

FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 14

Markus Knorr, Jürgen Krahl und 21 weitere Autoren

7. Biokraftstoffsymposium am 26. und 27. Februar 2015 **Forschung für zukünftige Mobilität**

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



Cuvillier Verlag Göttingen



7. Biokraftstoffsymposium am 26. und 27. Februar 2015
Forschung für zukünftige Mobilität





Band 14

Markus Knorr, Jürgen Krahl und 21 weitere Autoren

7. Biokraftstoffsymposium am 26. und 27. Februar 2015 **Forschung für zukünftige Mobilität**

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



Cuvillier Verlag Göttingen



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9143-9

eISBN 978-3-7369-8143-0



Autoren

Ferdinand Bär

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Jan-Uwe Geisel

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Eileen Beck

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Viktor Gross

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Marcel Eichmüller

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Kristina Haslauer

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Sarah Erdenbrecher

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Henning Hopf

Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig

Mustafa Eskiner

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Stefanie Kerkering

Institut für Anorganische und Analytische
Chemie, Westfälische Wilhelms-
Universität, Münster

Zhu Fan

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Markus Knorr

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Barbara Fey

Thünen-Institut für Agrartechnologie,
Braunschweig

Jerome Kpan

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)



Autoren

Jürgen Krahl

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Aliska Nehling

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Ilja Manastyrski

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Marco Rauschert

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Viktor Masutin

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Schröder Olaf

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Alexander Mäder

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Florian Seydel

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Mira Mogalle

Technologietransferzentrums Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)



Inhaltsverzeichnis

Autoren.....	1
Inhaltsverzeichnis.....	3
Vorwort	4
Kraftstoffdesign	7
Aromatenchemie 150 Jahre nach Kekulé: Aus der Ebene in den dreidimensionalen Raum. 8	
Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO ₂ -Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität	25
Untersuchung verschiedener Wechselwirkungen von Antioxidantien in Biodiesel	34
Kraftstoff- und Brennstoffwechselwirkungen.....	39
Chemische Analyse von Blends aus Heizöl und Biodiesel.....	40
Untersuchung der künstlich beschleunigten thermo-oxidativen Kraftstoffalterung unter wiederholter Zuführung frischen Kraftstoffs	50
Kraftstoff- und Motorölwechselwirkungen	59
Vom grünen Grönland zu molekularen Fossilien – Schmierstoffanalytik in der Praxis.....	60
Untersuchungen zum Einfluss von Modellsubstanzen auf die Squalanalterung.....	67
Sensorik und Methodenentwicklung	75
Kraftstoffqualitätssensoren für Plug-in Hybridfahrzeuge	76
Miniaturisierung und Automatisierung der Messelektronik für Sensoren zur Ermittlung von Kraftstoffqualitäten	87
Fluoreszenzsensor zur Charakterisierung und Identifizierung von Dieselmotorkraftstoffgemischen	94
Identifizierung und Quantifizierung von Dieselmotorkraftstoffen und Biodiesel in Kraftstoffgemischen mittels fluoreszenz-spektroskopischer Methoden.....	103
NIR/VIS spektroskopische Untersuchung an biogenen und fossilen Kraftstoffen.....	112
Methodenentwicklung.....	123
Oxidative Stabilität von Biodiesel und Biodiesel-blends – Korrelation zwischen der Rancimat und PetroOxy Methode.....	124
Selective removal of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) from Gasoline by the process of adsorption.....	133
Methodenentwicklung zur selektiven Entfernung von Pflanzenölmethylester aus Motoröl	143
Abgase und deren Wirkung.....	155
Optimierung der Probenvorbereitung für die PAK-Analytik.....	156



Vorwort

Der Tagungsband zum 7. Biokraftstoffsymposium, das am 26. und 27. Februar 2015 an der Hochschule Coburg stattfand, entstand hauptsächlich aus studentischen Projekten, die an der Hochschule durchgeführt wurden und durchweg einen hohen Anwendungsbezug aufwiesen. Das projektorientierte Lehrformat des sogenannten *forschenden Lehrens* 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 einiger Tagungsgäste.

Das *forschende Lehren* und Lernen wird im Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC) seit etlichen Jahren erfolgreich gelebt. Studierende aus den Studiengängen Physikalische Technik, Technische Physik, Bioanalytik, Maschinenbau und Analytical Instruments, Measurement- and Sensor Technology forschen interdisziplinär an automobilbezogenen Fragestellungen. Unser Arbeitskreis trifft sich im Semester wöchentlich und profitiert bei den regelmäßigen Projektpräsentationen und Diskussionen, die in englischer Sprache erfolgen, von der Vielfalt der Fachrichtungen.

In Berufsleben spielen Tagungen und Kongresse in vielerlei Hinsicht eine bedeutende Rolle. Ein Studium bereitet auf diesen Aspekt jedoch in der Regel nicht vor. Auch um diese Lücke der Ausbildung zu schließen, richtet das TAC einmal im Jahr 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 zur Abendveranstaltung kennen.

Ermöglicht wird das Biokraftstoffsymposium durch unsere Sponsoren, denen wir ganz herzlich danken!

Im Namen aller Autorinnen und Autoren

Jürgen Krahl



Im Februar 2015 startete an der Hochschule Coburg das dezentrale Schülerforschungszentrum der Technologieallianz Oberfranken (TAO). Die vier Hochschulen und Universitäten Oberfrankens bieten besonders begabten und interessierten Schülerinnen und Schülern der Oberstufe die Möglichkeit, Forschungsluft zu schnuppern.

Für die erste Runde haben wir in Coburg das Thema „Kraft- und Betriebsstoffe der Zukunft“ ausgesucht und 12 Schülerinnen und Schülern von Gymnasien aus Stadt und Land Coburg angeboten, an realen Forschungsprojekten im Technologietransferzentrum Automotive (TAC) mitzuwirken. In Dreiergruppen bearbeiteten sie Themen, die Doktoranden für sie ausgesucht hatten und von denen diese sich auch verwendbare Ergebnisse für die eigene Forschung versprachen.

Zum Einstieg luden wir die jungen Forscherinnen und Forscher ein, am 7. Biokraftstoffsymposium teilzunehmen, um hier die andere Seite der Forschung zu erleben, nämlich den Austausch in einer wissenschaftlichen Community. Diese Idee kam gut an und wir als Hochschulmitglieder waren erstaunt, dass sich unsere jungen Gäste aktiv mit relevanten und interessanten Fragen beteiligten und für ihre eigenen Arbeiten an der Schule Anregungen mitnahmen, welche Aspekte eine wissenschaftliche Arbeit und ein wissenschaftlicher Vortrag berücksichtigen sollte.

In der Zeit bis zum Schuljahresende trafen sich die Gruppen regelmäßig mit ihren Doktoranden in den Chemielaboren, um Ideen zu ihrem Thema zu entwickeln und Versuchsreihen durchzuführen. Ihre Ergebnisse präsentierten sie auf der gemeinsamen Sommerakademie der TAO-Schülerforschungszentren Ende Juli 2015.

Mit dem Gesamtergebnis waren wir hochzufrieden. Die Schülerinnen und Schüler haben sich mit hohem Engagement kontinuierlich beteiligt und ihre Arbeitsergebnisse sind tatsächlich verwendbar. Sie haben einen tiefen Einblick in Forschung im Allgemeinen und Chemie im Besonderen bekommen und können nun besser entscheiden, ob dieser Weg der richtige für sie ist. Und wir fühlen uns darin bestätigt, dass man gute Schülerinnen und Schüler nicht unterschätzen sollte, und freuen uns auf eine nächste Runde.

Jutta Michel

Vizepräsidentin der Hochschule Coburg



Ein Blick ins *Schreiblabor*

Das Schreiblabor, entstanden aus der Säule COQualifikation des BMBF geförderten Projekts der „Coburger Weg“, integriert Schreibwerkstätten, Schreibberatung und innovative Lehr- und Lernformate zum wissenschaftlichen Schreiben in den verschiedenen Fachdisziplinen

Der hier vorliegende Tagungsband zum 7. Biokraftstoffsymposium ging aus dem interdisziplinären Schreibprojekt „Schreiben im Labor“ der Doktorand/innen der Arbeitsgruppe Analytische Chemie und Kraftstoffforschung des Technologie-Transferzentrums-Automotive der Hochschule Coburg (TAC) mit dem Schreiblabor der Hochschule Coburg hervor.

In Kooperation mit der Forschungsgruppe des TAC wurde im Wintersemester 2014/15 das Schreibprojekt „Schreiben im Labor“ gestartet. Dabei wurden die Standardisierungen und Anforderungen an das wissenschaftliche Schreiben im Rahmen einer Projektarbeit systematisch erhoben und entsprechende Schreibarrangements für den Einsatz in einer curricularen Lehrveranstaltung konzipiert, welche das forschende Lernen durch reflexives Schreiben fördern. Nachwuchswissenschaftler/innen erlernen auf diese Weise bereits im Studium für das zukünftige Berufsfeld relevante, adressatengerechte wissenschaftliche Texte (Projektbericht, Präsentation, Paper) zu verfassen. Im Rahmen des Schreibprojekts „Schreiben im Labor“ wird die Konzeption neuer Schreibaufgaben und -arrangements angestrebt, um einen nachhaltigen Beitrag zur Weiterentwicklung der Lehrpraxis in den natur- und ingenieurwissenschaftlichen Fächern leisten können.

Regina Graßmann



Kraftstoffdesign

Kraftstoffdesign



Aromatenchemie 150 Jahre nach Kekulé: Aus der Ebene in den dreidimensionalen Raum

Henning Hopf

Technische Universität Braunschweig

Institut für Organische Chemie

Hagenring 30

D-38106 Braunschweig

Germany

h.hopf@tu-bs.de

Abstract

In zwei großen Abschnitten werden wichtige Trends der Aromatenchemie seit Etablierung der Sechsringsformel für Benzol durch Kekulé vor 150 Jahren an Hand ausgewählter Beispiele vorgestellt.

Im ersten Abschnitt wird der Weg vom Benzol zu den Nanographenen und zum Graphen nachvollzogen. Es wird gezeigt, dass die Kekulé-Phase der Aromatenchemie abgeschlossen ist.

Der zweite Abschnitt stellt exemplarisch den Weg von der Ebene in den dreidimensionalen Raum vor, wobei die Beispiele u. a. aus dem Bereich der Helicen- und Cyclophan-Chemie stammen. Gürtelförmige Aromaten und aromatische Schalenmoleküle illustrieren das Gebiet von aromatischen Molekülen, die über innere und äußere Oberflächen verfügen.

Einleitung

Im Jahre 1825 entdeckte Michael Faraday im Stadtgas von London das Benzol (**1**, Schema 1). Zwar war rasch klar, dass es sich hierbei um eine sehr kohlenstoffreiche organische Verbindung handelte, doch ihre Strukturaufklärung gelang lange nicht. Dafür war weniger das technische Können der damaligen Chemiker verantwortlich, sondern vor allen Dingen, dass es noch keine Strukturtheorie der Organischen Chemie gab. Erst nachdem Kekulé diese formuliert hatte, konnte er auch einen Strukturvorschlag für den neuen Kohlenwasserstoff machen, der bis heute gültig: Benzol besitzt die Struktur eines regelmäßigen Sechsecks (eine Hexagons) und diese Struktur ist im Laufe der Zeit zu einer der Ikonen der Chemie insgesamt geworden, vielleicht nur noch übertroffen von dem Wassermolekül.

Benzol und von ihm abgeleitete „aromatische“ Verbindungen bildeten die Basis der phänomenalen Entwicklung der Organischen Chemie in Deutschland – ob in ihrer akademischen oder industriellen Ausprägung. Der Grund hierfür war, dass die meisten der

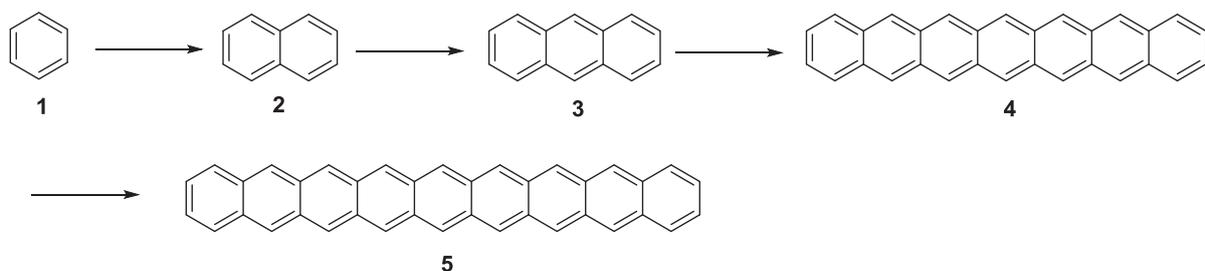


kommerziell interessanten Farbstoffe Aromatenabkömmlinge sind. Aus der Farbenchemie entwickelte sich die (industrielle) Pharmaindustrie und zu Beginn des 20. Jahrhunderts stammten die meisten Farbstoffe und Pharmaka aus Deutschland: das Land war zur „Apotheke der Welt“ geworden.

