO, *Diesel regenerativ* und *Diesel R33* die Alterung des reinen Grundöls negativer beeinflusst.

1. Einleitung

Im Bereich des Kraftstoffdesigns beeinflussen derzeit zwei Aspekte die Kraftstoffforschung maßgeblich.

Auf der einen Seite ist die Europäische Union bestrebt, die Emissionen von Treibhausgasen zu reduzieren [1] und gleichzeitig den Anteil an erneuerbaren Energiequellen im Verkehrssektor auf 10 % bis zum Jahr 2020 zu erhöhen [2].

Auf der anderen Seite stellt die Endlichkeit des Erdöls, eine der wichtigsten Energiequellen der Welt, eine globale Herausforderung dar. Nach den Ölkrisen der 70er Jahre wurde die Suche nach alternativen Kraftstoffen intensiviert. Aufgrund technologischer Fortschritte sinken die Erdölreserven zwar langsamer als zunächst angenommen, die Ressourcen sind trotzdem begrenzt [3].

Einen Weg zum Erreichen der Klimaziele und dem Erhalt fossiler Ressourcen bietet in Deutschland die aktuelle Beimischung von 7 % Fettsäuremethylestern zum kommerziellen Dieselmotoröl [3]. Der Einsatz von Fettsäuremethylestern ist jedoch nur bedingt möglich, da er die Eigenschaften des Motoröls langfristig negativ beeinflusst.

Durch die Dieselpartikelfilterregeneration gelangt ein Teil des unverbrannten Kraftstoffs in das Motoröl und führt dort zu einer Verdünnung des Öls. Biodiesel hat einen höheren Siedepunkt (360 °C) als fossiler Kraftstoff (Siedebereich: ca. 180 °C bis 360 °C) und kann destillativ nicht wieder ausgetragen werden. Durch die Autoxidationsreaktion mit Sauerstoff führt der Eintrag von Biodiesel in das Motoröl zur Bildung von Ölschlamm. In dieser Studie wurden verschiedene biogene Kraftstoffe in Grundöl, dem unadditivierten Grundstock des Motoröls, thermooxidativ belastet und hinsichtlich ihres Alterungsverhaltens untersucht. Im Ergebnis kann festgestellt werden, dass ein Grundölgemisch mit 20 % RME schneller altert, als vergleichbare Grundölgemische mit HVO, *Diesel regenerativ* und *Diesel R33*.

2. Material und Methoden

Die Eigenschaften des Motoröls, wie z.B. die temperaturabhängige Viskosität, werden zum Großteil durch das reine Grundöl bestimmt. Durch den Einsatz von Additiven werden die Grundöleigenschaften gezielt verändert. Unerwünschte Eigenschaften werden gemindert und es werden dem Grundöl neue Eigenschaften verliehen [4]. Um den Einfluss der Additive für diese Arbeit auszublenden, wurde für alle Versuche reines, unadditiviertes Grundöl verwendet. Das Grundöl wurde sowohl in reiner Form untersucht als auch als Mischung aus 80 % Grundöl und 20 % Biokraftstoff [5]. Neben dem bekannten Biodiesel aus Rapsöl (Viskosität von 4,5 mm²/s und Dichte 883 kg/m³) kamen auch drei weitere biogene Kraftstoffe zum Einsatz. Bei diesen Kraftstoffen handelte es sich zum einen um hydriertes Pflanzenöl (HVO), das frei von Schwefel und Aromaten ist und eine kinematische Viskosität von 3 mm²/s und eine Dichte von 780 kg/m³ aufweist. Zum anderen wurden die beiden an der Hochschule Coburg getesteten Kraftstoffe *Diesel regenerativ* und *Diesel R33* untersucht. Dabei setzte sich der biogene Mischkraftstoff *Diesel regenerativ* aus 93 % HVO und 7 % Biodiesel zusammen und wies eine Viskosität von 3 mm²/s und eine Dichte von 786 kg/m³ auf. Der verwendete *Diesel R33* besteht aus einem Dieselmotoröl mit Additivpaket, dem 7 % Biodiesel und 26 % HVO beigemischt wurden. Durch diese Zusammensetzung konnte ein hoher biogener Anteil mit insgesamt

33 % erlangt werden. Für diesen Testkraftstoff wurde der Biodiesel aus Altspeiseölmethylester (UCOME) hergestellt.

Für die Alterungsuntersuchungen wurde eine Alterungsapparatur basierend auf dem Rancimat nach Norm DIN EN 15751 für FAME verwendet. Sowohl der Rancimat als auch die verwendete Apparatur in dieser Studie umfassen ein abgedichtetes und erhitztes Reaktionsgefäß. Während der Messung wird ein Luftstrom durch die Probe geleitet. Im Gegensatz zu der vorgeschriebenen Temperatur von 110 °C im Rancimat, wird in dieser Arbeit eine Temperatur von 170 °C verwendet. Diese Temperatur entspricht in etwa der Durchschnittstemperatur der Alterung nach Temperaturprofil von Schumacher (2013) [6] [7]. Nach Koch (2009) und Schumacher (2013) können so Motorölwechselintervalle von 30.000 km innerhalb von 40 Stunden simuliert werden [6] [8].

3. Ergebnisse

Angesichts der in der Arbeitsgruppe gewonnenen Ergebnisse zur reinen Grundölalterung wurden nun weiterführende Versuche mit Gemischen aus reinem Grundöl und verschiedenen biogenen Kraftstoffen durchgeführt. In Abbildung 1 ist die FTIR Analyse der gealterten Grundöl/Kraftstoff-Gemische nach einer Alterungszeit von 80 Stunden dargestellt. Zwischen den verwendeten Grundöl/Kraftstoff-Gemischen sind Unterschiede in der Intensität der Carbonylschwingungen bei der Wellenzahl 1750 cm^{-1} zu verzeichnen.

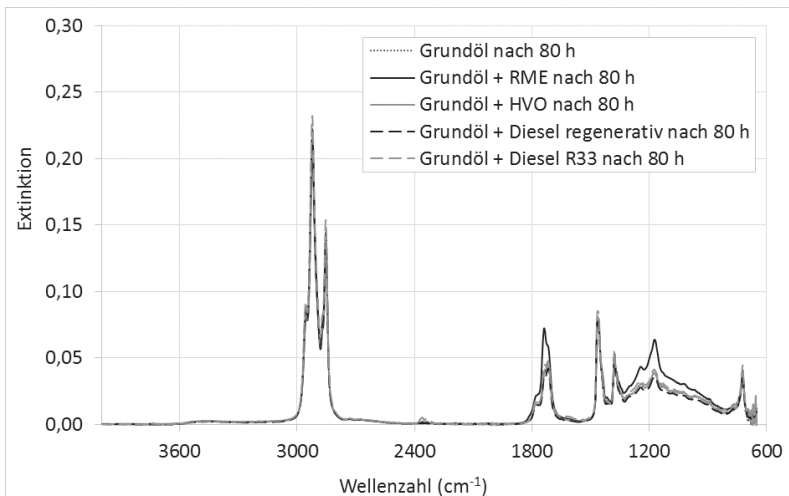


Abbildung 1: FTIR Analyse von Grundöl und Gemischen aus Grundöl mit 20 % biogenen Kraftstoffen nach 80 Stunden

Abbildung 2 zeigt die Vergrößerung der Carbonylschwingung der Grundöl/Kraftstoff-Gemische im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 1900 cm^{-1} nach einer Alterungszeit von 80 Stunden. Es ist zu erkennen, dass die gealterten Grundöl/Kraftstoff-Proben mit HVO, *Diesel regenerativ* und *Diesel R33* annähernd gleiche Alterungserscheinungen aufweisen wie reines Grundöl. Beim Grundöl/RME-Gemisch zeigt sich eine deutlich höhere Carbonylschwingung als bei den bereits beschriebenen Grundöl/Kraftstoff-Proben. Wie aus der Literatur bekannt ist, haben die im RME enthaltenen bisallylischen Gruppen zwischen zwei Doppelbindungen einen großen Einfluss auf den Alterungsprozess [4].

Bei den Carbonylschwingungen der Grundöl/Kraftstoff-Gemische aus Abbildung 2 wurde zur besseren Vergleichbarkeit der Gemische eine Flächenintegration zwischen 1600 cm^{-1} und 1900 cm^{-1} durchgeführt. Das Ergebnis ist als Balkendiagramm in Abbildung 3 zu finden.

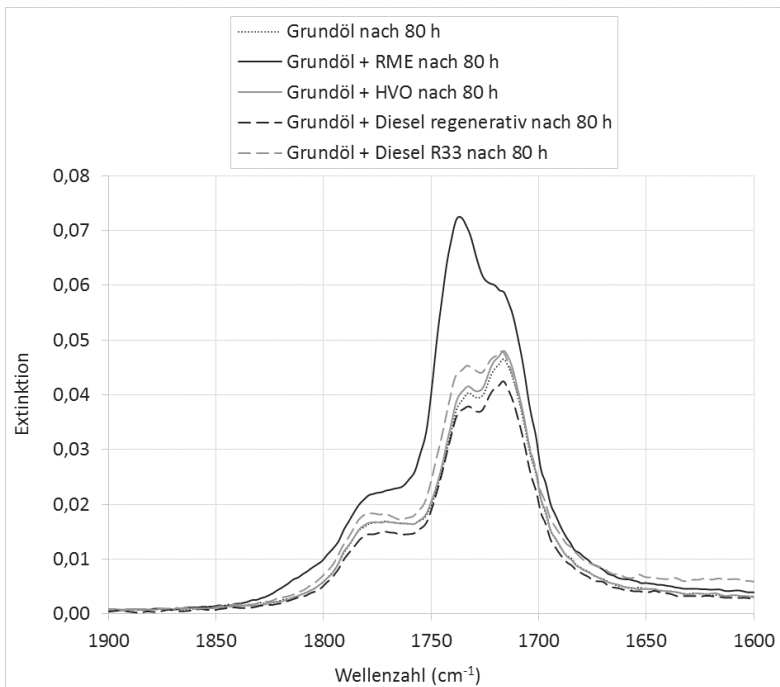


Abbildung 2: Vergrößerung der Carbonylschwingung aus dem FTIR Spektrum der Grundöl/Kraftstoff-Gemischen nach 80 Stunden

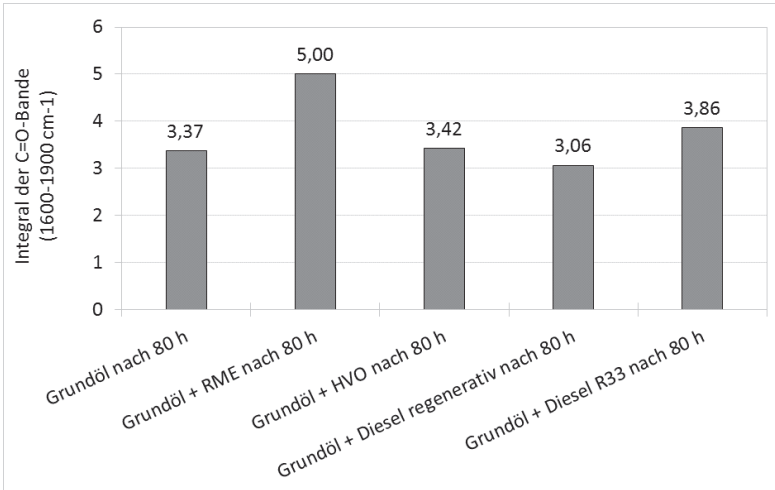


Abbildung 3: Balkendiagramm der Flächenintegration der Carbonylschwingung der Grundöl/Kraftstoff-Gemische nach 80 Stunden

Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, dass die Carbonylschwingung des Grundöl/RME-Gemisches im Gegensatz zum reinen Grundöl um den Faktor 1,5 zunimmt. Im Vergleich dazu liegt der Faktor der Schwingungsausprägung der Grundölgemische mit HVO (1,0) *Diesel regenerativ* (0,9) und *Diesel R33* (1,1) um den Faktor 1.

Um sicherzustellen, dass die Zunahme der Intensität bei der Carbonylschwingung auf die Alterung zurückzuführen ist, wurde eine GPC Analyse durchgeführt, die Aufschluss über die relative Größen der gebildeten Moleküle gibt. Bei der Alterung der Gemische wäre eine Verschiebung der Molmasse hin zu größeren molaren Massen zu beobachten. Abbildung 4 zeigt die Chromatogramme der Grundöl/Kraftstoff-Gemische im Vergleich zu reinen Grundöl nach einer Alterungszeit von 80 Stunden.

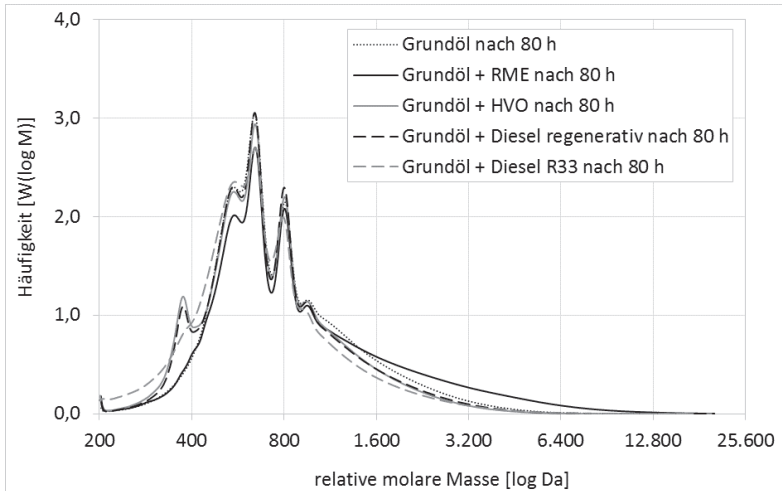


Abbildung 4: GPC Analyse von Grundöl und den Grundölgemischen mit biogenen Kraftstoffen nach 80 Stunden

Zur besseren Vergleichbarkeit der Grundölgemische wurde, wie bereits bei der FTIR Analyse, eine Flächenintegration zwischen der Molaren Masse von 1.000 Da und 20.000 Da durchgeführt.

Wie bereits aus dem FTIR Spektrum ersichtlich, zeigt die GPC Analyse aus Abbildung 4 und dem dazugehörigen Integral aus Abbildung 5 die Bildung höherer molarer Massen für das Grundöl/RME-Gemisch um den Faktor 1,3. Die Grundölgemische mit HVO, *Diesel regenerativ* und *Diesel R33* zeigen hingegen sogar geringere Alterungserscheinungen als das reine Grundöl. Die Reduktion liegt beim Faktor 1,2 für HVO und *Diesel regenerativ*. Der Kraftstoff *Diesel R33* zeigt sogar geringere Werte um den Faktor 1,6. Daraus kann geschlossen werden, dass das Grundöl/RME-Gemisch schneller altert als die reinen Grundölgemische mit HVO, *Diesel regenerativ* und *Diesel R33*.

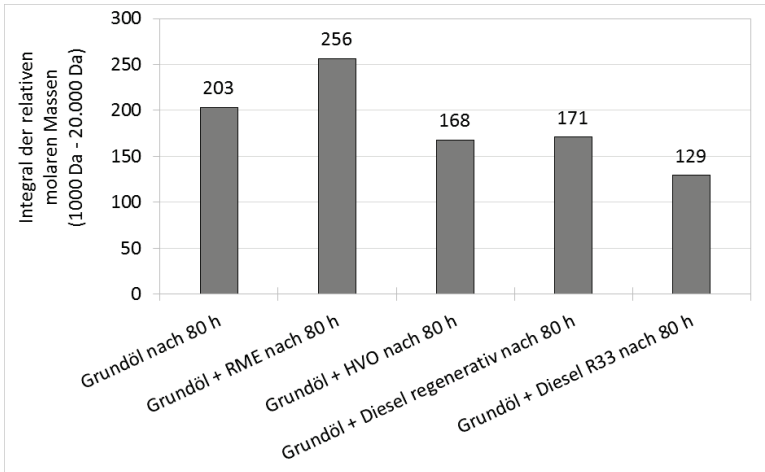


Abbildung 5: Balkendiagramm der Flächenintegration der großen molaren Massen aus der GPC Analyse der Grundöl/Kraftstoff-Gemische nach 80 Stunden

4. Fazit

Eine Motoröl/Kraftstoff-Zusammensetzung mit 20 % Kraftstoff bei PKW mit Dieselpartikelfilter ist zwar unerwünscht, jedoch im Realbetrieb möglich [6] [8] [13]. Bei der Dieselpartikelfilterregeneration und dem damit verbundenen Kraftstoffeintrag in das Motoröl werden die Ölwechselintervalle verkürzt. Um den Alterungsprozess im Motor aufklären zu können und die Auswirkungen verschiedener Kraftstoffe zu untersuchen, wurden Versuche mit Grundöl, dem Grundstock des Motoröls, und vier verschiedenen Kraftstoffen durchgeführt. Bei den getesteten Kraftstoffen handelte es sich um RME, HVO, *Diesel regenerativ* und *Diesel R33*.

Aus den Alterungsversuchen im Labormaßstab kann gefolgert werden, dass schon das reine und unadditivierte Grundöl altert. Der Grund dafür liegt in der Grundölszusammensetzung aus Alkanen, Isoalkanen, Cycloalkanen und Aromaten. Aus der Literatur ist bekannt, dass Isoalkane deutlich anfälliger für Autoxidation sind als n-Alkane [9]. Durch die geringere Bindungsstärke der tertiären Kohlenstoffe kommt es wesentlich einfacher zur Ausbildung von Radikalen. Dabei bilden sich tertiäre Alkyl-Radikale wesentlich einfacher als Methyl-Radikale und sind auch stabiler, da sie energieärmer sind [10] [11].

Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass das Grundölgemisch mit RME schneller altert als die Gemische mit HVO, *Diesel regenerativ* und *Diesel R33*. Dieser Effekt ist auf die höhere Anzahl an ungesättigten Stellen im Fettsäuremolekül zurückzuführen, die mehr Angriffsstellen für den Kettenstart der Autoxidationsreaktion bieten [13]. Die Oxidationsstabilität korreliert jedoch mit der Anzahl an Wasserstoffatomen zwischen zwei Doppelbindungen im Molekül, der sogenannten bisallylischen Stellung, und somit nicht direkt mit der Anzahl an Doppelbindungen [12].



Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Grundölgemische mit HVO, *Diesel regenerativ* und *Diesel R33* keinen Einfluss auf den Alterungsprozess von reinem Grundöl haben. Trotz der Beimischung von 7 % RME in den Kraftstoffen *Diesel regenerativ* und *Diesel R33* entsteht kein negativer Einfluss auf die Alterung. Der tatsächliche Anteil von RME in den untersuchten Grundölgemischen liegt bei beiden Kraftstoffen bei nur 1,4 % RME. Diese geringe RME-Konzentration zeigte somit keinen Einfluss auf den Alterungsprozess.

Literatur

- [1] Energy roadmap 2050 (2012) European Union; Luxembourg: Publication Office of the European Union; doi: 10.2833/10759
- [2] EG 2009/28 (2009). RICHTLINIE 2009/28/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG
- [3] BioKraftQuG (2006). Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Bundesgesetz, BT-Drs 16/2709
- [4] Bartz, W.J., Bartl, P., Christakudis, D., von Eberan-Eberhorst, C.G.A., Gegner, E., Hamblin, C., Holinski, R., Hubmann, A., Korff, J., Meyer, K., Raddatz, J., Schödel, U., Siegert, W., (1994); Additive für Schmierstoffe; Renningen-Malmsheim, Expert-Verlag, Kapitel: Additive für Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten; S. 7 ff.
- [5] Fang, H. und McCormick, R., "Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways," SAE Technical Paper 2006-01-3300 (2006) doi:[10.4271/2006-01-3300](https://doi.org/10.4271/2006-01-3300)
- [6] Schumacher, S. (2013). Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Diesel- und Biodieselskomponenten auf den Mechanismus der Ölschlammbildung im Motoröl. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
- [7] Singer, A., Ruck, W., Krahl, J. (2014) Influence of different biogenic fuels on base oil aging, SAE Technical Paper 2014-01-2788, doi: 10.4271/2014-01-2788
- [8] Koch, M. (2009). Entwicklung einer Methode zu Motoröralterungsuntersuchungen bei Diesel-PKW. Dissertation. Leuphana Universität Lüneburg
- [9] Breitmaier, E., Jung, G. (2005); Organische Chemie; Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur; 5. überarbeitete Auflage; Georg Thieme Verlag; Stuttgart, New York; Kapitel: Autoxidation, S. 38 ff. sowie Kapitel: Relative Stabilität von Alkylradikalen, S. 49 ff.
- [10] Peter, K., Vollhardt, C., Schore, N.E. (2011); Organische Chemie; fünfte Auflage; Wiley-VCH Verlag; Kapitel: Die Reaktionen der Alkane; S. 110 f.
- [11] Manahan, S. (2017); Environmental Chemistry; tenth edition; CRC Press; Taylor & Francis Group, LLC; S. 335; Kapitel: Reactivity of hydrocarbons
- [12] Cosgrove, J.P., Church, D.F., Pryor, W.A. (1987); The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids; Lipids; Vol. 22, No. 5; doi: 10.1007/BF02533996
- [13] Schütte, T (2006) Bewertung eines neuartigen Dieseldieselkraftstoffs hinsichtlich Emissionen und Auswirkungen auf Motorkomponenten im Flottenversuch; Diplomarbeit, Volkswagen AG Wolfsburg





Kraftstoffdesign



Otto-Kraftstoffe aus regenerativem Methanol

Constanze Jung¹, Prof. Sven Kureti¹

¹ TU Bergakademie Freiberg

Institut für Energieverfahrenstechnik
und Chemieingenieurwesen

Fuchsmühlenweg 9

Reiche Zeche, Haus 1

09599 Freiberg

Abstract

Für die Synthese eines CO₂-neutralen Otto-Kraftstoffes aus grünem Methanol (allg. Methanol-to-Gasoline = MTG) wurde eine Laborversuchsanlage mit Mikroreaktor konzipiert, die ein Katalysator-Screening, sowie die Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter ermöglicht. Zu Beginn wurden die Methanolumsätze ($X_{\text{MeOH}} > 70\%$) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (TOS) und der Temperatur (T = 320 °C; 340 °C; 360 °C) untersucht. Des Weiteren wurde die zeitabhängige Ausbeute von Propan, Propen und iso-Butan in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit (WHSV = 2,7 h⁻¹ bzw. 9,5 h⁻¹) betrachtet. Bei beiden Versuchsansätzen konnte vermutlich eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden, die von der Reaktionszeit, der Raumgeschwindigkeit und der Temperatur beeinflusst wird.

1. Konzept des regenerativen MTG-Prozesses

Das Konzept des MTG-Prozesses ist seit den 1970er Jahren bekannt, fand jedoch großtechnisch bisher kaum Anwendung [1]. Derzeit gewinnt dieses Verfahren aufgrund der politischen Debatten zur Energiewende wieder an Bedeutung. Das Ziel soll sein, die überschüssige Energie aus Sonne und Wind in Form von chemischer Energie zu speichern und zu hochenergetischen Kraftstoffen wie Benzin, Diesel und Kerosin weiterzuverarbeiten. Für die Speicherung dieser grünen Energie wird in einem ersten Schritt Wasser durch Elektrolyse gespalten. Der somit entstandene, bedingt speicherbare Wasserstoff wird katalytisch mit aus Verbrennungsprozessen stammendem Kohlenstoffdioxid zu Methanol umgesetzt. Dieses grüne Methanol ist im Vergleich zu Wasserstoff weniger gefährlich im Transport und über einen längeren Zeitraum lagerfähig. In einem dritten Schritt erfolgt die Benzinsynthese über einen Zeolith-Katalysator bei Temperaturen im Bereich zwischen 300 °C und 450 °C und Drücken von weniger als 10 bar [1].

Bisherige Konzepte basieren auf der Verwendung von Synthesegas zur Herstellung von Methanol, welches beim MTG-Prozess eingesetzt wird. Das erhaltene Benzin muss für eine Anwendung im Straßenverkehr der DIN 228:2017-08 entsprechen. Darin ist



beispielsweise eine Mindestoktanzahl von 95 sowie ein maximaler Aromatengehalt von 35 vol.% festgelegt.

Um der DIN zu entsprechen, muss das bei dem MTG-Prozess anfallende Rohbenzin in einem nachfolgenden Schritt veredelt werden. Durch eine nachgeschaltete Destillation werden die leicht flüchtigen Komponenten sowie die schwereren Komponenten zum Beispiel Durol (Siedepunkt 196,8 °C) und weitere Aromatenanteile aus dem Rohbenzin entfernt.

2. Stand der Wissenschaft

Der durch die Firma Mobil Oil entwickelte MTG-Prozess ist von wissenschaftlicher Seite nur wenig verstanden und dadurch nur schwer zu kontrollieren. Dies belegen beispielsweise eigene Erfahrungen mit dem Prozess im Forschungsvorhaben „Entwicklung einer neuen Technologie zur Herstellung von hochoktanigem Benzin aus Synthesegas“ (Laufzeit von 2008 - 2013) an der Großversuchsanlage zur Benzinsynthese (STF-Anlage) der TU Bergakademie Freiberg. Das größte Problem bei dieser Anlage stellte damals die enorm hohe Reaktionswärme dar, die beim stark exothermen MTG-Prozess ($\Delta_R H = - 1,74 \text{ MJ/kg}_{\text{Methanol}}$) frei wird [1].

Es ist bekannt, dass Methanol an die Säurezentren des Zeolith-Katalysators bindet und in einem ersten Schritt unter Abgabe von Wasser zu Dimethylether (DME) reagiert. Diese Gleichgewichtsreaktion läuft im Vergleich zu den darauffolgenden Reaktionen sehr schnell ab. Nachfolgend bilden sich unter weiterer Wasserabgabe kurzkettige Olefine wie zum Beispiel Ethen und Propen, welche die Grundlage für eine Reihe von Folgeprozessen sind, bei denen es zur Ausbildung von langkettigen, teilweise verzweigten Kohlenwasserstoffen kommt. Durch Ringschlussreaktionen bilden sich Alkylaromaten, welche wiederum durch Dealkylierung kurzkettige Alkane abgespalten können [1, 2]. Dabei ist die Größe der sich bildenden, höheren Kohlenwasserstoffe durch die Ausdehnung der im Zeolith vorhandenen Reaktionsräume begrenzt.

Als Katalysatoren werden Zeolithe verwendet, welche sich durch eine typenabhängige, definierte Porenstruktur und eine sehr große Oberfläche auszeichnen. Die kristallinen Aluminosilikate spannen dabei ein wiederkehrendes, verzweigtes Netz von Kanälen auf, an dessen Oberfläche sich die aktiven Säurezentren befinden [3]. Die Anzahl der Säurezentren ist vom Aluminiumgehalt im Zeolith abhängig. In Anhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses ist mit steigendem Al-Gehalt ein größerer Umsatz wie auch eine höhere Deaktivierungsrate an der äußeren Oberfläche des Zeoliths zu erwarten [1]. Des Weiteren wird durch die Wahl der Betriebsbedingungen das Produktspektrum ebenfalls beeinflusst.

Um den MTG-Prozess besser kontrollieren und beherrschen zu können, wurde eine Laborversuchsanlage mit Mikroreaktor konzipiert und aufgebaut. In dieser soll ein Verständnis für den MTG-Prozess erlangt werden. Dabei erfolgt ein Katalysator-Screening sowie eine Variation der Reaktionsbedingungen im Mikromaßstab, bevor diese Erkenntnisse auf eine größere Anlage (STF+-Anlage) übertragen werden.

3. Experimentelles

In Abbildung 1 ist ein Schema der MTG-Laboranlage mit Mikroreaktor dargestellt. Über eine HPLC-Pumpe wird das vorgelegte Methanol auf die druckbelastete Seite der Anlage gefördert. Dieses wird im Anschluss über eine beheizbare Spirale verdampft und mit einem geringen Anteil vorgewärmten Stickstoffs vermischt. Dieser wird für die Bilanzierung der Gasphase am Ende des Prozesses benötigt. Das Methanol-Stickstoff-Gasgemisch wird in einen senkrecht stehenden Glasreaktor (Innendurchmesser: 10 mm) mit Edelstahlummantelung geleitet. Die Beheizung des Reaktors mit der Katalysatorschüttung erfolgt von außen durch einen feststehenden Ofen. Die entstandenen gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte sowie nicht umgesetztes, gasförmiges Edukt werden über ein Druckhalteventil auf Atmosphärendruck entspannt und kondensieren zu großen Teilen in einem gekühlten Abscheider aus. Nicht kondensierte Kohlenwasserstoffe sowie das Inertgas werden über Gasbags aufgefangen und in einem Mikro-Gaschromatographen mit 4 Trennsäulen und Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) analysiert. Die flüssigen Rohbenzinproben werden nach der Abtrennung der wässrigen Phase mittels Gaschromatographie (GC/FID) charakterisiert.

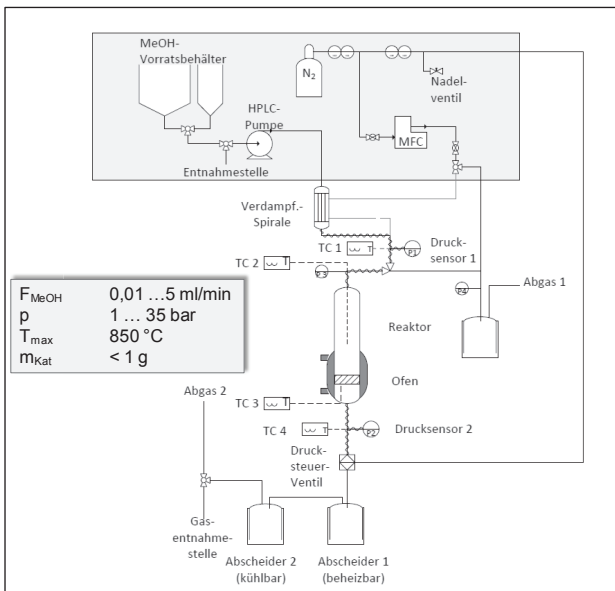


Abb. 1: Skizze der MTG-Laborversuchsanlage mit Mikroreaktor zur Untersuchung der Aktivität von Zeolith-Katalysatoren sowie des Einflusses der Reaktionsparameter auf die Selektivität der MTG-Reaktion.

In den im Folgenden vorgestellten Versuchen wurden Reaktortemperaturen T von 320 °C bis 360 °C und ein Anlagendruck p von 5 bar eingestellt. Dabei kam ein kommerzieller Katalysator mit einer Körnung von 0,125 mm bis 0,25 mm zum Einsatz.

Um die Exothermie des Prozesses kontrollieren zu können, wurde der Zeolith-Katalysator ($m_{\text{Kat}} = 0,3 \text{ g}$) mit für die Reaktion inertem Siliciumcarbid im Verhältnis 1:2 verdünnt. Die eingestellte Raumgeschwindigkeit WHSV, bezogen auf den Massenstrom an Methanol F_{MeOH} zur Katalysatormasse m_{Kat} , beträgt $9,5 \text{ h}^{-1}$ bzw. $2,7 \text{ h}^{-1}$.

4. Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit im Bereich von 320 °C bis 360 °C der MTG-Reaktion ($p = 5 \text{ bar}$; $\text{WHSV} = 9,5 \text{ h}^{-1}$) zeigen, dass an der unteren Grenze des Temperaturintervalls von $T = 320 \text{ °C}$ keine kondensierbaren Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Da im gekühlten Abscheider jedoch Wasser kondensiert, muss es im Reaktor dennoch zur Umsetzung des Methanols kommen. Es wird ein Methanolumsatz X_{MeOH} von ca. 70 % festgestellt. Die Analyse der Gasphase zeigt einzig DME und Spuren von höheren Kohlenwasserstoffen wie Ethan und Propan. Dies kann als Folge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit von Methanol zu DME, und der langsameren Weiterreaktion von DME zu höheren Kohlenwasserstoffen angesehen werden. Die Raumgeschwindigkeit ist zu hoch, das Katalysatorbett zu kurz, sodass die Zeit zur Weiterreaktion der gebildeten Zwischenprodukte zu kurz ist. Je größer der Wassergehalt in der wässrigen Phase ist, desto höher ist der Umsatz an Methanol. Bei den beiden Versuchspunkten mit höheren Temperaturen von 340 °C und 360 °C bildet sich neben der wässrigen Phase, die nur Wasser als Nebenprodukt und unverbrauchtes Methanol enthält, auch eine organische Phase aus. Die Methanolumsätze befinden sich zu Beginn um 90 Ma.-%, sinken aber in den ersten 17 h der Reaktion auf ca. 80 Ma.-% ab (Abbildung 2). Dies ist vermutlich als Deaktivierung des Katalysators über die Versuchsdauer zu interpretieren. Auf der externen Oberfläche des Katalysators kommt es zur Ausbildung von größeren, aromatischen Verbindungen, die fortlaufend alkylieren und später kondensieren und damit eine wachsende Koks-schicht ausbilden. Diese blockiert die Zugänge zu den Kanälen, wodurch die Edukte nicht mehr zu den aktiven Zentren im Inneren des Zeolith-Katalysators vordringen können. Der frische Katalysator besitzt eine weiße Farbe, nach der MTG-Reaktion ist dieser schwarz verfärbt, was ebenfalls ein Anzeichen für die Deaktivierung darstellt.

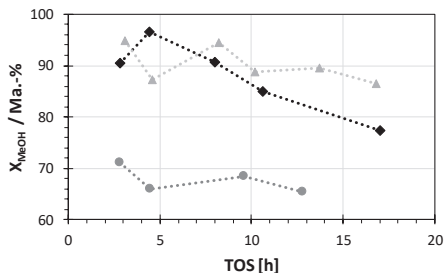
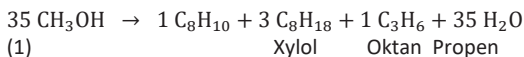


Abbildung 2: Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der Temperatur ●: T = 320 °C; ◆: T = 340 °C; ▲: T = 360 °C aufgenommen über die Reaktionszeit jeweils mit einem frischen Katalysator während des MTG-Prozesses (p = 5 bar; WHSV = 9,5 h⁻¹).

In der kalten organischen Phase (T < 13 °C) setzte sich ein farbloser kristalliner Feststoff am Boden des Probengefäßes ab, welcher bei der Erwärmung auf Raumtemperatur wieder schmilzt. Eine Analyse ergab, dass es sich hierbei im Wesentlichen um Durol handelt. Die Produktzusammensetzung des Versuchs (Abbildung 3 oben) zeigt, dass über 60 % der Masse dem Nebenprodukt Wasser und nur knapp 40 % organischen Kohlenwasserstoffen zuzuordnen ist. Während des MTG-Prozesses entstehen kaum Oxygenate, der Sauerstoff aus dem Methanol wird in Form von Wasser zu gleichen Molverhältnissen abgespalten. Dies ist in der Stöchiometrie einer möglichen Reaktionsgleichung (1) zu erkennen.