Lineare Acene

Schon früh wurde erkannt, dass Benzol sich vorzüglich als „molekularer Baustein“ zum Aufbau komplizierter Strukturen eignet. Es gleicht ja in seiner Struktur einer Sechseckfliese, und es stellte sich die Frage, wie man aus dieser „Fliese“ größere chemische Strukturen aufbauen kann. Der Aromatenchemiker glich (und gleicht) also einem Fliesenleger, der im Prinzip eine unendlich große Fläche „belegen“ kann.

Die einfachste Möglichkeit, mit dem Benzol zu „bauen“, besteht in der sogenannten linearen Annelierung, bei der einzelne Benzolsechsecke entlang einer gerade Linie miteinander „verschmolzen“ werden. So entsteht formal aus Benzol das Naphthalin (**2**), das Anthracen (**3**) usw. - die „linearen $[n]$ Acene“ (Schema 1).



Schema 1: Die linearen $[n]$ Acene.

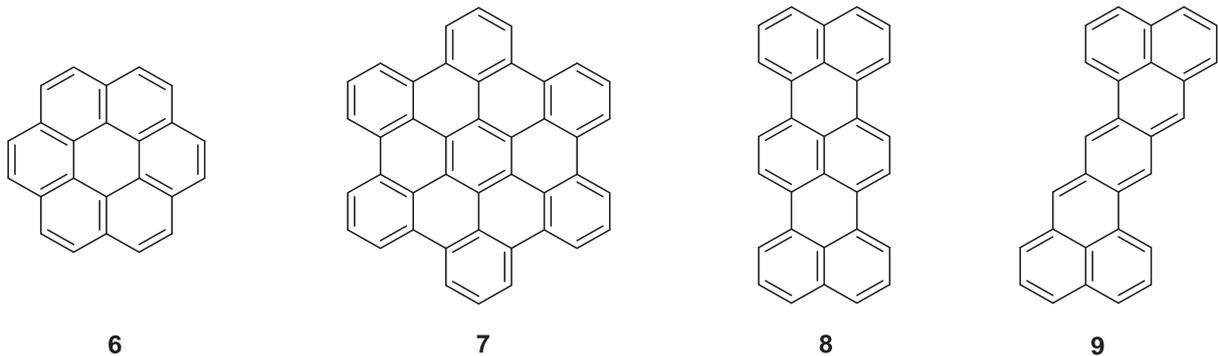
Die Kohlenwasserstoffe **1-3** sind alle „alte“ Verbindungen, so wurden **2** und **3** – wie der Startbaustein **1** - schon im 19. Jahrhundert beschrieben und man kann vermuten, dass mit ihnen schon wesentlich früher gearbeitet wurde, sind sie doch, wie das Benzol, Bestandteile des Steinkohlenteers.

In der Chemie ist es immer von großem Interesse, die Frage zu beantworten, wann ein bestimmtes Konzept, ein bestimmter Strukturparameter, eine bestimmte Synthesemethode seine oder ihre Grenzen erreicht. Auf den obigen Fall angewandt: Wie lang kann man ein lineares Acen verlängern? Hierbei handelte es sich um ein formal einfaches, in der Synthesepaxis jedoch sehr schwieriges Problem. Schon frühere Syntheschemiker hatten gefunden, dass die linearen Acene mit steigender Ringzahl immer instabiler (= reaktiver) werden und es immer schwieriger wird, sie überhaupt herzustellen oder gar zu handhaben. Heute wissen wir, dass mit dem jüngst von Bettinger und Mitarbeitern synthetisierten Nonacen (**5**) die Grenze erreicht sein dürfte, einem Molekül, das sich nur unter speziellen Bedingungen (Matrixmethoden bei sehr tiefen Temperaturen) erzeugen und beobachten lässt. Lineare Acene haben besondere elektronischen Eigenschaften, die sie für die moderne Materialforschung von sehr großem Interesse machen (Anwendungen in der Elektrooptik, Solarzellen u.v.a.m).



Polykondensierte Aromaten (PAKs, PAHs)

Schon früh wurde erkannt, dass man mit einer steigenden Zahl von Benzolbausteinen, nicht nur eine Linie, sondern auch eine ganze Fläche „belegen“ kann und zahlreiche polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs, oder Englisch: PAHs) wurden bereits im 19. Jahrhundert synthetisiert. Schema 2 zeigt einige typische Moleküle, bei denen die obige Linearstruktur „in die Breite“ gegangen ist.



Schema 2: Eine Kleinstauswahl von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs).

Kohlenwasserstoffe **6** (Coronen) und Hexabenzocoronen (**7**) sind seit 1958 bekannt, Terrylen (**8**) seit 1956 und Heptazethren (**9**) seit 1962. Inzwischen sind Aberhunderte derartiger PAKs synthetisiert worden, von denen einige vor allen Dingen wegen ihrer Carcinogenität studiert werden (sie sind u.a. Bestandteile des Zigarettenrauchs). Außerdem sind viele PAKs und ihre Derivate wegen ihrer umwelttoxischen Eigenschaften und ihrer ubiquitären Verbreitung in der Biosphäre problematisch.

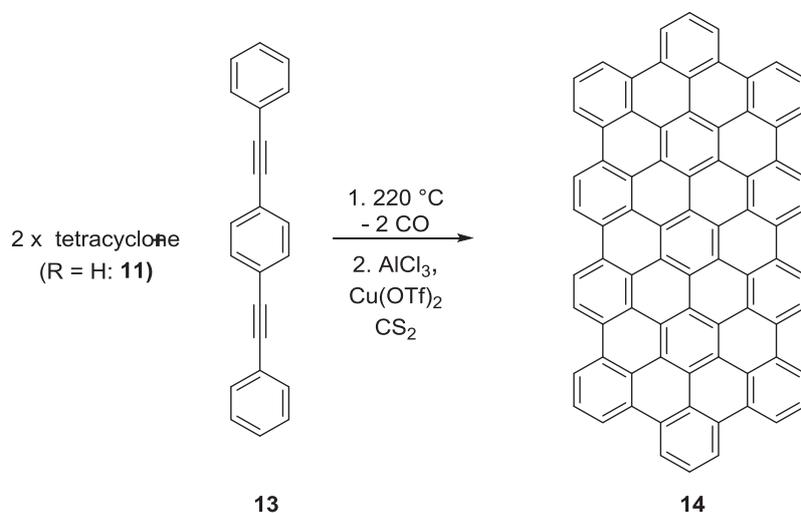
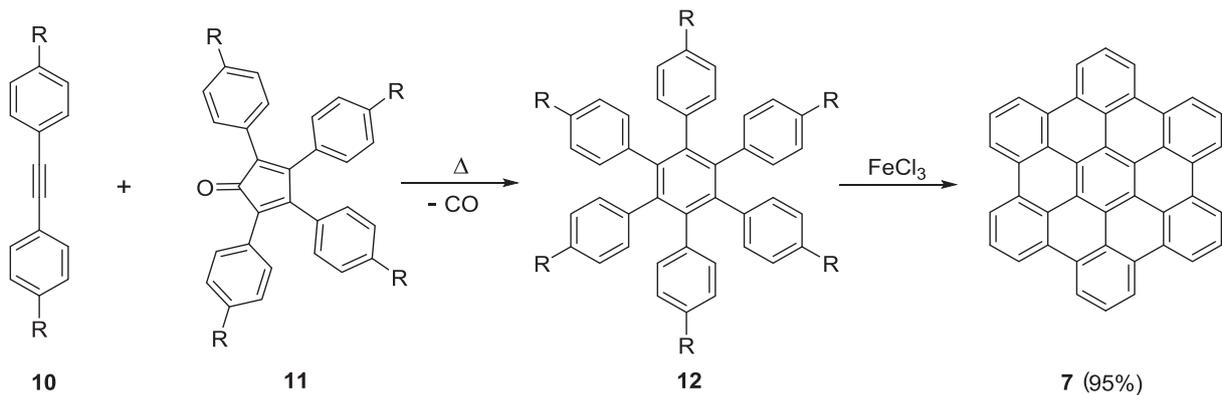
Nanographene

Auch für die PAKs stellt sich wieder die Frage nach den strukturellen Grenzen dieser Substanzklasse: Kann man wirklich eine „unendlich große“ Fläche mit (kondensierten) Sechsringen belegen? Oder bescheidenen gefragt: Wie groß ist die Zahl der Benzolringe in den größten bekannten PAKs?

Es ist vor allen Dingen die Arbeitsgruppe von K. Müllen, die sich dieser Frage gewidmet hat. Sehr große PAKs stellen gewissermaßen Teilstrukturen des Graphens (s.u.) dar und werden deshalb als „Nanographene“ bezeichnet. Zur Herstellung dieser Substanzen mussten völlig neue Synthesemethoden entwickelt werden, von denen Schema 3 eine Sequenz zusammenfasst, durch die ein aus 27 einzelnen Sechsringen bestehender Kohlenwasserstoff, das Nanographen **14** gewonnen werden konnte. Zunächst wurde jedoch anhand einer Modellreaktion, bei der der bereits oben vorgestellte Kohlenwasserstoff **7** hergestellt wurde, der neue Zugang zu PAKs „geübt“:

Im ersten Schritt, einer Diels-Alder-Addition reagieren das Dienophil **10**, im einfachsten Falle: Tolan (R = H), mit dem Dien **11** (für R = H: Trivialname Tetracyclon) zu einem hier nicht

gezeigten Primäraddukt, aus dem beim Erhitzen Kohlenmonoxid (CO) abgespalten wird. Dadurch entsteht das hexasubstituierte Benzolderivat **12**, aus dem durch eine anschließende Cyclisierungsreaktion, der sog. Scholl-Reaktion, das Zielmolekül **7** erhalten wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, ein Syntheseziel, das in früheren Versuchen, **7** herzustellen, nie erreicht wurde. Überträgt man nun diese Schrittfolge auf das Diacetylen **13** – quasi ein doppeltes Tolan – so erhält man mit zwei Äquivalenten Tetracyclon (**11**, R = H), den gewünschten Kohlenwasserstoff **14**. Man beachte, dass es sich bei dieser Sequenz um eine Aufbaureaktion handelt, bei der aus kleineren Molekülteilen immer größere erhalten werden („bottom-up approach“).

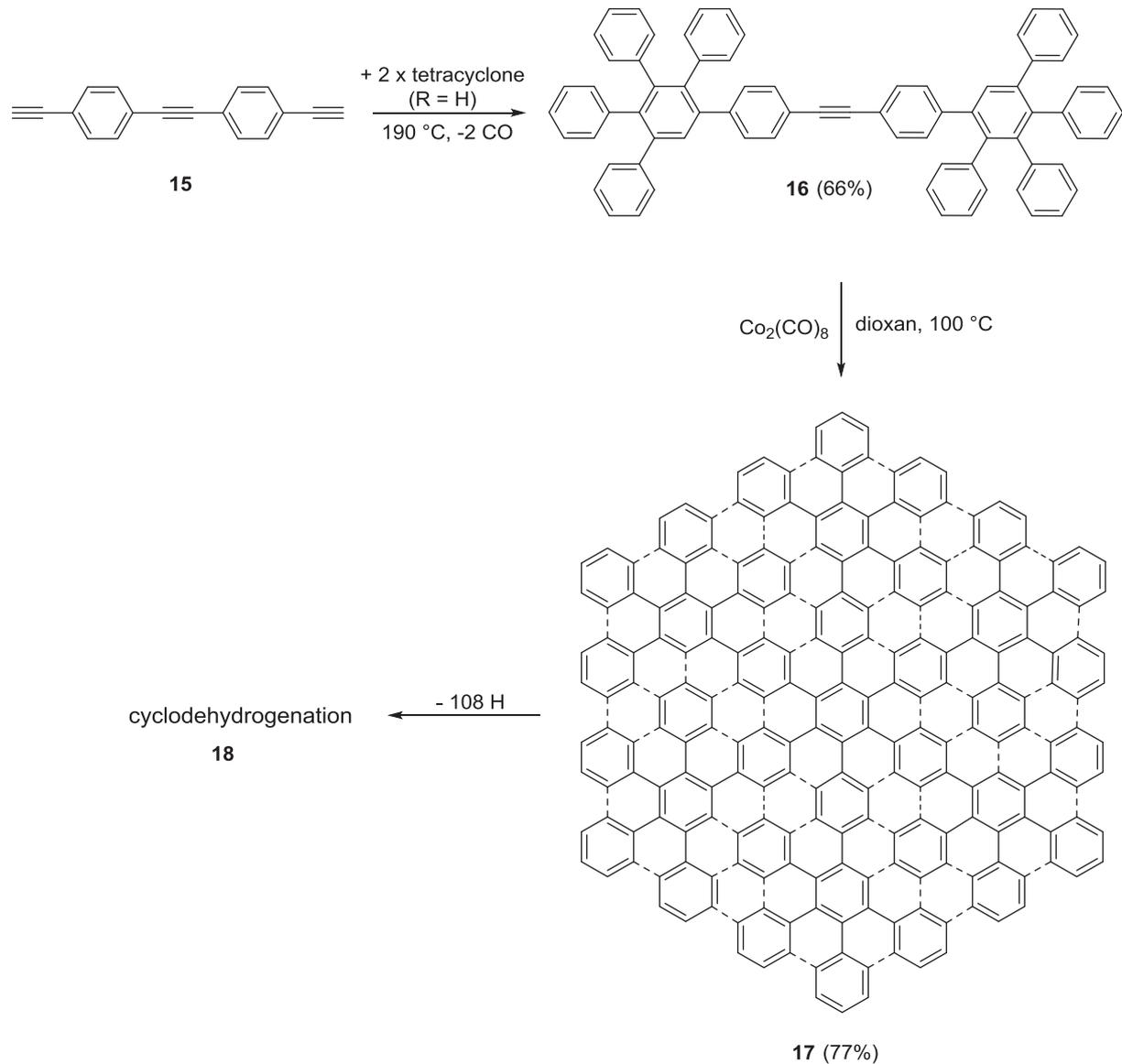


Schema 3: Der neue Weg von Müllen zu großen PAKs.

Wie weit man dieses „Aufbauprinzip“ tatsächlich treiben kann, zeigt in überragender Weise die Synthese des $\text{C}_{222}\text{H}_{42}$ -Kohlenwasserstoffs **18** (Schema 4). Hier wird zunächst das Triin **15** als Dienophil-Komponente eingesetzt, das zwei unterschiedlich reaktionsfreudige Typen von Dreifachbindungen besitzt. Wird es mit zwei Äquivalenten Tetracyclon (**11**, R = H) umgesetzt, gehen die terminalen Dreifachbindungen die gewünschten Diels-Alder-Additionen, während die „innere“ Dreifachbindung den Angriff überlebt. Der C_{74} -Kohlenwasserstoff **16**, der dabei (nach Decarbonylierung des Primäraddukts) entsteht, wurde anschließend einer katalytischer Trimerisierung in Gegenwart eines Co-Katalysators unterzogen und liefert dabei den Kohlenwasserstoff **17**, in dem bereits alle Kohlenstoffatome des Endprodukts enthalten sind:



Insgesamt 222! Jedoch enthält die Verbindung noch zu viele Wasserstoffatome (und zu wenige C-C-Bindungen). Die Abspaltung von 108 H-Atomen führt dann zur Zielverbindung **18** (C₂₂₂H₄₂). Im Inneren besteht das faszinierende Molekül ausschließlich aus aromatischen Kohlenstoffatomen, die an der Peripherie durch H-Atome abgesättigt sind.



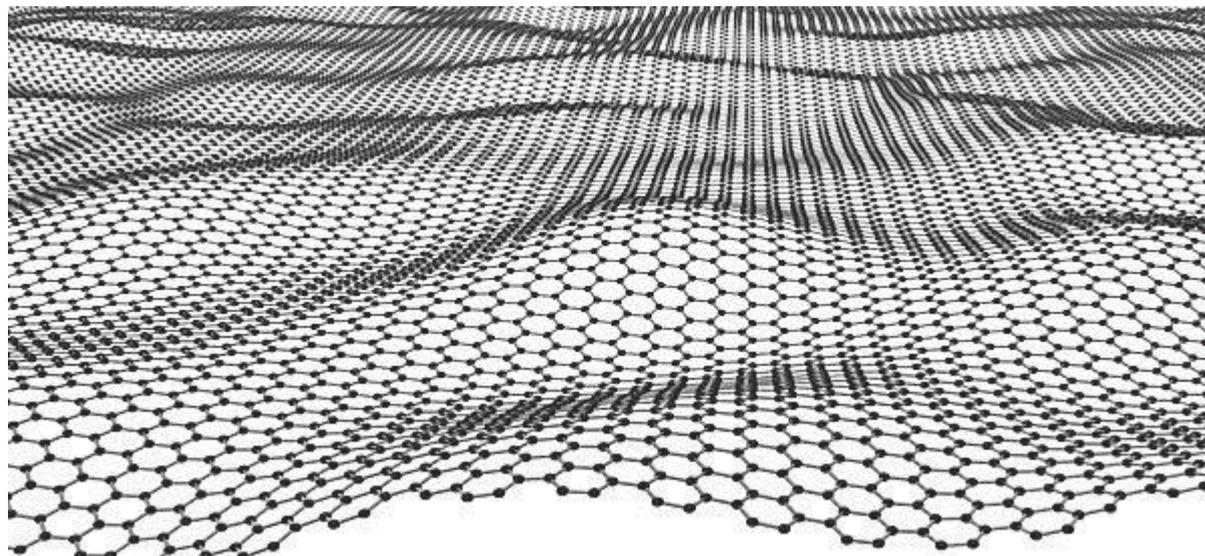
Schema 4: Auf dem Wege zu Substrukturen des Graphens: die Nanographene.

Graphen

Die letzte Frage aus dem riesigen Gebiet der planaren Aromaten (PAKs), die wir jetzt noch beantworten müssen, lautet: Lassen sich Strukturen wie **18** auch in die „Unendlichkeit“ erweitern? Die Antwort lautet: Ja – und sie wurde von Nicht-Synthesechemikern gegeben. Wie man seit sehr langer Zeit weiß, besitzt Graphit eine lagige Struktur in der die einzelnen Ebenen über einander gestapelt sind. Es sind diese Ebenen, die z. B. beim Schreiben mit einem Bleistift auf das Papier übertragen werden. Gelänge es, eine einzige Ebene gezielt abzutragen, hätte man es mit einem unendlich ausgedehnten polykondensiertem aromatischen



Kohlenwasserstoff zu tun (dessen Enden allerdings irgendwie abgesättigt sein müssten, zum Beispiel durch Wasserstoffatome wie im Molekül 18).



Schema 5: Das Graphen – dargestellt als „gewellte Landschaft“.

Tatsächlich gelang es den Physikern A. Geim und K. Novoselov und ihren Mitarbeitern diese neue Kohlenstoff-Modifikation („zweidimensionaler Kohlenstoff“) herzustellen, eine Leistung, die mit der Verleihung des Nobelpreises im Jahre 2010 gewürdigt wurde. Die Verfahren zur Gewinnung dieses unendlichen, planaren Aromaten, der sozusagen die Krönung des oben erwähnten „Aufbau-Prinzips“ darstellt, sind bis heute überwiegend nicht-chemischer Natur. Sie erfolgen z.B. durch Abbau der Graphitlagen mittels Laserablation, stellen also einen top-down approach dar. Auch durch adhäsive Kräfte lassen sich Graphene gewinnen, indem man z.B. durch einen selbstklebenden Film (wie Tesafilm) eine Lage nach der anderen von einem Graphitkristall „abzieht“.

Die hier in großer Kürze nachgezeichnete Geschichte des Weges vom Benzol zum Graphen schließt ein wichtiges Kapitel der Organischen Chemie ab. Auch wenn man sicher noch nicht jeden beliebigen kondensierten Aromaten herstellen kann, kennt man doch im Prinzip die Methoden, die man zu diesem Zwecke benutzen könnte. In anderen Worten: die Kekulé-Phase der Aromatenchemie ist abgeschlossen – auch wenn ganz große PAKs keineswegs völlig eben sein müssen. Je größer ein Molekül wird, desto flexibler wird es im Allgemeinen – Schema 5 trägt dieser Tatsache Rechnung.

Wenn man aber die Ebene verlässt, muss der nächste *Schritt in die dritte Dimension* erfolgen.

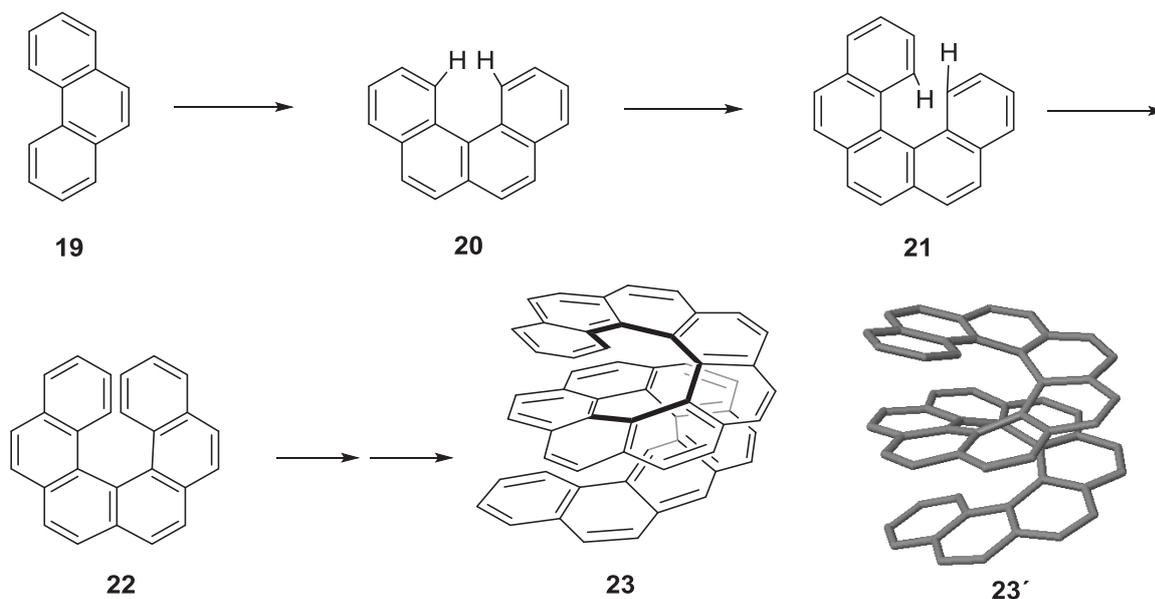
Dreidimensionale Aromaten

Angulare Annelierung und Helicene

In Schema 1 wurde gezeigt, wie man aus Benzol (**1**) zu den linearen $[n]$ Acenen gelangt. Bei der „Kondensation“ des dritten Sechsrings haben wir jedoch eine Möglichkeit unterschlagen: statt den Ring entlang einer Linie anzufügen, hätten wir auch „um die Ecke“ gehen können. Und wären so zum Phenanthren (**19**, Schema 6), einem gleichfalls im 19. Jahrhundert (1872)



erstmalig aus dem Steinkohlenteer gewonnenen *angular annelierten* Kohlenwasserstoff gelangt.



Schema 6: Aus einem planaren Molekül wird eine Spirale: die Helicene.

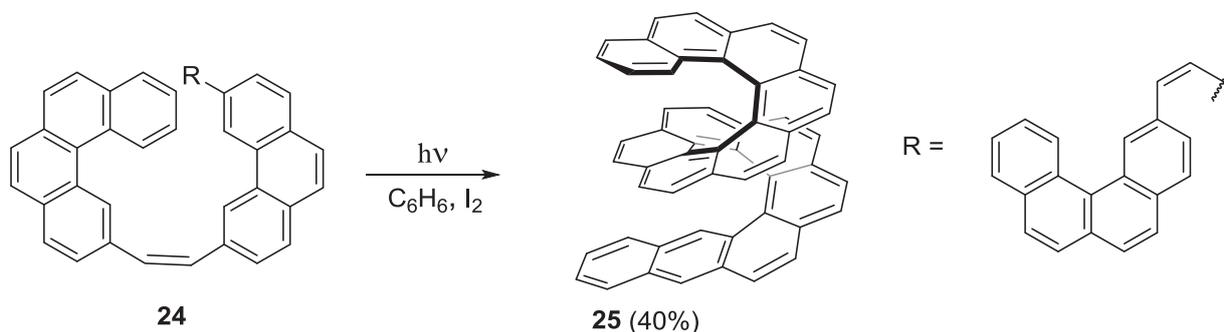
Mit den beiden Möglichkeiten der linearen und der angularen Annelierung bieten sich nun zahllose Möglichkeiten des „Weiterbauens“. An den Kohlenwasserstoff **19** könnte beispielweise ein vierter Sechsring auf vier unterschiedliche Arten gebunden werden. Eine dieser Möglichkeiten führt zu dem U-förmigen Molekül **20**, dem 3,4-Benzophenanthren, einem vor etwa 100 Jahren erstmalig synthetisierten polykondensierten Aromaten. In **20** sind zwei der insgesamt 12 Wasserstoffsubstituenten dieses Systems besonders herausgehoben. Man erkennt in der Strukturformel, dass man diese beiden Atome – will man von den üblichen Bindungslängen und –winkeln nicht signifikant abweichen – gerade noch „unterbringen“ kann: sie kommen sich räumlich „ins Gehege“. Diese sterische Hinderung ist in dem nächst höheren Benzologen, dem Dibenzo[*c,g*]phenanthren (**21**) noch größer geworden, so dass man das Molekül praktisch nicht mehr „korrekt“ zeichnen kann (wohlwissend, dass graphische Darstellung eines Moleküls und tatsächliche Struktur zweierlei Dinge sind). In **22** ist das noch schlimmer geworden – die beiden H-Atome müssten – wäre das Molekül (bei dem es sich im Übrigen *nicht* um Coronen, **6**, Schema 2 handelt!) – praktisch denselben Raum einnehmen: eine physische Unmöglichkeit. Die H-Substituenten beginnen sich also auszuweichen, eines wird nach oben, eines nach unten gelenkt und wir erhalten einen nicht-planaren polykondensierten Kohlenwasserstoff: das [6]- oder Hexahelicen. Der Trivialname deutet bereits an, dass wir es nun mit schraubenförmigen Strukturen zu tun haben. Auch **20** und **21** sind bereits helikal konfiguriert, besonders wenn ihre H-Atome durch Substituenten (z. B. Alkylgruppen) ersetzt sind.