In Abbildung 3 unten ist die Analyse der im MTG-Prozess entstehenden Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche nach der Kohlenstoffzahl C_n aufgeschlüsselt sind. Mit steigender Kohlenstoffzahl nimmt der Anteil an gasförmigen, kohlenwasserstoffhaltigen Produkten ab, da ein Ansteigen dieser Kohlenstoffzahl mit einer Erhöhung des Siedepunktes einhergeht. Verbindungen mit mindestens sechs Kohlestoffatomen finden sich vorwiegend in der flüssigen, organischen Phase wieder. Weiterhin ist ab einer Kohlestoffzahl von sieben ein Anstieg des Anteils aromatischer Verbindungen zu beobachten, der mit einem Abfall des Anteils gesättigter Kohlenwasserstoffe (Paraffine) einhergeht. Die kleinste aromatische Verbindung ist in diesem Fall Benzol (C₆), welche mit weniger als 0,1 Ma.-% im flüssigen, organischen Produkt enthalten ist. Der Anteil der Aromaten steigt bis zu einer Kohlenstoffzahl von zehn an und fällt danach abrupt ab. Dies kann auf die Formselektivität des Zeolith-Katalysators zurückgeführt werden. Größere Moleküle können im Poren- und Kanalsystem des verwendeten Katalysators nicht gebildet werden. Der geringe Anteil an Kohlenstoffverbindungen größer zehn ist vermutlich auf die Produktbildung auf der externen Oberfläche zurückzuführen, die gegenüber der internen Oberfläche um Größenordnungen kleiner ist.

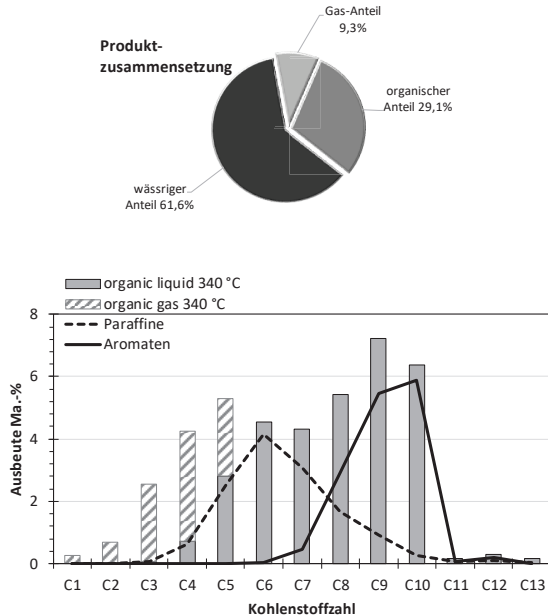


Abbildung 3: Oben: Produktzusammensetzung eines MTG-Versuchs ($T = 340\text{ °C}$; $p = 5\text{ bar}$; $WHSV = 2,7\text{ h}^{-1}$; $TOS = 10\text{ h}$). Unten: Ausbeute des flüssigen, organischen Produkts (Balken grau) und der Gasphase (Balken schraffiert) in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl in Bezug auf die gesamte Ausbeute bei dem MTG-Prozess, - - - Paraffin-Anteil; ---- Aromatenanteil im flüssigen Anteil.

Zur Verdeutlichung des Verlaufs der Katalysatordeaktivierung sind exemplarisch die Ausbeuten von Propan, Propen und iso-Butan über die Reaktionszeit TOS des Katalysators bei zwei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten dargestellt (Abbildung 4). Bei hohen Raumgeschwindigkeiten ist nach einem Abfall der Konzentrationen vor $TOS < 5\text{ h}$ ein stationärer Bereich zu erkennen. Die Konzentrationen fallen jedoch nach $TOS > 14\text{ h}$ weiter ab, sodass hier möglicherweise einer Deaktivierung zu beobachten ist. Wird nun die Raumgeschwindigkeit $WHSV$ bei ansonsten gleichbleibenden Reaktionsbedingungen von $9,5\text{ h}^{-1}$ auf $2,7\text{ h}^{-1}$ reduziert, so erscheinen die Gasanteile dargestellt, auf einem stationären Plateau. Der MTG-Prozess verläuft unter diesen Bedingungen augenscheinlich von Beginn an stationär. Vorausgegangene Publikationen beschreiben allerdings eine Reaktionszone, an der der Hauptteil des Methanols umgesetzt wird. Diese Zone befindet sich räumlich zwischen bereits deaktiviertem Katalysator und dem noch frischen, unverkockten Teil der Katalysatorschüttung [4]. Aufgrund der fortschreitenden Deaktivierung bewegt sich die Reaktionszone durch das Katalysatorbett hindurch. Die hohe Geschwindigkeit der Methanolumsetzung bedingt die geringe Länge der Zone bezogen auf die gesamte Länge des Katalysatorbetts. Die ausgedehnten stationären Bereiche in Abbildung 4 deuten darauf hin, dass die in der reaktiven Zone ablaufenden Vorgänge sich über die Zeit kaum verändern. Folglich ist die

Veränderung der Katalysatorschüttung in den Produktanalysen am Ende nicht zu erkennen.

Durch eine Verringerung der Raumgeschwindigkeit WHSV kann der Bereich der stationären Phase vermutlich erweitert werden (Abbildung 4). Für die weiterführende Bewertung des Deaktivierungsverhaltens sind Versuche mit einer längeren Reaktionszeit nötig.

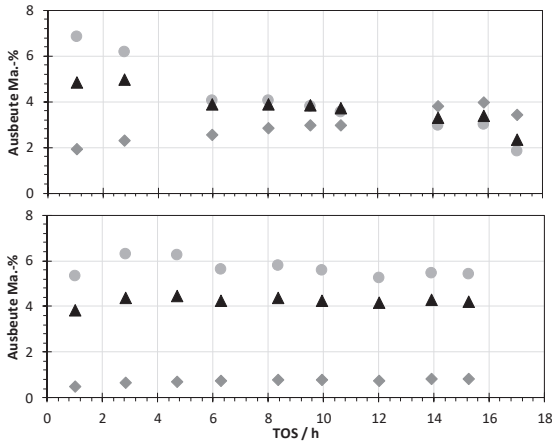


Abbildung 4: Zeitliche Verläufe der Ausbeute von ● Propan, ◆ Propen und ▲ iso-Butan während des MTG-Prozesses bei $T = 340\text{ °C}$; $p = 5\text{ bar}$; oben bei $WHSV = 9,5\text{ h}^{-1}$; unten bei $WHSV = 2,7\text{ h}^{-1}$.



5. Zusammenfassung

Um das Ziel, die Herstellung eines synthetischen Ottokraftstoffs über MTG-Prozesse, zu erreichen, wird ein tiefgründiges Verständnis für die ablaufenden Prozesse am Zeolith-Katalysator nötig sein. Des Weiteren ist die Optimierung des MTG-Prozesses zur Erzielung höherer Oktanzahlen im Benzin ein wichtiger Aspekt, wodurch im Motor höhere Wirkungsgrade erreicht werden. Dazu wurden erste Versuche zur zeitlichen Abhängigkeit des Methanolumsatzes von der Raumgeschwindigkeit und der Temperatur während des MTG-Prozesses durchgeführt. Hierbei konnte ein scheinbar stationärer Zustand und eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden, wobei eine zeitliche Ausdehnung der stationären Phase durch eine Verringerung der Raumgeschwindigkeit möglich ist. In den weiteren Versuchen wird die Optimierung des Katalysators in Bezug auf die Variation des Si/Al-Verhältnisses, die eingesetzte Partikelgröße, sowie die Porengröße des Zeoliths angestrebt. Dazu sind Kenntnisse über Struktur-Aktivitäts-Korrelationen erforderlich.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Bertau, M. et al.; Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future; 2014, Springer Verlag, Heidelberg.
- [2] Wan, Z. et al.; Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the performance of nanocrystal ZSM-5 zeolite catalysts in methanol to gasoline conversion; Applied Catalysis A: General; 2016; 523; 312-320.
- [3] Chester, A. W. and Derouane, E. G.; Zeolite Characterization and Catalysis; 2009; Springer Verlag; Heidelberg.
- [4] Schulz, H.; „Coking“ of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG Processes; Catalysis Today; 2010, 154, 183-194.

Methanation of CO₂ on supported iron oxide catalysts

Zeynep Baysal¹, Johann Kirchner¹, Sven Kureti¹

¹ Institute of Energy Process Engineering and Chemical Engineering, TU Bergakademie Freiberg, 09599 Freiberg

Abstract

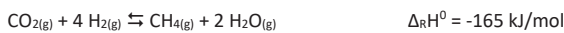
The present work is an evaluation of bare and supported iron oxide catalysts in CO₂ hydrogenation to CH₄ and H₂O (methanation). The aim is to substitute state-of-the-art nickel catalysts associated with their toxicity and emission of volatile Ni(CO)₄. Fresh iron oxide samples are characterized with X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption and Moessbauer spectroscopy. Additionally, spent catalysts are characterized with Moessbauer spectroscopy to reveal the phase transformations of iron during methanation. The reduction behavior of the fresh samples is investigated with carbon monoxide temperature programmed reduction (CO-TPR). Methanation activity is determined at 1 bar and 400 °C for 16 h. Based on the activity tests and phase compositions of the spent catalysts, iron carbides are assigned as the active species for iron based catalysts in CO₂ methanation. Furthermore, it is deduced that the support material might alter the catalyst properties, influence the reducibility of iron oxide phase and thus, the CH₄ formation behavior. Supported iron oxide catalysts with high reducibility exhibit stronger CH₄ formation, potentially due to the formation of an easily carburizable precursor prior to methanation. Also, the bare iron oxide catalyst reveals a higher CH₄ yield as compared to supported iron oxide catalysts. Finally, the best performing supported iron oxide (20Fe/SiO₂) and the bare iron oxide catalysts are evaluated in CO₂ methanation under technically relevant conditions at which a commercial nickel-alumina catalyst operates close to the thermodynamic equilibrium ($Y_{\text{CH}_4} = 92\%$). The results confirm that it is possible to improve the performance of iron oxide catalysts by applying suitable methanation conditions. The CH₄ yield of the bare iron oxide increases from 1.9% to 30% with increasing pressure and decreasing space velocity.

1. Introduction

Fast industrial development and population growth increased the use of fossil fuels in energy consumption, leading to a drastic increase in CO₂ emissions. Considering the environmental impact of industrial CO₂ release i.e. climate change due to global warming, different technologies have been developed aiming the emission reduction [1]. One approach is the separation of CO₂ from fossil fuel power plant flue gases and its storage in the ground, ocean or as mineral carbonates [2]. On the other hand, addressing both the emission reduction and depleting fossil feedstocks, the captured CO₂ can be utilized as a carbon source in the production of chemicals and fuels [3]. In this context, one promising route is the Power-to-Gas (PtG) approach where the anthropogenic CO₂ is hydrogenated to produce synthetic natural gas using renewable H₂ [4].

Methanation reactions, discovered in 1902 by Sabatier and Senderens, has been originally used for the elimination of CO from H₂ in the ammonia synthesis process. CO_x methanation attracted more attention later with the oil crises in 1970s [5]. Nickel (Ni) and ruthenium (Ru) based materials were identified to be very active in CO₂ methanation [6]. However, supported Ni based catalysts have been the most intensively studied materials and are the catalyst of choice in practice due to their lower prices compared to Ru based materials [5-11]. One major drawback of Ni based catalysts is the formation of highly toxic nickel carbonyls upon methanation and the subsequent Ni particle sintering, leading to deactivation through loss of the active metal surface [12, 13]. Besides, the toxicity of nickel requires some special recovery techniques for the spent catalysts [14, 15]. Iron (Fe) as a well known active metal in the production of hydrocarbons from syngas according to the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) was recently reported to exhibit high CO₂ methanation activity [16]. Considering their much lower prices and toxicological harmlessness, Fe based materials might be a good candidate to substitute Ni catalysts in CO₂ methanation.

Reactions for methanation of CO₂ and CO are shown in equations 1 and 2, both of which are reversible and highly exothermic. Moreover, the number of molecules decreases in the conversion of CO_x to CH₄. Therefore, low temperatures and high pressures are thermodynamically favorable. CO_x hydrogenation reactions are coupled with the water-gas shift reaction (equation 3) that plays an important role on the CO and CO₂ amount during methanation.



Eqn. 1



Eqn. 2



Eqn. 3

Studies with bare iron oxide materials indicate that the CO₂ hydrogenation activity and CH₄ formation behavior of Fe based catalysts strongly depend on the reaction conditions. Suzuki et al. reports a CH₄ yield of around 3% using a stoichiometric H₂/CO₂ ratio at 1 bar and 400 °C with a Fe₃O₄ precursor [17]. CH₄ formation tends to increase with increasing H₂/CO₂ ratio and decreasing space velocity. For instance, Lee et al. investigated a α-Fe₂O₃ precursor which yields around 17% CH₄ at 1 bar and 320 °C with a H₂/CO₂ ratio of 8 [18]. Moreover, Kirchner et al. reaches a CH₄ yield of 59% with a γ-Fe₂O₃ precursor at 1 bar and 400 °C, by increasing the H₂/CO₂ up to 200 [16].

Well-known from studies on FTS as well as CO_x hydrogenation with Fe based materials, iron oxide catalysts undergo complex structural changes under syngas conditions. Firstly, the oxidic iron precursor is reduced partly or completely prior to the hydrogenation reaction. After an in situ activation step, the catalyst might contain an oxidic phase (e.g. Fe₃O₄), metallic iron (Fe⁰) and/or iron carbides (Fe_xC_y) depending on the reducing atmosphere, temperature and duration. Partly or fully reduced and/or carburized iron phases might coexist under hydrogenation conditions as well. Although these iron phases are proposed to play an important role on the hydrogenation of carbon oxides, the exact role

of these species is not yet clearly defined [16, 18-26]. Besides iron phase transformations, various carbon phases with different reactivities might also be present upon hydrogenation. Some of these carbon species are linked to the iron carbide formation, whereas some are considered a bulk carbon phase, e.g. graphitic carbon and inactive during hydrogenation. Evolution of different carbonaceous species strongly relates to the catalyst properties as well as reaction time and operating conditions [16, 25, 26].

In this paper, bare and supported iron oxide catalysts are evaluated in CO₂ methanation with an emphasis on their CH₄ formation and coking behavior. All fresh samples are characterized with X-ray diffraction and N₂ physisorption. Additionally, both fresh and spent samples are characterized via Moessbauer spectroscopy to observe the phase compositional changes of Fe catalysts after CO₂ methanation. Reduction behavior of these catalysts is investigated with carbon monoxide temperature programmed reduction measurements. All catalysts are reduced under H₂ flow prior to methanation tests. Activity screening is conducted at 1 bar, 400 °C and high space velocities ranging from 100,000 to 200,000 h⁻¹ with a stoichiometric reactant mixture containing 10 vol.% CO₂, 40 vol.% H₂ and 50 vol.% N₂. Lastly, the most promising supported iron oxide and bare iron oxide samples are tested under technically relevant conditions.

2. Experimental

2.1. Preparation and characterization of catalysts

The present study includes six different iron based catalysts, five of which are self-prepared supported iron catalysts and one is a commercial hematite powder (Lanxess, 99.5%). The commercial sample is a bare material and used as a reference in this study. Home-made catalysts were prepared via incipient wetness, using various commercial supports including SiO₂, CeO₂, Al₂O₃, TiO₂ and a faujasite type zeolite in H-form with a Si/Al ratio of 5 (denoted here as FAU-5). An aqueous solution of iron nitrate nonahydrate were prepared to give a final iron loading of 20 wt.% with respect to the mass of the support. After each impregnation step, the paste-like supports were dried at 80 °C in a preheated oven. Finally, the dried samples were calcined at 400 °C for 3 h under air (heating rate = 3.1 K/min) for the iron nitrate precursor to decompose and form iron oxides. Supported iron oxide samples are denoted as 20Fe/X, where X corresponds to the support used for each catalyst. The commercial hematite catalyst is denoted here as α-Fe₂O₃.

Powder X-ray diffraction patterns were obtained by D8 Discover (Bruker-AXS) using Co-Kα radiation, in order to analyze the crystalline structure of each fresh sample. The diffractogram was recorded in the 2θ range of 10° and 120° with a step width of 0.02° using a VANTEC-1 detector. Crystallite size (*d*) of hematite phase was estimated with the Scherrer Equation:
$$d = \frac{K\lambda}{B \cos\theta'}$$
 where *K*, *λ*, *B* and *θ* represent a dimensionless shape factor (taken as 0.89), the wavelength of X-ray, the full width at half maximum (FWHM) in radians and the Bragg angle; respectively [27]. Iron phase compositions were additionally estimated with ⁵⁷Fe Moessbauer spectroscopy measurements both for fresh and spent catalysts. These measurements were done under ambient conditions, using 100 mCi ⁵⁷Co source in a Rhodium matrix with a constant-acceleration WissEl spectrometer. Isomer

shift, quadrupole splitting and hyperfine field are reported with respect to metallic iron. The BET surface areas of catalysts were obtained after N₂ physisorption analysis at -196 °C using a TriStar II (Micromeritics), derived from the adsorption data recorded at p/p₀ ratios between 0.06 and 0.20. The pore size distributions of fresh catalysts were determined from the desorption data according to the Barrett Joyner Halenda (BJH) approach [28].

2.2. Catalytic testing and CO temperature programmed reduction

Catalytic methanation and CO temperature-programmed reduction tests were conducted with a fixed-bed quartz tube reactor (i.d. 8 mm) on a laboratory test bench. Prior to testing, all samples were pressed to form pellets, and then granulated and sieved to a final granulate size of 125 to 250 µm. A catalyst mass of 0.2 g was fixed inside the reactor using quartz wool and pretreated under N₂ flow at 450 °C for 1 h to remove adsorbed H₂O and CO₂. Afterwards, the pretreated catalyst was reduced under 20 vol.% H₂ flow (N₂ balance) at 350 °C for 3 h. Activated catalyst was then tested under 10 vol.% CO₂ and 40 vol.% H₂ flow (N₂ balance) at 400 °C and 1 bar for 16 h. The temperatures during pretreatment, activation and methanation were monitored using two K-type thermocouples placed in front of and behind the catalyst bed. The total flow rates at each step were 500 ml/min, which resulted in space velocities between 100,000 and 200,000 h⁻¹ depending on the density of each sample. Reactant gases were fed using mass flow controllers (Bronkhorst) and effluent gases were analyzed with a hot measuring FTIR spectrometer (MKS Instruments, MultiGas 2030). Pipelines for the effluent gas was heated up to 100 °C to avoid the condensation of water in the lines. Catalytic behavior of each catalyst was expressed in terms of CO₂ conversion ($X_{\text{CO}_2} = (y(\text{CO}_2)_{\text{in}} - y(\text{CO}_2)_{\text{out}}) / y(\text{CO}_2)_{\text{in}} \cdot 100$), CH₄ yield ($Y_{\text{CH}_4} = y(\text{CH}_4)_{\text{out}} / y(\text{CO}_2)_{\text{in}} \cdot 100$) and selectivity ($S_i = Y_i / X_{\text{CO}_2} \cdot 100$) towards CH₄, CO and C₂-C₃ hydrocarbons, which were calculated considering the gas concentrations monitored with FTIR. Additionally, evaluation of the catalytic performances was done by calculating the Turnover Frequency (TOF) for each catalyst after 16 h of methanation. This expression corresponds to the CH₄ formation rate per Fe amount and thus, provides an accurate comparison between bare and supported samples.

CO temperature programmed reduction (CO-TPR) was conducted to investigate the reduction behavior of the supported iron oxide samples. For this purpose, 0.2 g of fresh catalyst was pretreated under a N₂ flow of 500 ml/min at 450 °C for 1 h and then, cooled down to room temperature. Afterwards, the catalyst was heated up to 800 °C under 1 vol.% CO flow (N₂ balance) with a heating rate of 10 K/min, while CO₂ formed during the reduction of iron oxides to metallic iron was monitored by FTIR.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

XRD patterns of the commercial bare hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and self-prepared supported iron oxide catalysts are shown in Fig. 1. Predominant Fe oxide phase in these samples is $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Reflexes assigned to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as well as to the corresponding support phases are clearly demonstrated for each catalyst. Crystallinities are estimated within the range of 17 to 85 wt.%, where $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst reveals the highest crystallinity identified with the sharp peaks at the characteristic Bragg angles of hematite. On the other hand, 20Fe/SiO₂ sample has the highest amorphousicity amongst these catalysts, with a tridymite-type SiO₂ phase exhibiting relatively broader peaks around 28° 2 θ . Crystallite sizes of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase in each sample are estimated from the diffractograms by Scherrer equation (Table 1). Since Fe oxide phases locate mostly on the surface of the support, it is challenging to determine the phase compositions of the supported samples only through a bulk characterization method such as XRD. Therefore, Fe phases in the fresh and spent samples is further identified with Moessbauer spectroscopy.

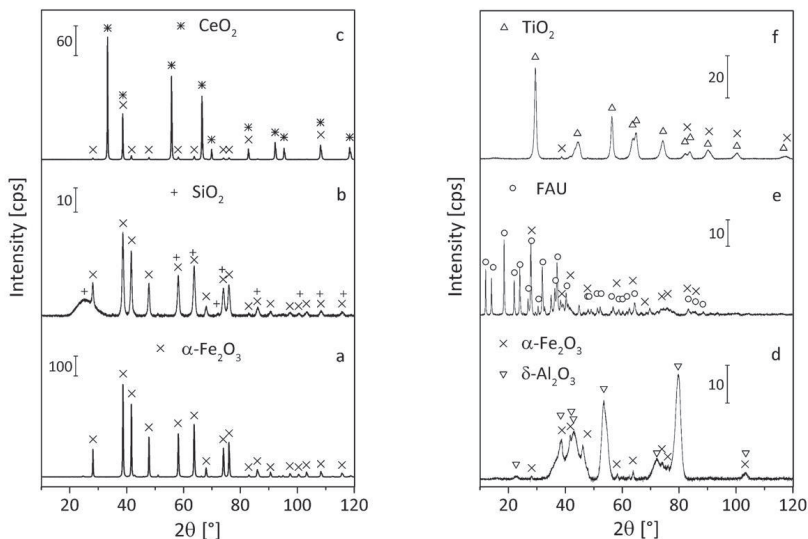


Figure 1: XRD patterns of the fresh samples; (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) 20Fe/SiO₂, (c) 20Fe/CeO₂, (d) 20Fe/Al₂O₃, (e) 20Fe/FAU-5 and (f) 20Fe/TiO₂. Reflexes assigned to the crystalline phases include $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (x), SiO₂ (+), CeO₂ (*), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (∇), FAU (o) and anatase TiO₂ (Δ).

The Moessbauer spectra of the bare and supported iron catalysts from measurements at room temperature are shown in Fig. 2. Isomer shift, quadrupole splitting and magnetic hyperfine field derived from spectral deconvolution (Table 1) are in agreement with the characteristic Moessbauer parameters in literature [29]. The Moessbauer spectrum of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fe_2O_3 catalyst consists of one sextet confirming single phase with respect to its characteristic parameters. Spectra of $20\text{Fe}/\text{SiO}_2$ and $20\text{Fe}/\text{CeO}_2$ catalysts include one sextet and one doublet, where the sextet exhibits the characteristics of hematite as well. Based on the isomer shift and quadrupole splitting, the doublet is assigned to superparamagnetic (spm) ferric oxide species smaller than 20 nm [29, 30]. Moreover, only doublets appear in the Moessbauer spectra of the other three supported catalysts. The existence of superparamagnetic Fe^{3+} species associates with the well-dispersed and isolated iron particles, which might be incorporated into the vacant sites of the support during catalyst preparation. These results suggest that the strength of the metal-support interaction depending on the nature of the support and on the available vacant sites on its surface determines the final catalyst structure and morphology [31, 32]. In consideration of the doublet fractions, $20\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Fe}/\text{FAU-5}$ and $20\text{Fe}/\text{TiO}_2$ catalysts comprise stronger interactions followed by $20\text{Fe}/\text{CeO}_2$ and $20\text{Fe}/\text{SiO}_2$, consecutively.

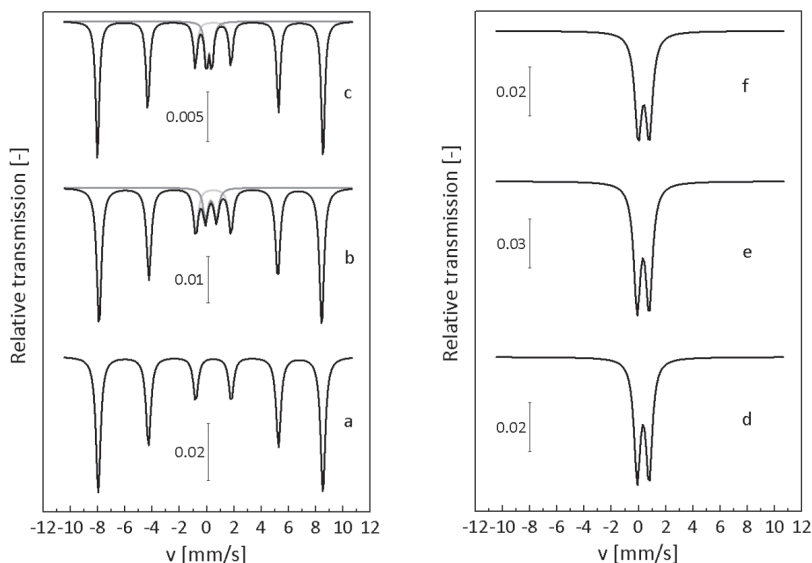


Figure 2: Moessbauer spectra of (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) $20\text{Fe}/\text{SiO}_2$, (c) $20\text{Fe}/\text{CeO}_2$, (d) $20\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (e) $20\text{Fe}/\text{FAU-5}$ and (f) $20\text{Fe}/\text{TiO}_2$ at room temperature with deconvoluted sub-bands.

Table 1: Moessbauer parameters including isomer shift (δ), quadrupole splitting (E_Q) and hyperfine field (H_{hf}) of the fresh α -Fe₂O₃, 20Fe/SiO₂, 20Fe/CeO₂, 20Fe/Al₂O₃, 20Fe/FAU-5 and 20Fe/TiO₂ samples.

Sample	δ [mm/s]	E_Q [mm/s]	H_{hf} [kOe]	Sub-band	Fraction [mol %]	Assignment
α -Fe ₂ O ₃	0.38	-0.21	511	sextet	100	α -Fe ₂ O ₃
20Fe/SiO ₂	0.30	0.80	-	doublet	10	spm* Fe ³⁺
	0.37	-0.22	506	sextet	90	α -Fe ₂ O ₃
20Fe/CeO ₂	0.17	0.40	-	doublet	14	spm* Fe ³⁺
	0.36	-0.21	513	sextet	86	α -Fe ₂ O ₃
20Fe/Al ₂ O ₃	0.33	0.87	-	doublet	100	spm* Fe ³⁺
20Fe/FAU-5	0.33	0.88	-	doublet	100	spm* Fe ³⁺
20Fe/TiO ₂	0.37	0.80	-	doublet	100	spm* Fe ³⁺

* superparamagnetic

The Moessbauer spectra of the spent catalysts are demonstrated in Fig. 3 and the Moessbauer parameters with the corresponding fractions of sub-bands and their assignments are shown in Table 2. The phase compositions of the spent catalysts are in line with the well-known structural transformations of iron based catalysts under syngas conditions. Except for 20Fe/TiO₂ sample, all catalysts consist of cohenite-type (θ -Fe₃C) and Hägg-type (χ -Fe₅C₂) iron carbide phases substantiated by the appearance of one and three sextets with the corresponding characteristic parameters; respectively [19, 26, 33-37]. Furthermore, one doublet appeared in the spectra of these samples, which is assigned to the superparamagnetic Fe³⁺ species. This might indicate the presence of smaller iron carbides (superparamagnetic carbidic species) or well-dispersed and isolated Fe³⁺ cations interacting with the vacant sites of the support. In the latter case, these species are not reduced or carburized during activation and methanation. Dissimilarly, the spent sample of 20Fe/TiO₂ reveals one sextet and one doublet in its spectrum. The sextet shows the characteristic parameters of the metallic iron (Fe⁰). For the spent 20Fe/TiO₂ catalyst, superparamagnetic Fe³⁺ species might be a result of iron titanium oxide species formed upon catalyst preparation or small carbidic species on the surface formed during methanation. However, considering the high fraction of metallic iron in the spent catalyst composition, it is deduced that iron oxide phase in the 20Fe/TiO₂ precursor is only partly reduced during activation and no complete carburization takes place during methanation.

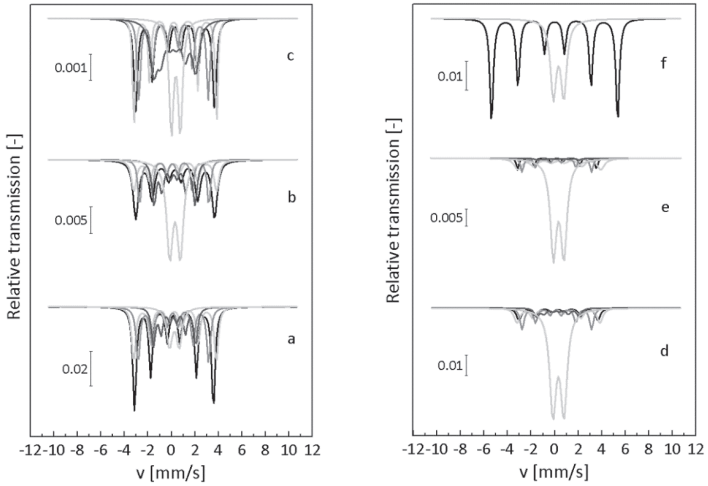


Figure 3: Mössbauer spectra (at room temperature with deconvoluted sub-bands) of (a) α - Fe_2O_3 , (b) $20\text{Fe}/\text{SiO}_2$, (c) $20\text{Fe}/\text{CeO}_2$, (d) $20\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (e) $20\text{Fe}/\text{FAU-5}$ and (f) $20\text{Fe}/\text{TiO}_2$ catalysts spent after 16 h of CO_2 methanation at 1 bar and 400°C .

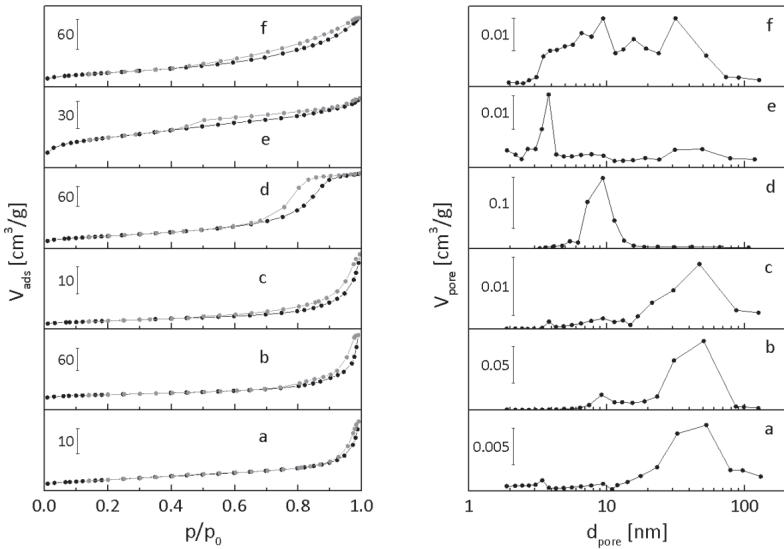


Figure 4: Sorption isotherms (left) and BJH pore size distributions (right) of (a) α - Fe_2O_3 , (b) $20\text{Fe}/\text{SiO}_2$, (c) $20\text{Fe}/\text{CeO}_2$, (d) $20\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (e) $20\text{Fe}/\text{FAU-5}$ and (f) $20\text{Fe}/\text{TiO}_2$.

Table 2: Moessbauer parameters including isomer shift (δ), quadrupole splitting (E_Q) and hyperfine field (H_{hf}) of the spent α -Fe₂O₃, 20Fe/SiO₂, 20Fe/CeO₂, 20Fe/Al₂O₃, 20Fe/FAU-5 and 20Fe/TiO₂ samples

Sample	δ [mm/s]	E_Q [mm/s]	H_{hf} [kOe]	Sub-band	Fraction [mol %]	Assignment
α -Fe ₂ O ₃	0.19	0.04	208	sextet – 1	0.35	θ -Fe ₃ C
	0.27	0.06	218	sextet – 2	0.20	χ -Fe ₅ C ₂
	0.13	0.06	186	sextet – 3	0.20	χ -Fe ₅ C ₂
	0.21	0.11	111	sextet – 4	0.15	χ -Fe ₅ C ₂
	0.25	0.82	-	doublet	0.10	spm* Fe ³⁺
20Fe/SiO ₂	0.30	0.03	208	sextet – 1	0.28	θ -Fe ₃ C
	0.25	0.13	218	sextet – 2	0.14	χ -Fe ₅ C ₂
	0.15	0.17	183	sextet – 3	0.14	χ -Fe ₅ C ₂
	0.23	0.07	108	sextet – 4	0.17	χ -Fe ₅ C ₂
	0.30	0.90	-	doublet	0.27	spm* Fe ³⁺
20Fe/CeO ₂	0.30	0.03	208	sextet – 1	0.23	θ -Fe ₃ C
	0.25	0.13	218	sextet – 2	0.18	χ -Fe ₅ C ₂
	0.13	0.10	183	sextet – 3	0.18	χ -Fe ₅ C ₂
	0.20	0.15	111	sextet – 4	0.24	χ -Fe ₅ C ₂
	0.37	0.76	-	doublet	0.16	spm* Fe ³⁺
20Fe/Al ₂ O ₃	0.30	0.03	208	sextet – 1	0.10	θ -Fe ₃ C
	0.25	0.13	218	sextet – 2	0.14	χ -Fe ₅ C ₂
	0.13	0.10	183	sextet – 3	0.14	χ -Fe ₅ C ₂
	0.20	0.15	111	sextet – 4	0.07	χ -Fe ₅ C ₂
	0.320	0.93	-	doublet	0.55	spm* Fe ³⁺
20Fe/FAU-5	0.20	0	208	sextet – 1	0.06	θ -Fe ₃ C
	0.33	0.13	218	sextet – 2	0.18	χ -Fe ₅ C ₂
	0.13	0.10	183	sextet – 3	0.09	χ -Fe ₅ C ₂
	0.20	0.15	111	sextet – 4	0.02	χ -Fe ₅ C ₂
	0.34	0.89	-	doublet	0.65	spm* Fe ³⁺
20Fe/TiO ₂	-0.01	0.01	332	sextet	0.62	Fe ⁰
	0.33	0.88	-	doublet	0.38	spm* Fe ³⁺

* superparamagnetic

Results derived from N₂ physisorption measurements are shown in Table 3. The bare iron oxide sample (α -Fe₂O₃) exhibits a BET surface area of 15 m²/g, whereas BET surface areas of the supported iron oxide samples cover a broad range between 11 and 450 m²/g for screening purposes. 20Fe/FAU-5 catalyst exhibits the highest BET surface area, resulting from the characteristics of the zeolitic support used for its preparation. Estimated with the Scherrer equation after XRD measurements, the crystallite size of Fe₂O₃ tends to decrease with increasing BET surface area. Total pore volumes of the supported iron oxide catalysts are higher in comparison to the bare material. According to the classification by IUPAC, N₂ adsorption-desorption isotherms (Fig. 4 – left) of these catalysts are assigned to Type IV isotherms confirming mesoporosity. This is identified with the appearance of

hysteresis loops resulting from the capillary condensation after monolayer-multilayer adsorption on the mesopore walls. 20Fe/Al₂O₃ sample reveals an H1-type loop which is attributed to narrow distribution of uniform pores with a cylindrical geometry. This is aligned with its BJH pore size distribution (Fig. 4 – right) that consists of mesopores only in the range of 5 to 20 nm. Sorption isotherms of the α -Fe₂O₃, 20Fe/SiO₂, 20Fe/CeO₂ and 20Fe/TiO₂ samples reveal H3 loops followed by a relatively broad pore size distribution with pore diameters between 4 and 130 nm. Moreover, 20Fe/FAU-5 sample exhibits an H4 loop that demonstrates a rather complex network of micro- and mesopores [37-39]. Average pore diameters of all catalysts remain in the mesoporous range (Table 3).

Table 3: α -Fe₂O₃ crystallite size (*d*), BET surface area (*S*_{BET}), total pore volume (*V*_{pore}) and average pore diameter (*d*_{pore}) of the bare and supported iron oxide samples.

Sample	<i>d</i> _{Fe₂O₃} [nm] ^a	<i>S</i> _{BET} [m ² /g] ^b	<i>V</i> _{pore} [cm ³ /g] ^b	<i>d</i> _{pore} [nm] ^b
α -Fe ₂ O ₃	38	15	0.041	40
20Fe/SiO ₂	13	63	0.276	34
20Fe/CeO ₂	27	11	0.043	38
20Fe/Al ₂ O ₃	9	139	0.362	11
20Fe/FAU-5	9	450	0.104	14
20Fe/TiO ₂	9	101	0.215	17

^a Estimated from XRD using Scherrer equation.

^b Derived from N₂ pyhsorption measurements.

3.2. Catalytic performance and reduction behavior of the catalysts

CO₂ hydrogenation activity of the catalysts are tested at 400 °C and 1 bar using a stoichiometric gas mixture of 10 vol.% CO₂ and 40 vol.% H₂ with N₂ balance. Due to differences in their total pore volumes of the bare and supported iron oxides, GHSV of the tests varies within the range of 100,000 to 200,000 h⁻¹. Methanation tests are performed for 16 h of time on stream for each catalyst to approach steady state conditions. Catalytic performances of these samples are demonstrated in Fig. 5 in terms of CH₄ yield. All catalysts exhibit a dynamic CH₄ formation behavior, possibly due to complex structural changes of iron catalyst under syngas conditions, which is in line with the phase compositions observed in the Moessbauer spectra of the spent catalysts. The highest CH₄ yield is revealed by the commercial bare iron oxide sample (α -Fe₂O₃), reaching around 1.9% after 16 h of methanation. 20Fe/SiO₂ catalyst exhibits a CH₄ yield of around 1.2%, which is the best performance amongst the supported iron oxide catalysts. The CH₄ yield of the other supported iron oxide samples decreases in the order; 20Fe/CeO₂, 20Fe/Al₂O₃, 20Fe/FAU-5 and 20Fe/TiO₂. Considering the relatively higher CH₄ formation of all catalysts compared to 20Fe/TiO₂ sample and their iron phase compositions after methanation, CH₄ formation is attributed to the presence of iron carbides. In case of 20Fe/TiO₂ catalyst, the drastically lower hydrogenation activity and CH₄ formation indicate that metallic iron might not be active during CO₂ hydrogenation.

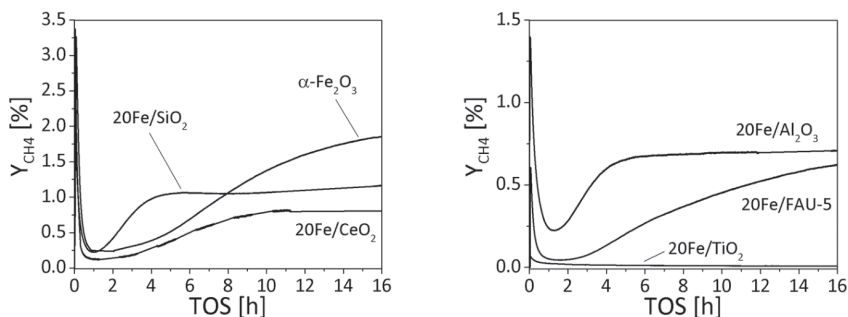


Figure 5: CH_4 yields of the bare and supported iron oxide samples throughout 16 h of methanation time on stream.

As an overview of the catalytic performances of these catalysts in CO_2 methanation, CO_2 conversion and product selectivities are shown in Table 4 along with the back pressures observed after 16 h of methanation for each test. Due to the screening conditions i.e. high space velocity and low operating pressure, the main product is CO as a result of the high reversed water-gas shift activity. Besides CO and CH_4 , only a negligible amount of single- and double-bonded C_2 - C_3 hydrocarbons are formed. In case of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst, the reactor is completely blocked after 16 h of time on stream possibly due to coke deposition, resulting in a back pressure of 0.7 bar. Although the CH_4 yields and selectivities are lower in case of the supported iron oxide catalysts, they are found advantageous considering the lower back pressures observed after 16 h of methanation. This is attributed to less carbon deposition in the catalyst bed during CO_2 methanation.

Table 4: Catalytic performances of all catalysts indicated in terms of CO_2 conversion (X_{CO_2}), CH_4 selectivity (S_{CH_4}), CO selectivity (S_{CO}) and selectivity towards $\text{C}_2 - \text{C}_3$ hydrocarbons ($S_{\text{C}_2-\text{C}_3}$) as well as the back pressures observed in the reactor front after 16 h of methanation at 1 bar and 400 °C.

Sample	X_{CO_2} [%]	S_{CH_4} [%]	S_{CO} [%]	$S_{\text{C}_2-\text{C}_3}$ [%]	Δp [bar]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	27.7	6.7	90.1	1.4	0.7
20Fe/SiO ₂	18.7	6.3	91.9	1.5	0.4
20Fe/CeO ₂	13.3	6.1	93.2	0.7	0.6
20Fe/Al ₂ O ₃	20.6	3.5	93.7	1.4	0.1
20Fe/FAU-5	15.2	4.1	94.4	1.2	0.1
20Fe/TiO ₂	0.4	2.2	97.2	0.4	0.2

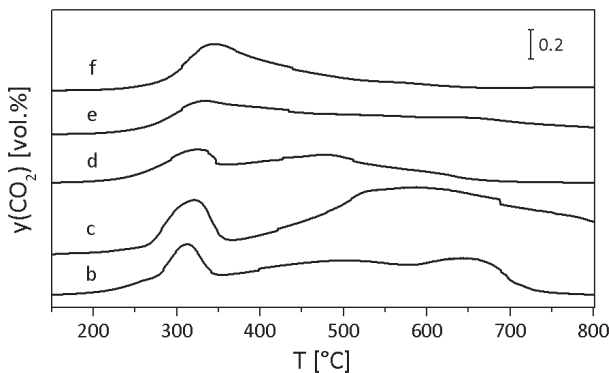
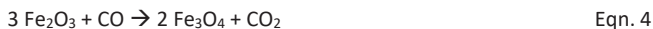


Figure 6: CO-TPR profiles of (b) 20Fe/SiO₂, (c) 20Fe/CeO₂, (d) 20Fe/Al₂O₃, (e) 20Fe/FAU-5 and (f) 20Fe/TiO₂

The reduction behavior of the supported iron oxide catalysts are examined to reveal the effect of the support material on the reducibility of iron oxides. A gas mixture with 1 vol.% CO is used as the reducing atmosphere in these measurements, solely targeting the reduction of the iron oxide phase. CO-TPR profiles in Fig. 6 demonstrate the CO₂ signal recorded with increasing temperatures. Low temperature peaks are assigned to the CO₂ formed as a result of the reduction of Fe₂O₃ to Fe₃O₄, whereas CO₂ formed at high temperatures come from the reduction of Fe₃O₄ to the metallic iron (Fe⁰). Reactions associated with the reduction of Fe³⁺ to Fe⁰ [40, 41] are shown as follows, in equations 4-6.



The nature of the support as well as the number of available vacant sites on the surface might determine the structural and morphological properties of iron oxides during impregnation and calcination [32, 41, 42]. In this context, CO-TPR results emphasize the difference in the strength of metal-support interaction between the supported iron oxide samples and prove that the support material has an influence on the reduction behavior of the iron oxide phase. Considering the highest proportion of α -Fe₂O₃ determined with Moessbauer spectroscopy measurements of the fresh samples, 20Fe/SiO₂ catalyst exhibits the weakest metal-support interaction which is in line with the CO-TPR results, as this catalyst has the highest reducibility. With increasing superparamagnetic Fe³⁺ proportions, the reducibility of the supported catalysts decreases substantiated with the first reduction peaks shifting to higher temperatures in CO-TPR profiles. Considering the catalytic performances of the supported iron oxide catalysts shown in Fig. 5, it is deduced that the reducibility of the iron oxide phase primarily determines the CH₄ formation. The reduction behavior of the supported iron oxide catalysts might affect the iron precursor formed after activation. A well-reduced iron precursor might be more easily carburized under methanation conditions, leading to the faster formation of the active carbidic spe-

cies. In conclusion, the strength of the metal-support interaction not only affects the catalyst features but also the reduction behavior and thus, the activity and CH₄ formation of iron based catalysts during CO₂ methanation.

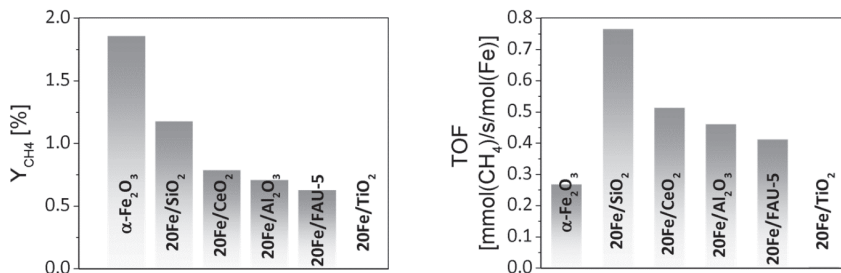


Figure 7: CH₄ yield (left) and Turnover Frequency (right) of the bare and supported iron oxide samples after 16 h of methanation at 1 bar and 400 °C.

The CH₄ yields of the bare and supported iron catalysts after 16 h of methanation at 1 bar and 400 °C are shown in Fig. 7 – left. A more accurate comparison of the catalytic performances are done by calculating the CH₄ formation rate relative to the active metal amount, denoted here as Turnover Frequency (TOF). In Fig. 7 – right, TOF of all catalysts after 16 h of time on stream is demonstrated. Apart from 20Fe/TiO₂ catalyst, all supported iron oxide samples have higher TOF compared to the bare iron oxide. 20Fe/SiO₂ catalyst is particularly promising with a TOF almost tripled that of α-Fe₂O₃.

3.3. Technical evaluation of the best performing catalysts

20Fe/SiO₂ and α-Fe₂O₃ catalysts as the best performing samples at 1 bar are evaluated under technically relevant conditions. Prior to the methanation tests, both samples are reduced at 350 °C for 18 h with 20 vol.% H₂ (N₂ balance). In Fig. 8 – left, CO₂ conversion as well as product selectivities of 20Fe/SiO₂ catalyst at 400 °C, 14 bar and 10,000 h⁻¹ are demonstrated. Increasing pressure and decreasing space velocity lead to an increase in the CH₄ selectivity reaching to 45% after 6 h of CO₂ methanation. Under similar conditions, α-Fe₂O₃ catalyst exhibits a CH₄ selectivity of 57%. Nevertheless, TOF of 20Fe/SiO₂ is a factor of 4 more, accompanied by a lower back pressure compared to that of α-Fe₂O₃ catalyst (Figure 8 – right). These results are in good agreement with the screening results at 1 bar. Additionally, the selectivity towards C₂-C₃ hydrocarbons amounts to 9% for 20Fe/SiO₂ catalyst and no C₄₊ hydrocarbons are detected in the product stream.

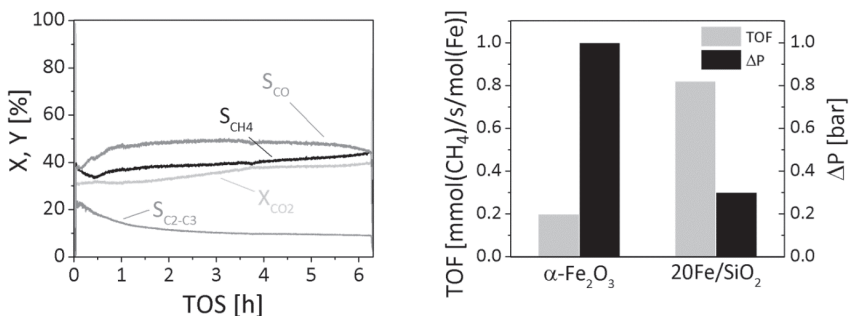


Figure 8: CO₂ conversion and selectivities towards CH₄, CO and C₂-C₃ hydrocarbons of 20Fe/SiO₂ catalyst at 400 °C, 14 bar and 10,000 h⁻¹ (left). TOF and observed back pressures of the tests with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and 20Fe/SiO₂ catalysts at 400 °C, 14 bar and 10,000 h⁻¹ after 6 h of CO₂ methanation (right).

4. Conclusion

In this paper, supported iron oxide catalysts were evaluated in CO₂ methanation in comparison to a commercial bare iron oxide. All fresh samples were characterized via XRD, N₂ physisorption and Moessbauer spectroscopy and the spent samples were additionally characterized via Moessbauer spectroscopy. Based on these results, iron carbides are assumed to be the active phase for iron based catalysts in CO₂ methanation. Moessbauer spectra of the fresh catalysts indicate that the support significantly influences the catalyst properties depending on its interaction with the iron oxide phase. Stronger metal-support interaction leads to the formation of small, well-dispersed iron oxide particles. In this case, the reducibility of iron oxide phase decreases, proven by the first reduction peaks shifting to higher temperatures during CO-TPR measurements. Furthermore, the CH₄ formation behavior correlates to the reducibility of the iron oxide phase, possibly due to the formation of an easily carburizable precursor prior to methanation. In the present work, 20Fe/SiO₂ catalyst with the highest reducibility exhibited the highest CH₄ selectivity of around 6.3% amongst other supported iron oxide samples. For an accurate comparison of the CH₄ formation rates of bare and supported samples, the CH₄ formation rate per Fe amount (TOF) was calculated for each catalyst after 16 h of methanation. TOF of 20Fe/SiO₂ catalyst was higher compared to that of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Additionally, the back pressure observed after 16 h was lower for all supported catalysts possibly due to less carbon accumulation in the catalyst bed. Finally, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and 20Fe/SiO₂ catalysts were tested at 14 bar, 400 °C and 10,000 h⁻¹ to check technical relevance. In line with the activity tests at 1 bar, 20Fe/SiO₂ catalyst exhibited higher TOF and lower back pressure compared to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ under technically relevant conditions as well. The main product at 1 bar, 400 °C and 120,000 h⁻¹ was CO due to high reversed water-gas shift activity. However, increasing pressure and decreasing space velocity led to higher yields for hydrocarbons. 20Fe/SiO₂ catalyst demonstrated a CH₄ selectivity of around 45% after 6 h of methanation, whereas the bare iron oxide reaches a CH₄ selectivity of 57%. Although the commercial nickel-alumina catalyst exhibits a higher CH₄ yield (around 90%) under



similar conditions, the present study confirms that iron based catalysts might be promising in CO₂ methanation. Their catalytic performance strongly depends on the catalyst properties as well as methanation conditions. With increasing pressure and decreasing space velocity, the bare iron oxide catalyst (α -Fe₂O₃) reaches a CH₄ yield of 30%.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Development Bank of Saxony (Sächsische Aufbaubank) as a subsidiary of the European Regional Development Fund (EFRE) under the project DynMeth (100229072) and the cooperation with DBI-GTI.

References

- [1] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, *Green Chem.* 17 (2015) 2647.
- [2] R.M. Cuellar-Franca, A. Azapagic, *J. CO₂ Util.* 9 (2015) 82–102.
- [3] C. Song, *Catal. Today* 115 (2006) 2.
- [4] G. Gahleitner, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2039.
- [5] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, *Fuel* 166 (2016) 276–296.
- [6] W. Wang, J. Gong, *Front. Chem. Sci. Eng.* 5(1) (2011) 2–10.
- [7] A. L. Kustov, A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Appl. Catal. A* 320 (2007) 98.
- [8] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5527.
- [9] Y. Wang, R. Wu, Y. Zhao, *Catal. Today* 158 (2010) 470.
- [10] D. C. D. da Silva, S. Letichevsky, L. E. P. Borges, L. G. Appel, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 8923–8928.
- [11] M. C. Bacariza, I. Grac, A. Westermann, M. F. Ribeiro, J. M. Lopes, C. Henriques, *Top Catal.* 59 (2016) 314–325.
- [12] J. Barrientos, N. González, M. Lualdi, M. Boutonnet, S. Järas, *Appl. Catal., A* 514 (2016) 91–102.
- [13] T. T. M. Nguyen, L. Wissing, M. S. Skjøth-Rasmussen, *Catal. Today* 215 (2013) 233–238.
- [14] R. Oza, N. Shah, S. Patel, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 1276–1281.
- [15] K. R. Vuyyuru, K. K. Pant, V. V. Krishnan, K. D. P. Nigam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 2014–2024.
- [16] J. Kirchner, J. K. Anolleck, H. Lösch, S. Kureti, *Appl. Catal., B* 223 (2018) 47–59.
- [17] T. Suzuki, K. Saeki, Y. Mayama, T. Hirai, S. Hayashi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 44 (1991) 489–497.
- [18] M.-D. Lee, J.-F. Lee, C.-S. Chang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 2756.
- [19] E. de Smit, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2758.
- [20] E. de Smit, A. M. Beale, S. Nikitenko, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* 262 (2009) 244.
- [21] S. Li, S. Krishnamoorthy, A. Li, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* 206 (2002) 202–217.
- [22] R. J. O'Brien, L. Xu, R. L. Spicer, S. Bao, D. R. Milburn, B. H. Davis, *Catal. Today* 36 (1997) 325–334.
- [23] M. Oschatz, T. W. van Deelen, J. L. Weber, W. S. Lamme, G. Wang, B. Goderis, O. Verkinderen, A. I. Dugulanc, K. P. de Jong, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2006) 8464.



- [24] J. Fournier, L. Carreiro, Y-T. Qian, S. Soled, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, J. Solid State Chem. 58 (1985) 211-220.
- [25] J. Xu, C. H. Bartholomew, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2392-2403.
- [26] M. D. Ding, Y. Yang, B. Wu, T. Wang, L. Ma, H. Xiang, Y. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. 351 (2011) 165– 173.
- [27] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 2nd Ed., 1978.
- [28] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [29] E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes, Pure Appl. Chem. 75 (2003) 801.
- [30] K. Woo, J. Hong, S. Choi, H.-W. Lee, J.-P. Ahn, C. S. Kim, S. W. Lee, Chem. Mater. 16 (2004) 2814.
- [31] M. Carbucicchio, J. Chem. Phys. 70 (1979) 784.
- [32] K. Chen, L. Dong, Q. Yan, Y. Chen, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93(12) (1997) 2203-2206.
- [33] J. W. Nlemantsverdriet, A. M. van der Kraan, W. L. van Dijk, H. S. van der Baan, J. Phys. Chem. 84 (1980) 3363-3370.
- [34] A. Scrimshire, A. L. Lobera, R. Kultyshev, P. Ellis, S. D. Forder, P. A. Bingham, Croat. Chem. Acta 88(4) (2015) 531–537.
- [35] J. B. Butt, Catalysis Letters 7 (1990) 61-82.
- [36] J. A. Amelse, G. Grynkwilch, J. B. Butt, L. H. Schwartz, J. Phys. Chem. 85 (1981) 2484-2488.
- [37] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.
- [38] A. V. Neimark, K. S. W. Sing, M. Thommes, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2nd Ed., 2008, 721-738.
- [39] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.
- [40] J. Oh, D. Noh, Fuel 196 (2017) 144-153.
- [41] X. Gao, J. Shen, Y. Hsia, Y. Chen, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89(7) (1993) 1079-1084.
- [42] C. Messi, P. Carniti, A. Gervasini, J. Therm. Anal. Calorim. 91 (2008) 93-100.

Solketal als eine Möglichkeit für mehr Biodiesel

Mohammad Almaddad, Lena Schumann, Anne Cramer

Hochschule Coburg für angewandte Wissenschaften & Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mischbarkeit und Wechselwirkung von Solketal mit Kraftstoffen untersucht.

Die Löslichkeit von Solketal mit einer Beimischung von 1 % bis 50 % sowohl in Reinkraftstoffen als auch in unterschiedlichen Kraftstoffblends wurde optisch und mittels FTIR getestet. Solketal ließ sich nur in Altspeisemethylester (UCOME) sowie in den Biodieselblends, die mindestens 40 % Biodiesel enthalten, lösen.

Weiterhin wurde festgelegt, dass die Hydrazide als Kraftstoffadditive in Anwesenheit von Solketal (bis 10%) die Oxidationsstabilität bei einem B100 erhöhen, und die Alterungserscheinungen in verschiedenen Biodieselblends (bis B20) ebenfalls nach einem Versuchsdauer von 60 Stunden verhindern konnten.

Zum Schluss ist auf die Entwicklung einer passende Glycerin-Nachweis-Methode gearbeitet, damit die Methode im nächsten Arbeitsschritt verwendet wird, um eine potentielle Rückbildung von Solketal in Glycerin in gealterten Gemischen nachweisen zu können. Alle geprüften Messmethoden, die zur Verfügung standen, waren aber ungeeignet, um Glycerin in geringen Konzentrationen nachzuweisen.

Einleitung

Bei der Biodieselerstellung, durch den Umesterungsprozess von Pflanzenölen in Anwesenheit von Methanol, fällt als Nebenprodukt Glycerin an. Die Nachteile des Glycerins für die direkte Verwendung im Automobil liegen unter anderem in der Motor-Korrosion, den Acrolein-Emission und der Behinderung von Hochdruckeinspritzsystemen. Diese Nachteile erzwingen die Entfernung aus Biokraftstoffen.

In Anwesenheit von Säuren und Aceton, kann Glycerin aber auch zum Isopropylidenglycerin (Solketal) umgesetzt werden. Da Solketal bereits in der Kosmetikindustrie die fossilen Produkte ersetzen kann, könnte Solketal als Lösungsvermittler möglicherweise den Bioanteil in Kraftstoffblends erhöhen und gleichzeitig die von der EU festgelegten Kraftstoffnormen erfüllen. Um diese Fragestellung zu untersuchen wurden Experimente zur Mischbarkeit und Wechselwirkung von Solketal mit Kraftstoffen am TAC durchgeführt.

Verwendete Materialien

Biodiesel (FAME)

Fettsäuremethylester (eng. Fatty Acid Methyl Ester) oder auch Biodiesel ist ein Sammelbegriff für Kraftstoffe, welche auf Pflanzenölen beruhen. Je nach verwendetem Rohstoff, der zur Herstellung der Fettsäure verwendet wird, werden die Kraftstoffe unterschiedlich bezeichnet. RME steht zum Beispiel für Rapsölmethylester, hingegen steht SME für Sojaölmethylester.

Das Herstellungsverfahren erfolgt, wie in der Abbildung 1 dargestellt, durch die Umesterung der Pflanzenöle mit Methanol in Anwesenheit von Katalysatoren.

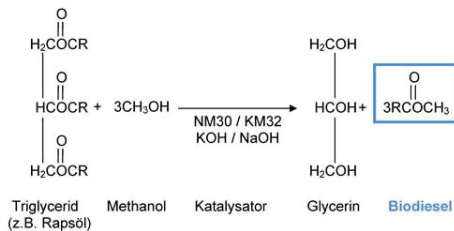


Abbildung 1: Herstellung von Biodiesel durch Umesterung

Der maximale FAME-Anteil, der in Deutschland dem Dieseldieselkraftstoff beigemischt werden darf, beträgt laut der Norm (DIN EN 590) 7 %. Die Anforderungen an FAME als Kraftstoffkomponente sind durch die Norm (EN 14 214) geregelt. (Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik (ÖVK), 2018)

HVO (Hydriertes Pflanzenöl)

Hydrierte Pflanzenöle (eng. Hydrogenated Vegetable Oils) basieren, wie auch FAME, auf Pflanzenölen, werden aber durch Hydrierung hergestellt. Pflanzenöle werden durch Reaktion mit Wasserstoff in vollständig gesättigte Kohlenwasserstoffe umgewandelt.

Außerdem besitzen sie keine Heteroatome, wie Säuren. Das Ziel bei der Hydrierung von Triglyceriden ist eine charakteristisch ähnliche Verbindung zu Dieselkraftstoff aus regenerativen Quellen zu erzeugen, Abbildung 2. (Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik (ÖVK), 2018)

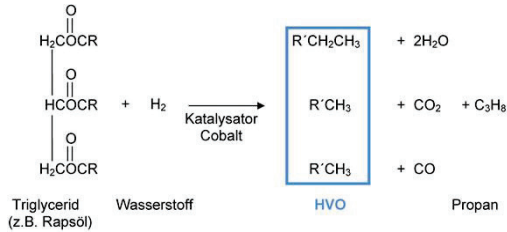


Abbildung 2: Herstellung von HVO durch Hydrierung

Isopropylidenglycerin (Solketal)

Isopropylidenglycerin ist eine farblose Flüssigkeit, die eine niedrige Viskosität von 11 cP bei 25 °C, sowie einen Flammpunkt von ca. 90 °C, und einen Siedebereich von 189 - 191 °C aufweist, (Sigma-Aldrich, 2018). Die Herstellung von Solketal erfolgt im sauren Medium und Anwesenheit von Aceton und Glycerin als Edukte.

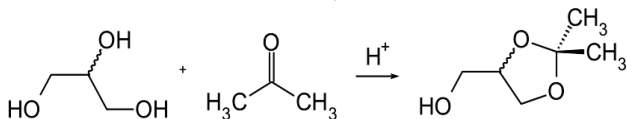


Abbildung 3: Herstellung von Solketal [5]

Wie in Abbildung 3 dargestellt hat Solketal einen polaren (Alkohol, -OH) sowie unpolaren (Ether, $R^1\text{-O-}R^2$) Anteil. Das Begründet, dass Solketal mit Wasser und Aromaten vollständig mischbar ist, sich aber auch mit unpolaren Stoffen, wie Öle, verbindet.

Dieselmkraftstoff (DK)

Dieselmkraftstoffe werden durch Destillation aus Rohöl gewonnen. Sie bestehen aus Kohlenwasserstoffen, die etwa zwischen 180 °C und 370 °C sieden. Hauptbestandteile sind Alkane (9-22), Cycloalkane und große Aromaten. In Deutschland gilt als Anforderungsnorm für Dieselmkraftstoffe die DIN EN 590. (Reif, 2010)



UCOME

Altspeiseölmethylester oder auch UCOME (Used Cooking Oil Methyl Ester) ist die übliche Abkürzung für Biodiesel, der aus Abfallstoffen wie Altspeiseölen und -fetten hergestellt wurde. Da Ressourcen geschont und Schadstoffemissionen gesenkt werden könnten, ist die Verwendung dieser Rohstoffe nachhaltig und sehr umweltverträglich. Je nach Qualität des Ausgangsstoffes ist es möglich, die Anforderungsnorm DIN EN 14214 nicht zu erfüllen. In diesem Fall muss der so hergestellte Biodiesel vor dem Inverkehrbringen mit qualitativ hochwertigerem Biodiesel abgemischt werden. (Die Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel (AGQM), 2018)

R33

Diesel R33 ist ein Kraftstoffblend, dass in Kooperation mit Technologietransfer-zentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC) und 19 weiteren Partnern entwickelt wurde und besteht zu 33 Prozent aus biogenen Rohstoffen. Davon sind 26 Prozent hydriertes Pflanzenöl (HVO) und sieben Prozent Altspeiseölmethylester. Die restlichen 67 Prozent bildet ein hochwertiger Dieselmotorkraftstoff. Diesel R33 erfüllt in allen Belangen die Dieselmotorkraftstoffnorm EN 590. Bei der Produktion wurden auch Algen- und Hefeöle eingesetzt. (Technologietransferzentrum Automotive (TAC), 2018)

Blends

Unter Blenden versteht man das Mischen von mineralölstämmigem Kraftstoff mit Biodiesel, R33 als Beispiel.

Additive

Hydrazide sind chemische Verbindungen, weisen eine funktionelle Gruppe auf, die aus zwei Stickstoffatomen besteht, die über eine kovalente Bindung verknüpft sind. In dieser Arbeit wurden zwei Hydrazide getestet und diese sind Anissäurehydrazid (ASH) von der Firma Sigma-Aldrich und Benzoessäurehydrazid (BSH) von der Firma Merck.

Methoden & Messgeräte

Spektroskopie:

Die Spektroskopie beinhaltet analytische Methoden, die auf Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Probenmaterialien basieren. Die elektromagnetische Strahlung wird in charakteristischen Wellenlängen eingeteilt, Abbildung 4.

Die Wechselwirkungen können als Schwingungen und Rotationen auftreten. (Gey, 2008)

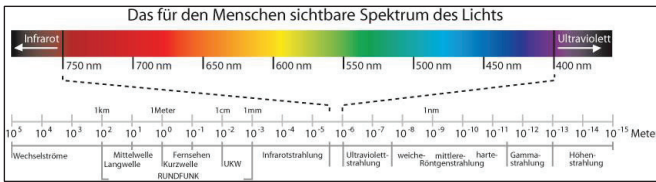


Abbildung 4: Das elektromagnetische Spektrum (Wikipedia, kein Datum)

FTIR:

Das Messgerät: Thermo Scientific – Model: Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer.

FTIR steht für Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie.

Wenn die IR-Strahlung eine Probe durchdringt, wird ein Teil der Strahlung von der Probe absorbiert. Das resultierende Signal am Detektor wird mit Hilfe der Fouriertransformation zu einem Spektrum berechnet. Das Prinzip der Infrarot-Spektroskopie basiert darauf, dass die funktionellen Gruppen der Moleküle charakteristische Schwingungen zeigen. Diese entsprechen Absorptionsbanden in ganz bestimmten Bereichen des Infrarotspektrums, wie in Abbildung 5 dargestellt (Gey, 2008).

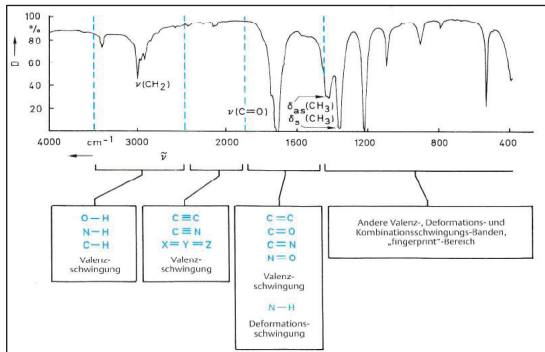


Abbildung 5: Übersicht über die Lage der Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen [11]

NIR:

Das Messgerät: Metrohm NIRSystems – Model: NIRS XDS Rapid Liquid Analyzer.
 Nahinfrarotspektroskopie basiert, wie bei der FTIR-Spektroskopie, auf der Anregung von Molekülschwingungen durch elektromagnetische Strahlung im Nahinfrarot-bereich. Der Effekt dieser Methode ist aber in anderem Wellenlängen-bereich, wie in der Tabelle 1 erwähnt, zu betrachten.

Fluoreszenz:

Das Messgerät: HITACHI – Model: F-4500 Fluorescence Spectrophotometer.
 Die Fluoreszenz beruht darauf, dass Lichtquanten (Photonen) von einem Molekül absorbiert und danach von diesem Molekül in Form einer Emissionsstrahlung wieder abgegeben werden. Bei einer Messung sendet die Lichtquelle eine Extinktionswellenlänge direkt auf eine Küvette. Diese Strahlung wird von den darin enthaltenen Molekülen absorbiert und senkrecht zur Strahlungsebene in Form einer Emissionswellenlänge auf den Photodioden detektiert. (Gey, 2008)

Chromatographie:

Unter Chromatographie versteht man allgemein das Verfahren der Auftrennung von einem Stoffgemisch zwischen einer mobilen und stationären Phase. Man kann grundsätzlich zwischen Flüssigchromatographie (LC) und Gaschromatographie (GC) unterscheiden. Die Ergebnisse werden in Form von Peaks registriert. Dabei sind die unterschiedlichen Zeiten (Retentionszeiten) ein qualitatives Merkmal für diese



Substanzen. Die Peak-Höhen bzw. Peakflächen repräsentieren quantitative Merkmale und dienen zur Ermittlung der Konzentration in einer Probe. (Gey, 2008)

Flüssigchromatographie:

GPC:

Das Messgerät: PSS (Polymer Standards Service) & Agilent – Model: 1260 Infinity II GPC/SEC system. Gelpermeationschromatographie (engl. Size Exclusion Chromatography) ist eine Art der Flüssigchromatographie, bei der die Moleküle gelöster Stoffe aufgrund ihrer Größe getrennt werden können. Die Trennung wird in einer Kolonne durchgeführt, die mit porösem Gel (die stationäre Phase) gefüllt ist. Moleküle, die klein sind, dringen in die Poren des Gels ein und werden zurückgehalten. Große Moleküle können nicht in die Poren eindringen und werden deshalb von den Kanälen ausgeschlossen. THF (Tetrahydrofuran) wurde in dieser Arbeit als mobile Phase verwendet. (Gey, 2008)

HPLC:

Das Messgerät: Agilent – Model: 1260 Infinity II LC System. Hochleistungsflüssigchromatographie (high performance liquid chromatography) ist auch eine Art der Flüssigchromatographie, unterscheidet sich aber von GPC durch den Trenneffekt. Während dieser bei GPC in der Untersuchung der Molekülgröße lag, beruht der Trenneffekt bei HPLC auf den Wechselwirkungen der Probenmoleküle zwischen den mobilen und stationären Phasen. Als stationäre Phasen werden poröser und oberflächenaktiver Materialien, die mit einem gebundenen „Flüssigkeitsfilm“ bedeckt sind, auf der Innenwand der Trennsäule befestigt. Flüssigkeiten werden als mobile Phasen verwendet. (Gey, 2008)

Gaschromatographie:

Gaschromatographie (GC) ist ein Trennprozess, bei dem das Probengemisch zwischen zwei Phasen in der Säule aufgetrennt wird. Als stationäre Phasen für die Kapillarsäulen wird ein Flüssigkeitsfilm an der Innenwand befestigt. Als Trägergas (mobile Phase) werden Inertgase wie Helium, Stickstoff oder Wasserstoff eingesetzt. Substanzen können hier analysiert werden, wenn sie unzersetzt verdampfbar sind. (Gey, 2008)



GC-FID:

Das Messgerät: Agilent – Model 7820A GC System.