Auch hier wieder unsere bereits mehrfach gestellte Frage: Wie weit kann man dieses Spiel treiben, wie viele Benzolringe lassen sich in eine Helicen-Struktur einbauen? Abschließend beantwortet ist diese Frage zwar noch nicht, aber bis zum [16]Helicen findet man in der Literatur einzelne Vertreter; Schema 6 zeigt mit **23** und **23'** das [14]Helicen in unterschiedlicher Darstellung. Aus sterischen Gründen dürfte die Darstellung noch höherer



Helicene kaum scheitern – aber bei der Synthese derartiger Verbindungen treten häufig banale praktische Probleme auf: z.B. werden die höheren Helicene (und viele andere „große Aromaten“) immer schlechter löslich, um schließlich unlöslich zu werden.

Eine beliebte Methode, die höheren Helicene herzustellen, wurde von belgischen Chemikern (Martin et al.) entwickelt. Hierbei nutzt man die Beobachtung aus, dass *cis*-Stilben (*cis*-Diphenylethen) bei der Bestrahlung in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie Iod in sehr guten Ausbeuten zu Phenanthren (**19**) cyclisiert. Angewandt auf das komplexe Phenanthren-Derivat **24** entsteht bei Bestrahlung durch oxidative Cyclisierung ein [13]Helicene (**25**, Schema 7). Man beachte, dass bereits das Startmolekül über drei angular annelierte Untereinheiten verfügt. Weiterhin zeigt die Abbildung, dass zur Erzeugung einer Windung 6-7 Benzolringe erforderlich sind – in Einklang mit unseren aus Formel **22** gezogenen Erwartungen.



Schema 7: Darstellung von [13]Helicene (**25**) durch Photocyclisierung.

Bekanntlich können Schrauben rechts- oder linksgängig sein. Das ist auch bei den Helicenen der Fall, deren „Schrauben“ sich entweder „gegen“ oder „mit“ dem Uhrzeiger verfolgen lassen. Helicene sind also chiral und tatsächlich begleitete die Gewinnung der reinen Enantiomeren von Anfang an die Forschung auf diesem Gebiet. Zahlreiche optisch aktive Helicene (und Heterohelicene) sind heute bekannt.

Stapelung von Benzolringen: die Cyclophane

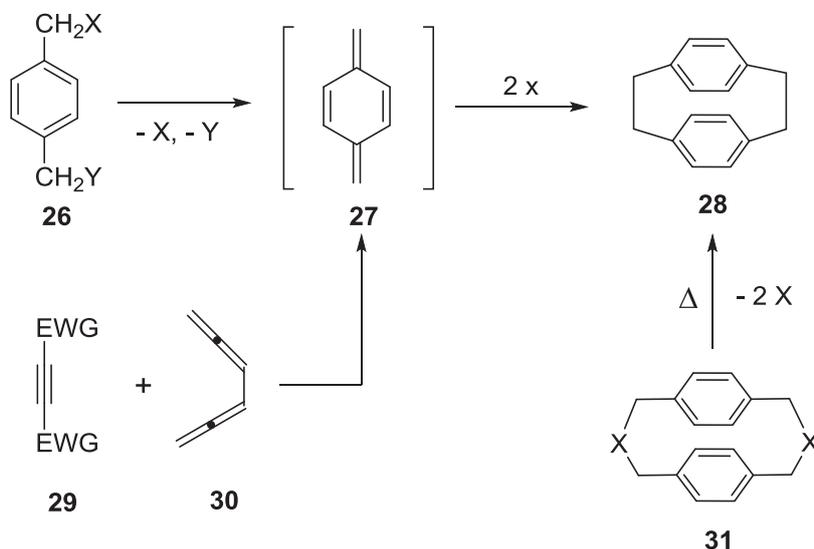
Zu dreidimensionalen Aromaten müsste man auch gelangen, wenn man Benzolringe (oder andere Aromaten oder polykondensierte Aromaten) einfach übereinander stapelt: Besteht nicht Graphit auch aus gestapelten Graphenebenen?

Leider ist dem nicht so. Zwar kristallisiert Benzol (Schmelzpunkt 5.5 °C) in Form sehr schöner Kristalle, dieser aber haben keine Stapelstruktur – vielmehr stehen die Benzolringe einer Ebene senkrecht auf einer zweiten und sind gerade *nicht* parallel angeordnet. Überdies geht diese Struktur beim Schmelzen oder Auflösen in einem Lösungsmittel verloren. In stapelförmigen Aromaten müssen also die Benzolringe parallel angeordnet sein und diese Struktur muss beim Lösen erhalten bleiben. Diese Bedingungen werden von den [2.2]- (oder allgemeiner: [m.n]Paracyclophanen) erfüllt. Prototyp ist hier das bereits seit 1949 bekannte [2.2]Paracyclophan (**28**, Schema 8). Das zweilagige organische Molekül kann als Schwestermolekül der Metallocene (z.B. Ferrocen) betrachtet werden, den wichtigsten Sandwich-Systemen der Anorganischen Chemie.



Zwar gibt es inzwischen zahllose Wege zu **28** und seinen Derivaten, diese lassen sich jedoch fast alle auf die im Schema 8 zusammengefassten Routen zurückführen.

Danach bietet sich zunächst *p*-Xylol (**26**, X = Y = H) als Ausgangsmaterial an.



Schema 8: Unterschiedliche Wege zur Herstellung von [2.2]Paracyclophanen (**28**).

In der Tat wurde **28** erstmals 1949 durch Brown und Farthing durch Hochtemperaturpyrolyse von *p*-Xylol erhalten – wenngleich in schlechten Ausbeuten. Dennoch ist diese Route zu **27** und dessen anschließende Dimerisierung zu **28** bis heute sehr wichtig geblieben. Für den Fall von X = H und Y = N(CH₃)₃OH ist dessen Hofmann-Eliminierung auch die Methode der Wahl für die technische Synthese von **28**. Der Kohlenwasserstoff ist das Ausgangsmaterial für das technisch bedeutsame Polymer *Parylen*, das vor allen Dingen für Beschichtungen verwendet wird. Das lagige Molekül **28** ist ein gespanntes System (Spannungsenergie ca. 30 kcal/mol) und es ist eine gute Strategie es aus einer Vorstufe herzustellen, die bereits selbst ein Phan ist (parallele Benzolringe!), aber noch ungespannt. Solche Verbindungen lassen sich durch **31** repräsentieren, mit X z.B. SO₂. Die damit vorgenommene Sulfon-Pyrolyse liefert dann ohne Probleme das Zielmolekül **28**. Da zum Aufbau von **31** zahlreiche Benzolderivate genutzt werden können, lassen sich auf diesem Wege auch viele Derivate von **28** gewinnen.

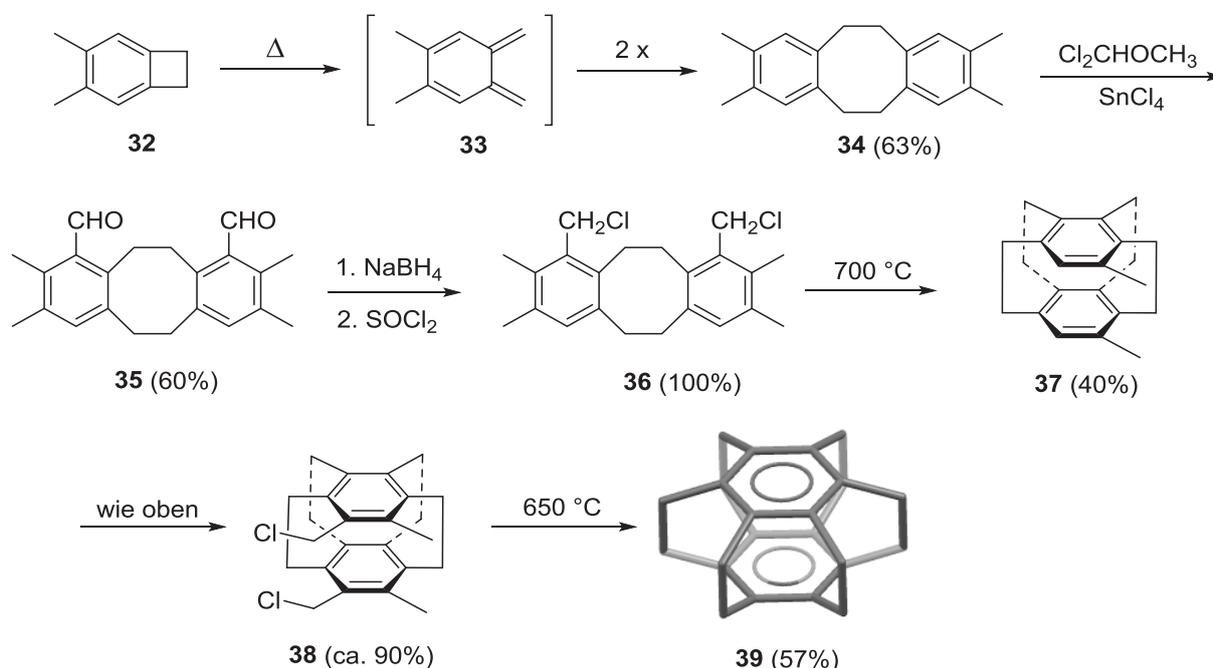
Einen ganz anderen Weg schlägt die von Hopf und Mitarbeitern 1972 gefundene Route zu funktionalisierten [2.2]Paracyclophanen ein. Hierbei wird eine Diels-Alder-Addition von Dienophilen genutzt, die elektronenziehende Gruppe tragen (**29**, EWG = CHO, CO₂CH₃, CN, CF₃ u.v.a.m.) und die mit dem ungewöhnlichen Dien **30** umgesetzt werden. Dadurch entsteht wieder eine *p*-Xylylen-Zwischenstufe (**27** mit den Substituenten von **29**), die dann zu den Phanderivaten **28** dimerisiert. Diese Methode ist das Verfahren der Wahl bei der Gewinnung hochfunktionalisierter Cyclophane und stellt den in der Organischen Chemie sehr seltenen Fall dar, dass in einer Eintopfreaktion in einem Schritt sechs C-C-Bindungen gebildet werden.



Wir hatten oben bereits die Frage nach bestimmten Extrem- oder Grenzsituationen gestellt, in denen uns bestimmte Bindungssituationen oder chemische Transformationen (gerade noch) gelingen. Auf den Fall der [2.2]Paracyclophane angewendet lautet sie: Wie viele Brücken lassen sich zwischen den beiden Benzolringen von **28** schlagen und wie wirkt sich das auf den Abstand zwischen den Ringen aus?

Die Antwort liefert das Molekül Superphan (**39**), das von zwei Arbeitsgruppen synthetisiert wurde.

In der ersten Synthese dieses spektakulären Moleküls setzten Boekelheide und Mitarbeiter auf eine Route, in der das *ortho*-Isomer des obigen *p*-Xylylens **27** die entscheidende Rolle spielt: das Tetraen **33** (Schema 9, hier als Dimethyl-Derivat). Diese Zwischenstufe entsteht leicht durch Erhitzen der Vorstufe **32**, die als Vierringderivat des Benzols über eine hohe Spannungsenergie verfügt. Dass **33** leicht zu **34** dimerisiert, dürfte uns nach der obigen Diskussion nicht überraschen (Energiegewinn durch Rearomatisierung). Formyliert man im Folgeschritt nun **34** durch eine sog. Rieche-Formylierung zu dem Dialdehyd **70**, ist das Kohlenstoffgerüst für den nächsten doppelten Brückenschlag fertig. Dazu muss **35** zuerst durch Standardreaktionen in das Dichlorid **36** umgewandelt werden, das bei der anschließenden Gasphasenpyrolyse zweimal dehydrochloriert wird und wieder ein (nicht gezeigtes) doppeltes *o*-Xylylen-Intermediat bildet. Da sich die reaktiven Molekülteile genau gegenüberstehen, erfolgt die Cyclisierung zu **37** rasch. Diesem Molekül fehlen zum Zielkohlenwasserstoff noch zwei Kohlenstoffatome, die auf dem bereits bekannten Weg eingeführt werden.



Schema 9: Darstellung von Superphan (**39**) nach Boekelheide und Mitarbeitern.

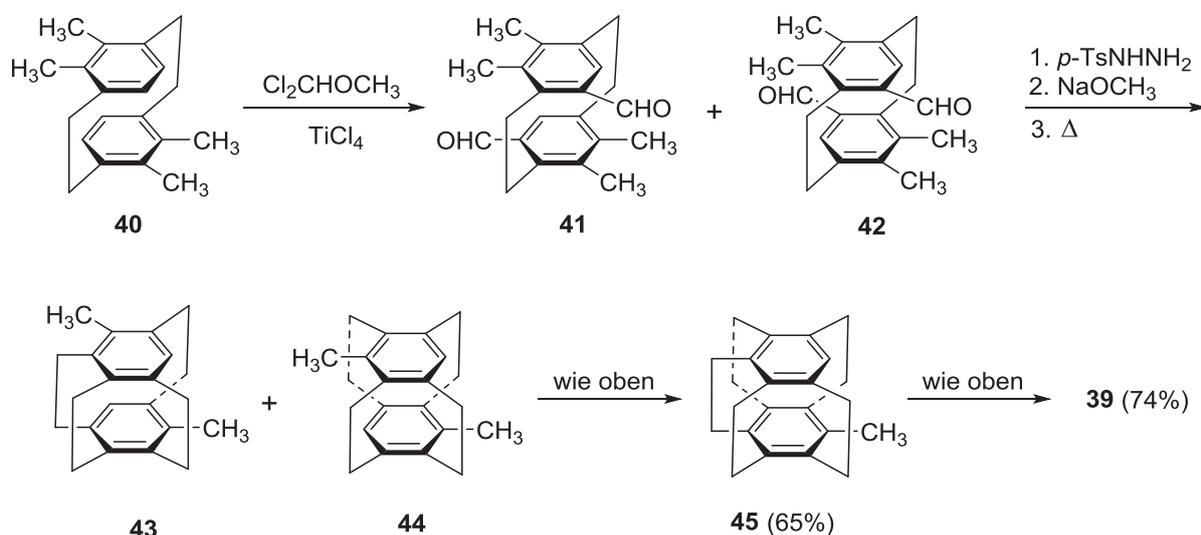
Das resultierende Dichlorid **38** geht dann bei der Pyrolyse unter doppeltem HCl-Verlust rasch in das Superphan (**39**) über.

Wie groß ist der Abstand zwischen den völlig planaren Benzolringen des Superphans: Er beträgt nur 2.6 Å und ist damit deutlich geringer als der Zwischenringabstand im [2.2]cyclophan



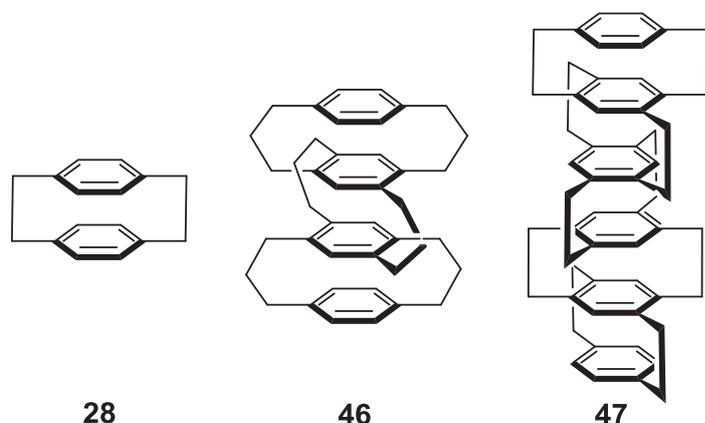
(**28**), der bei 3.1 A liegt. Und dieser Abstand ist wiederum deutlich kürzer als der zwischen den Lagen des Graphits (3.4 A). In **28** und natürlich ganz besonders in **39** kommt es also zu einer intensiven Durchdringung der π -Systeme der beiden „Benzoldecks“.

Die zweite Synthese von Superphan (**39**) geht von einem Molekül aus, das bereits zwei „fertige“ und vier „halbfertige“ Brücken enthält: dem sehr leicht in Gramm-Mengen herstellbaren Tetramethylderivat **40**. Dieses wird zunächst zu einem Dialdehyd-Gemisch aus **41** und **42** formyliert (plus 2 weitere C-Atome) und der Brückenschlag zu dem Gemisch der [2₄]Paracyclophane **43** und **44** erfolgt nunmehr über eine doppelte Carben-Insertion. Auch bei diesem Zugang zu **39** schließt sich eine Wiederholung uns schon bekannter Reaktionen an und über den Monoaldehyd aus **45** wird schließlich das Zielmolekül **39** erhalten. Beide Synthesen sind in Gesamtausbeute und Schrittzahl vergleichbar; die zweite ist jedoch, da sie die eine Spezialapparatur benötigende Hochtemperatur-Pyrolyse vermeidet, im Syntheselabor bequemer.



Schema 10: Darstellung von Superphan (**39**) nach Hopf und Mitarbeitern.

Was die „Hochstapelung“ von Benzolringen anbelangt, so sind die Arbeiten von Misumi und Mitarbeitern, besonders beeindruckend.



Schema 11: Viellagige Cyclophane – Columnarstrukturen nach Misumi und Mitarbeitern.

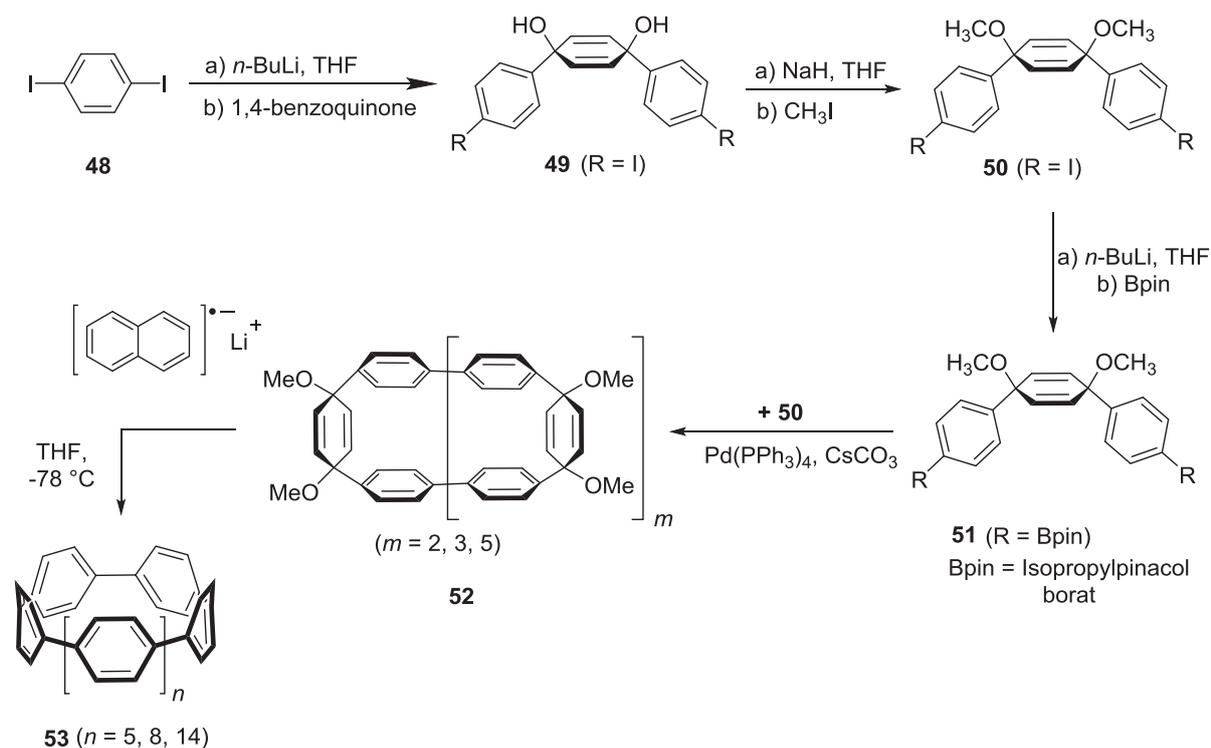
Wie Schema 11 zeigt, gelang es den japanischen Chemikern über vierlagige Systeme, **46**, bis zu einer „Säule“ aus sechs Sechsringen vorzustoßen: **47**. Eigene Versuche, eine achtlagige Columnarstruktur herzustellen, führten zu einem instabilen Kohlenwasserstoff, der sich rasch zu einem vierlagigen System halbierte. Vielleicht nicht überraschend, wenn man an die hohe Gesamtspannungsenergie des erhofften Zielmoleküls denkt. Auch hier ist also eine Grenze erreicht.

Ringförmige, dreidimensionale Aromaten: Paracyclophenylene

Ringförmige Kohlenwasserstoffe, die aus lauter in den *para*-Positionen verknüpften Benzolringen bestehen, sind aus vielerlei Gründen von Interesse: Wie klein kann man die Ringe machen? Passt ein anderes Molekül in den jeweiligen Ring hinein? Und: kann man einzelne Ringe so miteinander verknüpfen, dass röhrenförmige Moleküle – Kohlenstoffnanoröhren – entstehen? Auch hier ist wieder der Grundgedanke, der es einem bottom up approaches, eine zutiefst chemisch-präparative Sichtweise.

Auf dem Gebiet der Paracyclophenylene sind in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte erzielt worden, von denen einer hier vorgestellt werden soll (Arbeiten von Bertozzi, Jasti und anderen).

Wenn man Benzolring durch Einfachbindungen miteinander verknüpft, entsteht zunächst das Biphenyl und daraus – bei *para*-ständiger Verknüpfung – das *p*-Terphenyl. Setzt man diese Reihe fort, so werden lineare Gebilde entstehen, die zwar mit wachsender Länge immer flexibler werden („molekularer Peitschenstock“), es aber dennoch sehr unwahrscheinlich bleibt, dass sich die terminalen Ringe so nahe kommen, dass sich zwischen ihnen eine (ringbildende) Einfachbindung knüpfen lässt.





Schema 12: Gürtelförmige Aromaten nach Bertozzi und Jasti.

Man muss also – in der frühen Phase der Synthese – den flachen (und starren) Benzolring vermeiden und Bausteine verwenden, die die am Ende gewünschte Krümmung bereits enthalten – ohne aber schon Benzolringe zu sein. Erst ganz zum Schluss der Synthese werden dann die entsprechenden Sechsringe aromatisiert – und das vollständig aromatische Molekül erhalten. Dieses Konzept wurde von Sankararaman, Hopf und Mitarbeitern erstmalig vorgestellt und von Bertozzi et al zur ersten Synthese der ringförmigen Aromaten **53** genutzt (Schema 12) genutzt.