Hier wird ein Flammenionisationsdetektor in Verbindung mit Gaschromatographen eingesetzt. Das FID-Messprinzip beruht auf der Messung der Leitfähigkeit einer Flamme (Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff). Solange der Flamme im Detektor nur Trägergas und Brenngas zugeführt wird, bleibt der Ionisationsstrom konstant und werden nur Radikale gebildet. Gelangen organische Verbindungen in die Flamme, die in ihrer Struktur C-H- oder C-C-Bindungen aufweisen, so werden neben Radikalen auch Ionen erzeugt und es entsteht demzufolge ein Spannungsabfall, der in ein Signal umgewandelt wird. (Gey, 2008)

GC-MS:

Das Messgerät: GC: Agilent – Model: 7890A GC System & MS: Agilent – Model: 5975C inert MSD (Massenspektrometrie-Detektor).

GC-MS ist eine Kopplung zwischen Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Die Gaschromatographie dient zur Auftrennung des Stoffgemisches, während die Massenspektrometrie (MS) zur Strukturaufklärung der einzelnen Komponenten. Ein Massenspektrometer (MS) besteht aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. In der Ionenquelle werden die Probemoleküle ionisiert. Die Ionen werden dann in den Analysator übergeben. In dieser Arbeit ist ein elektrischer Quadrupol als Analysator verwendet. Die Ionen werden in diesem Fall durch ein statisches elektrisches Feld beschleunigt. Im Wechselfeld zwischen den Quadrupol-Stäben findet eine Selektierung statt, so dass jeweils nur Teilchen mit einem bestimmten Verhältnis ihrer Masse (m) zur Ladung (q) das Feld durchlaufen können, somit werden die Ionen nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis getrennt. Die Ionen treffen in einem Detektor mit Messverstärker auf, der den Ionenstrom misst und von der Software des angeschlossenen PCs zur Zählrate bzw. zum Partialdruck umgerechnet wird (Gey, 2008). Die gemessenen Proben, die jeweils 1 ml Lösemittel (Cyclohexan) und 20 μ l reine Probe enthalten, wurden durch die in den folgenden Tabellen erwähnten Methoden untersucht:

Temperatur-Programm:

GC-FID: Glycerin Nachweis	GC-MS: Glycerin
100°C für 1min	60 °C für 0 min
8°C/min bis 320°C, Halt für 15 min	8 °C/min bis 100 °C, Halt für 20 min
10°C/min bis 360°C, Halt für 60 min	6 °C/min bis 220 °C, Halt für 5 min
Laufzeit 79.333	Laufzeit 50 min

Tabelle 1: Temperatur-Programm der GC-Methoden

Die verwendeten Säulen:

		GC-MS	GC-FID
Säule	Maßen	59 m x 250 µm x 0.25 µm	20m * 180 µm * 0.18 µm
	Model	Zebtron Zb Wax Plus	Zebtron ZB1-MS
	Max.Temp	240°C	360°C

Tabelle 2: Die für GC-Messungen verwendeten Säulen

Rancimat:

Das Messgerät: Der 892 Professional Rancimat – Metrohm.

Durch eine, auf 110 °C, aufgeheizte Probe wird gereinigte Luft geleitet. Die während des Oxidationsprozesses freigesetzten leichtflüchtigen Oxidationsprodukte werden über den Luftstrom in eine Leitfähigkeits-Messzelle mit entmineralisiertem Wasser geleitet. Nach dem Ende der sog. Induktionszeit, steigt die Leitfähigkeit stark an. Der Anstieg wird durch Dissoziation flüchtiger Carbonsäuren verursacht, die während der Oxidation entstehen und darf für reinen FAME 8 h, für FAME-haltige Mitteldestillate 20 h nicht

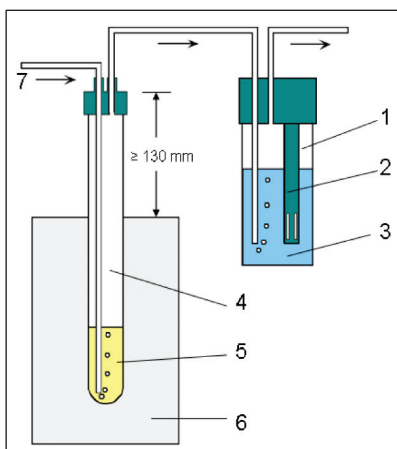


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Messanordnung

unterschreiten. Die Geräteile in der Reihenfolge wie sie in Abbildung 6 aussehen sind: Messgefäß, Elektrode, Messlösung, Reaktionsbehälter, Probe, Heizblock, Luftzufuhr.



Arbeitspakete

Diese Arbeit besteht aus drei Arbeitspaketen. Zum einen soll die Mischbarkeit von Solketal in Reinkraftstoffen und Kraftstoffblends geprüft und die Wirkungen von Hydraziden in Anwesenheit von Solketal auf die Oxidationsstabilität untersucht werden. Zum anderen wird eine Glycerin-Nachweis-Methode entwickelt, um die potentielle Rückbildung des Solketals in Glycerin durch ein Alterungsprozess mit steigender Polarität nachweisen zu können.

Arbeitspaket 1: Die Mischbarkeit von Solketal in Reinkraftstoffen und Kraftstoffblends

Dieseldieselkraftstoff zählt zu unpolaren Stoffen, während Biodiesel zu polaren Stoffen gehört. Dieser Polaritätsunterschied ist ein Hauptgrund für die Mischungslücke, die bei der Erhöhung des Biodieselgehalts auftritt.

Solketal besteht sowohl aus polaren als auch unpolaren Anteilen. Daher wird erwartet, dass die Anwesenheit von Solketal dazu dienen kann, den Polaritätsunterschied auszugleichen und Mischungslücken als Folge davon zu vermeiden.

Um eine umfassende Vorstellung zu erhalten, wie Solketal sich in Kraftstoffmischungen verhalten wird, wurden Gemische von Solketal sowohl mit Reinkraftstoffen wie (Dieseldieselkraftstoff, Hydriertes Pflanzenöl, Altspeisemethylester „UCOME“) als auch mit unterschiedlichen Kraftstoffblends (B5, B10, B15, B20, B25 und B30, B40, B50, B60, B70, B80, B90 und Diesel-R33) hergestellt.

Von jedem Kraftstoff wurden 12 GC-MS-Vials mit einer Menge von 4 ml abgefüllt, welche mit steigenden Solketalkonzentrationen von 1 % bis 50 % gemischt wurden.

Die verwendeten Materialien wurden von den folgenden Quellen bezogen:

Dieseldieselkraftstoff und Diesel R33 von der Walther Tankstelle, ein Referenz-Dieseldieselkraftstoff der Firma Haltermann, Hydriertes Pflanzenöl von dem Unternehmen Neste Oil, und die Biodiesel-Blends wurden selbst angemischt. Die Löslichkeit von Solketal wurde optisch und mittels FTIR getestet.

Arbeitspaket 2: Die Wirkungen von Hydraziden auf Oxidationsstabilität

Zu besserer Optimierung von Kraftstoffen gehört auch die Minimierung des NO₂-Ausstoßes durch den Einsatz von Additiven. In diesem Zusammenhang zeigte das

Benzoessäurehydrazid bei einer Zugabe von 0,1 % (m/m) eine Reduzierung der Stickoxidemission um 9,8 %. (Bär, 2013)

Zum Untersuchen des Lösungsverhaltens von Hydraziden in verschiedenen Solketal-Blends wurden zuerst Blends ohne Hydrazide zusammengestellt. Das verwendete Solketal ist das Solketal der Firma Alfa-Aesar mit einer Reinheit von 97 %.

Danach sind die gleichen Gemische mit Hydraziden, und zwar einmal mit dem Benzoessäurehydrazid (BSH) und einmal mit dem Anissäurehydrazid (ASH), eingemischt. In der Tabelle 3 ist die Versuchsmatrix zusammengestellt.

Zur Überprüfung der thermo-oxidativen Stabilität werden alle Proben mit dem Rancimat gemessen. Hierfür wurde der Biodiesel Rancimat der Firma Metrohm der Type 873 verwendet. Die Bestimmung wurde nach DIN 15751 bei 110 °C und einem Luft-strom von 10 L/h vorgenommen.

Probenname	Biodiesel	Dieselmkraftstoff	Solketal	HVO	Hydrazide
B7S1(ASH/BSH)	7 %	91,90 %	1 %	-	0,1 %
B10S1(ASH/BSH)	10 %	88,90 %	1 %	-	0,1 %
B20S1(ASH/BSH)	20 %	78,90 %	1 %	-	0,1 %
B100S1(ASH/BSH)	98,90 %	-	1 %	-	0,1 %
B7S3(ASH/BSH)	7 %	89,90 %	3 %	-	0,1 %
Probenname	Biodiesel	Dieselmkraftstoff	Solketal	HVO	Hydrazide
B10S3(ASH/BSH)	10 %	86,90 %	3 %	-	0,1 %
B20S3(ASH/BSH)	20 %	76,90 %	3 %	-	0,1 %
B100S3(ASH/BSH)	98,90 %	-	3 %	-	0,1 %
B7S5(ASH/BSH)	7 %	87,90 %	5 %	-	0,1 %
B10S5(ASH/BSH)	10 %	84,90 %	5 %	-	0,1 %
B20S5(ASH/BSH)	20 %	74,90 %	5 %	-	0,1 %
B100S5(ASH/BSH)	94,90 %	-	5 %	-	0,1 %
B7S10(ASH/BSH)	7 %	82,90 %	10 %	-	0,1 %
B10S10(ASH/BSH)	10 %	79,90 %	10 %	-	0,1 %
B20S10(ASH/BSH)	20 %	69,90 %	10 %	-	0,1 %
B100S10(ASH/BSH)	89,90 %	-	10 %	-	0,1 %

Tabelle 3: Versuchsmatrix der Kraftstoffblends mit Hydraziden und steigendem Solketalgehalt

Arbeitspaket 3: „Entwicklung einer Glycerin-Nachweis-Methode“

In der bisherigen Arbeit konnte kein Glycerin nach den thermo-oxidativen Belastungen mittels GC-MS nachgewiesen werden. Jedoch könnte Solketal aber in einem sauren Milieu mit Wasser wieder zu Glycerin umgesetzt werden. Wasser entsteht bei der Herstellung von Solketal. Außerdem ist bekannt, dass Biodiesel Wasser enthalten kann. Dies würde die Rückbildung des Solketal zu Glycerin begünstigen. Um dieses nachzuweisen müsste eine geeignete Methode mittels HPLC oder GC-FID für Glycerin entwickelt werden. Zusätzlich sollte die Nachweisgrenze der Methode bestimmt werden.

Hierzu werden Messungen mit Proben bei bekanntem Glyceringehalt durchgeführt. Dies soll anschließend auf unbekannte Proben erweitert werden, und abschließend mit den Proben der Alterungsmessreihe (Tabelle 4) bestimmt werden.

Name	B5_Rein		Davon [%]	Glycerin [%]	Name	B5_Rein		Davon [%]	Glycerin [%]
	DK [%]	RME[%]				DK [%]	RME[%]		
B5_GL1	95	5	99	1	B7_GL1	93	7	99	1
B5_GL2	95	5	98	2	B7_GL2	93	7	98	2
B5_GL3	95	5	97	3	B7_GL3	93	7	97	3
B5_GL4	95	5	96	4	B7_GL4	93	7	96	4
B5_GL5	95	5	95	5	B7_GL5	93	7	95	5
B5_GL10	95	5	90	10	B7_GL10	93	7	90	10

Tabelle 4: Probenmatrix B5 und B7 mit steigendem Glyceringehalt zum Glycerin-Nachweis

Ergebnisse

Arbeitspaket 1: Die Mischbarkeit von Solketal in Reinkraftstoffen und Kraftstoffblends

Um die Löslichkeit von Solketal zu untersuchen, wurden von jedem Kraftstoff 12 GC-MS-Vials mit einer Menge von 4 ml abgefüllt, welche mit steigenden Solketalkonzentrationen von 1 % bis 50 % gemischt wurden. Danach ist die Löslichkeit optisch beobachtet, und die Proben mittels FTIR gemessen. Die Prozentzahl über den jeweiligen Vials gibt Auskunft über die tatsächliche Konzentration von Solketal im Kraftstoffgemisch. Auf der Rückseite der Vials wurde einen blauen Strich gezeichnet, um das Auftreten einer Trübung ansehen zu können.

Optische Betrachtung:

Bei der optischen Betrachtung zeigten die Kraftstoffblends B5, B10, B15, B20, B25 und B30, sowie HVO, Diesel und Diesel R33 bei Raumtemperatur optisch eine Phasentrennung.

Bei kleinen Konzentrationen von Solketal im Kraftstoffblend war bei Raumtemperatur optisch keine Phasenbildung erkennbar. Dennoch war bei schütteln der Vials eine Trübung sichtbar.

Auffällig dabei ist, dass Diesel R33 mit Solketalbeimischung, anders als die Biodieselblends und Dieselkraftstoff und HVO, in der zweiten Phase eine orange Färbung aufweisen. Dies ist in Abbildung 7 ersichtlich.

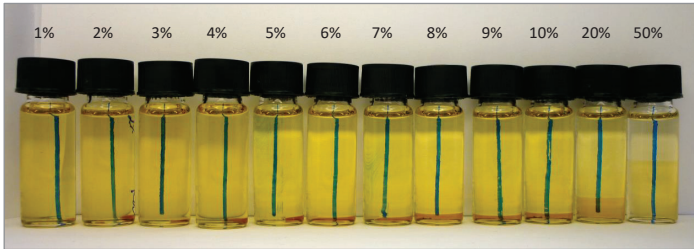


Abbildung 7: Die Phasentrennung bei Diesel R33 mit unterschiedlicher Solketalbeimischung

Bei der unteren Phase in diesem Fall könnte es sich um Solketal handeln, da dieses eine Dichte von 1076 kg/m^3 besitzt.

Bei Schütteln der Vials tritt bei allen obengenannten Kraftstoffproben anschließend eine Trübung auf. In Abbildung 8 wird als Beispiel anhand der geschüttelten Probe von Diesel R33 mit Solketal-beimischung die Trübung belegt, wobei der blaue Strich auf der Rückseite der Vails schrittweise nicht mehr zu sehen war.

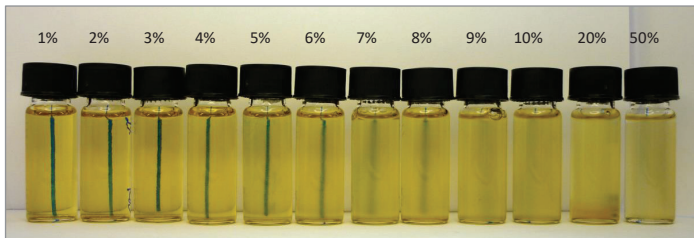


Abbildung 8: Die Trübung bei Diesel R33 mit unterschiedlicher Solketalbeimischung

Auf der anderen Seite ließ Solketal sich bisher bei Raumtemperatur nur in purem Altspeisemethylester (UCOME), sowie in den Biodieselblends B40, B50, B60, B70, B80 und B90 lösen. In Abbildung 9 ist der visuelle Vergleich von UCOME in Abhängigkeit der Solketalbeimischung. Hier tritt weder Phasenbildung noch Trübung auf.

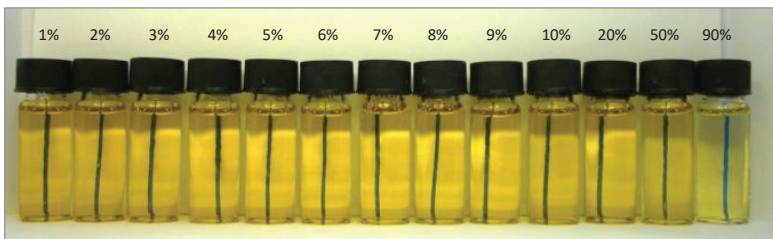


Abbildung 9: Die vollständige Löslichkeit von Solketal in UCOME

Zunächst noch ein paar Bilder der Lösungsversuche, die die obengenannte Schlussfolgerung bestätigen. In Abbildung 10 ist die Trübung in B30-Gemischen mit

unterschiedlichen Solketalbeimischungen zu sehen. Im Gegenteil dazu ist die vollständige Löslichkeit von Solketal in B40 und B50-Mischungen in Abbildungen 11 und 12 dargestellt.

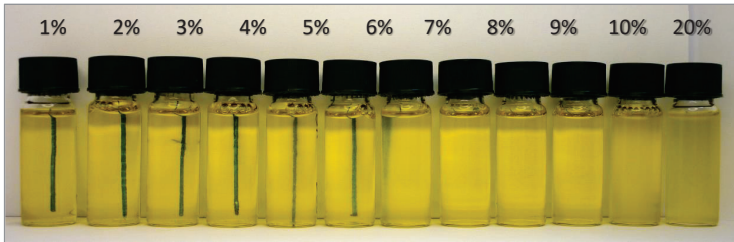


Abbildung 10: Die Trübung bei B30 mit Solketalbeimischung

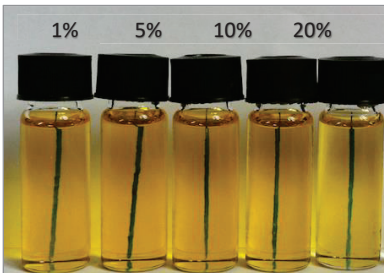


Abbildung 11: Die vollständige Löslichkeit von Solketal in B40

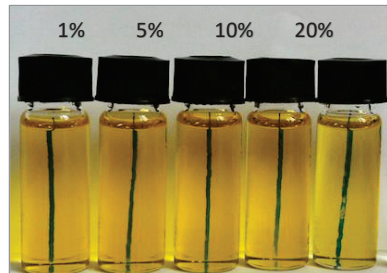


Abbildung 12: Die vollständige Löslichkeit von Solketal in B50

FTIR-Messergebnisse:

Um eine genauere Aussage über die Löslichkeit treffen zu können, wurde von der Flüssigkeit eines Blends, sowohl oben an der Öffnung, als auch unten am Glasboden jeweils eine kleine Menge von 2 μL pipettiert und mittels der FTIR gemessen. Sofern bei der Auswertung eine unterschiedliche Bandenzusammensetzung bei den zwei gemessenen Werten der Flüssigkeit detektiert wurde, war eine Löslichkeit von Solketal in diesem Blend ausgeschlossen. Zunächst werden zwei Beispiele dargestellt, die die zwei Möglichkeiten der optischen Betrachtungen repräsentieren.

In Abbildung 13 wurden die Extinktionsbanden eines B5-Blends mit 4 % Solketalbeimischung aufgezeigt.

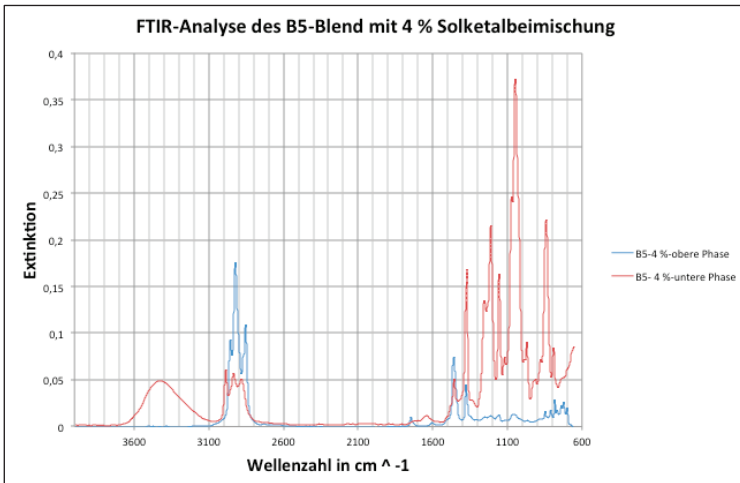


Abbildung 13: FTIR-Messung eines B40-Blends mit 4% Solketalbeimischung

Bei der ersten Betrachtung der FTIR-Messung, ist in dem für OH-Schwingungen charakteristischen Bereich ($> 3000 \text{ cm}^{-1}$) eine Intensität von 0,05 bei einer Wellenzahl von 3387 cm^{-1} für die untere Phase gut ersichtlich. Diese Schwingung lässt sich auf die funktionelle Gruppe des Solketal zurückführen. Bei der oberen Phase liegt die Intensität bei null, somit sind keine OH-Verbindungen in diesem Gemisch vorhanden.

Weiterhin sind Signale in dem Bereich von $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, welche die Schwingungen der einfach gebundenen Kohlenwasserstoffe darstellen. Dabei steht der erste Peak immer für die CH_3 -Schwingung, der darauffolgende Peak für die CH_2 -Bande und der letzte Peak für die einfache CH -Bindung. Diese Kohlenwasserstoffketten sind Hauptbestandteil eines Kraftstoffs und zeigen in der oberen Phase bei den Wellenzahlen von $2949, 2916$ sowie 2848 cm^{-1} jeweils eine Intensität von 0,09; 0,18 und 0,12 auf.

Auch in der unteren Phase (rot) sind solche Kohlenwasserstoffschwingungen bei einer Wellenzahl von $2980, 2922$ und 2865 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Jedoch haben diese Peaks im Vergleich zur oberen Phase eine deutlich niedrigere Intensität von ca. 0,05, was darauf schließen lässt, dass die untere Phase weniger Kohlenwasserstoff-Bindungen aufweist.

Ebenfalls zu nennen ist das Signal bei 1740 cm^{-1} , welches die CO -Doppelbindungen in der oberen Phase aufzeigt. Diese Verbindungen sind typisch für die im Biodiesel vorkommenden Esterbindungen. Da bei der unteren Phase eine Schulter bei einer Wellenzahl von 1614 cm^{-1} auftritt, ist darauf zu schließen, dass die untere Phase Alkene mit einer C-C -Doppelbindung beinhalten könnte.

Ab der Wellenzahl von 1400 cm^{-1} kann eine genaue Aussage über die Zusammensetzung der Banden nicht getroffen werden, da eine Überlagerung der einzelnen Peaks die Auswertung der Schwingungen verhindert. Diesen Bereich wird Fingerprintbereich genannt.

Bei Abbildung 14 handelt es sich um eine FTIR-Messung von UCOME mit 20 % Solketalbeimischung. Sowohl die untere, als auch die obere Phase der Probe wurde jeweils abpipettiert und gemessen. Ersichtlich an dem FTIR-Messergebnis ist, dass Solketal im UCOME löslich ist, da die Banden beider Messungen aufeinander liegen, und somit keine Phasenbildung auftritt.

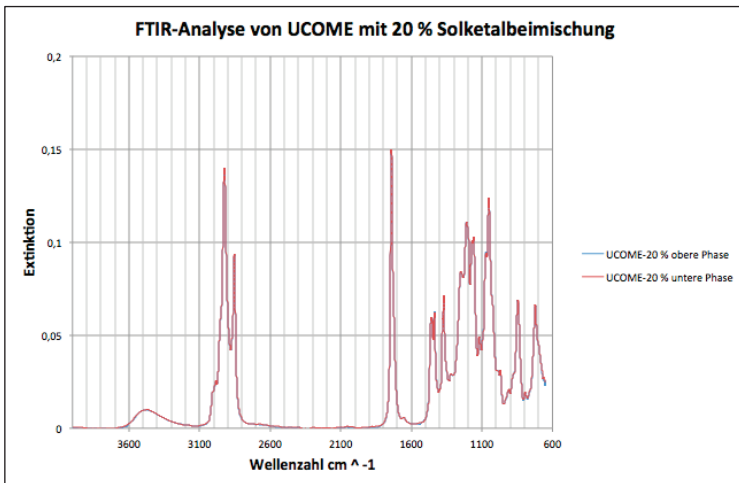


Abbildung 14: FTIR-Messung von UCOME mit 20 % Solketalbeimischung

Bei einer Wellenzahl von 3498 cm^{-1} tritt eine OH-Schwingung mit einer Intensität von 0,01 auf. Weiterhin werden im Bereich von $3000\text{ bis }2800\text{ cm}^{-1}$ die Kohlenwasserstoffe aufgezeigt, wobei der zweite Peak, welcher die CH₂ Bindungen charakterisiert mit einer Intensität von 0,14 am höchsten der drei Peaks liegt. Der erste Peak repräsentiert die CH₃ Bindungen und der dritte Peak die CH-Bindungen. Zudem wurde bei einer Wellenzahl von 1737 cm^{-1} die für den Biodiesel charakteristische Esterbindung mit einer hohen Intensität von 0,15 detektiert.

Arbeitspaket 2: Die Wirkungen von Hydraziden auf Oxidationsstabilität

Hier wurden den Kraftstoffblends die Hydrazide mit steigendem Solketalanteil zugemischt. Danach wurden alle Proben thermo-oxidativ mit dem Rancimat belastet und gemessen, um die Oxidationsstabilität zu untersuchen.

Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 5 zu sehen. Man kann in der Tabelle zwischen drei untersuchten Gruppen unterscheiden, einerseits die Proben mit Solketal ohne Hydrazide, andererseits die Proben mit Solketal und einmal Anissäurehydrazid (ASH) und einmal Benzoessäurehydrazid (BSH).

Probennahme	Induktionszeit (St.)	Probennahme	Induktionszeit (St.)	Probennahme	Induktionszeit (St.)
B7S1(BSH)	> 60	B7S1(ASH)	> 60	B7S1	50,16
B10S1(BSH)		B10S1(ASH)		B10S1	38,2
B20S1(BSH)		B20S1(ASH)		B20S1	22,71
B100S1(BSH)	13,88	B100S1(ASH)	12,07	B100S1	6,01
B7S3(BSH)	> 60	B7S3(ASH)	> 60	B7S3	24,6
B10S3(BSH)		B10S3(ASH)		B10S3	31,01
B20S3(BSH)		B20S3(ASH)		B20S3	19,72
B100S3(BSH)	14,44	B100S3(ASH)	12,47	B100S3	6,12
B7S5(BSH)	> 60	B7S5(ASH)	> 60	B7S5	20,47
B10S5(BSH)		B10S5(ASH)		B10S5	35,3
B20S5(BSH)		B20S5(ASH)		B20S5	23,08
B100S5(BSH)	15,75	B100S5(ASH)	13,44	B100S5	5,86
B7S10(BSH)	> 60	B7S10(ASH)	> 60	B7S10	37,87
B10S10(BSH)		B10S10(ASH)		B10S10	16,42
B20S10(BSH)		B20S10(ASH)		B20S10	23,72
B100S10(BSH)	18,04	B100S10(ASH)	15,471	B100S10	5,73

Tabelle 5: Induktionszeiten im Rancimat von Kraftstoffblends mit unterschiedlichen Solketalkonzentrationen mit und ohne Hydrazide

Nach einer Versuchsdauer von 60 Stunden konnte festgestellt werden, dass die Verwendung von Hydraziden mit zunehmenden Konzentrationen von Solketal dazu geführt hat, der Alterungsprozess in Kraftstoffblends, die bis 20% Biodiesel enthalten, zu verhindern.

Bei B100Sx-Gemischen (reines Biodiesel mit unterschiedlichen Solketalkonzentrationen) war das nicht der Fall. Es ist aber zu sehen, dass die Induktionszeit dieser Mischungen deutlich steigt und im Bereich von 12 bis 18 Stunden schwingt, wobei diese hat bei den gleichen belasteten Gemischen aber ohne Hydrazide einen Wert, der sich bei ca. 5,90-6 Stunden beläuft. Dies wurde deutlich mittels eines Spaltendiagramms in Abbildung 15 dargestellt.

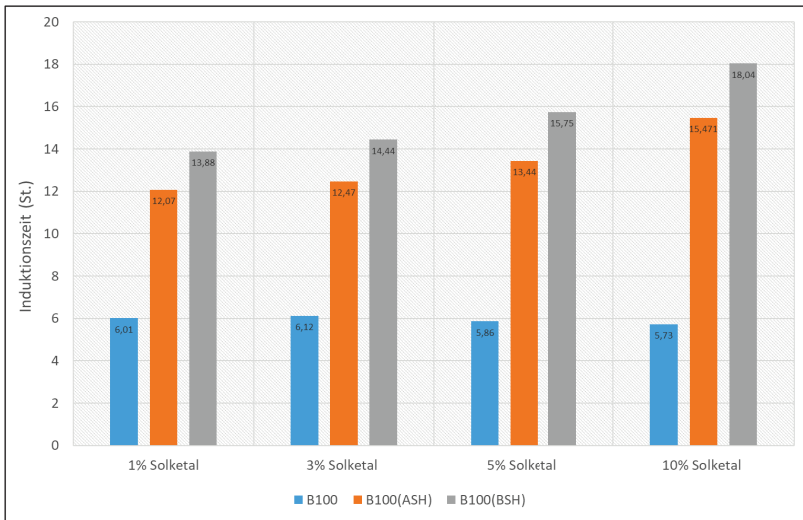


Abbildung 15: Die Oxidationsstabilität in B100 mit verschiedenen Solketalbeimischungen und mit und ohne Hydrazide

Aus der Abbildung ist noch zu schließen, dass die Wirkung der Hydrazide auf Verlängerung der Oxidationsstabilität effektiver mit steigendem Solketalgehalt geworden ist. Außerdem zeigt sich, dass Benzoesäurehydrazid (BSH) tendenziell besser gewirkt hat als Anissäurehydrazid (ASH).



Arbeitspaket 3: Entwicklung einer Glycerin-Nachweis-Methode

Zunächst wurde eine passende Glycerin-Nachweis-Methode entwickelt, um eventuell eine Rückbildung von Solketal in Glycerin nachweisen zu können. Dafür wurden B5 und B7 Proben eingemischt und jeweils mit 5% und 10% Glycerin.

HPLC

Bei Messung einer Probe (50% RME – 50% Glycerin) mit Acetonitril als mobilen Phase mit Verwendung eines UV/VIS-Detektor und unpolaren Säulen konnte kein Glycerin nachgewiesen werden, deswegen ist der Nachweis von 2% mit Sicherheit unmöglich.

GPC

Aufgrund der molaren Masse von Glycerin (92,09 g/mol) konnte eine GPC-Analyse nicht durchgeführt werden, da diese Masse innerhalb der Ausschlussgrenze des Gerätes liegt.

GC-MS und GC-FID:

Es wurde mit Hilfe von GC-Methoden versucht, Glycerin nachzuweisen. Es konnte aber sogar rein Glycerin ohne irgend andere Mischungen nicht mehr detektieren.

Eine Erklärung liefert der hohe Siedepunkt von Glycerin (290°C). Glycerin konnte nicht verdampfen und damit auch nicht mittels GC-MS oder GC-FID analysiert werden. Für den Glycerin-Nachweis mittels Gaschromatographie müsste vor der Analyse eine Derivatisierung des Glycerins durchgeführt werden. Dieses Verfahren ist bereits bekannt und wurde sowohl in der europäischen Norm „EN 14105“ als auch in der amerikanischen Norm „ASTM D6548“ definiert. (Tim Ruppel, 2012)

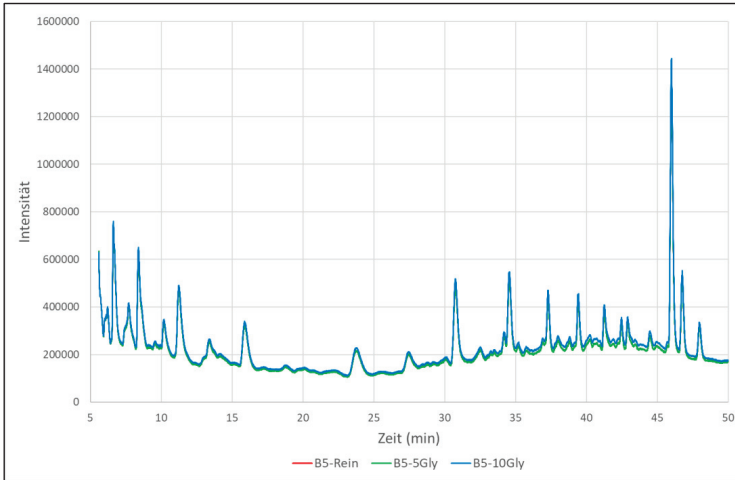


Abbildung 16: Vergleich der GC-MS-Chromatogramme von B5 ohne und mit 5% und 10% Glycerin

In Abbildung (16) ist das Chromatogramm der B5-Proben dargestellt. Man kann wie erwähnt kein Glycerin erkennen, sondern lediglich Ester- und Dieselkraftstoffverbindungen.

NIR:

Bei den NIR-Messungen der reinen B5 bzw. B7 Blends ohne und mit jeweils 10% Glycerin sind kaum Unterschiede zu erkennen. Die Unterschiede waren bereits bei einer Glycerinbeimischung von 10% sehr gering, sodass diese Analysemethode für einen Glycerinnachweis von weniger als 2% Glycerin, was wir von der möglichen Rückbildung des Solketals erhalten könnten, ungeeignet ist.

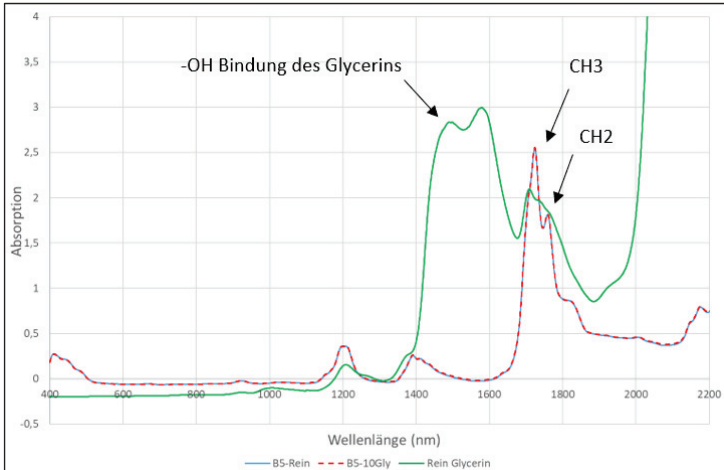


Abbildung 17: Vergleich von B5 ohne und mit 10% Glycerin

In Abbildung 10 ist das Spektrum von B5 ohne und mit 10% Glycerin außerdem das reine Glycerin zu sehen. Die B5-Spektren mit und ohne Glycerin (rot und blau) sind fast identisch und ist deswegen kaum Unterschied dazwischen zu bemerken, vor allem im Bereich (1400-1700), wo die Absorption von Glycerin (grün) groß sein sollte, und das sieht man zunächst näher in Abbildung 11. Es ist klar, dass der Unterschied sehr gering für einen Konzentrationsunterschied von 10% Glycerin war.