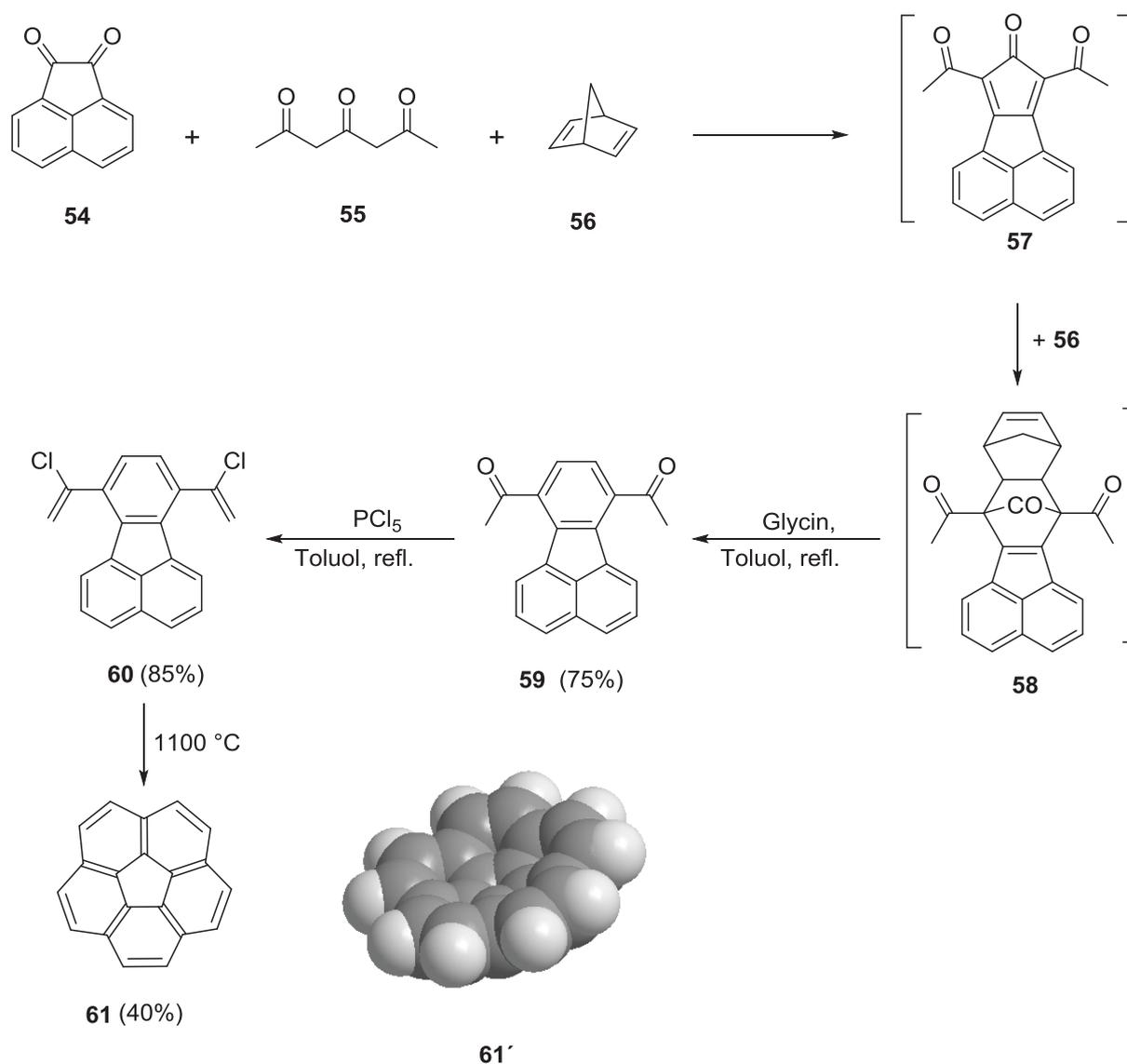
Die Synthese beginnt mit 1,4-Diodbenol (**48**), das zunächst monolithiiert wird. Das resultierende metallorganische Reagenz wird dann anschließend mit 1,4-Benzochinon zu **49** umgesetzt. Aus der Literatur war bekannt, dass hierbei bevorzugt das *syn*-Isomer **49** entsteht. Dieses Intermediat stellt ein „verstecktes“ *para*-Terphenyl dar: der mittlere Ring ist (noch) kein Aromat – und das Molekül weist von Anfang eine „Biegung“ auf, die ganz am Ende der Synthese, nach der Rearomatisierung, im Produkt vorhanden sein muss. Zwischenstufe **49** wird anschließend in den Bisether **50** umgewandelt und dieser in ein kupplungsfähiges Diborat **51**. Die nun mit dem Diiodid **50** erfolgende doppelte Suzuki-Kupplung liefert ein Gemisch der (trennbaren) Makrocyclen **52**. Jetzt muss nur noch der Tetraether gespalten und dabei die „verborgenen“ Benzolringe wiederhergestellt werden – was unter den im Schema angegebenen Bedingungen gelingt – und man gelangt zu den Cycloparaphenylenen **53**.

Konfigurationsinstabile und konfigurationsstabile Schalenmoleküle:

Corannulen und Tribenzotriquinacen

Im letzten Kapitel dieser Übersicht über neue planare und dreidimensionale Aromaten wollen wir uns den Schalenmolekülen zuwenden. Hierbei handelt es sich um Systeme, die über innere und äußere Oberflächen verfügen, an die – im Prinzip – andere Partner gebunden werden können, z.B. Metallatome oder metallhaltige Fragmente.

Schon lange bekannt ist das Corannulen (**61**), das erstmals von Lawton (1966) hergestellt wurde und für das Scott und Mitarbeiter später (1997) eine deutlich kürzere und ertragreichere Synthese entwickelten. Die Synthese von Scott fasst Schema 13 zusammen.



Schema 13: Schalenförmige Aromaten: Synthese von Corannulen (**61**) nach Scott.

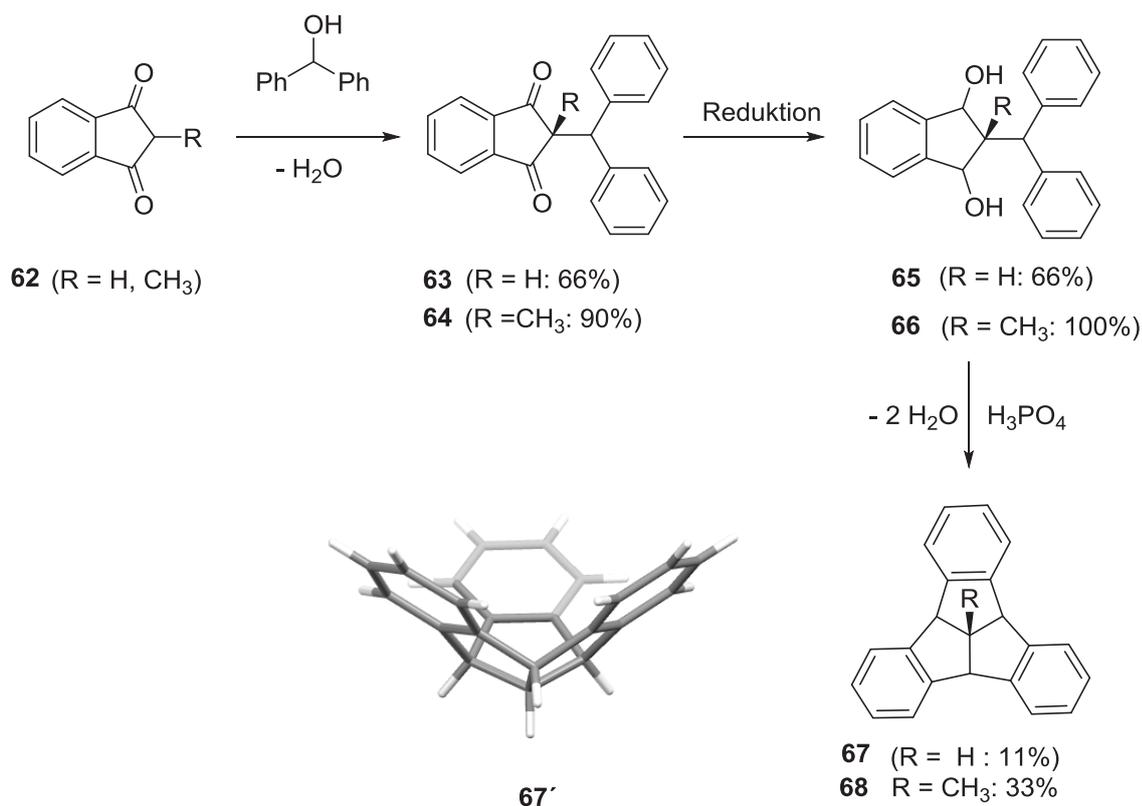
Die Synthesefolge beginnt mit einer Dreikomponenten-Reaktion zwischen Acenaphthenchinon (**54**), 2,4,6-Heptatrienon (**55**) und Norbornadien (**56**). Hierbei kondensiert **54** zunächst mit dem Triketon **55** zu **57**. Dieses enthält als Substruktur Cyclopentadienon und geht (siehe oben: Tetracyclon) leicht eine Diels-Alder-Addition mit **56** zu **58** ein. Doch dieses überlebt die Reaktionsbedingungen nicht, und verliert im Sinne einer Alder-Rickert-Spaltung (Retro-Diels-Alder-Addition) Cyclopentadien und Kohlenmonoxid. Resultat ist die Diacetylverbindung **59**, die in guten Ausbeuten erhalten wird. Damit ist die Kohlenstoffanzahl von **61** erreicht. Zur Erzeugung der noch fehlenden beiden Ringe wurde **59** zuerst in das Divinylchlorid **60** umgewandelt. Dieses enthält zwei maskierte Acetylenfunktionen, die bei der Gasphasencyclisierung freigesetzt werden und sofort im Sinne einer doppelten Hopf-Cyclisierung zu **61** cyclisieren. Damit stand dieser Kohlenwasserstoff erstmalig in präparativ brauchbaren Mengen zur Verfügung (Gramm-Mengen). Die genaue Strukturanalyse zeigte, dass die Verbindung eine Schalenstruktur besitzt, wie es die raumerfüllende Darstellung **61'** zeigt. Leider ist diese dreidimensionale Molekülstruktur bei Raumtemperatur konfigurativ



nicht stabil; d.h. die „Tasse“ **61'** kann umklappen (durchschwingen), ein Phänomen, das man z.B. auch vom Ammoniak-Molekül her kennt. Hätten wir z.B. im Inneren der Schale ein Metallatom gebunden, befände es sich nach dem Durchschwingprozess „draußen“. Das macht die Nutzung von (chiralen) Derivaten von **61** als Liganden z.B. in der stereoselektiven Synthese unmöglich.

Will man für derartige Zwecke dennoch ein Schalenmolekül verwenden, muss man es konfiguratativ stabilisieren, d.h. das Durchschwingen verhindern.

So etwas gelingt zum Beispiel mit den erstmalig von Kuck hergestellten Tribenzotriquinacenen (TBTQs), deren Synthese aus Schema 14 hervorgeht. Im ersten Schritt der Synthese wird Benzhydrol mit Diketone vom Typ **62** kondensiert. Die auf diesem Wege erhaltenen Diketone (z.B. **63** und **64**) werden reduziert, wobei in guten Ausbeute Alkohole entstehen (**65**, **66**). Im entscheidende dritten Schritt werden diese Dirole einer Friedel-Crafts-Reaktion unterworfen, wobei die Zielmoleküle (**67**, **68**) entstehen. Für das Stammsystem mit R = H ist dieser Schritt unter präparativen Gesichtspunkten sehr unbefriedigend, weshalb z.B. mit **67** nur wenige weiterführende Experimente durchgeführt werden konnten. Aus der genauen Strukturanalyse geht hervor, dass die vier aliphatischen Wasserstoffsubstituenten alle in eine Richtung zeigen, wie es Formel **67** ja auch andeutet. Die Röntgenstrukturanalyse belegte dann die starre, schalenförmige Struktur des Moleküls.



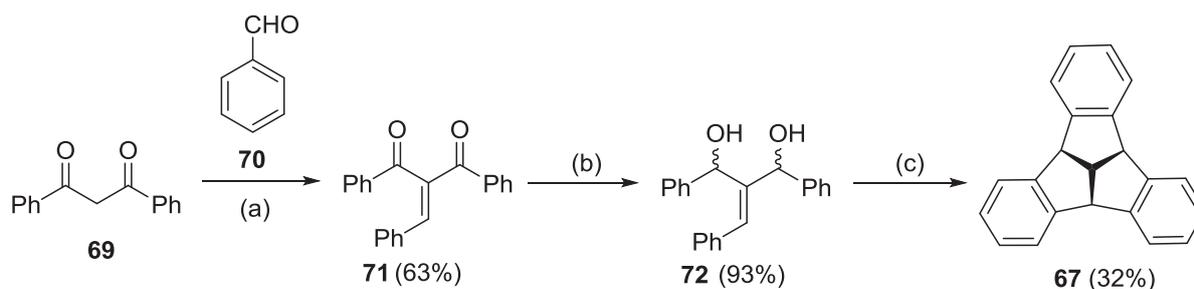
Schema 14: Schalenförmige Aromaten: Tribenzotriquinacene (**67**) nach Kuck und Mitarbeitern.

In diesem Fall kann das Molekül nicht durchschwingen: es ist konfigurationsstabil und steht für die oben angedeuteten Zwecke zur Verfügung. In gewisser Weise ist auch **67** ein Cyclophan (s.o.), besteht es doch aus aromatischen und aliphatischen Molekülbestandteilen.

Im Laboralltag wird häufig von „interessanten“ Molekülen gesprochen. Aber es ist erforderlich, zu klären, was man mit diesem Ausdruck meint. Zwar können auch Molekülstrukturen interessant im Sinne von neuartig, überraschend, über ungewöhnliche Bindungslängen und –winkel verfügend sein. Aber „richtig interessant“ wird es erst, wenn man mit neuen Verbindungen auch neue Reaktionen durchführen kann. Und damit das gelingt, ist es eine unverzichtbare Forderung, dass die jeweilige Substanz auch in ausreichenden Mengen hergestellt werden kann.