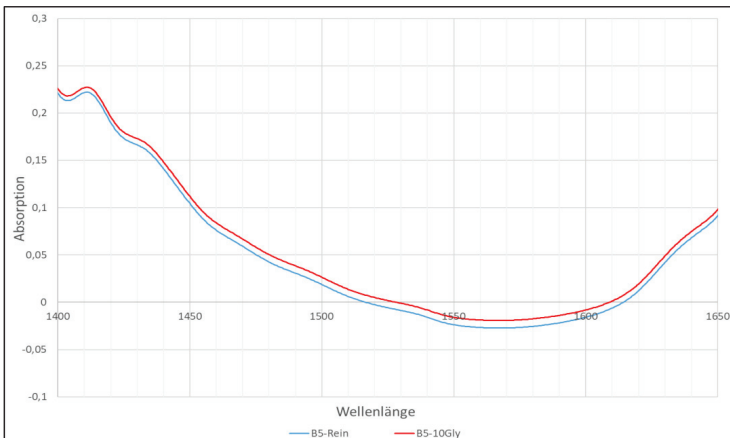


Abbildung 18: Vergrößertes Bild für den Unterschied im Bereich 1400-1650 nm

FTIR:

Bei der Abbildung 12 handelt sich um die Spektren der B5-Gemische ohne und mit 5%, 10% Glycerin.

Bei der ersten Betrachtung ist in dem für OH-Schwingungen charakteristischen Bereich ab 3000 cm^{-1} eine Intensität von 0,5 bis 2 bei einer Wellenzahl $3100 - 3500\text{ cm}^{-1}$ gut ersichtlich. Diese Schwingung lässt sich auf die funktionelle Gruppe des Glycerins zurückführen.

Weiterhin sind Signale in dem Bereich von $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, welche die Schwingungen der einfach gebundenen Kohlenwasserstoffe darstellen. Diese Kohlenwasserstoffketten sind Hauptbestandteil eines Kraftstoffs. Dabei steht der erste Peak immer für die CH₃-Schwingung, der darauffolgende Peak für die CH₂-Bande und der letzte Peak für die einfache CH-Bindung. Diese zeigen jeweils in der Reihenfolge eine Intensität von 77,5 - 62,5 und 74 auf.

Außerdem ist das Signal bei 1740 cm^{-1} mit Intensität von 4 zu bemerken, welches die CO-Doppelbindung aufzeigt. Diese Verbindungen sind typisch für die im Biodiesel Esterbindungen. Beim Wellenzahlbereich von $1500 - 1350\text{ cm}^{-1}$ handelt sich um die Gerüstschwingung von Aromaten.

Ab der Wellenzahl von 1400 cm^{-1} kann eine genaue Aussage über die Zusammensetzung der Banden nicht getroffen werden, da eine Überlagerung der einzelnen Peaks die Auswertung der charakteristischen Schwingungen verhindert. Diesen Bereich wird Fingerprintbereich genannt. Was man aber trotzdem in diesem Bereich merken kann, ist die steigende Intensität der Peaks im Bereich von $950 - 1150\text{ cm}^{-1}$. In unserem Fall stimmt diese auch mit der steigenden Konzentration des Glycerins überein. Deswegen ist hier zu sagen, dass es sich hier um die einfache CC-Bindung bei Glycerin handeln könnte.

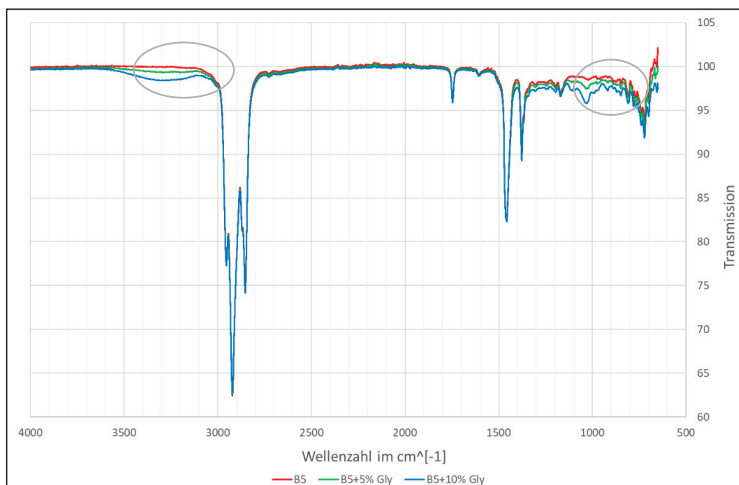


Abbildung 19: Die FTIR-Messungen von B5 ohne und mit 5% und 10% Glycerin

Die Spektren von B7 zeigen ähnliche Ergebnisse und sind deswegen im Anhang beigefügt. Der Nachweis von Glycerin im Spurenbereich (unter 2%) mittels FTIR war jedoch nicht möglich.

Fluoreszenz:

Für das gleiche Gemische, die oben beschrieben wurden, wurden auch Fluoreszenz-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dafür sind in Abbildungen (13,14,15) zu sehen. Zuerst konnten schwache Signale dem reinen Glycerin zugeordnet werden, Abbildung 13.

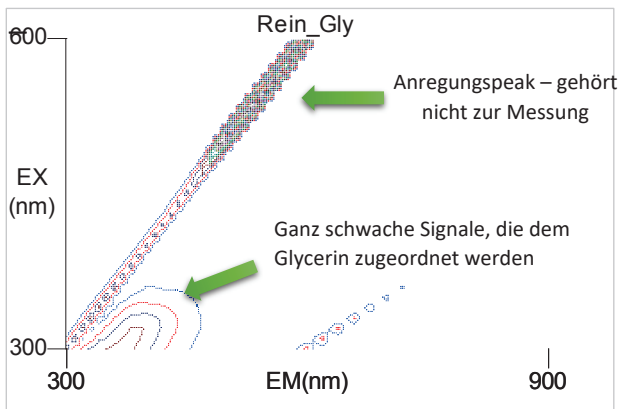


Abbildung 20: Fluoreszenzspektrum des reinen Glycerins

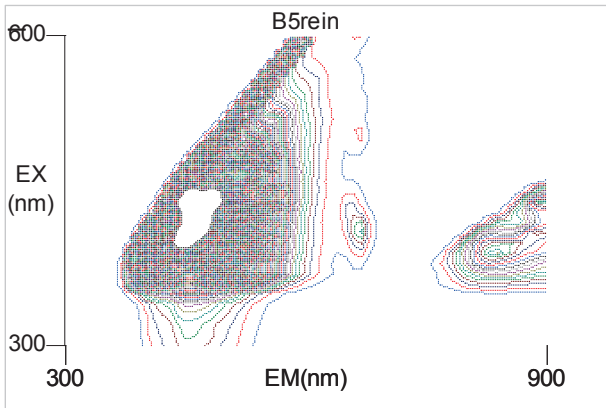


Abbildung 21: Fluoreszenzspektrum der B5-Probe ohne Glycerin

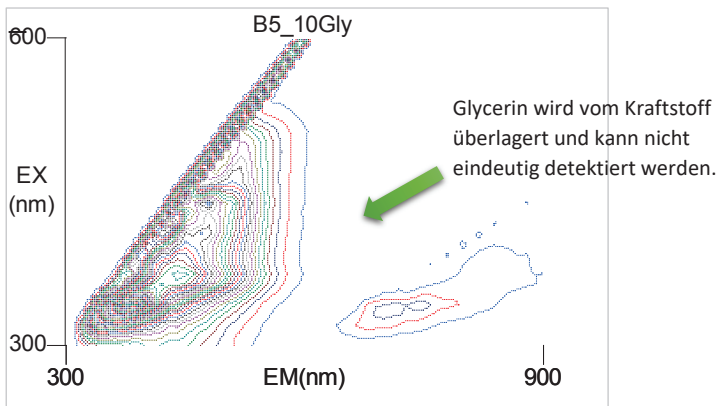


Abbildung 22: Fluoreszenzspektrum der B5-Probe mit 10% Glycerin

Durch den Vergleich in Abbildungen (14,15), die den Unterschied von Fluoreszenz zwischen rein B5 und B5 mit 10% Glycerin darstellen, war es möglich die Wirkung von Anwesenheit des Glycerins zu sehen. Ähnliche Ergebnisse haben wir auch bei B7 erhalten, deswegen befinden sie sich im Anhang.

Es war jedoch unmöglich das Glycerin bei geringen Konzentrationen in den B5- und B7-Proben zu detektieren, da das Glycerin durch den Kraftstoff überlagert wurde. Die Analyse mittels Fluoreszenz ist deswegen für die Detektion von Glycerin ungeeignet.

Zusammenfassung

Ausgehend von den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Solketal, vor allem die Verfügbarkeit über einen polaren sowie unpolaren Anteil, was die Verwendung von Solketal als Lösungsmittel und die Mischbarkeit mit sich in ihrer Polarität unterscheidenden Kraftstoffen ermöglicht, versuchten wir im Rahmen dieser Arbeit auf die Frage zu beantworten, in wie weit kann Solketal damit beitragen, den Biodieselanteil in Kraftstoff-Mischungen bis zum Jahr 2020 auf 10 % zu erhöhen, und gleichzeitig das bei der Biodieselherstellung stetig wachsenden Glyceringehalt sinnvoll wieder zu verwenden.

In erster Linie war Löslichkeitsversuche notwendig, damit die weiteren Schritte auf realistische und möglich verwendete Mischungen basieren. Dafür wurde das Solketal den Reinkraftstoffen und unterschiedlichen Kraftstoffblends beigemischt werden. Es konnte demnach ermittelt werden, dass Solketal nur in Altspeisemethylester (UCOME) sowie in den Biodieselblends, die mindestens 40 % Biodiesel enthalten, löslich ist.

Um die Minimierung des NO₂-Ausstoßes gleichzeitig zu gewährleisten und aus Erfahrung von vorherigen Projekten (Bär, 2013) ist das Lösungsverhalten von Hydraziden in verschiedenen Solketal-Blends überprüft. Dafür wurden Kraftstoffmischungen mit 0,1% Hydrazide und unterschiedlichen Solketal-Gehältern bis 10% eingemischt und thermo-oxidativ belastet und schließlich mittels Rancimat gemessen. Aus den Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass die Hydrazide mit zunehmenden Konzentrationen von Solketal das Alterungsprozess nach einem Versuchsdauer von 60 Stunden in Kraftstoffblends, die bis 20% Biodiesel enthalten, aufgehoben haben. Weiterhin verlängerten die Hydrazide die Induktionszeit einer Mischung von reinem Biodiesel mit steigendem Solketalgehalt von 6 Stunden ohne Hydrazide bis 12-18 Stunden je nachdem das beigemischten Solketalgehalt.

Zum Zweck des Nachweises von Glycerin, das möglicherweise durch den Rückbau von Solketal in gealterten Gemischen entstehen könnte, wurde schließlich versucht, eine passende Methode zu entwickeln. Da die vorgeschlagene Solketalkonzentration 2% beträgt, erwartet man ein möglich entstehendes Glycerin das nicht mehr als 2% ist. Aus diesem Grund waren alle Messmethoden, die zur Verfügung standen, ungeeignet, Glycerin in solchen geringen Konzentrationen nachzuweisen.

Bei den spektroskopischen Methoden war der Unterschied bei Fluoreszenz und NIR zwischen reiner Probe und der Probe mit 10% Gly kaum sichtbar. Bei FTIR war der Nachweis von Glycerin ab 5% (aber nicht ab 2%) möglich.

Bei der chromatographischen Methoden war Glycerin-Nachweis unmöglich bei GC-MS und GC-FID ohne Derivatisierung. Das Molare-Masse von Glycerin (92,09 g/mol) war die Barriere bei GPC, da diese Masse innerhalb der Ausschlussgrenze des Gerätes liegt. Bei HPLC war der Nachweis mit einem UV/VIS-Detektor unmöglich.

Ausblick

- I. In dieser Arbeit wurde festgelegt, dass die B30-Mischung die Grenze war, ab der Solketal vollständig mischbar ist. Um die B30-Mischungsücke besser aufklären zu können, wird zunächst die B30-Blends anhand Tensiometer und Permittivität weiter untersucht werden, und zum besseren Vergleich wird auch die B20 und B40 betrachtet.
- II. Solketal könnte in einem sauren Milieu mit Wasser wieder zu Glycerin umgesetzt werden. Um das möglich entstehendes Glycerin nach einer thermo-oxidativen Belastungen bei 110 °C und bis 100 Stunden zu untersuchen, werden verschiedenen Kraftstoffblends mit steigendem Biodieselanteil und immer 2% Solketal hergestellt, und anschließend mit chromatographischen Methoden sowie mittels FTIR auf ihre Alterungserscheinungen untersucht werden.

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Herstellung von Biodiesel durch Umesterung	107
Abbildung 2: Herstellung von HVO durch Hydrierung	108
Abbildung 3: Herstellung von Solketal [5]	108
Abbildung 4: Das elektromagnetische Spektrum [7]	110
Abbildung 5: Übersicht über die Lage der Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen [11]	111
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Messanordnung	114
Abbildung 7: Die Phasentrennung bei Diesel R33 mit unterschiedlicher Solketalbeimischung	118
Abbildung 8: Die Trübung bei Diesel R33 mit unterschiedlicher Solketalbeimischung	118
Abbildung 9: Die vollständige Löslichkeit von Solketal in UCOME	118
Abbildung 10: Die Trübung bei B30 mit Solketalbeimischung	119
Abbildung 11: Die vollständige Löslichkeit von Solketal in B40	119
Abbildung 12: Die vollständige Löslichkeit von Solketal in B50	119
Abbildung 13: FTIR-Messung eins B40-Blend mit 4% Solketalbeimischung	120
Abbildung 14: FTIR-Messung von UCOME mit 20 % Solketalbeimischung	121
Abbildung 15: Die Oxidationsstabilität in B100 mit verschiedenen Solketalbeimischungen und mit und ohne Hydrazide	123
Abbildung 16: Vergleich der GC-MS-Chromatogramme von B5 ohne und mit 5% und 10% Glycerin	125
Abbildung 17: Vergleich von B5 ohne und mit 10% Glycerin	126
Abbildung 18: Vergrößertes Bild für den Unterschied im Bereich 1400-1650 nm	126
Abbildung 19: Die FTIR-Messungen von B5 ohne und mit 5% und 10% Glycerin	128
Abbildung 20: Fluoreszenzspektrum des reinen Glycerins	128
Abbildung 21: Fluoreszenzspektrum der B5-Probe ohne Glycerin	129
Abbildung 22: Fluoreszenzspektrum der B5-Probe mit 10% Glycerin	129



Literaturverzeichnis

- Bär, F. (2013). *Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität*. Hochschule für angewandte Naturwissenschaft, Coburg. Technologietransferzentrum Automotive Coburg (TAC).
- Die Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel (AGQM). (2018). *Kleines Biodiesellexikon*. Von <https://www.agqm-biodiesel.de/qualitaet/biodiesel-info/begriffsbestimmungen-im-zusammenhang-mit-biodiesel> abgerufen
- Gey, M. H. (2008). *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Hochschule Zittau/Görlitz (FH): Springer-Verlag.
- Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik (ÖVK). (2018). Von http://www.auto-umwelt.at/_print/6_Kraftstoffe.pdf abgerufen
- Philipp Adryan, R. D. (2008). *Synthese von Solketal in Gegenwart von Feststoffkatalysatoren*. Von <https://patents.google.com/patent/DE102008015756A1/de> abgerufen
- Process Solutions. (2018). Von <https://www.sita-process.com/information-service/process-parameter-fluorescence/> abgerufen
- Reif, K. (2010). *Dieselmotor-Management im Überblick*. Springer.
- Sigma-Aldrich. (2018). *Isopropyliden-Glycerin, Safety Data Sheet*. Von <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&brand=ALDRICH&productNumber=122696> abgerufen
- Technologietransferzentrum Automotive (TAC). (2018). Von <https://www.tac-coburg.de/neuigkeiten/26-diesel-r33-besteht-alle-tests.html> abgerufen
- Tim Ruppel, G. H. (2012). *Free and Total Glycerol in B100 Biodiesel by Gas Chromatography According to Methode EN 14105 and ASTM D6584*. Von https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_GlycerinBiodiesel.pdf abgerufen
- Uni Stuttgart, Institut für Organische Chemie. (2018). *IR-Spektroskopie organischer Moleküle*. Von http://www.uni-stuttgart.de/ochem/lehre/praktika/2011/2011wise/2011wise-umwa/Handout_IR_6.pdf abgerufen
- Wikipedia. (kein Datum). Von <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/16/Spektrum99.jpg> abgerufen
- Wikipedia. (2018). *Isopropylidenglycerin*. Von https://de.wikipedia.org/wiki/Isopropylidenglycerin#cite_note-3 abgerufen



Sensorik

Sensorik zur Qualitätsüberwachung moderner biogener Kraftstoffe

Jens Staufenberg¹

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

Abstract

Unter der Vielzahl der auf dem Kraftstoffmarkt erhältlichen Produkte unterschiedlicher Hersteller und Qualitäten steigt der Marktanteil an biogenen und regenerativen Kraftstoffen. Neben den bereits existierenden Vertretern, wie zum Beispiel hydriertem Pflanzenöl (HVO) und Fettsäuremethylester (FAME), wird der Einsatz neuer Varianten wie Polyoxymethylether (OME) und andere Power-to-X Kraftstoffen (PtX) erforscht. Während auf dem deutschen Markt von einer weitestgehend einheitlichen Kraftstoffqualität ausgegangen werden kann, schwankt die Qualität weltweit erheblich. Aufgrund der steigenden Varianz in den Eigenschaften der Kraftstoffe wird eine einfache und schnelle Detektion im Feld außerhalb von Laboren immer wichtiger.

Im Rahmen eines Forschungsprojekts am Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC) werden die Messmethoden der Nahinfrarotabsorptionsspektroskopie (NIR), der Fluoreszenzspektroskopie und der dielektrischen Relaxationsspektroskopie zusammengeführt und optimiert. Ziel ist die Schaffung eines Multisensors zur Detektion von Kraftstoffsorten, Kraftstoffqualitäten und des Alterungszustandes von unbekanntem Kraftstoffproben. Durch den Einsatz der NIR ist eine Aufklärung der funktionellen Gruppen im Kraftstoff möglich. Für eine detailliertere Auflösung von bestimmten Kraftstoffbeimischungen, beispielsweise Additive, sowie zur Wiedererkennung anhand von Vergleichsdaten wird die sensitivere Fluoreszenzspektroskopie hinzugezogen. Zusätzliche Aussagen zu den Alterungsprodukten im Kraftstoff können durch die Verknüpfung der Fluoreszenzspektroskopie mit der dielektrischen Relaxationsspektroskopie getroffen werden.

Durch die Kombination der drei Sensorsysteme wird ein Multisensor zur Qualitätsüberwachung moderner Kraftstoffe entwickelt. Dieses Prüfsystem soll durch seine einfache, schnelle und verständliche Handhabung als Handgerät in Werkstätten und Tankstellen zum Einsatz kommen.

1. Tragweite der unbekanntem Komponente „Kraftstoff“

Die Anzahl von alternativen Kraftstoffen im Markt nimmt stetig zu. Maßgeblich sind hier im Bereich der Dieselkraftstoffe das hydrierte Pflanzenöl (HVO) sowie der neuartige rußfreie Polyoxymethyldimethylether (OME) zu nennen. Aber auch Power-to-Liquid (PtL) Kraftstoffe, welche aus elektrischer Energie und CO₂ der Umgebungsluft hergestellt werden, können auf Grund von ihren Prozessparametern wie Katalysator und Reaktortemperatur starke Unterschiede in ihrer Zusammensetzung von Aromaten und paraffinischen Komponenten aufweisen. Alles in allem stellen die physikalischen Eigenschaften dieser unterschiedlichen Kraftstoffe hinsichtlich Mischbarkeit und Wasseraufnahme eine Herausforderung dar.

Ein weiterer Punkt ist die Alterung des Kraftstoffes. Während zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine Tankladung selten länger als ein halbes Jahr verweilt, wird durch die Teilelektifizierung dieses Zeitintervall stetig ansteigen. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass Dieseldieselkraftstoff zur Oligomerbildung neigt. Hierfür ist der biogene Anteil ein maßgeblicher Treiber. Allerdings konnten auch in reinen fossilen Kraftstoffen langkettige Alterungsprodukte nach der Induktionszeit beobachtet werden. Diese Veränderung in der Molekülstruktur des Kraftstoffes kann zu Ablagerungen im Tank und am Kraftstofffilter führen, Poren des Injektors zusetzen und durch Eintrag in das Motoröl, die Wechselintervalle dieses erheblich verkürzen.

Die Alterung sowie die Kraftstoffmatrixpermutation stellen eine große Herausforderung an das Motormanagement da. Dabei müssen die Motorenparameter richtig gewählt werden, damit eine komponentenschonende und saubere Verbrennung, bei einem möglichst geringeren Verbrauch, erzielt wird. Limitierte und nicht limitierte Abgasemissionen hängen stark von der Kraftstoffzusammensetzung ab. Ein höherer HVO-Gehalt hat zum Beispiel zur Folge, dass NO_x ansteigt, wogegen Kohlenwasserstoff, Kohlenmonoxid und die Partikelanzahl fällt. Aber auch dieser Stickoxiderhöhung kann durch eine Anpassung des Motormanagements kompensiert werden [1].

2. Die Sensorsysteme

Um die Parameter eines Kraftstoffs schnell und sicher detektieren zu können, wurden Einzelsysteme im Bereich der Nahinfrarotabsorptionsspektroskopie, der Fluoreszenzspektroskopie und der dielektrischen Relaxationsspektroskopie aufgebaut und erprobt. Hinsichtlich der jeweiligen Stärken und Schwächen der Messmethoden, kann durch die Kombination der Messsignale zueinander Bestimmungslücken und Messwerte geschärft werden.

Ziel ist die Detektion von verschiedenen Kraftstoffarten und deren Eigenschaften in Anlehnung an die Normen DIN EN 590 für Dieseldieselkraftstoff und DIN EN 228 für Ottokraftstoff. Im Folgenden werden die Sensorsysteme einzeln aufgeführt und deren Messdaten dargestellt. Abschließend werden die Kombination, sowie die weiteren Schritte aufgezeigt.

2.1 Nahinfrarotabsorptionsspektroskopie

In polaren Molekülbindungen werden durch Licht im Infrarotbereich (IR) und nahen Infrarotbereich (NIR) Schwingungsvorgänge angeregt. Die dabei absorbieren Wellenlängenbereiche sind spezifisch je nach deren Bindungsart. Die prozentuale Anzahl von funktionelle Gruppen im Stoffgemisch lässt sich somit auf die Schwächung des Lichts zurückführen. Dieses System wird bereits zur Untersuchung von Getriebeöl eingesetzt [2], sowie von Automobilzulieferer als Kraftstoffsensoren für definierte Gemische beworben[3].

Gerade Kraftstoffe setzen sich allerdings aus einer Vielzahl von Einzelsubstanzen zusammen. So enthalten fossile Kraftstoffe vornehmlich n-Alkane, iso-Alkane, Aromaten und Polyaromaten, vergleichbar mit Abbildung 1. Die biogenen Kraftstoffe der ersten Generation zeichnen sich durch den Methylester-Teil aus. Nachfolgend sind die Absorptionsspektren zweier Dieseldieselkraftstoffsorten, eines Ottokraftstoffs und eines Rapsölmethylesters (RME) aufgezeichnet (Abb. 1). Mit Ausnahme von RME wurden alle Kraftstoffe von

einer regionalen Tankstelle bezogen. Der verwendete RME stammt von der Firma ASG-Analytik.

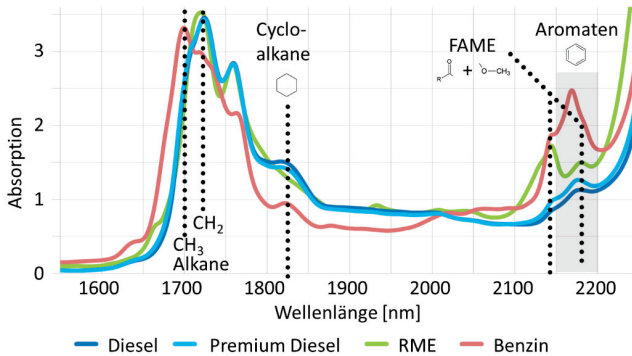


Abbildung 1: Absorptionsmessung verschiedener Kraftstoffe mittels NIR (mit Bandenmarkierungen)

Bei genauerer Betrachtung grenzt sich der Ottokraftstoff (Abb.1: rotes Spektrum) in zwei Bereichen des Spektrums deutlich von den übrigen Kraftstoffen ab. Zum einen ist die CH₃-Schwingung im Bereich der Wellenlänge bei 1700 nm stärker ausgeprägt. Die Bildung dieser Bande ist bei den anderen drei Kraftstoffen (DK, Premium DK und RME) nicht erkennbar. Im Vergleich hierzu entsteht bei den beiden Dieselkraftstoffen und dem RME eine ausgeprägtere CH₂-Schwingung bei 1720 nm. Diese Verteilung im Spektrum liegt in der unterschiedlichen

Kettenlängen der Alkane im Kraftstoff begründet.

Zum anderen kann die Bildung einer hohen Absorptionsbande des Ottokraftstoffs mit einem Maximum bei 2170 nm beobachtet werden, die auf aromatische Verbindungen zurückzuführen ist [4]. Aufgrund der in der Norm DIN EN 228 reglementierten maximalen Beimischung von 5 % Bioethanol bei einem E5-Kraftstoff, wäre eine Absorptionsbande für Ethanol bei 2080 nm zu erwarten. Da im Spektrum des Ottokraftstoffs in diesem Bereich kein Signal erkennbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um einen E0 (Ottokraftstoff ohne Zugabe von Bioethanol) handeln muss.

Beim Vergleich der Dieselkraftstoffe mit RME (Abb.1: grünes Spektrum) sind zwei Absorptionsbanden bei 2140 nm und 2180 nm deutlich intensiver ausgeprägt. Diese Banden können auf Schwingungen der Methyl estergruppe zurückgeführt werden. Die beiden Dieselkraftstoffe (Abb.1: blaue Spektren) zeigen bei diesen Wellenlängen ebenfalls eine geringe Absorption. Durch die RME-Beimischung zum fossilen Dieselkraftstoff kommt es dort zu einer Überlagerung der Banden der Methylgruppe aus dem RME mit den Aromaten des Dieselkraftstoffs.

Diese Überlagerung muss über Auswertelgorithmen kompensiert werden. Möglichkeiten hierfür sind zum Beispiel die Hauptkomponentenanalyse (PCA) oder das Simplex Lattice Design.

Beim Vergleich der NIR-Spektren beider Dieselmotorkraftstoffe (Abb.1: blaue Spektren) ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Daher ist anzunehmen, dass der Unterschied zwischen dem normalen und dem Premium Kraftstoff auf die Beimischungen von Additiven im ppm-Bereich zurück zu führen sind. In diesem Konzentrationsbereich ist eine Detektion mittels NIR aufgrund der zu geringen Sensitivität nicht mehr möglich. Werden zukunftssträngige Dieselmotorkraftstoffe und deren alternative Kraftstoffbeimischungen im Vergleich betrachten, ergibt sich das NIR-Spektrum in Abbildung 2.

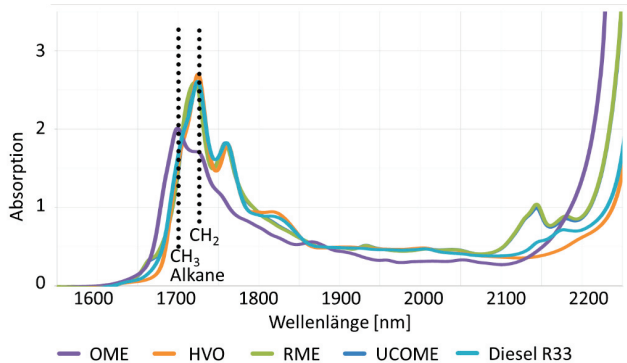


Abbildung 2: Absorptionsmessung zukünftiger Dieselmotorkraftstoffe und Beimischungen

In Abbildung 2 sind Spektren der alternativen Kraftstoffe OME, HVO, RME und Altspeiseölmethylester (UCOME) abgebildet sowie die Kraftstoffmischung Diesel R33. Die Spektren RME (Abb.2: grünes Spektrum) und UCOME (Abb.2: blaues Spektrum) besitzen auf Grund ihrer gleichen Rohstoffquelle kaum unterscheiden zueinander. HVO (Abb.2: gelbes Spektrum) folgt im CH₃/CH₂-Bereich den übrigen Dieselmotorkraftstoffen und besitzt nur im Absorptionsbereich über 2100 nm eine Abweichung aufgrund des nicht vorhandenen Anteils der Methyl-Gruppen sowie der Aromaten Gruppen. Der Diesel R33 (Abb.2: türkises Spektrum) ist im Zwischenbereich von RME/UCOME und HVO wieder zu finden. Die Produktgruppe der OMEs (Abb.2: purpurnes Spektrum) unterscheidet sich maßgeblich und würde eher auf ein Ottokraftstoff schließen lassen.

2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die spontane Emission von Lichtquanten aus einem elektronisch angeregten Zustand wird als Fluoreszenz bezeichnet. Hierbei kann neben dem Emissionsspektrum auch die Fluoreszenzdauer gemessen werden, die sich bei Kraftstoffen innerhalb von wenigen Nanosekunden befindet.

Mittels zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie konnten mehr als einhundert Kraftstoffe über Fingerprinting-Verfahren unterschieden werden [5]. Aber auch ohne den Parameter der Fluoreszenzdauer war es möglich, verschiedene Kraftstoffe zu identifizieren und Alterungserscheinungen bei biogenen Dieselmotorkraftstoff zu detektieren [6]. Die Sensi-

tivität der Fluoreszenz ist prädestiniert zur Wiedererkennung von bekannten fluoreszierenden Molekülen. Zu diesem Zweck wurden vier Additivpakete unterschiedlicher Hersteller herangezogen, um diese auf ihre fluoreszierenden Eigenschaften zu prüfen. Die Pakete bestehen aus Mischungen verschiedenen Additiven, wie unterschiedlichen Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Fließverbesser und Schmierfähigkeitsverbesser. Für die Messungen wurde jeweils 1000 ppm eines der vier Additivpakete einem Modellkraftstoff, bestehend aus einem Gemisch von n-Alkanen und Cycloalkanen, zugegeben. Dieser Modellkraftstoff wurde gewählt, um den Einfluss der Eigenfluoreszenz im Messbereich weitgehend auszuschließen. Abbildung 3 zeigt die Spektren der vier Kraftstoff/Additiv-Gemische bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm. Der Messbereich der Emissionen wurde zwischen 300 nm und 600 nm aufgezeichnet und dargestellt.

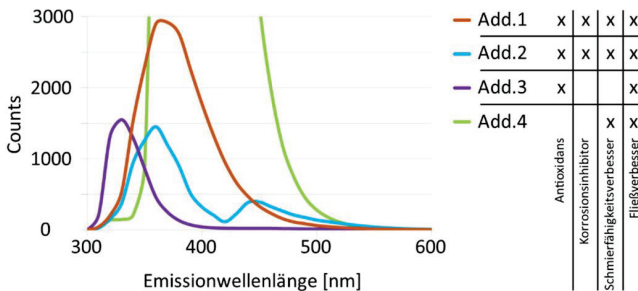


Abbildung 3: Fluoreszenz von vier unterschiedlichen Additivpaketen und Beimischungstabelle ($\lambda_{EX}=320$ nm)

Abbildung 3 gliedert sich in zwei Bereiche, wobei auf der linken Seite die Fluoreszenzspektren gezeigt werden und auf der rechten Seite die Tabelle der enthaltenen Additivarten. Zu beachten ist, dass die Tabelle lediglich eine Abschätzung der einzelnen Additivsorten darstellt. Die genauen Datenblätter zu den jeweiligen Additivpaketen liegen nicht vor.

Durch die hohe Sensitivität dieser Messmethode können auch geringe Additivbeimischungen zu Unterschieden in der Fluoreszenz führen. Zur Wiedererkennung müssen allerdings thermooxidative Alterungsprozesse [6] und die Polaritätsänderungen im Gemisch [7] berücksichtigt werden. Eine weitere Grenze des Systems liegt in der Komplexität der Strukturaufklärung, wobei derzeit lediglich ein datenbankgestütztes Wiedererkennen möglich ist.

2.3 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die mit der dielektrischen Relaxationsspektroskopie verbundene Permittivität beschreibt das Verhalten der Moleküle in einem elektrischen Feld bei variierender Anregungsfrequenz. Die Kapazität eines Kondensators (Abb. 4), der mit einer Flüssigkeit zwischen den Kondensatorplatten befüllbar ist, kann leicht bestimmt werden. Über die gemessene Kapazität kann die komplexe Funktion der Permittivität berechnet werden, die sich in einen Real- und Imaginärteil aufgliedert. Dabei beschreibt der Realteil der Funktion die dielektrischen Polarisierungen, wie Verschiebungs- (Abb.4), Orientierungs- (Abb. 4) und Grenzflächenpolarisation. Der Imaginärteil beschreibt Polarisationsverluste.

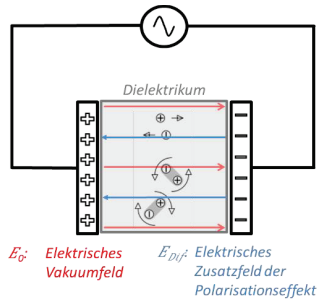


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Kondensators

Die Anwendungen dieses dielektrisch-spektroskopischen Verfahrens im Kraftstoffbereich liegen in der Charakterisierung von Kraftstoffen während der Biodieselproduktion [8]. Weiterhin können der Methanolgehalt in Biodiesel [9] sowie der Biodieselgehalt in Dieselmotorkraftstoffen [10] bestimmt werden. Darüber ist eine Detektion der Alterungsprodukte biogener Kraftstoffe in Heizöltanks [11] möglich.

Nachfolgend (Abb. 3) sind die Messwerte der Permittivität von „frischen“ und „gealterten“ RME aufgetragen. Die Bezeichnung „frisch“ bedeutet in diesem Fall, eine nur kurze Verweildauer von wenigen Tagen bei Raumtemperaturen zwischen Wareneingang bis zur Messung. Die „gealterte“ Probe wurde in Anlehnung an die DIN 12205 für Oxidationsbeständigkeiten im Ölbad bei 120 °C und einer Luftzufuhr von 5 L/h über 20 h thermooxidativ gealtert.

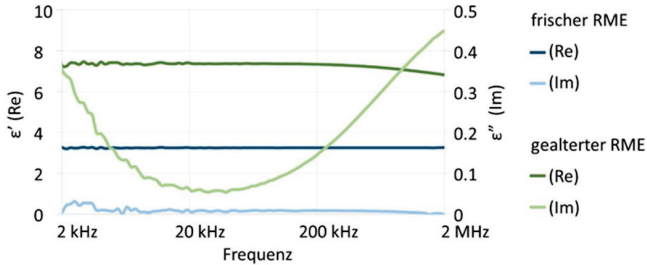


Abbildung 5: Permittivitätsmessungen von frischem und gealtertem RME

In Abbildung 5 ist die komplexe Permittivität mit Hilfe einer zweiten Y-Achse aufgetragen. Die linke Achse beschreibt den Realteil ϵ' (Re) der Permittivität und die rechte Achse den Imaginärteil ϵ'' (Im). Werden die Realteile der Messungen miteinander verglichen (Abb. 5: dunkelblaues zu dunkelgrünes Spektrum), kann eine Zunahme der Polarisation des gealterten RME verzeichnet werden. Im Imaginärteil hingegen ist eine Veränderung zu betrachten, die sich ausgehend von einer Geraden (Abb. 5: hellblaues Spektrum) zu einer approximativen Parabel (Abb. 5: hellgrünes Spektrum) verändert.

Die Ursache in beiden Fällen sind die entstandenen Alterungsprodukte, wobei die Polaritätserhöhung im Realteil auf kurzkettenige Alterungsprodukte wie Säuren zurückzuführen ist [11] [12]. Im Imaginärteil können die Verluste auf die Trägheit der hochmolekularen Alterungsprodukte, die durch Autoxidation im RME entstehen [12], zurückgeführt werden.

Eine Detektion der Kraftstoffart und Zusammensetzung ist mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie jedoch begrenzt. Es können zwar bekannte Beimischungen detektiert werden, allerdings ist eine Zuordnung einer unbekannt Probe durch die Vielzahl unterschiedlicher Komponenten allein über die Permittivität nicht möglich [8] [9] [10].

3. Verknüpfung und Ausblick

Jedes Messsystem ist für sich bereits eigenständig entwickelt und für spezielle Fälle konzipiert worden. So wird die NIR-Technik bereits von den Firmen SP3H und Continental auf dem Markt angeboten. Die Fluoreszenz und dielektrische Relaxation wurde mit Bezug zur Alterungsbildung von biogenen Kraftstoffen durch das TAC patentiert [13] [14]. Mit allen Methoden eine zerstörungsfreie Analyse möglich.

Die NIR kann einen unbekannt Kraftstoff klassifizieren und dessen Zusammensetzung über die Absorptionsbanden größtenteils aufklären. Beimischungen in geringen Mengen, wie zum Beispiel Additive, können über ein Datenbanksystem über die Fluoreszenz identifiziert werden. Mit der Erweiterung um das Messsystem der dielektrischen Relaxation ist es möglich, den Alterungsgrad und die Polarität der Probe zu detektieren. Die Polarität ist bei frischen mineralischen Kraftstoffen von geringem Interesse, da ihr Einfluss auf die Fluoreszenz durch die aktuellen Schwankungen minimal ist. Bei gealterten Kraftstoffen, bei Mischkraftstoffen und besonders bei Biodieselbeimischungen ist die Polarität, von

erheblicher Bedeutung, da beispielsweise mit Bereich von B20 (20 % Biodiesel in Dieselkraftstoff) Oligomere ausfallen, die zu Polymeren und damit zu Ablagerungen führen [15].

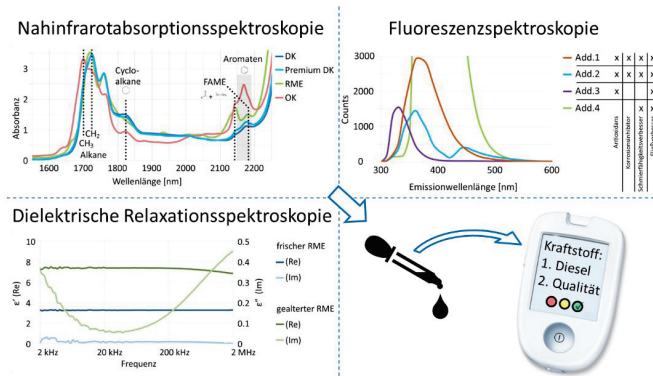


Abbildung 6: Übersicht der einzelnen Messsignale und dem Endgerät mit der aufbereiteten Nutzerinformation

Die Kombination aus den drei Sensorsystemen eröffnet ein größtenteils datenbankunabhängiges Messprinzip (Abb. 6). Nach der Erarbeitung des Funktionskonzepts sollen die Daten so aufbereitet werden, dass eine einfache und verständliche Handhabung für jedermann möglich ist. Der Multisensor soll so optimiert werden, dass der Einsatz als Handgerät in Werkstätten und Tankstellen ermöglicht wird.



Literatur

- [1] Gautam Kalghati (2018): Gasoline compression ignition approach to efficient, clean and affordable future engines, *J Automobile Engineering*, Vol. 232(1) 118-138, DOI: 10.1177/095440701769427
- [2] Benjamin Wiesent; (2013): Miniaturisiertes Infrarot-Spektrometer zur Online-Ölstandsüberwachung in Offshore-Windkraftgetrieben, Dissertation an der Technischen Universität München am Lehrstuhl für Messsystem- und Sensortechnik
- [3] Parkash Bhardwaj, Ahmad Omari, Jukka Nuottimäki, Richard Hervé (2018): Optimierte Motorkalibrierung für erneuerbare Dieselmotoren, *MTZ – Motortechnische Zeitschrift*, Ausgabe 3/2018; Springer Verlag
- [4] Jerry Workman Jr. (2012): *Practical guide and spectral atlas for interpretive near-infrared spectroscopy – Second edition*, Taylor & Francis Group
- [5] Zhu Fan, Olaf Schröder, Jürgen Krahl (2016): Analyse und Identifizierung von Dieselmotoren und Biodieselmotoren mittels zeitaufgelöster Laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (ZLIF), DOI: 10.3220/LBF1433315502000
- [6] Zhu Fan (2016): Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors, *Fuels Joint Research Group (Band 20)*, Cuvillier Verlag Göttingen
- [7] Werner Schmidt (2000): *Optische Spektroskopie*, WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim
- [8] Silvia Romano, Patricio Sorichetti (2005): *Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization*, DOI 10.1007/978-1-84996-519-4
- [9] Silvia Romano, Patricio Sorichetti, Ignacio Buesa (2009): Methanol content in biodiesel estimated by flash point and electrical properties; *Bioethanol: Production, Benefits and Economics*
- [10] Axel Munack, Jürgen Krahl (2003): Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-Kraftstoffsensors, *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 257*, 76 S.
- [11] Mustafa Eskiner, Ferdinand Bär, Michael Rossner, Axel Munack, Jürgen Krahl (2015): Determining the aging degree of domestic heating oil blended with biodiesel by means of dielectric spectroscopy, *Fuel*, Volume 143, page 327-333
- [12] Howard Fang, Robert McCormick (2006): Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways, DOI 10.4271/2006-01-3300
- [13] Jürgen Krahl, Ferdinand Bär, Alexander Mäder, Michael Rossner (2014): Verfahren zur Quantifizierung der Oxidationsstabilität eines Kraftstoffs, Patentschrift DE102012020520A1
- [14] Ferdinand Bär, Mustafa Eskiner, Zhu Fan, Jürgen Krahl (2016): Verfahren zur Quantifizierung der Oxidationsstabilität und/oder des Alterungsgrades eines Kraftstoffes, Patentschrift DE102014222331A1
- [15] Axel Munack, Jürgen Krahl, Olaf Schröder, Jürgen Bünger (2010): Potentials of Biofuels, XVIIth World Congress of the International Commission of Agricultural and Biosystems Engineering, Québec, Paper No. CSBE100337

Entwicklung und Simulation dielektrischer Messverfahren

Youjin Shin

¹ Hochschule Coburg

Abstract

Dieser Beitrag stellt das Konzept und den Ausblick vor, wie die Ablagerungsbildungen von Kraftstoffen in einem Fahrzeug detektiert werden können. Zudem werden der Messaufbau und die Weiterentwicklung des dielektrischen Sensors behandelt. Mittels zwei dielektrischer Sensoren Interdigital- und zylindrischer Durchflusssensor kann die Permittivität des Kraftstoffs gemessen werden, die als ein Maß der Kraftstoffqualität und des Ablagerungsgrades herangezogen werden kann. Mit dem Interdigitalsensor soll die Ablagerungsbildung im Kraftstofftank erkannt werden. Außerdem bietet sich der Zylindersensor aufgrund seiner Form an, um in der Kraftstoffzuleitung als Durchflusszelle zu dienen.

1. Anwendung der dielektrischen Spektroskopie in einem Fahrzeug

In einem Auto wird eine aus mehreren Sensortypen bestehende Sensorik an verschiedenen Stellen eingebaut. Unter anderem werden die zwei dielektrischen Sensoren, Interdigitalsensor und Durchflusssensor im Tank und in der Kraftstoffleitung zum Motor eingebaut. Dieser patentierte Einbau [1] dient jeweils zur Detektion der Ablagerungsbildungen im Tank und der Kraftstoffqualität in der Kraftstoffleitung. Mithilfe der Sensorik soll das Motormanagement optimal auf die Kraftstoffzusammensetzung angepasst werden.

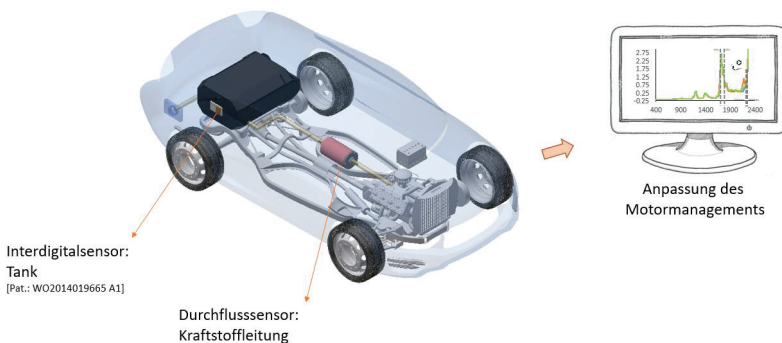


Abbildung 1: Einbau der dielektrischen Sensoren in einem Fahrzeug

1.1 Interdigitalsensortest im Kanister

Um das Verhalten des Kraftstoffes in einem realen Tank nachzubilden wird ein Kanister verwendet, indem der Kraftstoff als geschlossenes System bei erhöhten Temperaturen wie z.B. bei 70°C, 90°C und 110°C künstlich gealtert wird. Für eine bestmögliche Simulation der Tankbedingungen besteht der Kanister aus dem gleichen Material (HDPE - High Density Polyethylen) wie ein Tank im Automobil. Die Ablagerungen, die sich bei der Kraftstoffalterung bilden, werden mit zwei Interdigitalsensoren auf unterschiedlichen Höhen in einem Kanister detektiert. Dadurch kann die Sedimentation durch die unterschiedliche Permittivität von Alterungsprodukten und der restlichen Kraftstoff-Matrix erfasst werden [2].

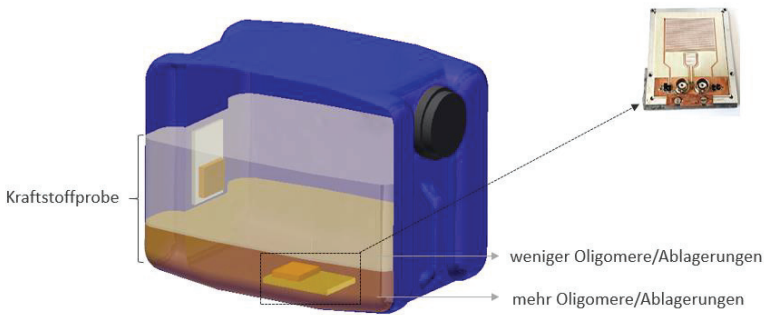


Abbildung 2: Prüfaufbau(links) und verbauter Interdigitalsensor(rechts oben)

Da Kupfer aus den Leiterbahnen des Interdigitalsensors die Kraftstoffalterung katalysiert, muss der Sensor zunächst beschichtet werden. Um die Beständigkeit der Beschichtung zu gewährleisten, müssen Langzeittests mit dem beschichteten Sensor durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass der Kraftstoff nicht mit Kupfer in Kontakt kommt. Für die ersten Versuche sind zunächst Messungen mit Interdigitalsensoren geplant, die eine Messgenauigkeit der relativen Permittivität von ca. $\pm 0,05$ besitzen. Diese Sensoren sind sehr günstig herzustellen und haben eine gute Bauform um die Ablagerungsbildungen im Tank detektieren zu können.

Sind genauere Messungen gefordert können auch Messungen mit dem Zylindersensor durchgeführt werden, da er wegen der nicht notwendigen Kalibrierung eine höhere Genauigkeit besitzt (Messgenauigkeit: relative Permittivität ca. $\pm 0,005$). Allerdings sind beim Zylindersensor noch Anpassungen notwendig. Beispielsweise müsste der Abstand zwischen dem Innen- und Außenzylinder größer sein, um den Austausch mit dem Kraftstoff im Sensor zum Kraftstoff im restlichen Tank zu verbessern.

1.2 Durchflusssensor zur Kraftstoffleitung am Motor

Ein Ziel der Weiterentwicklung ist die Anpassung eines Sensors für die Kraftstoffzuleitung am Motor, um eine On-Board Sensorik realisieren zu können. Da der Sensor die Permittivität der Probe zwischen dem Innen- und Außenzylinder misst, sollte der Kraftstoff aus der Leitung den Raum zwischen den zwei Zylindern radial befüllen und weiter zur Kraftstoffleitung auf der anderen Seite fließen (siehe Abbildung 3).

Herausforderung war es, den Sensor so zu konstruieren, dass dieser nur aus Edelstahl (a, b, c) und HDPE (e) besteht, die gegenüber Benzin und Dieseldieselkraftstoff beständig sind.

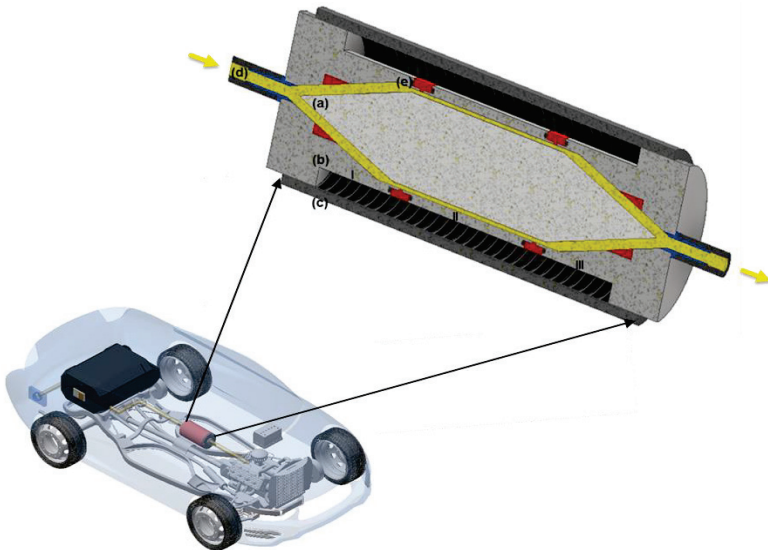


Abbildung 3: Dielektrischer Durchflusssensor in der Kraftstoffleitung
 (a) Innenzylinder(hellgrau), (b) Außenzylinder(grau) mit (I, III) Schirmelektrode und (II) Messelektrode, (c) Schirmung(dunkelgrau), (d) Kraftstoff(gelb), (e) Isoliermaterial(rot)

Um die Maße für das Modell des Durchflusssensors zu optimieren, wurden verschiedene Simulationen durchgeführt. Die Simulation erfolgt mit dem Programm COMSOL Multiphysics Software v 5.3a [3]. Damit lässt sich die laminare Strömung und das elektrische Feld simulieren. Der Parameter für den Volumenstrom wird am Einlass mit 0,5 Liter pro Sekunde angenommen. Dieser simulierte Volumenstrom ist um den Faktor 10 höher, als der tatsächliche Volumenstrom moderner EFL (Electronic Fuel Injection) Systeme. Dieser Parameter wurde so gewählt, um sicher zu stellen, dass unter allen realen Bedingungen eine zuverlässige Messung erfolgen kann. Aus dieser Simulation lassen sich die wichtigen Größen für die Dimensionierung des Sensors, wie Druck, Wirbelfeld und Geschwindigkeit der Probe bestimmen - Abbildung 4 (a), (b) und (c).

Um Messfehlern vorzubeugen wurde die Geometrie des Sensors so angepasst, dass sich im Sensor die Durchflussgeschwindigkeit nicht zu stark oder abrupt ändert und es dort zu keinen Verwirbelungen kommt.

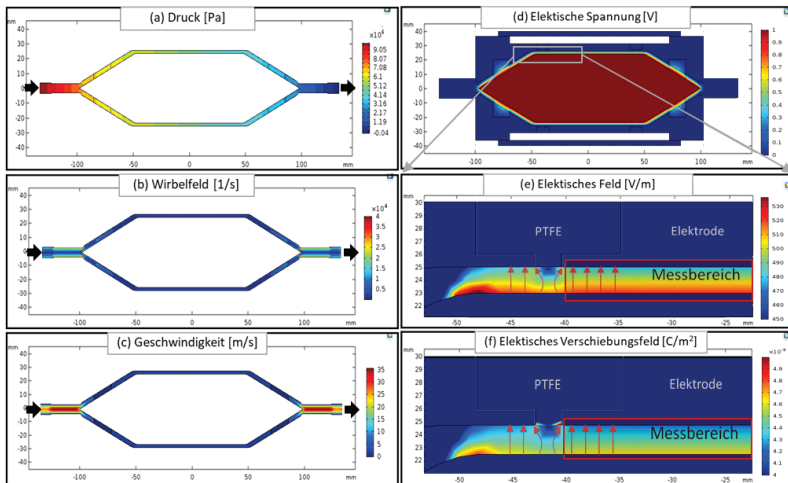


Abbildung 4: Elektrische Simulationen und laminare Strömung des Durchflusssensors
 (a) Druck, (b) Wirbelfeld und (c) Geschwindigkeit des Kraftstoffs als Funktion der Geometrie,
 (d) Elektrische Spannung, (e) Elektrisches Feld und (f) Elektrisches Verschiebungsfeld des Durchflusssensors

* (e), (f) stellen die vergrößerte Abbildung des grauen Kästchens in (b) dar

In Abbildung 4 (d), (e) und (f) sind die elektrischen Simulationen dargestellt. Durch diese Simulationen kann geprüft werden, wie dick das Isoliermaterial HDPE zwischen der Messelektrode und der Schirmelektrode sein sollte, um das elektrische Feld homogen zu halten. Anhand des elektrischen Feldes lässt sich die Permittivität sehr leicht berechnen. Die Simulation zeigt, dass es innerhalb des Messbereichs ein homogenes Feld gibt. Die simulierte Geometrie besitzt eine Leerkapazität, das heißt eine Kapazität in Luft, von 53 pF.

Zusammenfassung

Die aktuellen Arbeiten bestehen aus der Weiterentwicklung des Interdigital- und Durchflusssensors. Die Interdigitalsensoren werden auf unterschiedlichen Höhen in einen Kanister eingebaut, um den Alterungsgrad des Kraftstoffes anhand der Segmentation zu detektieren. Des weiteren wurden die Maße und die Geometrie des Durchflusssensors nach den Simulationen des elektrischen Feldes und der laminaren Strömung konstruiert. Dieser Durchflusssensor könnte in der Kraftstoffleitung im Fahrzeug eingebaut werden. Daraufhin können diese dielektrischen Sensoren, gestützt durch die optischen Sensoren die Kraftstoffqualität und den Alterungsgrad detektieren.



Literatur

[1] Ferdinand B. (2012). Verfahren zur quantifizierung der oxidationsstabilität eines kraftstoffs. WO2014019665 A1.

[2] M. Eskiner, F. Ammer, D. Then, J. Staufenbiel, M. Rossner, O. Schröder, J. Krahl. Novel concepts for onboard determination of fuel quality in plug-in hybrid cars, *Fuel* 209 (2017) 224–231.

[3] Introduction to COMSOL Multiphysics, Version: COMSOL 5.3a, © 1998–2017 COMSOL.

<https://cdn.comsol.com/documentation/5.3.1.348/IntroductionToCOMSOLMultiphysics.pdf>

Weiterentwicklung dielektrischer Messverfahren zur Analyse organischer Fluide

Tobias Köstner¹, Michael Rossner¹

1 Hochschule für angewandte Wissenschaften - Fakultät Elektrotechnik und Informatik

Abstract

Der nachfolgende Beitrag beschreibt die am TAC in Kooperation mit der Fakultät Elektrotechnik/Informatik entwickelten und zum Einsatz kommenden dielektrischen Messverfahren. Ziel dieser Messverfahren ist es mithilfe der dielektrischen Spektroskopie Rückschlüsse über die Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener organischer Fluide ziehen zu können. Aufgrund der Vielzahl der hierbei auftretenden Mechanismen soll ein möglichst breites Frequenzspektrum abgedeckt werden und verschiedene Sensortypen aufgabenoptimiert erprobt werden.

Die Sensoren können entsprechend dem zugrundeliegenden Messprinzip in zwei Gruppen eingeteilt werden: Bei mittleren Frequenzen kommen kapazitive Messzellen zum Einsatz. Bei höheren Frequenzen wird eine Reflexions-Messzelle verwendet. Kombiniert kann mit den unterschiedlichen Messaufbauten die relative Permittivität im Frequenzspektrum von 1 Kilohertz bis 1,3 Gigahertz bestimmt werden.

Die kapazitiven Messzellen unterscheiden sich im Aufbau zusätzlich entsprechend den Anforderungen an das Messverfahren. Als Lösung für low-cost-Anwendungen werden Interdigital-Sensoren verwendet. Aufgrund deren einfachen mechanischen Aufbaus, treten bei diesen messergebnisverfälschende Einflüsse durch Randfelder auf. Diese wurden evaluiert und Rechenverfahren zur Kompensation aufgezeigt. Zusätzlich wurde eine Fehlerrechnung mit Fehlerfortpflanzung durchgeführt. Wird eine höhere Messgenauigkeit benötigt kann auf eine kapazitive Messzelle mit Schutzringanordnung zurückgegriffen werden, welche diese Störgrößen vermeidet.

Für Hochfrequenz-Messungen wurde eine Reflexions-Messzelle entwickelt und ein Auswerte-Algorithmus implementiert. Dieser konnte anhand einer Referenzmessung validiert und erste organische Fluide bei hohen Frequenzen untersucht werden.

1. Einleitung

Eines der Fachressorts des Technologietransferzentrum Automotive ist die Analytische Chemie mit Schwerpunkt Kraftstoffforschung. Ein zentraler Aspekt ist hierbei die Bestimmung der Kraftstoffqualität. Vor dem Hintergrund immer effizienter arbeitender Verbrennungsmotoren und deren Kombination mit elektrischen Antrieben kommt der Kraftstoffanalyse, ins besonders der Alterungsbestimmung von Kraftstoffen, immer größere Bedeutung zu. Im Allgemeinen sind zu diesem Zweck aufwändige Laboranalysen nötig. Am TAC werden neuartige Konzepte verfolgt verschiedenste Eigenschaften von Kraftstoffen mithilfe optischer und dielektrischer Sensorik zu erfassen. Im Folgenden werden die entwickelten dielektrischen Messverfahren vorgestellt.

2. Grundlagen der Dielektrischen Spektroskopie

Bei der dielektrischen Spektroskopie wird die komplexe Dielektrizitätszahl (relative Permittivität)

$$\underline{\epsilon}_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - j\epsilon_r''(\omega) \quad (2.1)$$

eines Mediums abhängig von der Messfrequenz ($\omega = 2\pi f$) erfasst. Der Realteil ϵ_r' beschreibt die Polarisationsvorgänge im Medium; der Imaginärteil ϵ_r'' hingegen die auftretenden Polarisationsverluste. Ändert sich die Permittivität eines Stoffes, in Abhängigkeit von der Frequenz des angelegten Feldes, so spricht man von dielektrischer Relaxation oder auch Dispersion. Dies tritt auf, wenn molekulare Dipole eines Mediums dem angelegten elektrischen Feld nur noch zeitverzögert folgen können. Es ergibt sich eine Phasenverschiebung δ zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und der dielektrischen Verschiebung \vec{D} . Füllt man eine ideale Kondensatoranordnung, mit einem bezüglich des elektrischen Feldes isotropen Dielektrikum, sind die Größen der komplexen relativen Permittivität wie folgt definiert:

$$\epsilon_r' = \frac{C}{C_0} \quad (2.2)$$

$$\epsilon_r'' = \tan \delta \cdot \epsilon_r' \quad (2.3)$$

C: Kapazität mit Dielektrikum

C₀: Leerkapazität der Anordnung.

Zu beachten ist hierbei, dass eine Leitfähigkeit σ_{DC} ebenfalls Verluste verursacht und im Verlustfaktor mit gemessen wird. Damit der dielektrische Verschiebungsstrom dominiert ist im Dielektrikum ein vernachlässigbar kleiner Leitungsstrom zu fordern:



$$\sigma_{DC} \ll \omega \epsilon_0 \epsilon_r \quad (2.4)$$

elektrische Feldkonstante: $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$

Praktisch kann der Einfluss der Leitfähigkeit entsprechend Gleichung (2.4) schwach leitfähiger Medien bei höheren Frequenzen vernachlässigt werden.

3. Dielektrische Messverfahren

Soll die relative Permittivität in einem großem Frequenzspektrum gemessen werden, sind verschiedene Messprinzipien nötig. Dielektrische Messungen im mittleren Frequenzbereich lassen sich mithilfe von kapazitiven Messzellen durchführen. Zur dielektrischen Spektroskopie bei höheren Frequenzen wurde zusätzlich eine Reflexionsmesszelle entwickelt. Diese beruht auf dem Prinzip der Reflexionsfaktormessung und ermöglicht Messungen im hochfrequenten Spektrum (bis über 1 GHz).

3.1 Kapazitive Messzellen

Eine einfache Möglichkeit zur Messung der relativen Permittivität von Fluiden beruht auf den Prinzip der kapazitiven Messzelle. Diese Messzellen bestehen aus einer Elektrodenanordnung, welche einen Kondensator bilden. Allerdings ist das Spektrum bei der kapazitiven Messzellen eingesetzt werden können begrenzt. Die untere Frequenz-Grenze ergibt sich aus dem mit der Messfrequenz abnehmenden kapazitiven Messstrom:

$$I_{mess} = U \cdot \omega C \quad (3.1)$$

Wird der Messstrom zu klein, so steigt die Messunsicherheit der verwendeten Messgeräte stark an. Es ergibt sich ein geringer Signal-Rausch-Abstand. Man erkennt, dass dieser Einfluss sowohl von der Messspannung (U) als auch von der Kapazität (C) des Sensors abhängt (siehe Formel (3.1)).

Die maximale Messfrequenz hingegen wird durch die parasitäre Induktivität der Messzellen festgelegt. Jeder elektrische Strom erzeugt ein magnetisches Feld, welches magnetische Energie speichert. Somit weisen auch kapazitive Messzellen eine parasitäre Induktivität auf. Bei niedrigen Frequenzen ist deren Einfluss vernachlässigbar. Bei hohen Frequenzen hingegen bildet sie zusammen

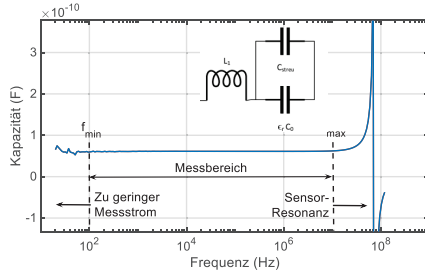


Abbildung 1: Messbereich kapazitiver Messzellen

mit der Sensorkapazität einen Schwingkreis. Wird dessen Resonanzfrequenz überschritten, verhält sich die Messzelle induktiv. Die Bestimmung der Permittivität nach Formel (2.2) schlägt fehl. Es ist daher zu beachten, dass diese Art von Messzellen nur mit ausreichend Abstand zur sensorspezifischen Resonanzfrequenz verwendet werden können. In Abbildung 1 ist die scheinbare Kapazität einer kapazitiven Messzelle über der Frequenz dargestellt. Bei hohen Frequenzen erkennt man deutlich den messergebnisverfälschenden Einfluss der parasitären Induktivität. Das in Abbildung 1 skizzierte Sensorsersatzschaltbild beschreibt dieses Verhalten näherungsweise. Es beinhaltet neben der parasitären Induktivität auch den Einfluss parasitärer Kapazitäten (C_{streu}), die nicht im zu messenden Medium liegen und ebenfalls zu Fehlern führen.

Es wurden unterschiedliche kapazitive Messzellen entwickelt und getestet. Die zwei meist verwendeten sind in Tabelle 1 gegenübergestellt:

Messprinzip	Kapazitive Messzelle	
Sensor	Interdigital-Sensor	Schutzringsensor
Vorteile	+ kostengünstig + geringer Messaufwand	+ hohe Messgenauigkeit + keine Referenzmessung nötig
Nachteile	- mittelmäßige Messgenauigkeit - Kalibrierung mit Referenzflüssigkeit nötig	- relativ aufwändiger Aufbau - hoher Messaufwand
Frequenzspektrum	ca. 1kHz...100 MHz	ca. 100 Hz... 10 MHz

Tabelle 1: Gegenüberstellung kapazitiver Messzellen

Als signalauswertendes Messgerät kommt ein Impedanzanalysator zum Einsatz. Die Bestimmung der relativen Permittivität beruht auf einer Kapazitäts- (C) und Verlustfaktormessung ($\tan \delta$). Wird zwischen den beiden Elektroden ein zu messendes Dielektrikum (Medium) eingebracht, so ändert sich die Kapazität der Anordnung. Diese

Kapazitätsänderung wird ausgewertet und daraus die relative Permittivität des Mediums bestimmt.

Interdigitalsensor

Interdigitalsensoren stellen kapazitive Messzellen dar, welche auf Leiterplatten realisiert sind. Sie bestehen aus einer Kammstruktur von Leiterbahnen, welche abwechselnd auf high- bzw. low-Potential liegen und somit einen Kondensator bilden. Das Medium dessen Permittivität bestimmt werden soll wird auf die Sensorfläche der Platine aufgebracht (siehe Abbildung 2).

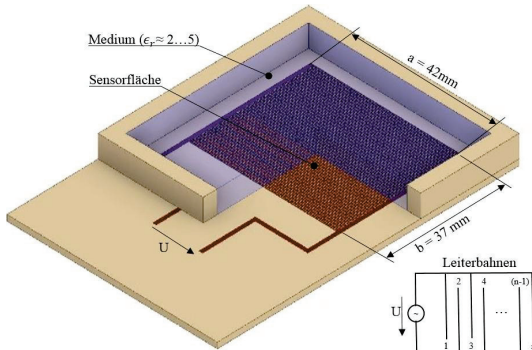


Abbildung 2: Schematische Darstellung Interdigitalsensor

Die Kapazitätsänderung des Interdigitalsensors ist hierbei annähernd linear zur Permittivität des Mediums. Unter Berücksichtigung einer Kapazität $\epsilon_r \cdot C_0$ im Medium und einer Streukapazität C_{streu} in der Leiterplatte (siehe Abbildung 5) ergibt sich nachfolgender Zusammenhang zur Bestimmung des Realteils ϵ_r' :

$$\epsilon_r' = \frac{C - C_{streu}}{C_0} \quad (3.2)$$

Die beiden Parameter (C_0 und C_{streu}) müssen durch zwei Referenzmessungen mit Medien bekannter Permittivität bestimmt werden. Bei bisherigen Messungen geschieht dies mit einer Leermessung ($\epsilon_r \approx 1$) und einer Cyclohexan-Messung ($\epsilon_r \approx 2$). Durch Auswertung der Phasenlage zwischen Messstrom und Spannung, die der Impedanzanalysator durchführt ($\tan \delta$), kann entsprechend Formel (2.3) der Imaginärteil ϵ_r'' bestimmt werden. Aufgrund von elektrischer Feldverdrängung zwischen Leiterplatte und Medium sind die beiden Parameter C_0 und C_{streu} nicht konstant. Es ergibt sich eine von der Messgröße ϵ_r abhängige Messabweichung (siehe Kapitel 4.1).

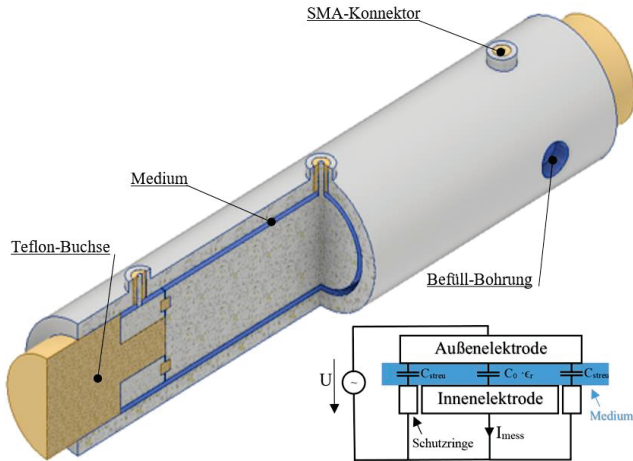


Abbildung 3: Schematische Darstellung Schutzringsensor

3.1.1 Schutzringsensor

Um eine höhere Messgenauigkeit zu erzielen und das aufwändige Kalibrierverfahren zu vermeiden, wurde zusätzlich eine kapazitive Messzelle mit Schutzringanordnung entwickelt (siehe Abbildung 3).

Die Schutzringe des Sensors haben die Aufgabe den durch Streukapazitäten (C_{streu}) erzeugten Strom abzuleiten. Das elektrische Feld der Kapazität ($\epsilon_r \cdot C_0$), welche den Messstrom (I_{mess}) erzeugt, liegt vollständig im zu messenden Medium. Eine elektrische Feldverdrängung aus bzw. in das Medium wird vermieden. Die gemessene Kapazität ist direkt proportional zur relativen Permittivität des Mediums. Außer einer obligatorischen Leermessung ist keine Kalibration mit Referenzflüssigkeiten mehr nötig. Der Zusammenhang zwischen gemessener Kapazität und der Permittivität des Mediums dieser Messzelle wird durch die Formeln (2.2) und (2.3) beschrieben.