Für das Stammsystem Tribenzotriquinacen war diese Bedingung – wie oben angedeutet – nicht erfüllt. Deshalb war es sinnvoll, eine (präparativ) leistungsfähigere Synthese dieser Substanzklasse zu entwickeln. Wie das in der Arbeitsgruppe von Hopf und Mitarbeitern gelang, zeigt Schema 15.

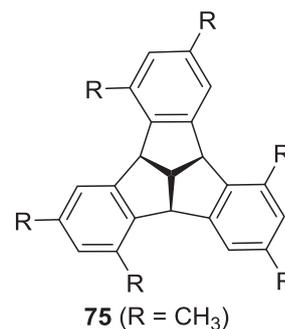
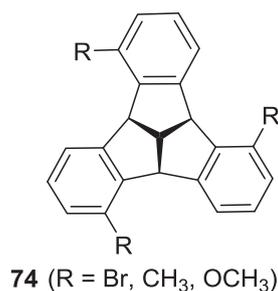
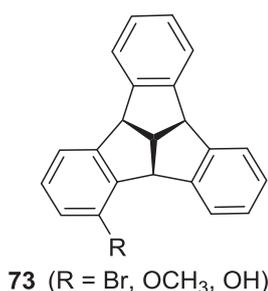
In einer Knoevenagel-Reaktion wird zunächst aus dem 1,3-Diketon **69** und einem aromatischen Aldehyd (z. B. Benzaldehyd, **70**) das kreuzkonjugierte Diketon **71** hergestellt. Dessen Reduktion unter sog. Luche-Bedingungen liefert dann ein Diastereomerenmisch der Diole **72**, aus dem die Zielmoleküle (z.B. **67**) leicht und in deutlich höherer Ausbeute als oben gewonnen wurden.



(a) Piperidin, Hexansäure, Toluol, 110 °C, 24 h

(b) $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , MeOH, CH_2Cl_2 , -78 °C bis RT

(c) Polyphosphorsäure, Chlorbenzol, 120 °C, 20 h



Schema 15: Schalenförmige Aromaten: Tribenzotriquinacen (**67**) nach Hopf und Mitarbeitern.

Man beachte, dass in dieser Sequenz alle Wasserstoffatome mit Ausnahme des zentralen H-Atoms durch Substituenten ausgetauscht werden können. Eine kleine Auswahl von Tribenzotriquinacenen, die aus den entsprechen substituierte Komponenten vom Typ **69** und **70** erhalten werden konnten, führt Schema 15 ebenfalls auf. All diese Derivate sind chiral und einige von ihnen konnten bereits in ihre Enantiomeren zerlegt werden.



Schlussbemerkungen

Aus Platzgründen wurden hier nur einige wenige der Trends der modernen Aromatenchemie vorgestellt. Es dürfte klar geworden sein, dass die dritte Dimension der Aromatenchemie zahllose neue Entwicklungsmöglichkeiten bietet. Möglichkeiten, von denen Kekulé nicht einmal hätte träumen können (oder doch?)

Auch dieser Bereich der Chemie zeigt wieder einmal: Der strukturellen Vielfalt der Chemie setzt nur die menschliche Phantasie Grenzen – und diese ist bekanntlich grenzenlos.

Literatur:

Allgemeine Literatur über Kohlenwasserstoffe:

H.Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

Polykondensierte Aromaten:

E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. I and II, Academic Press, London, 1964

R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley-VCH, New York, 1997.

Dreidimensionale Aromaten:

H. Hopf, *The Chemical Record*, **2014**, 14, 979-1000; DOI: 10.1002/tcr.201402056

(open access im Internet).



Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität

Ferdinand Bär¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Einleitung

Die immer knapper werdenden fossilen Kraftstoffressourcen zwingen die Kraftstoff- und Automobilindustrie zur Entwicklung alternativer Kraftstoffe. Deshalb hat sich Biodiesel aus verschiedenen Pflanzenölen, in Deutschland sind es Rapsöl, Palmöl und Kokosnussöl (UFOP, 2013) auf dem Dieselmotormarkt etabliert. Um diese Öle als Biodiesel verwenden zu können, werden sie zu kleineren Molekülen umgeestert. Die so erhaltenen Fettsäuremethylester (FAME) sind vor allem bezüglich physikalischer Eigenschaften, d.h. ihrer Siedelage und ihrer Viskosität, dem fossilen Dieselmotorkraftstoff näher als die jeweiligen Pflanzenöle.

Biodiesel und fossiler Dieselmotorkraftstoff unterscheiden sich demgegenüber in ihren chemischen Eigenschaften deutlich voneinander. Während fossiler Dieselmotorkraftstoff überwiegend aus unpolaren verzweigten und unverzweigten Alkanen sowie Aromaten besteht, handelt es sich bei Biodiesel um teilpolare gesättigte und ungesättigte Fettsäuremethylester mit Kettenlängen zwischen 12 und 20 Kohlenstoffatomen. Dieser Unterschied hat unter anderem einen Einfluss auf das Verbrennungs- und Alterungsverhalten des Kraftstoffs. Während Partikelemissionen, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxidemissionen bei der Verwendung von Biodiesel reduziert werden, steigen die Stickoxidemissionen an (EPA, 2002). Gleichzeitig sinkt die Oxidationsstabilität, welche ein Maß für die Lagerstabilität ist, durch Beimischung von Biodiesel. Beide Effekte sind Argumente gegen eine Erhöhung des derzeit zulässigen Biodieselanteils im Kraftstoff von 7 % (V/V).

Neben motorischen Maßnahmen wie der Abgasrückführung (Gomaa et al.; Wu et al., 2012; Yoon et al., 2009) oder der Variation des Einspritzzeitpunkts (Reif, 2012) können die Kraftstoffe mittels Additiven angepasst werden, um Stickoxidemissionen zu verringern (Tanugula, 2010; McCormick et al., 2003; Varatharajan et al., 2011; İleri und Koçar; Rizwanul Fattah et al., 2014; Rizwanul Fattah et al., 2014b; Bär und Krahl, 2013).

Krahl et al. (2010), Tanugula (2010) und Bär und Krahl (2013) fanden Hinweise auf antioxidativ wirkende Hydrazide und deren positive Wirkung auf Stickoxidemissionen. Es wird davon ausgegangen, dass die Hydrazidgruppe während der Verbrennung Hydrazin bildet, welches in der Flamme NH₂ freisetzt und ähnlich wie bei SCR-Verfahren eine selektive Stickoxidreduktion auslöst (Tanugula, 2010). Im Rahmen weiterführender Untersuchungen wurden künstlich beschleunigte Kraftstoffalterungsversuche durchgeführt, die zeigen, dass sowohl im durch die DIN EN 590 festgelegten Rancimat-Test wie auch im alternativen PetroOxy-Testverfahren Hydrazide einen positiven Effekt auf die Oxidationsstabilität haben. Die von Bär und Krahl (2013) durchgeführten Brennkammertests zur stickoxidreduzierenden Wirkung wurden durch



Versuche an einem Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W ergänzt. Hierzu wurde Rapsölmethylester (RME) mit Benzoessäurehydrazid, Pivalinsäurehydrazid bzw. Butylhydroxytoluol (BHT) (jeweils 0,1% (m/m) additiviert und die Emissionen mit einem nicht additivierten RME verglichen.

Materialien und Methoden

Kraftstoffe

Biodiesel

Der eingesetzte Rapsölmethylester (RME) sowie der daraus gewonnene destillierte RME wurden von der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft bezogen. Der nicht destillierte RME entsprach der FAME-Norm DIN EN 14214.

Aral Ultimate

Der verwendete FAME-freie Aral Ultimate Dieselmotorkraftstoff wurde am 13.11.2014 an der Tankstelle Aral Tankstelle Rodacher Straße 69 in Coburg erworben.

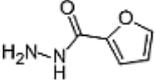
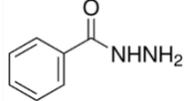
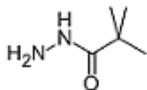
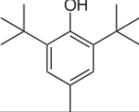
Für die Motorversuche wurden B100 (RME), B100 (RME) mit 0,1 % (m/m) Benzoessäurehydrazid, B100 (RME) mit 0,1 % (m/m) Pivalinsäurehydrazid und B100 (RME) mit 0,1 % (m/m) BHT eingesetzt. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass eine realistische Konzentration von Antioxidantien im Kraftstoff vorliegt und Messdaten mit Literaturwerten verglichen werden können. BHT wurde getestet, da es unter anderem bei Varatharajan et al. (2011), Ileri und Kocar (2013) und Rizwanul et al. (2014) Stickoxidreduktionen in Motorversuchen zeigte.

Die Oxidationsstabilitätstests wurden mit Kraftstoffen durchgeführt, denen 7,26 mmol/kg Additiv zugegeben wurden. Dies in Abhängigkeit von der molaren Masse der Moleküle – etwa 0,1 % (m/m). Die molare Konzentrationsangabe hat den Vorteil, dass die Wirkung gleich vieler wirksamer Moleküle verglichen werden kann.

Additive

Tabelle 1 zeigt die Additive, welche für die Untersuchungen verwendet wurden. Als Referenzsubstanz für die Oxidationsstabilitätstests wurde Butylhydroxytoluol (BHT) eingesetzt.

Tabelle 1 Eingesetzte Additive

Additiv	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
2-Furansäurehydrazid	FSH	3326-71-4	Alfa Aesar	
Benzoessäurehydrazid	BSH	613-94-5	Merck	
Pivalinsäurehydrazid	PivSH	42826-42-6	Selbst synthetisiert	
Butylhydroxytoluol	BHT	128-37-0	Lanxess	

Messmethoden

Die Bestimmung der Oxidationsstabilität erfolgte nach DIN EN 15751 (Rancimat-Test) und DIN EN 16091 (PetroOxy-Test).

Die Motorversuche wurden an einem wassergekühlten Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W durchgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

Hersteller	Farymann Diesel
Modell	18 W
Bauweise	stehend
Zylinder	1
Max. Leistung	
IFN nach DIN ISO 3046/1	5,2 kW
ICFN nach DIN ISO 3046	4,7 kW
Max. Drehzahl	3600 min ⁻¹
Max. Drehmoment (Drehzahl)	15,3 Nm (2500 min ⁻¹)
Bohrung	82 mm
Hub	55 mm
Hubraum	290 cm ³

Der Motor erfüllt die Abgasnorm TIER 4 der Bundesbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika zum Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit EPA (Environmental Protection Agency).



Für die Abgasemissionsanalyse wurde ein 5-Punkte-Test gefahren, bei dem die Betriebspunkte einen weiten Bereich im Motorkennfeld abdecken (Tabelle 3). Dieser Test ist an die durchschnittliche Auslastung von landwirtschaftlichen Schleppermotoren aus den 70er und 80er Jahren angelehnt, und hat sich für Farymann Einzylinder-Dieselmotoren schon in früheren Arbeiten bewährt (Krahl, 1993; Vellguth, 1987; Schmidt, 2014).

Tabelle 3: Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors im 5-Punkte-Test

Betriebspunkt	Drehzahl in min^{-1}	Drehmoment in Nm	eff. Leistung in W
A	2840	12,9	3836
B	2650	7,0	1942
C	1850	5,1	983
D	3000	1,9	597
E	1050	0,0	0

Ergebnisse und Diskussion

Oxidationsstabilitätstests

Im Rahmen der von Bär und Krahl (2013) durchgeführten Untersuchungen zeigten sich erste Hinweise auf einen synergistischen Effekt zwischen Hydraziden und natürlichen Antioxidantien. Werden mehrere Antioxidantien gleichzeitig eingesetzt, können diese in Kombination besser wirken als beide Antioxidantien einzeln. Derartige Effekte sind beispielsweise für Butylhydroxyanisol (BHA) und Butylhydroxytoluol bekannt (Belitz et al., 2008). Zur Erklärung wird angenommen, dass sich die Additive gegenseitig regenerieren. Das aus dem BHA gebildete Phenoxyradikal wird über eine Folgereaktion vom BHT regeneriert und erhält damit seine antioxidative Wirkung zurück. Das aus dem BHT stammende Phenoxyradikal kann ein weiteres Peroxyradikal abfangen. Der synergistische Effekt entsteht, wenn die Reaktionskinetiken der beiden Antioxidantien so beschaffen sind, dass ein wenig sterisch gehindert Antioxidans sehr schnell mit den aus der Autoxidation stammenden Radikalen reagiert, während das zweite, sterisch gehinderte Antioxidans als Wasserstoffdonor dient und das erste Antioxidans regeneriert. Kettenverzweigungen der Autoxidation können hierdurch schnell unterbunden werden und die sterische Hinderung des als Wasserstoffdonor dienenden Antioxidans verhindert, dass der Kettenmechanismus aufrechterhalten wird (Mahoney, 1969; Murrenhoff et al., 2004).