3.2 Hochfrequenz-Sensor (Reflexionsmesszelle)

Die entwickelte Reflexionsmesszelle besteht aus einem Messingkörper mit Hohlraum in den das zu messende Medium gefüllt wird. Der Sensor wird über eine DIN 7/16-Buchse mit einem Netzwerk-Analysator verbunden. Auf diese Buchse können unterschiedlich lange Innenzylinder aufgeschraubt werden. Die Abmaße der Reflexionsmesszelle sind auf einen Wellenwiderstand von $Z_0=50\Omega$ abgestimmt. Alle Teile der Reflexionszelle wurden zur Verbesserung der Oberflächen-Leitfähigkeit versilbert. Die Silberschichtdicke beträgt $30\ \mu\text{m}$. Der Netzwerk-Analysator nimmt den komplexen Reflexionsfaktor ($\underline{R}_{(f)}$) als Messwerte auf. Durch das Befüllen des Sensors mit einem Medium ändert sich das Reflexionsverhalten der Zelle. Mithilfe eines non-linear-least-squares-solver kann aus dem gemessenen Reflexionsfaktor mit nachfolgender Formel die komplexe relative Permittivität $\underline{\epsilon}_r$ der Probe berechnet werden:

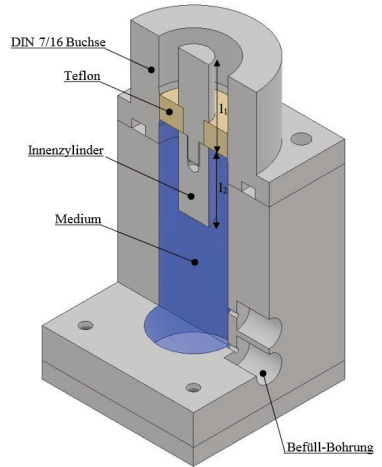


Abbildung 4: Schnittdarstellung Reflexionsmesszelle

$$\underline{R}(\underline{\epsilon}_r) \quad (3.3)$$

$$= \frac{(\tanh(l_{2,el} \cdot \gamma_0) - 1) \cdot \left(\sqrt{\underline{\epsilon}_r} \tanh\left(\sqrt{\underline{\epsilon}_r} \gamma_0 l'\right) - 1 + Z_0 \cdot j\omega C_s(\underline{\epsilon}_r) \right)}{(\tanh(l_{2,el} \cdot \gamma_0) + 1) \cdot \left(\sqrt{\underline{\epsilon}_r} \tanh\left(\sqrt{\underline{\epsilon}_r} \gamma_0 l'\right) + 1 + Z_0 \cdot j\omega C_s(\underline{\epsilon}_r) \right)} \quad [1]$$

mit: $l' = l_1 + \Delta l$ ($\Delta l \hat{=}$ äquivalente Länge für Streukapazität des Innenleiters im Medium)
 $l_{2,el} \hat{=}$ elektrische Länge Kontaktbuchse
 $\omega = 2\pi f$ f : Frequenz
 $\gamma_0 = j\omega/c_0$ c_0 : Lichtgeschwindigkeit
 Z_0 : Wellenwiderstand der (leeren) Reflexionszelle
 $C_s(\underline{\epsilon}_r)$: Streukapazität an Teflon – Medium – Übergang

Die Parameter $C_s(\epsilon_r)$, Δl , $l_{2,el}$ werden einmalig mithilfe von Kalibrationsmessungen bestimmt. Zu diesem Zweck kommen verschieden lange Innenleiter, sowie ein speziell gefertigter Kurzschlussadapter zum Einsatz. Zur Berechnung der komplexen Permittivität der Probe aus den Messwerten wurde ein Auswerte-Algorithmus erstellt.

4. Ermittlung von Störgrößen und Messgenauigkeit des Interdigitalsensors

Bei der Verwendung des Interdigitalsensors mit in Formel (3.2) beschriebenen Sensormodell tritt neben der unvermeidlichen zufälligen Messunsicherheit auch eine systematische Messabweichung auf. Beide werden im Folgenden genauer untersucht. Außerdem werden Lösungswege zur Beseitigung der systematischen Messabweichung aufgezeigt.

4.1 Systematische Messabweichung und Verfahren zur Kompensation

Mithilfe einer FEM-Simulation des Interdigitalsensors kann das verwendete Sensormodell überprüft werden. Hierbei wird von einer reellen Permittivität ϵ_r ausgegangen. Als Simulationssoftware wird COMSOL-Multiphysics verwendet. Die Geometrie des Interdigitalsensors wird 2-dimensional modelliert. Abbildung 5 zeigt das verwendete Simulationsmodell des Sensors aus Abbildung 2. Der simulierte Sensor besteht aus $n=92$ parallel verlaufenden Leiterbahnen mit einer Tiefe von 42mm.

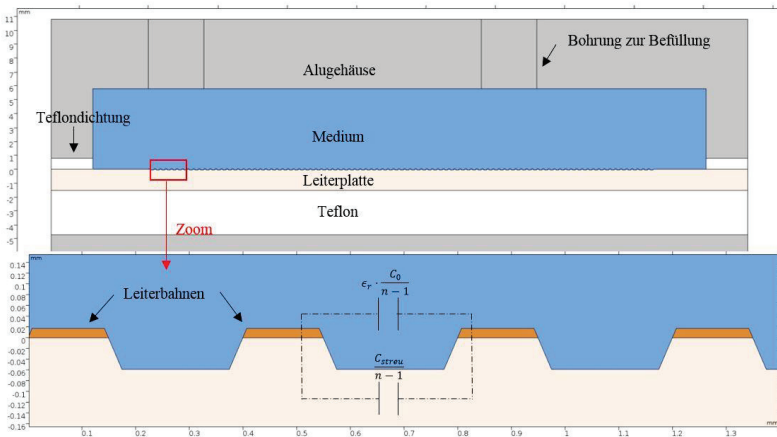


Abbildung 5: FEM-Simulationsmodell des Interdigitalsensors (Schnittdarstellung)

Die Leiterbahnen befinden sich hierbei entsprechend Abbildung 2 abwechselnd auf high- und low-Potential und bilden somit die Sensorkapazität.

Bestimmt man die Parameter C_0 und C_{streu} , für Medien mit variierender relativer Permittivität ϵ_r aus der Simulation, so erkennt man, dass diese geringfügig von der Permittivität des zu messenden Mediums abhängig sind (siehe Abbildung 6). Dieser Effekt tritt aufgrund der elektrischen Feldverdrängung an den Grenzflächen Materialien unterschiedlicher Permittivität auf (hier: Medium und Leiterplatte).

Mit steigendem ϵ_r nimmt C_0 ab und C_{streu} erhöht sich. Unter der Annahme einer statischen Sensorkennlinie wie in Formel (2.3) gefordert, ergibt sich somit ein systematischer Messfehler $\Delta\epsilon_r$:

$$\Delta\epsilon_r = \epsilon_r - \epsilon_{r,\text{Sensor}} \quad (4.1)$$

ϵ_r : reale Permittivität des Mediums im Sensor

$\epsilon_{r,\text{Sensor}}$: Messergebnis des Interdigitalsensors

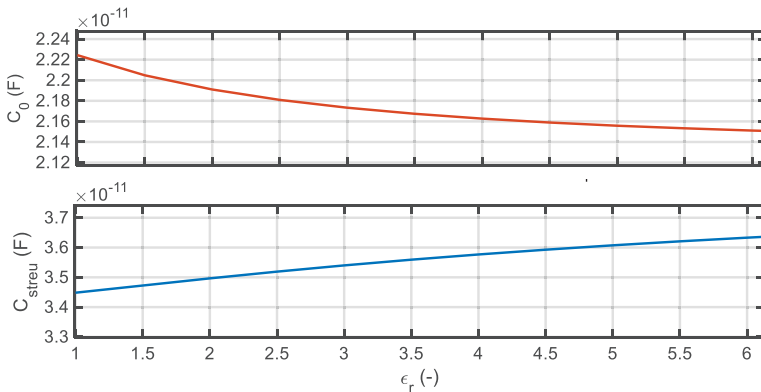


Abbildung 6: Verhalten der Teilkapazitäten in Abhängigkeit der Permittivität des Mediums

Abbildung 7 zeigt den resultierenden absoluten systematischen Fehler des Interdigitalsensors in Abhängigkeit der Permittivität des eingefüllten Mediums. Die Parameter C_0 und C_{streu} wurden hierbei, entsprechend der Kalibration im realen Einsatz, mithilfe der Simulationswerte für $\epsilon_r=1$ (\triangleq Leermessung) und $\epsilon_r=2$ (\triangleq Cyclohexan-Messung) bestimmt. Dementsprechend, tritt bei diesen Werten keine Messabweichung auf. Man erkennt, dass der systematische Fehler mit steigender Permittivität des Mediums ebenfalls zunimmt. Für Wasser ergibt sich bereits ein absoluter Fehler von $\Delta\epsilon_r \approx 2,4$. Wie in Abbildung 7 zu erkennen, kann diese Messabweichung durch eine rationale Funktion angenähert werden.

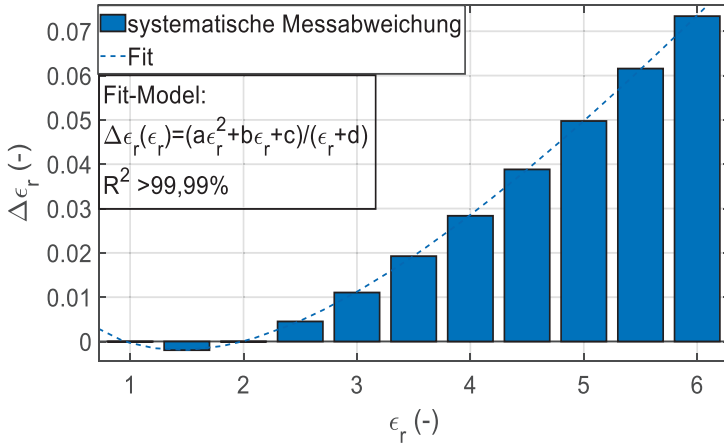


Abbildung 7: systematische Messabweichung des Interdigitalsensors aufgrund statischer Sensorkennlinie entsprechend Formel (3.2)

Unter Zuhilfenahme eines erweiterten Sensormodells ist es somit möglich diese Messabweichung zu korrigieren. Anhand der Sensorsimulation lässt sich zeigen, dass nachfolgende Gleichung das Sensorverhalten des Interdigitalsensors wesentlich besser als Formel (3.2) beschreibt:

$$\epsilon_r' = \frac{(p_1 \cdot C_{sensor}^2 + p_2 \cdot C_{sensor} + p_3)}{(C_{sensor} + p_4)} \quad (4.2)$$

Im erweiterten Sensormodell wird die dielektrische Feldverzerrung im Randfeldbereich mit berücksichtigt. Hierdurch kann der daraus resultierende systematische Fehler fast vollständig kompensiert werden. Für Medien mit einer relativen Permittivität bis $\epsilon_r=80$ liegt dieser dann im Promille-Bereich. Bei Medien mit einer Permittivität < 10 beträgt die systematische Messabweichung $\Delta\epsilon_r$ weniger als $\pm 2.5 \cdot 10^{-4}$. Die verbleibende Messabweichung ist auf die begrenzte Genauigkeit der Simulation, sowie der Bestimmung der Parameter $p_{1...4}$ zurückzuführen. Soll das erweiterte Sensormodell des Interdigitalsensors bei Messungen verwendet werden, sind zur Bestimmung der Parameter $p_{1...4}$, entsprechend vier Kalibriermessungen mit Medien bekannter Permittivität nötig.

4.2 Statistische Streuung von Einzelmessungen

Neben oben beschriebener systematischer Messabweichung, treten bei jeder Messung auch zufällige Messabweichungen auf. Im Fall des Interdigitalsensors werden diese zum einen von der begrenzten Genauigkeit des verwendeten Impedanzanalysators und zum anderen von weiteren Einflussgrößen (wie Temperaturschwankungen, Verunreinigungen,...) verursacht. Um die zufällige Messunsicherheit des Interdigitalsensors zu bestimmen, wurde eine Messreihe mit $N=10$ Wiederholungen durchgeführt. Eine Wiederholung beinhaltete jeweils eine Leermessung, gefolgt von einer Cyclohexan-Messung, einer weiteren Leermessung und einer Proben-Messung. Zwischen den einzelnen Messungen wurde der Sensor mit dem Lösungsmittel Cyclohexan gereinigt. Bei der hier untersuchten Probe handelt es sich um Dieselkraftstoff einer örtlichen Shell-Tankstelle. Für die Messreihe wurde der Keysight E4990A Impedanzanalysator verwendet. Die Messwerte wurden für $f=1 \text{ kHz} \dots 120 \text{ MHz}$ aufgenommen.

Bei nachfolgender Betrachtung wird das vereinfachte Sensormodell ohne Beachtung des systematischen Fehlers (entsprechend Kapitel 4.1) verwendet. Werden Luft und Cyclohexan für die Referenzmessungen verwendet, ergibt Formel (3.2) nachfolgende Sensorkennlinie:

$$\epsilon_r' = \frac{(C_{Probe} - C_{leer}) \cdot (\epsilon_{r,cyclo} - 1)}{C_{cyclo} - C_{leer}} + 1 \quad (4.3)$$

$$\text{mit:} \quad C_0 = \frac{C_{cyclo} - C_{leer}}{\epsilon_{r,cyclo} - 1} \quad \text{und} \quad C_1 = C_{leer} - C_0$$

Hierbei weisen die verschiedenen Messwerte der Kapazitäten ($C_{leer(f)}$, $C_{cyclo(f)}$, $C_{Probe(f)}$) jeweils eine Messunsicherheit auf. Aus den 10 Wiederholungen kann für diese Kapazitätsmesswerte ($C_{x(i)}$), jeweils der Erwartungswert $\overline{C_x}$ und die empirische Varianz s_{C_x} in Abhängigkeit der Messfrequenz (f) berechnet werden. Unter der Annahme einer Normalverteilung der Einzelmessabweichung kann mithilfe der Student'schen-t-Verteilung die Messunsicherheit der Einzelmessungen $u_{C_x(f)}$ für einen Vertrauensbereich von 95% angegeben werden.

$$s_{C_x(f)}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N |C_{x,i}(f) - \overline{C_x}(f)|^2 \quad (4.4)$$

$$u_{C_x(f)} = t_{95} \cdot s_{C_x(f)} \quad (4.5)$$

Zur Bestimmung der Messunsicherheit der Permittivität ($u_{\epsilon_r'}$) des Interdigitalsensors wird zum einen von einer Gauß'schen-Fehlerfortpflanzung ausgegangen. Zum anderen

wird auch eine worst-case-Abschätzung gemacht, welche von der ungünstigsten Verkettung der Einzel-Messunsicherheiten ausgeht. Für kleine Abweichungen $u_{c_x,i}$ gilt:

$$u_{\epsilon_r', \text{Gauß}} = \sqrt{\sum_{x=\text{leer, cyclo, Probe}} \left(\left(\frac{\delta \epsilon_r}{\delta C_x} \Big|_{c_x} \right)^2 \cdot u_{C_x}^2 \right)} \quad (4.6)$$

$$u_{\epsilon_r', \text{worst-case}} = \sum_{x=\text{leer, cyclo, Probe}} \left(\frac{\delta \epsilon_r}{\delta C_x} \cdot u_{C_x} \right) \quad (4.7)$$

Abbildung 8 zeigt, dass sich die Gesamt-Messunsicherheit der Permittivität ($u_{\epsilon_r'}$) für beide Methoden bei dieser Messreihe nur unwesentlich unterscheidet. Bei Probenmessungen mit höherer Permittivität wird dieser Unterschied jedoch größer. Zum Vergleich wurde zusätzlich zu den Ergebnissen aus der Messreihe die Messunsicherheit der Permittivität aus der vom Hersteller garantierten Messgenauigkeit des verwendeten Impedanzanalysators berechnet und in Abbildung 8 dargestellt. Diese ist über das gesamte Frequenzspektrum gewährleistet. Entgegen der systematischen Messabweichung ist die zufällige Messunsicherheit stark von der Frequenz abhängig. Bei kleinen Frequenzen wird der kapazitive Messstrom sehr klein, was zu einem geringen Signal-Rausch-Abstand führt. Bei hohen Frequenzen wirken sich die Messkabel negativ auf die Messgenauigkeit aus. Der untersuchte Interdigitalsensor bietet in Kombination mit dem E4990A-Impedanzanalysator im Frequenzspektrum von 100 kHz bis 4 MHz die beste Messgenauigkeit.

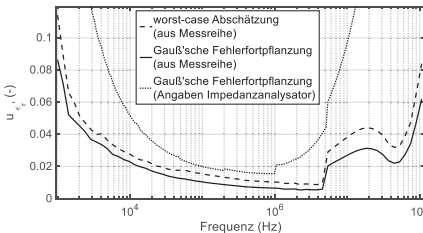


Abbildung 8: Zufällige Messunsicherheit des Interdigitalsensors in Abhängigkeit der Frequenz

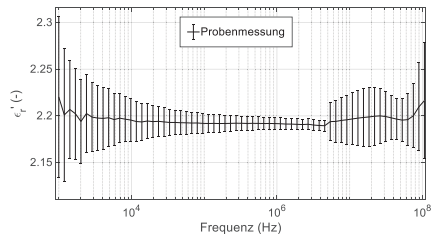


Abbildung 9: Messung Interdigitalsensor mit Fehlerbalken (zufällige Messunsicherheit mittels Messreihe bestimmt)

Das gesamte Messergebnis einer einzelnen Probenmessung des Interdigitalsensors mit Fehlerbalken ist in Abbildung 9 dargestellt. Hierbei wurde die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung der Einzel-Messunsicherheiten angenommen. Mithilfe der Ergebnisse ist es möglich auch für weitere durchgeführte Messreihen die Messunsicherheit des Messaufbaus anzugeben.

5. Validierung Reflexionsmesszelle

Zur Validierung der Reflexionsmesszelle und des zugehörigen Auswerte-Algorithmus wurde zunächst eine Testmessung mit Isopropanol als Medium durchgeführt und die berechneten Messwerte der relativen Permittivität mit Literaturwerten verglichen:

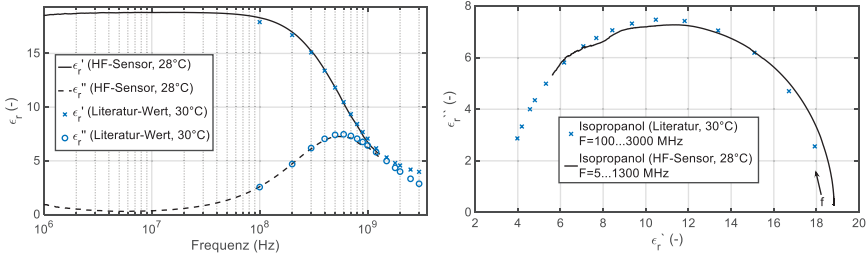


Abbildung 10: Relaxationsprozess Isopropanol – Testmessung Reflexionsmesszelle; Literaturwerte: [2]
(links Frequenzspektrum, rechts Cole-Cole-Diagramm)

Zum Zeitpunkt der Test-Messung war noch keine aktive Temperierung des Sensors möglich, dennoch stimmen die Messergebnisse sehr gut mit den Literaturwerten überein. Die Reflexionsmesszelle liefert bis 1,3 GHz plausible Ergebnisse. Anhand der beiden Diagramme lässt sich der Effekt der Dispersion der Permittivität gut veranschaulichen. Isopropanol weist einen Relaxationsprozess auf. Der Realteil der relativen Permittivität sinkt mit zunehmender Frequenz. Dies tritt dann auf, wenn sich polare Moleküle des Mediums, aufgrund ihrer Trägheit, nicht mehr dem angelegten elektrischen Feld entsprechend ausrichten können. Der Imaginärteil hingegen weist in diesem Spektrum ein Maximum auf. Neben der Betrachtung im Frequenzbereich, sind auch sogenannte Cole-Cole-Diagramme zur Visualisierung dielektrischer Relaxationsprozesse üblich (vergleiche Abbildung 10, rechts). Im Cole-Cole-Diagramm lassen sich Relaxationsprozesse oft durch Ovale beschreiben.

6. Hochfrequente dielektrische Relaxationsprozesse organischer Fluide

Abbildung 11 zeigt die Messergebnisse einer Rapsölmethylester (RME) Alterungs-Messreihe. Man erkennt, dass die Permittivität von RME bei hohen Frequenzen ebenfalls dielektrische Dispersion aufweist. Der stattfindende Relaxationsprozess ist hierbei abhängig vom Alterungszustand der Probe. Die Oxidationsstabilität nach Rancimat-Verfahren des verwendeten Rapsölmethylesters betrug etwa 4 Stunden. Wird diese beim Alterungsprozess überschritten, so ist dies anhand einer erhöhten Abnahme des Realteils der Permittivität über das Frequenzspektrum zu erkennen. Die hier auftretenden leicht negativen Werte des Imaginär-Teils der Permittivität bei den unteren Frequenzen der Messreihe sind auf

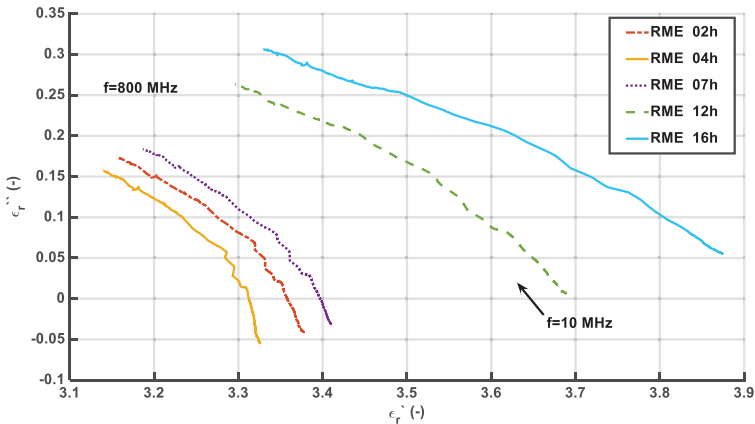


Abbildung 11: Cole-Cole-Diagramm, Rapsölmethylester bei 25°C – x Stunden thermo-oxidativ gealtert

Ungenauigkeiten bei der Kalibration des Messsystems zurückzuführen. Diese konnten mithilfe eines hochwertigeren Kalibration-Kits beseitigt werden.

Mithilfe der entwickelten Reflexionsmesszelle und dem Auswerte-Algorithmus können Proben nun im hochfrequenten Spektrum hinsichtlich dielektrischer Relaxationsvorgänge analysiert werden. Um hierbei genauere Aussagen treffen zu können, sind künftig weitere Messreihen geplant.



Literatur

- [1] Göttmann, O.; Kaatze, U.; Petong, P. (1996): Coaxial to circular waveguide transition as high precision easy-to-handle measuring cell for the broad band dielectric spectrometry of liquids. In: Measurement Science and Technology (7), S. 525–534.
- [2] Gregory, A. P.; Clarke, R. N. (2012): Tables of the Complex Permittivity of Dielectric Reference Liquids at Frequencies up to 5 GHz. In: National Physical Laboratory Report (MAT 23), S. 75.

Softwareentwicklung zur Altersmessung von Hydrauliköl

Don Winter
HS Coburg

Abstract

Zur kontinuierlichen Bestimmung und Messung der Alterungsparameter von Hydrauliköl wurde ein Programm für einen Raspberry Pi erstellt. Das Programm ermöglicht sowohl die Ansteuerung als auch die Einbindung mehrerer Sensoren über verschiedene Schnittstellen und soll am TAC in Zukunft universell für Intervallmessungen eingesetzt werden.

1. Sensoren

Durch die Benutzung verschiedener Sensoren lassen sich die bekannten Alterungsparameter von Hydrauliköl messen. Bekannte Parameter sind zum Beispiel die Anzahl langkettiger Oligomere, die Bildung von Molekülen mit bestimmten Bindungen, die Anzahl und Größe von Partikeln, Oxidationsstabilität, Dichte und Säurezahl, die sowohl die Schmierfähigkeit als auch die Kraftübertragungsfähigkeit des Öls beeinträchtigen. Durch Kombination verschiedener Sensoren lässt sich eine Gesamtaussage über den Ölzustand treffen und ein vermeintlicher Ölwechsel besser vorhersagen. Im Folgenden sollen die verwendeten Sensoren und deren Funktionsweise näher vorgestellt werden.

1.1 Temperatursensor DS18B20

Der DS18B20 vom Hersteller *Maxim Integrated* ist ein IC-Temperatursensor mit einer Genauigkeit von $0,5^{\circ}\text{C}$. [2] Der Sensor funktioniert nach dem Prinzip der Widerstandstemperaturmessung. Dabei beeinflusst die Umgebungstemperatur des Sensors den Widerstand eines verbauten temperaturempfindlichen Transistors (Thermistor), dessen analoges Ausgangssignal einer bestimmten Temperatur entspricht. Das analoge Signal wird unmittelbar nach der Messung durch einen ADC in ein digitales Signal umgewandelt und im IC weiterverarbeitet. Damit ist die Temperaturmessung weitestgehend unabhängig vom ansteuernden Mikrocontroller. Die Messung, Filterung und Konvertierung des analogen Sensorsignals geschieht direkt auf dem Chip. Diese Integrierung in die Hardware des Chips ermöglicht eine sehr präzise Temperatur-



Abb. 1 Temperatursensor DS18B20 [1]

messung. Der DS18B20 kommuniziert über den *1-Wire-Bus* mit einer bei Produktion festgelegten 64 bit Seriennummer, die als eindeutiges Identifikationsmerkmal des Sensors dient. Die Herstellung des Sensors ist dank moderner Serienproduktion mit wenig Kosten verbunden, sodass der DS18B20 einer der beliebtesten Temperatursensoren auf dem Markt ist. Das hier verwendete Modell befindet sich in einem 30mm langen, wasserfest versiegelten Gehäuse aus rostfreiem Stahl, was ermöglicht, den Sensor direkt mit der Probe in Verbindung zu bringen [2].

1.2 Impedanz Analyzer Keysight E4990A

Der E4990A Impedanz Analyzer der Firma *Keysight Technologies* ermöglicht die Untersuchung der Impedanz eines Stromkreises im Frequenzbereich von 20 Hz bis 120 MHz.[3] Die Impedanz \underline{Z} wird während der Analyse in Realteil R (Resistanz) und Imaginärteil X (Reaktanz) aufgeteilt und ausgegeben. Während es sich bei der Resistanz um den Anteil des Wechselwiderstands handelt, welcher durch physikalische Widerstände verursacht wird, beschreibt die Reaktanz den durch Selbstinduktion und Kapazitäten der Leiterbahnen und Komponenten des Stromkreises hervorgerufenen Widerstandsanteil. Wegen ihres passiven, oft unerwünschten Auftretens wird die Reaktanz auch Blindwiderstand genannt und im Imaginärteil der komplexen Impedanz untergebracht, sodass sie sich leicht herausrechnen lässt. Hinsichtlich der Messung einer Probe ist es zum Beispiel besonders wichtig etwaige Einflüsse des Stromkreises zu berücksichtigen und später zu eliminieren, um ein aussagekräftiges Messergebnis zu erhalten. [4]

$$\underline{Z} = R + jX$$

Der E4990A ist ein eigener Computer, auf dem ein Windows-Betriebssystem läuft. An Schnittstellen stellt der E4990A GPIB, USB und LAN zur Verfügung und besitzt ein eigenes Touchscreen-Display, sowie physikalische Knöpfe zur Konfiguration der Einstellungen und grafischen Ausgabe von Messdaten. Zur Messung wird der zu analysierende Stromkreis über vier Kabel mit dem Impedanz Analyzer verbunden. Im hier beschriebenen System zur Altersmessung besteht der Stromkreis aus einem Zylindersensor durch den eine Probeflüssigkeit fließt. Durch die Messung der Impedanz und des Verlustfaktors $\tan \delta$ des Sensors kann die komplexe Permittivität berechnet werden und so Rückschlüsse auf die durchfließende Probe gemacht werden.[5] Somit ist der E4990A selber kein Sensor, sondern lediglich die Schnittstelle zur Messung und Interpretation der Impedanzwerte des Zylindersensors. Der Zylindersensor wurde am TAC entwickelt und hergestellt.



Abb. 2 Keysight E4990A Impedanz Analyzer [6]

1.3 NeoSpectra Near-Infrared Spectral Sensor Micro Development Module

Das Development Module *Micro* von der Firma *NeoSpectra* besteht aus einem monolithischen MEMS-Michelson-Interferometer-Chip auf einer Leiterplatte in einem Steuerungskreis zusammen mit einem InGaAs-Fotodetektor.

In einem Michelson-Interferometer wird sich die Eigenschaft der Interferenz bei Überlagerung von Lichtwellen zunutze gemacht um Rückschlüsse auf die Eigenschaften einer Eingangswelle zu erhalten. Dabei wird die Eingangswelle zunächst über einen Laser im Sensor erzeugt, in die Probe gesandt, dort teilweise

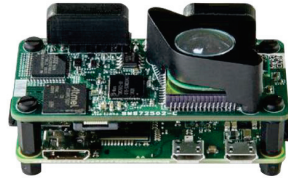


Abb. 3 NeoSpectra Micro [7]

reflektiert und tritt im Anschluss in das Interferometer-System ein. Im System wird sie aufgespalten und über eine Anordnung von beweglichen Spiegeln mit sich selbst zur Interferenz gebracht. Die Messung wird mit verschiedenen Spiegelpositionen wiederholt und in einem Interferogramm kombiniert. Dieses Interferogramm wird Fourier-transformiert und als Spektrum ausgegeben, in dem unmittelbar die Adsorption bestimmter Wellenlängen abgelesen werden kann. Die Intensität der Adsorption einer Wellenlänge korreliert mit der Anzahl spezifischer Bindungen in der Probe. Da die für die Altersmessung relevanten Adsorptionen im Nah-Infrarot-Bereich stattfinden, wird nur in diesem gemessen. [8]

Das Design des MEMS-Chips stammt aus dem Hause von NeoSpectra. Alle optischen und mechanischen Komponenten wurden monolithisch (auf derselben Silizium-Grundlage) auf dem Chip integriert. Das Interferogramm des zu messenden Lichtspektrums wird bereits während der Messung hardwareseitig auf dem Chip Fourier-transformiert, wodurch eine softwareseitige Transformation vermieden wird und somit Aufwand und Rechenleistung eingespart werden. Im hier beschriebenen System zur Altersmessung scheinen die ausgesandten Lichtwellen des NIR-Sensors über das Fenster eines speziell für den Sensor angefertigten Durchflussgehäuses in die Probe und werden nach Reflexion hinter dem Fenster wieder eingefangen. [9]

2. Schnittstellen

Jeder Sensor verfügt über eine eigene Kommunikationsschnittstelle. Der Begriff *Schnittstelle* vereint dabei stillschweigend zweierlei Aspekte der Kommunikation: Das *Protokoll* (Sprache) und den *Bus* (Übertragungsmedium). Den Bus kann man sich dabei als *Kabelverbindung* zwischen zwei Komponenten denken, über die Daten in Form von kurzen Stromimpulsen übertragen werden. Die physikalischen Stromimpulse werden je nach verwendetem Protokoll getimet und vom Empfänger als digitale Bits interpretiert, weiterverarbeitet und im Anschluss für den Rückversand über den Bus wieder in eine geti-

mete Folge von Stromimpulsen umgewandelt. Um das Timing und den vollständigen Versand der Bitsequenzen kümmern sich dabei weitere Busprotokolle, die bereits auf sehr tiefer Ebene, zum Teil hardwareseitig implementiert sind und um die sich der Endanwender im Normalfall keine Gedanken machen braucht. Damit ein Datenaustausch stattfinden kann müssen Sender und Empfänger die gleichen Busprotokolle verwenden und sich vor dem Versand auf die genannten Empfangsparameter einigen. Einige Bussysteme und Protokolle sind in sogenannten *RFC*-Dokumenten beschrieben und durch die *Internet Engineering Task Force* international genormt. Andere Bussysteme, wie zum Beispiel das *Serial Peripheral Interface* SPI wurde seinerzeit von Motorola unternehmensintern entwickelt, gilt aber dennoch als ein heutiger de facto Standard. Das Problem dabei ist, dass es keinen formalen Standard gibt und so jeder Hersteller von Hard- und Software seine eigene Implementierung des SPI Busses entwickelt. Liegt nun zusätzlich mangelnde Dokumentation der Implementierung vor, kann die Ansteuerung der Schnittstelle sehr zeitaufwendig werden. Hierauf wird im Folgenden noch näher eingegangen. Die hier beschriebenen Sensoren verwendeten alle unterschiedliche Bussysteme und Protokolle.

2.1 Der 1-Wire Bus

Die zwei verwendeten DS18B20 Temperatursensoren wurden in Serie geschaltet über den 1-Wire Bus angesprochen. Dabei lassen sich die beiden DS18B20s direkt über ihre Daten-Pins vom Raspberry Pi auslesen, über den sie, wenn sie mit Spannung versorgt werden dauerhaft Daten senden. Das UNIX Betriebssystemmodul *i2c-bcm2708* wurde verwendet, um die Sensoren korrekt zu Adressieren und die empfangenen Bitsequenzen der zwei Sensoren in je eine Datei im Geräteverzeichnis des Betriebssystems zu schreiben. Ferner war es Aufgabe des Messprogramms diese Bitsequenzen richtig zu interpretieren und für die Weiterverarbeitung zu konvertieren. Die Ansteuerung der Temperatursensoren über 1-Wire erwies sich als recht unkompliziert.

2.2 Der Universal Serial Bus (USB)

Der E4990A lässt sich sowohl über den *General Purpose Interface Bus (GPIB)*, als auch über LAN und USB ansteuern, wobei in dem hier beschriebenen Messsystem letzteres Bus-System verwendet wurde. Dadurch konnte die von Keysight mitentwickelte *USB Test and Measurement Class* USBTMC und die USB488 I/O Protokolle verwendet werden. In dem hier beschriebenen System zur Altersmessung wurde mit dem Impedanz Analyzer über USBTMC mit sogenannten SCPI Kommandos kommuniziert, die vom Hersteller hervorragend online dokumentiert sind. SCPI ist eine 1992 als IEEE-488.2-1992 veröffentlichte Syntax für Standardbefehle zur Ansteuerung von programmierbaren Messinstrumenten.[10] Die Kommunikation über SCPI-Befehle erwies sich neben der Ansteuerung der Temperatursensoren über den 1-Wire Bus als mit Abstand am zeiteffizientesten. Eine Anfrage oder Anweisung löst nach dem Standard auch immer eine Antwort des Gerätes aus.

SCPI Kommando können für Abfrage-(Query-) oder Einstellungs-(Set-)Operationen verwendet werden. Über den „:“-Operator kann dabei eine Auswahl spezifiziert oder eine

Menüebene vertieft werden. Für jeden Befehl wird entweder der voll ausgeschriebene Name oder ein 3-4 Buchstaben langer Alias akzeptiert. Möchte man beispielsweise die Gleichspannung der Mess-Apparatur erfragen, so schickt man das Kommando „Measure:Current:DC?“ an das Gerät und kurz darauf erscheint die Antwort über den Bus. Mit der zuvor erwähnten Alias-Schreibweise vereinfacht sich der Befehl zu „MEAS:CURR:DC?“. Die Alias-Abkürzungen sind dabei im Standard festgehalten und können auch in der von Keysight bereitgestellten Dokumentation nachgesehen werden [11].

2.3 Der Serial Peripheral Interface (SPI) Bus

Da das NeoSpectra Micro Development Modul auf Basis der Raspberry Pi Technologie entwickelt wurde, ließ es sich einfach über die GPIO-Pins an das bereits vorhandene System anschließen. Für die Kommunikation mit dem Raspberry Pi sieht NeoSpectra den SPI Bus vor. SPI ist ein synchroner *four-wire serial bus*, bei dem 4 unabhängige Kabel ausreichend sind, um eine erfolgreiche Kommunikation herzustellen. Die Synchronisation des Busses wird durch ein Takt-Signal (*Serial Clock*) des Mikrocontrollers (*SPI Master*) bewerkstelligt, welches den gesamten Datenverkehr taktet. Der SS-Ein- und Ausgang ist zum Auswählen eines Kommunikationspartners da (*Slave Select*) und ermöglicht so das Kommunizieren mit mehreren Geräten auf demselben Bus. Im hier beschriebenen System zur Altersmessung liegt lediglich ein Gerät (der NIR-Sensor) auf dem SPI Bus [12].

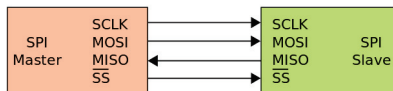


Abb. 4 Master-Slave Kommunikation des SPI Busses

Die Firma NeoSpectra stellt von sich aus weder eine Dokumentation der SPI-Schnittstelle noch den Programmcode des Clientprogramms *SpectroMOST Micro* zur Verfügung. Erst auf Nachfrage war es möglich eine Kopie des Clientprogramms zu erhalten. Dieses ist in der Programmiersprache Java geschrieben und enthält eine Implementierung der clientseitigen Kommunikation. Es wurde allerdings wenig Wert auf Dokumentation der SPI-Befehle zur Ansteuerung des Sensors gelegt. Die SPI-Befehle bestehen aus einem Tupel von zwei Ganzzahlen zwischen 0 und 255, z.B. (12,210), die auf den Bus gelegt werden, und so eine Operation im Sensor auslösen. Daraufhin antwortet der Sensor und das Clientprogramm kann die zurückkommenden Daten vom Bus lesen. Welches Tupel welche Operation auslöst ließ sich deshalb nur durch Ausprobieren und schlussfolgern herausfinden, was einen enormen Zeitaufwand darstellte. Aufgrund der Komplikationen bei der Schnittstellenkommunikation wurde die Implementierung des NIR Sensors vorerst verschoben.

3. Programmierung

Das Messprogramm wurde auf Grundlage des Programmierparadigmas der Objekt-orientierten Programmierung umgesetzt. Das hatte zum einen den Vorteil, dass der etwas komplexere Schnittstellen-Code größtenteils vom Hauptprogramm abgekapselt werden konnte, sodass das Hauptprogramm deutlich kleiner und aussagekräftiger wurde. Zum anderen vereinfacht dies die Einbindung neuer Sensoren, da jeder Sensor in seiner eigenen Klasse keine Abhängigkeiten von anderen Programmteilen hat und somit für sich einzeln implementiert werden kann. Auf Grund eines fehlenden Datenbank-Systems wurden die Mess- und Auswertedaten vorerst in CSV-Dateien in separaten Ordnern abgespeichert.

Es wurde das Ziel verfolgt, dass andere Entwickler in Zukunft ohne Kenntnis der spezifischen Implementierung der Sensoren jederzeit weitere Sensoren einbinden können und das Hauptprogramm je nach Anwendungsfall modulhaft anpassen können. Es wurde die Programmiersprache Python verwendet, da viele Programmbibliotheken, unter anderem für die Schnittstellenkommunikation, wissenschaftliche Programmierung, Datenbanken-Ansteuerung und GUI-Programmierung frei verfügbar sind. Ferner ergab eine Studie vom O'Reilly Verlag [13], dass Python mit ca. 40% der Studienteilnehmer in der wissenschaftlichen Programmierung die am weitest verbreitetste Programmiersprache ist. Damit wird Python in der Wissenschaft sogar öfter verwendet als Excel. Somit stehen die Chancen gut, dass zukünftige Entwickler oder Wissenschaftler am TAC sich schnell in das Programm einarbeiten können.

3.1 Implementierung des Temperatursensors

Die Daten des Temperatursensors ließen sich auf Grund des in 2.1 erwähnten Betriebssystem-Moduls recht einfach auslesen. Über die Python-Systembibliothek `os` konnte in das Verzeichnis des 1-Wire-Busses `/sys/bus/w1/devices/` navigiert werden. Die DS18B20s fangen standardmäßig mit der ID `28` oder `10` an und die Sensordaten werden vom Betriebssystem in Dateien mit dem Namen `w1_slave` abgelegt. Um mehrere DS18B20s auszulesen, musste in alle Unterorder mit dem Namensanfang `10` und `28` navigiert werden und die entsprechende Datei ausgelesen werden. Bei jedem Eintreffen von Daten überschreibt das Betriebssystem in einem vom Nutzer festgelegten Intervall die entsprechenden `w1_slave`-Dateien.

Nachdem Einlesen mussten die Daten in aussagekräftige Werte auf der Temperaturskala in Grad Celsius konvertiert werden. Ferner war es für die Kalibrierung sinnvoll den Mittelwert der Einzeltemperaturen zu ermitteln. Abgespeichert wurden somit die beiden Einzeltemperaturwerte wie auch deren Mittelwert in einer wachsenden CSV-Datei für jede Messung.

3.2 Implementierung des Impedanz Analyzers

Die notwendige Kalibrierung und die aufwendigere Auswertung der Daten sorgten für mehr Komplexität dieses Programmteils.

Bevor die Messung stattfinden konnte, musste der Impedanz Analyzer eingestellt und kalibriert werden. Die Einstellung wird in der Setup-Routine *setup_meas* vorgenommen. Hier werden die Anzeigeeoptionen auf dem E4990A mit *DISP:WINDOW1* auf die Anforderungen der Messung eingestellt, sowie Typ, Dauer und Genauigkeit der Messung angepasst. Die Kommunikation findet über USB durch die Bibliothek *usbtmc* statt, die die Befehle *Instrument(ID)*, *ask* und *write* zur Verfügung stellt, mit denen die Verbindung hergestellt, Daten vom Gerät erfragt und Daten ans Gerät versandt werden können. Als Argumente dieser Funktionen werden die in 2.2 besprochenen SCPI Kommandos verwendet.

Nach dem Setup muss der Impedanz Analyzer kalibriert werden. Hierzu wird je eine Messung mit kurzgeschlossenem Kontakt, an Luft, sowie an Cyclohexan gemacht. Dies geschieht in der *calibrate*-Routine durch schrittweise Anleitung des Nutzers. Die Kalibrierdaten werden im Anschluss in eine eigene CSV-Datei geschrieben, die jeweils für eine Mess-Sitzung gilt. Da eine Neukalibrierung pro Sitzung nicht immer notwendig ist, wird die letzte Kalibrierung automatisch übernommen, wenn der Nutzer keinen Widerspruch einlegt. In der Auswertung werden die eigentlichen Messdaten mit den Kalibrierdaten verrechnet und im *meas*-Ordner der jeweiligen Messung unter *Auswertung* als CSV-Datei abgespeichert. Es ist zu erwähnen, dass vor der eigentlichen Kalibrierung des Gerätes ebenfalls die Kabel kalibriert werden müssen. Da dies allerdings direkt am Impedanz Analyzer geschieht und nicht Aufgabe des Messprogramms war, wurde es der eigenständigen Einstellung dem Nutzer überlassen.

Nach der Kalibrierung erfolgt die eigentliche Messung. Da die Messungen jeweils im fließenden System stattfinden sollten, war es notwendig die Ansteuerung der am System angeschlossenen Pumpe in den Messvorgang einzubeziehen. So wird einige Sekunden vor der Messung die Pumpe über die Bibliothek *RPi.GPIO* aktiviert, läuft während der Messung, um im Anschluss wieder deaktiviert zu werden. Somit wird ein dauerhaftes Laufen der Pumpe unterbunden. Theoretisch sollte dieses Pumpenverhalten keine Auswirkungen auf die Messdaten haben, es sollte dennoch praktisch durch Tests überprüft werden. Gleichzeitig mit den Messdaten des Impedanz-Analyzers werden die Temperatursensoren gemessen. Diese Daten werden alle im Ordner *Rohdaten* abgespeichert und im Anschluss mit den Kalibrierdaten über folgende Auswerteformel verrechnet:

$$m = \frac{C_{ref} - C_{leer}}{C_{ref,lit} - C_{leer,lit}} \text{ mit } C_{ref,lit} = 2,016(25), C_{leer,lit} = 1,000$$

$$k = C_{leer} - m * C_{leer,lit}$$

$$e' = \frac{C_{probe} - k}{m}$$

$$e'' = e' * D_{probe}$$

Dabei ist m die Steigung der Kalibriergeraden, $C_{ref,lit}$ und $C_{leer,lit}$ sind Literaturwerte für die Messungen an Cyclohexan (ref) und Luft (leer). Der Korrekturfaktor k gibt die Abweichung der Leermessung von dem kalibrierten Literaturwert an und e' und e'' sind die eigentlichen Impedanzmessungen. Wobei e' den Realteil (Resistanz) und e'' den Imaginärteil (Reaktanz) widerspiegeln. Der Messwert D_{probe} beschreibt den Verlustfaktor

$\tan(\delta)$ der Messung. Real- und Imaginärteil bilden in der Auswertung dann die korrigierten C- und D-Werte und werden in einer CSV-Datei zugehörig zu ihrer Frequenz im Ordner *Auswertung* abgespeichert.

Dieser Prozess wird in einem Zeitintervall wiederholt, welches der Nutzer zu Beginn des Hauptprogrammes festlegt. Das Programm läuft solange, bis der Nutzer es beendet.

3.3 Implementierung des NIR-Sensors

Auf Grund der mangelnden Kenntnisse der SPI-Befehle, wurde zunächst eine Zwischenlösung implementiert. Das Programm *SpectroMOST Micro* ist ein von NeoSpectra bereitgestelltes GUI-Programm, welches die Durchführung und Auswertung einer Messung ermöglicht. Dieses wurde mit in das Messprogramm eingebunden um zunächst Daten vom NIR-Sensor gleichzeitig mit den anderen Sensoren abrufen und speichern zu können. Die Zwischenlösung besteht in der GUI-Automatisierung des Programms *SpectroMOST Micro* über die Bibliothek *pyautogui*. Hierzu wird dies im Hintergrund aufgerufen und über getimte Anweisungen automatisch gesteuert. Zum Hin- und Herwechseln zwischen den einzelnen Programmfenstern wurde das UNIX-Window-Management-Programm *wmctrl* benutzt. Wurde ein Messvorgang über das GUI-Programm beendet, wird über Bildererkennung der *Save*-Button gedrückt, woraufhin die Messdaten gespeichert werden. Diese Lösung ist in vielerlei Hinsicht alles andere als optimal und sollte dringend im Verlaufe des Projekts gegen eine native Implementierung der SPI-Kommunikation ersetzt werden. Als Übergangslösung erfüllt das Programm jedoch vorerst seinen Zweck.

4. Ausblick

Zur effizienteren Speicherung und einfacheren Weiterverarbeitung ist die Schaffung eines Datenbanksystems geplant. Die Struktur der erhobenen Daten legt nahe, dass es sich um eine relationale Datenbank handeln soll. Nach einem Meeting, in dem die Struktur und die Abhängigkeiten der Daten festgelegt wurden, entschied man sich für das Datenbanksystem PostgreSQL, für welches es mehrere hervorragende Python-Interface-Bibliotheken gibt. Des Weiteren bietet PostgreSQL schnelle Abfragen via SQL und kann leicht dezentral auf einem Server der Hochschule im Intranet betrieben werden.

Ferner ist die Umsetzung eines GUI-Programms zur einfacheren Bedienung geplant. Die momentane Bedienung über den Python-Interpreter im Command Line Interface setzt eine Einführung für computerfremdes Personal voraus. Ein GUI würde die Navigation auch für diese Nutzer auf vertraute Interaktionen mit der Maus beschränken und so das Programm für sie zugänglich machen. Dies wäre im Forschungskontext des TAC, in dem verschiedene, auch computerferne Fachbereiche zusammenkommen von großem Vorteil.

Als letztes ist die Integration verschiedener weiterer Sensoren, z.B. Partikelsensor und Hydrolysesensor geplant. Es sollte die Möglichkeit bestehen, die verschiedenen Sensoren im GUI-Programm zu aktivieren und deaktivieren, sodass sich die Forscher ihr eigenes Sensor-Setup mit den zur Verfügung stehenden Sensoren individuell zusammenstellen können. Ist dies umgesetzt, kann das Programm universell im TAC eingesetzt werden.



Auf lange Sicht ist das Ziel ein benutzerfreundliches, leicht erweiterbares Messprogramm zu kreieren, welches die intervallhafte Abfrage mehrerer Sensoren steuert, Messungen visualisiert und als Schnittstelle zu allen digitalen Datensätzen der Sensormessung dient.

Literatur

- [1] http://img.dxcn.com/productimages/sku_414361_2.jpg
- [2] <https://datasheets.maximintegrated.com/en/ds/DS18B20.pdf>
- [3] <https://www.keysight.com/en/pd-2405177-pn-E4990A/impedance-analyzer-20-hz-to-10-20-30-50-120-mhz?cc=US&lc=eng>
- [4] <https://de.wikipedia.org/wiki/Impedanz>
- [5] <https://de.wikipedia.org/wiki/Verlustfaktor>
- [6] https://about.keysight.com/en/newsroom/image-library/library/E4990A_E4991B_images/image001_high.jpg
- [7] <http://www.tokyoinst.co.jp/en/products/detail/SIW02/index.html>
- [8] <https://ieeexplore.ieee.org/document/5969727>
- [9] <https://www.neospectra.com/neospectra-module/>
- [10] https://standards.ieee.org/standard/488_2-1992.html
- [11] <http://ena.support.keysight.com/e4990a/manuals/webhelp/eng/>
- [12] https://en.wikipedia.org/wiki/Serial_Peripheral_Interface
- [13] <https://www.oreilly.com/data/free/files/stratasurvey.pdf>



Teildarstellung einer Sensorik zur online Erfassung des Alterungszustands von Hydraulikölen

Sascha Braun¹

¹ TAC der Hochschule Coburg

Abstract

Aus Sicht des Betreibers einer Hydraulikanlage werden bisher nur wenige Parameter überwacht. Dazu zählen unter anderem die sensorische Erfassung von Leckagen, die regelmäßige Überprüfung von Filtern und die Kenntnis der genauen Position der beweglichen Teile, um möglichst kurze Taktzeiten zu ermöglichen. Zu diesen häufig erfassten Daten werden Parameter der Hydrauliköländerung kaum beachtet. Derzeit eingesetzte Ölzustandssensoren erfassen Partikel, Wassergehalt, Temperatur und Leitfähigkeit. Diese als Einzelsystem konzipierten Sensoren ermöglichen begrenzten Einblick für eine Beurteilung des Hydrauliköls. Exakte Analysen sind bisher nur unter Verwendung kostenaufwendiger Laboranalysen möglich (Merger, 2018). Aus diesem Grund wird am TAC an einer umfassenden zusammenhängenden Sensorik geforscht. Ziel ist, die Entwicklung eines Sensorpakets zur online - Erfassung des Hydraulikölzustands. Mit Hilfe eines intelligenten Auswertalgorithmus soll über ein einfaches Ampelsystem hinausgehend möglich sein den Nutzer einer hydraulischen Prozessanlage genaue Informationen zum Zustand des Schmierstoffs zu geben. Somit können im Sinne des predictive Maintenance etwaige Ausfälle über Prognosen verhindert und die Laufzeit des Schmierstoffs durch präventive Handlungsweise verlängert werden. Dieser Beitrag soll einen Einblick in die Auswirkung und Messung ausgewählter Hydraulikölparameter.

Einleitung

Sobald es zum Thema von Umweltschutz und Klimawandel kommt geht es immer um Energiegewinnung, Rohstoffquellen und Schadstoffausstoß. Aber nicht nur im Energiebereich spielen Mineralöle eine große Rolle, sondern auch im Bereich der Schmierstoffe. Die Rohstoffquelle der meisten Schmierstoffe sind noch immer Mineralöle. Jährlich werden 160.000 Tonnen Hydrauliköl verbraucht, von denen lediglich 15.000 Tonnen aus biogenen Quellen gewonnen werden (UFOP, 2019). Wie wichtig die biologische Abbaubarkeit von Hydraulikölen ist zeigt sich in der Verwendung von mobilen Hydraulikanlagen aus dem Forst- und Agrarbereich. Sollte es durch Unfälle zu Freisetzungen von Hydrauliköl kommen kann das schnell zu großen ökologischen Schäden führen (Schneider, 2006). Um verstehen zu können wie Hydrauliköle mit der Umwelt interagieren soll zunächst Hydrauliköl erklärt werden. Hydrauliköl ist ein Gemisch das aus zwei Hauptbestandteilen besteht. Zum einen Grundöl als Basisflüssigkeit und zum anderen Additive als Zusatzstoffe, um Zusatzeigenschaften bereitzustellen oder bestehende Eigenschaften zu verbessern. Wie hochwertig ein Hydrauliköl ist, wird durch die Qualität des Grundöls in Kombination mit Additiven bestimmt.

Tabelle 1: Einteilung der Grundöle in ihre Kategorien nach Schwefelgehalt, Viskositätsindex und Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe.

Kategorie	Gesättigt (%)	Schwefel (%)	Viskositätsindex
Gruppe 1	< 90	> 0,03	>= 80, < 120
Gruppe 2	>= 90	< =0,03	>= 80, < 120
Gruppe 3	>= 90	< =0,03	>= 120
Gruppe 4	PAO		
Gruppe 5	Alle oben nicht aufgeführten		

Grundöle werden in fünf Kategorien eingeteilt (API, 2016) und sind in Tabelle 1 aufgezeigt. Hydrauliköle werden wie in Abbildung 1 gezeigt in drei Klassen eingeteilt (Bock, 2003).

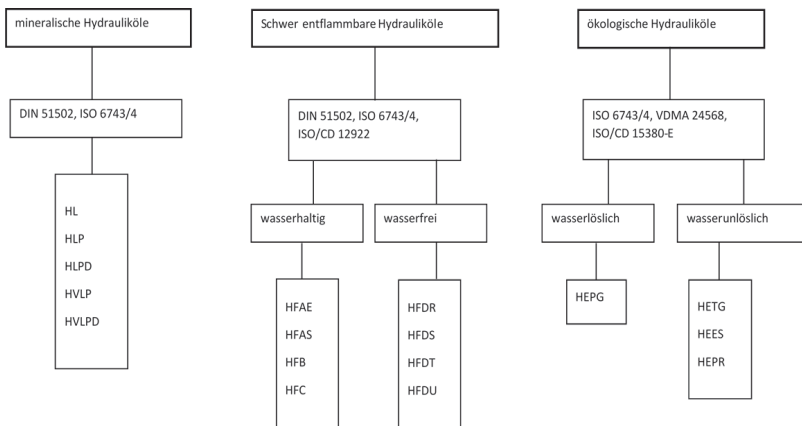


Abbildung 1: Klassen der Hydrauliköle und deren Untervertreter in Kurzschreibweise.

Die jeweiligen Kurzschreibweisen sind genormteangaben, um die durch Additivierung erzielten Zusatzeigenschaften schnell erfassen zu können (Kurzbezeichnungen der Schmierstoffe und Kennzeichnung der Schmierstoffbehälter, Schmiergeräte und Schmierstellen, DIN 51502:08-1990).

Die Grundlage für die Abbaubarkeit von Hydraulikölen bilden natürliche Triglyceride, die von Mikroorganismen als Nahrungsquelle genutzt werden können. Hierzu wird nach ASTM D5864-11 der Abbau von organischen Verbindungen nach 28 Tagen in CO₂ und Wasser bewerten (Murilo, Luna, Cavalcante, Silva, & Jr., 2015). Die tribologischen Eigenschaften von natürlichen Estern kann durch den Austausch des Glycerins durch andere Polyalkohole noch weiter verbessert werden, ohne deren biologische Abbaubarkeit zu verhindern. Hierzu zählen Pentaerythritol, 1, 1, 1 – Trimethylolpropan und Neopentylglycol. Für die Veresterung werden dann vor allem im europäischen Raum Oleinsäure und Linolsäure aus Rapsöl verwendet (Schneider, 2006).

Hydrolyse

Aufgrund ihrer besseren Schmiereigenschaften und dem Umstand, dass sie biologisch abbaubar sind, werden mit erhöhtem Umfang Hydrauliköle auf Basis von natürlichen oder synthetischen Estern verwendet. Mit dem Einsatz von ökologischen Hydraulikölen muss jedoch die Problemstellung der Hydrolyse beim Betrieb noch umfangreicher beachtet werden als mit mineralischen Hydraulikölen.

Schmierstoffe mit Estern können natürlicherweise 1000 ppm Wasser enthalten, was einem genormten Wassergehalt von maximal 500 ppm bereits übersteigt (Druckflüssigkeiten - Hydrauliköle - Teil 2: Hydrauliköle HLP; Mindestanforderungen, DIN 51524-2:2006-04). Dieser Anteil kann sich über äußere Kontamination erhöhen. Im einfachsten Fall kommt Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit in den Tank.

Wenn das Hydrauliköl durch Hydrolyse belastet wird werden Parameter wie Viskosität und Säurezahl (TAN) stark negativ beeinflusst. Die Hydrolyse ist die Rückreaktion des Esters zu seinen Edukten. Die Veresterung und die Rückreaktion stehen im Gleichgewicht zueinander und ist in Abbildung 2 gezeigt.

Hydrolyse entfaltet jedoch erst unter Verwendung von Katalysatoren ihre gesamte Wirksamkeit. Dazu zählen Säuren, Basen und Metalle. Eine durch Basen katalysierte Hydrolyse würde nur unter einem Übermaß an Basen gegenüber von Estern stattfinden. Daher ist diese Reaktionsart eher unwahrscheinlich. Wenn eine Säure als Katalysator zum Einsatz kommt wird während der Hydrolyse ein weiteres Proton frei, welches weitere Reaktionen katalysieren kann. Eine Darstellung der Reaktionsgleichung ist in Abbildung 3 skizziert (Boyde, 2006).

Der Wassergehalt kann mit Hilfe von dielektrischen Eigenschaften des Hydrauliköls bestimmt werden. Weiterhin ist eine spektroskopische Messung im infraroten Bereich des Lichts denkbar. Beide Messmethoden sind jedoch von weiteren Parametern beeinflusst und lassen bisher keine absolute Bestimmbarkeit zu.

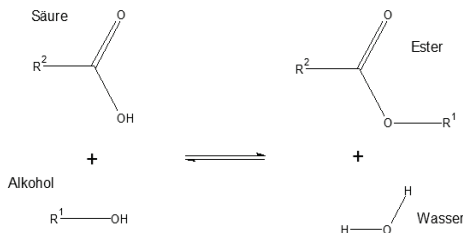


Abbildung 2: Grundlegendes Reaktionsschema zur Herstellung von Estern.

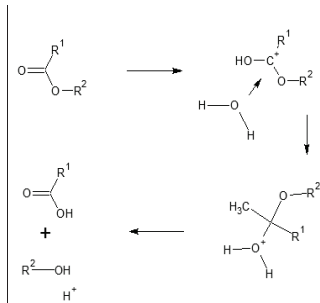


Abbildung 3: Reaktionsschema zur sauren Hydrolyse von Estern in ihre Edukte zurück.

Partikel

Eine weitere wichtige Kontaminationsquelle sind die Partikel. Diese können aufgrund ihrer Zusammensetzung in drei Gruppen eingeteilt werden. Weiche Partikel sind hauptsächlich gummiartig und rühren von Dichtungsabrieb her. Zur Klasse der harten Partikel gehören Abrieb aus zum Beispiel Aluminium oder Stahl. Die letzte Klasse beschreibt extrem harte Partikel, welche aus Rost, Korund oder Zunder bestehen. Das Messen von Partikelauflaufen und -größe ist von großer Wichtigkeit, da bereits kleine Partikel wie Schleifpapier wirken und weitergehende Schäden verursachen können. Hierzu ist in Abbildung 4 möglicher Schadensfall aufgrund von Partikeln abgebildet. Im Bereich des normalen Abriebs während des Betriebs entstehen Partikel zwischen 1-20 μm . Sobald der Abrieb innerhalb der Maschine jedoch anfängt pathologisch zu werden kann es zu Partikelgrößen von 50-100 μm kommen.

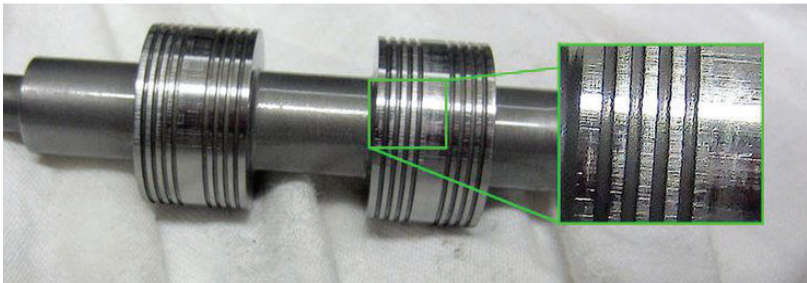


Abbildung 4: Schadensbild nach einem durch Rostpartikel ausgelösten Ventilversagen.

Optische Messmethoden haben sich für die Erfassung von Partikel Anzahl und Größe bereits etabliert. Hierzu ist jedoch ein vergleichbar großer Messaufwand notwendig. Der Messbereich muss auf wenige μm begrenzt sein damit gewährleistet werden kann, dass alle Partikel einzeln erfasst werden können. Somit kommt für eine online Anwendung nur eine Bypasslösung in Frage. Weiterhin lässt sich die Größe des Partikels bestimmen, jedoch keine Aussage zu seiner Zusammensetzung treffen. Weitere Parameter, die optische Methoden beeinflussen, sind die Trübung des Mediums, Refraktionsindex des Partikels und das Unterscheidenden fester Bestandteile von zum Beispiel Luftblasen mit Hilfe des Sensors. Abhilfe könnten hier Sensoren schaffen, die auf dem, in Abbildung 5 gezeigten, Prinzip der Induktion basieren (Du & Zhe, 2011).

Unter der Annahme das ein Partikel die Form einer perfekten Kugel besitzt, beeinflusst dieser in Abhängigkeit seiner Zusammensetzung, das Magnetfeld. Diese Änderungen können mit Hilfe einer Induktionsspule gemessen werden. Wenn ein ferromagnetisches oder paramagnetisches Material das Magnetfeld passiert wird wie in Abbildung 5b das Magnetfeld verstärkt und eine positive Spannung induziert. Wenn nicht magnetische Materialien wie in

Abbildung 5c das Magnetfeld passieren wird das Magnetfeld geschwächt und eine negative Spannung induziert. Somit ist ein Partikel nicht nur in seiner Größe, sondern auch in seiner Zusammensetzung unterscheidbar (Flanagan, Jordan, & Whittington, 1989) (Hong, Wang, Tomovic, Han, & Shi, 2013).

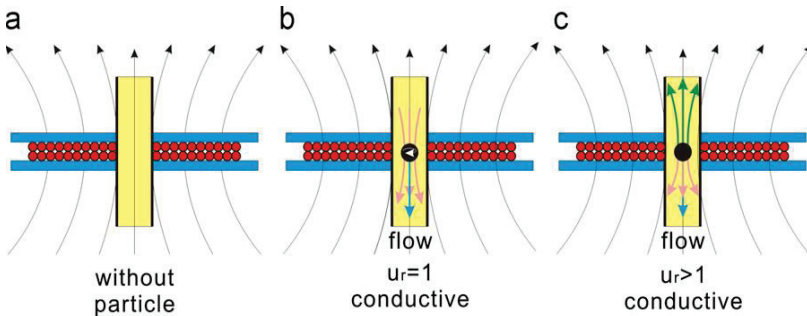


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Partikelsensors auf Grundlage der induktiven Wirbelstromstechnik.

Kavitation

Während des Betriebs kommt es innerhalb des Hydrauliköls zu hohen Temperaturbelastungen. Diese können zur spontanen Bildung von Dampfblasen führen. Wenn der Druck innerhalb der Flüssigkeit den Dampfdruck einer Blase übersteigt, bricht die Dampfblase zusammen. Es kommt zur Implosion mit einer Kraft von bis zu einigen tausend Bar. Diese Kräfte schaffen es kleinflächige Schäden an Werkstoffoberflächen auszulösen. (Wiegand & Piltz, 1964). Dieses Phänomen kann somit über die Zeit größere Schäden an, zum Beispiel an der Steuerkante von Schieberventilen, verursachen (Müller, et al., 2013). Die dabei entstehenden abgelösten Partikel sind wiederum Quelle für sowohl Abriebeffekte, als auch katalytische Veränderungen am Hydrauliköl und sind somit direkt an der Verstärkung wie zum Beispiel der Hydrolyse beteiligt. Zur Vermeidung dieses Schadensbildes wird versucht die Menge an gelöster Luft zu kontrollieren und die Strömungen in Ölhydrauliken so zu konstruieren, dass Kavitationsbildungen vermieden werden.

Zur Messung von Sauerstoff kann die, in Abbildung 6 gezeigte, Clark-Elektrode verwendet werden. Sie basiert auf der elektrochemischen Reduktion gelösten Sauerstoffs. Hierzu ist die Elektrode mit einer inerten gaspermeablen Membran versehen, was Quereinflüsse deutlich reduziert (Wang, Liu, Abruna, Spector, & Olbricht, 2011).

Die Clark-Elektrode besteht aus Arbeitselektrode, Referenzelektrode und Gegenelektrode. An der Arbeitselektrode wird Sauerstoff zunächst zu Wasserstoffperoxid (1) und anschließend an der Referenzelektrode zu Wasser umgesetzt (2). Die Gegenelektrode Formt die Produkte wieder zu den Reaktanten zurück (3) (McLaughlin, Braden, Franc, & Kovacs, 2002).

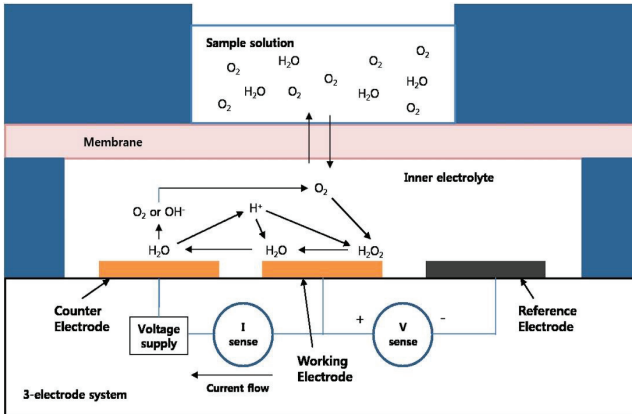


Abbildung 6: Prinzipielle Funktionsweise einer Clark-Elektrode zum Erfassen von gelösten Sauerstoff.

Zusammenfassung

Die Darstellung von drei Prozessen, die das Hydrauliköl beeinflussen, zeigt in welchen komplexen Zusammenhängen die Veränderung von Hydrauliköl steht. Wenn es bei großen technischen Anlagen zu Ausfällen kommt, so sind zumeist Produktionsstraßen sehr anfällig große Ausfallkosten zu generieren. Die online Messung ausgewählter Parameter von Hydraulikanlagen und deren Schmierstoffen kann somit nicht nur die Effizienz innerhalb der Produktion erhöhen, sondern die Lebensdauer von Prozessanlage und Schmierstoff verlängern. Eine umfassende online Analyse die zum Teil aus Detektion von Wasser, Partikeln und gelösten Sauerstoff besteht ist in der Lage im Sinne von Industrie 4.0 Maschinenschäden frühzeitig zu erkennen bzw. Schäden durch präventive Handlungsweisen zu verhindern. Das ist jedoch erst dann in Gänze Wirksam, wenn Hydraulikanlagen nicht nur umfassend überwacht, sondern alle Parameter zusammenhängend betrachtet werden.



Literatur

- API. (2016). *ANNEX E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils*. Washington, DC: API.
- Bock, W. (2003). *Schmierstoffe und Schmierstoffanwendungen der Zukunft - "Hydraulikflüssigkeiten"*. Mannheim: Fuchs Petrolub AG.
- Boyde, S. (2006). Hydrolytic Stability of Synthetic Ester Lubricants. *Journal of Synthetic Lubrication*, 16-4.
- (DIN 51524-2:2006-04). *Druckflüssigkeiten - Hydrauliköle - Teil 2: Hydrauliköle HLP; Mindestanforderungen*.
- Du, L., & Zhe, J. (2011). A highthroughputinductivepulsesensorforonlineoildebrismonitoring. *Tribology International*, 175-179.
- Flanagan, I. M. (1987, 03). An Electronic System for Wear-Debris Condition Monitoring. (U. o. Edinburgh, Ed.)
- Flanagan, I. M., Jordan, J. R., & Whittington, H. W. (1989). An inductive method for estimating the composition and size of metal particles. *Measurement Science and Technology*, 381-384.
- Gannon, M. (2018, 04 19). *Mobile Hydraulic*. Retrieved from <https://www.mobilehydraulictips.com/hydraulic-system-contamination-causes-and-solutions/>
- Hong, W., Wang, S., Tomovic, M., Han, L., & Shi, J. (2013). Radial inductive debris detection sensor and performance analysis. *Measurement Science and Technology*, 8.
- (DIN 51502:08-1990). *Kurzbezeichnungen der Schmierstoffe und Kennzeichnung der Schmierstoffbehälter, Schmiergeräte und Schmierstellen*.
- Lee, H.-J., Kim, H.-M., Park, J.-H., & Lee, S.-K. (2017). Fabrication and characterization of micro dissolved oxygen sensor activated in demand using electrolysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 923-930.
- McLaughlin, G. W., Braden, K., Franc, B., & Kovacs, G. T. (2002). Microfabricated solid-state dissolved oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138-148.
- Merger, D. (2018, 12 13). *Fluid*. Retrieved from <https://www.fluid.de/hydraulik/strategien-und-praxisbeispiele-fuer-erfolgreiche-digitalisierungsprojekte-in-der-hydraulik-121.html>
- Müller, L., Helduser, S., Weber, J., Schümichen, M., Rüdiger, F., Fröhlich, J., . . . Pelz, P. (2013). Messverfahren und numerische Modellierung von Kavitation in einem ölhydraulischen Ventil. *O+P Journal Simulation - Steuerung und Regelung*, 20-26.
- Murilo, F., Luna, T., Cavalcante, J. B., Silva, F. O., & Jr., C. L. (2015). Studies on biodegradability of bio-based lubricants. *Tribology International*, 301-306.
- Schneider, M. P. (2006). Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1769-1780.
- Smythe, W. R. (1950). *Static and Dynamic Electricity*. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc.
- UFOP. (2019, 01 16). Retrieved from <https://www.ufop.de/biodiesel-und-co/technische-biooele/bioschmierstoffe/bioschmierstoffe-infos/>
- Wang, P., Liu, Y., Abruna, H. D., Spector, J. A., & Olbricht, W. L. (2011). Micromachined dissolved oxygen sensor based on solid polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B*, 145-151.



Wiegand, H., & Piltz, H.-H. (1964). Über das Zusammenwirken von Kavitation und Korrosion.
Werkstoffe und Korrosion, 212-220.