Um einen synergistischen Effekte zwischen Hydraziden und natürlichen Antioxidantien wie Carotinoiden oder Tocopherolen zu untersuchen, wurden Tests mit destilliertem RME durchgeführt. Destillierter RME enthält keine natürlichen Antioxidantien und sollte deshalb nach Zugabe von Hydraziden beim Auftreten synergistischer eine überproportional geringere Oxidationsstabilität aufweisen als additiverter RME der die natürlichen Antioxidantien noch enthält.

In einer Konzentration von 7,26 mmol/kg zeigen die Hydrazide eine maximale Verlängerung der Induktionszeit um 2,23 Stunden im Rancimat-Test für das Benzoessäurehydrazid und eine maximale Verlängerung der Induktionszeit um 5,38 min im PetroOxy-Test für Furansäurehydrazid.



Tabelle 4 zeigt den Vergleich der Induktionszeitunterschiede für destillierten und nicht destillierten RME mit den jeweiligen Hydraziden in gleicher Konzentration (7,26 mmol/kg).

Tabelle 4: Vergleich der Verbesserungen der Induktionszeiten durch Additivierung mit Hydraziden (7,26 mmol/kg) in destilliertem und nicht destilliertem RME durch Bildung der Differenz der Induktionszeitverlängerungen

Additiv	Δ Induktionszeit (additiviert – nicht additivierte Referenz)			
	RME destilliert		RME nicht destilliert	
	PetroOXY in min	Rancimat in h	PetroOXY in min	Rancimat in h
Benzoessäurehydrazid	3,82	2,23	16,13	10,59
Pivalinsäurehydrazid	2,82	1,13	11,18	2,41
2-Furansäurehydrazid	5,38	2,02	18,30	7,02

Es zeigt sich bei allen Messungen, dass die Verlängerung der Induktionszeit durch 7,26 mmol/kg Hydrazid im nicht destillierten RME deutlich größer ist als beim destillierten RME, der keine natürlichen Antioxidantien enthält. Dies ist ein Hinweis auf einen möglichen synergistischen Effekt zwischen Hydraziden und natürlichen Antioxidantien, der derzeit von Haslauer und Nehling (2015) näher untersucht wird.

Motorversuche

Die Ergebnisse der am Farymann Einzylinder-Versuchsmotors durchgeführten Stickoxidemissionstests sind in Abbildung 2 dargestellt. Es wird die prozentuale Abweichung der Stickoxidemissionen der additivierten Kraftstoffe bzw. des verwendeten reinen fossilen premium Kraftstoffs (Aral Ultimate) vom nicht additivierten RME (Referenz) verglichen. Jeder Kraftstoff wurde einmal an jedem Messpunkt für mindestens drei Minuten getestet, währenddessen wurden die Stickoxidemissionen aufgezeichnet. Einen typischen Verlauf der Detektorsignale zeigt Abbildung 1. Die Spitze im Signal zwischen den Messpunkten D und E ist auf einen Messbereichsprung des Stickoxiddetektors zurückzuführen. Derartige fehlerhafte Messsignale sowie Ausreiser wurden in den Auswertungen ausgespart.

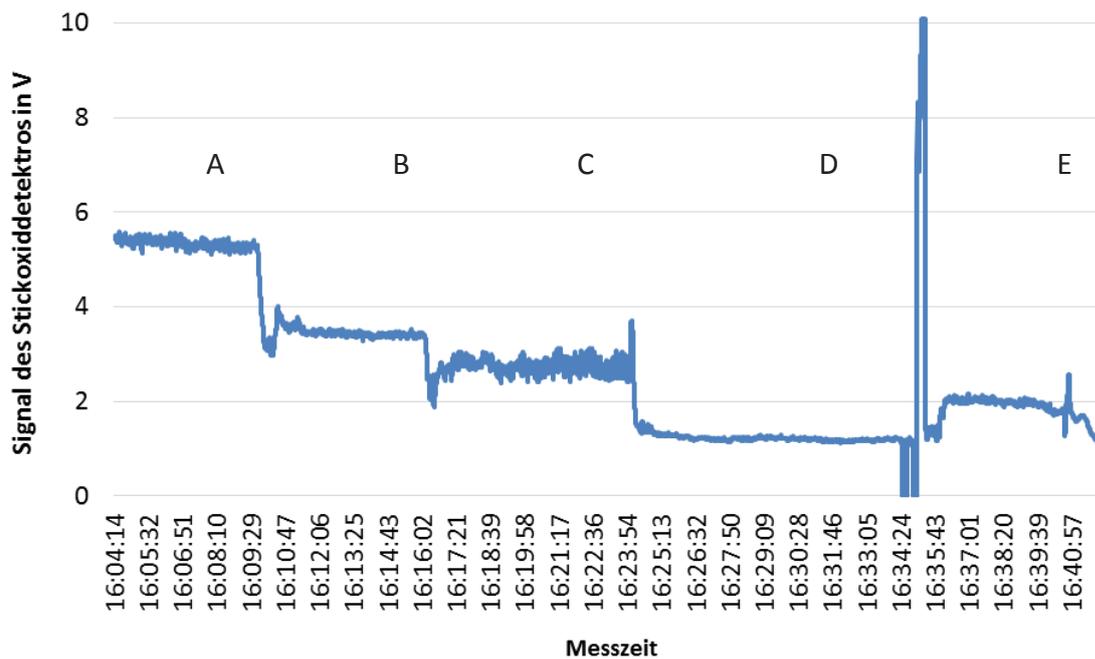


Abbildung 1: Messdaten des Stickoxiddetektors für typischen Motorlauf (RME mit 0,1 % (m/m) BHT)

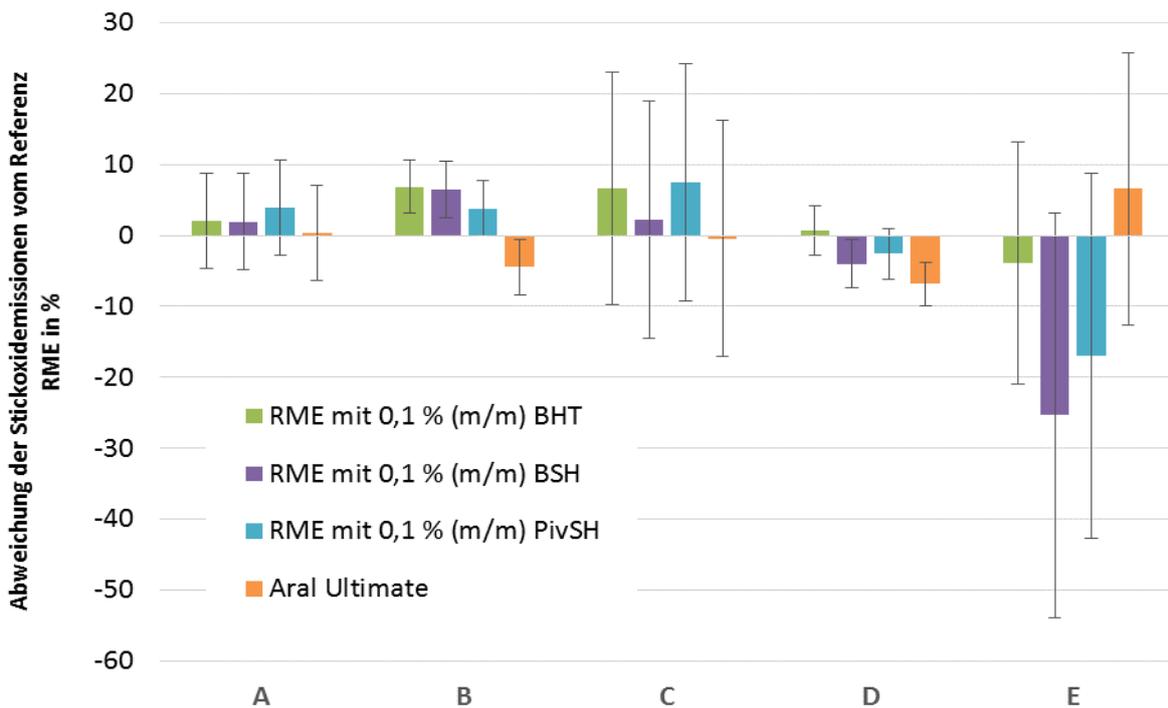


Abbildung 2: Abweichung der Stickoxidemissionen der untersuchten Kraftstoffe von dem als Referenz verwendeten RME

Es ist zu erkennen, dass in Messpunkt B für den mit BHT, Benzoessäurehydrazid und Pivalinsäurehydrazidadditivierten Kraftstoff ein leichter Anstieg der Stickoxidemissionen auftritt. Die hier gezeigten Standardabweichungen zeigen allerdings nur die Abweichungen für jeweils einen Motorlauf pro Messpunkt und Kraftstoff wobei die Standardabweichung des



zweimal gemessenen B100 (RME) Referenz Biodiesels berücksichtigt wurde. Es ist davon auszugehen, dass bei Berücksichtigung mehrerer Messläufe pro Kraftstoff keine signifikanten Unterschiede zwischen den Emissionen auftreten.

In Messpunkt D konnte für Benzoessäurehydrazid und den fossilen Kraftstoff (Aral Ultimate) eine leichte Verbesserung der Stickoxidemissionen gezeigt werden. Auch hier ist davon auszugehen, dass die Signifikanz der Unterschiede bei mehreren Motorläufen pro Kraftstoff nicht mehr gegeben ist.

In Messpunkt C und E traten große Schwankungen der Stickoxidemissionen während der Messung auf. Begründet ist dies dadurch, dass sich die Drehzahlen und Drehmomente an den beiden Punkten nur unzureichend stabil einstellen lassen.

Hervorzuheben ist, dass auch der mit BHT additivierte Kraftstoff keine signifikant verbesserten Stickoxidemissionen verursacht und reiner fossiler Dieselmotorkraftstoff allenfalls einen Trend zu niedrigeren Stickoxidemissionen zeigt. Da der vielfach beschriebene Stickoxidemissionsanstieg durch die Verwendung von Biodiesel (EPA, 2002) hier nicht deutlich reproduziert werden konnte und die stickoxidemissionsverbessernden Eigenschaften von BHT ebenfalls nicht signifikant auftraten, ist eine schlüssige Klärung, ob Hydrazide einen stickoxidreduzierenden Effekt hervorrufen können auf dieser Datenbasis nicht möglich. Eventuelle Unterschiede im einstelligen Prozentbereich werden bei den durchgeführten Untersuchungen von den Standardabweichungen verdeckt. Motorversuche mit stabiler einzustellenden Motoren wären für derartige Untersuchungen notwendig. Idealerweise kämen moderne Motoren mit Common Rail Einspritzsystemen zum Einsatz, um eine realistische Einschätzung des stickoxidreduzierenden Potentials von Additiven zu erhalten und den Einspritzzeitpunkt frei wählen zu können. Eine Variation des Einspritzzeitpunkts bietet sich an, da die entstehenden stickoxidreduzierende Spezies genau zum Zeitpunkt der Stickoxidentstehung freigesetzt werden müssen, um effektiv in den Bildungsmechanismus der Stickoxide eingreifen zu können. Bei zu früher Freisetzung würde das Reduktionsmittel nicht in den Bildungsmechanismus eingreifen, während bei zu später Freisetzung das reduzierende Potential wiederum zu einer effektiven Unterdrückung der Bildung der Stickoxide nicht ausreicht.

Zusammenfassung

Es wurde untersucht, ob Hydrazide neben ihrer oxidationsstabilisierenden Wirkung auch eine Reduktion von Stickoxidemissionen in Motorversuchen zeigen können. Zudem konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass Hydrazide mit natürlichen in Rapsölmethylester (RME) vorkommenden Antioxidantien, Antioxidantien-Systeme bilden können, sodass ein synergistischer Effekt entsteht, wodurch die Wirkung in Kombination größer ist als die Summe der Einzelwirkungen.

Der Vergleich der Emissionen von nicht additivierten Kraftstoffen mit Kraftstoffen denen Hydrazide zugegeben wurden, zeigten in Motorversuchen an einem Farymann Einzylinder-Versuchsmotor keine eindeutigen Ergebnisse. Die Standardabweichungen der Emissionsmessungen von teilweise über 20 % überdecken mögliche Effekte der Hydrazide.



Bemerkenswert ist, dass auch die stickoxidreduzierende Wirkung von Butylhydroxytoluol (BHT), welche von Varatharajan et al. (2011) und Rizwanul et al. (2014) gezeigt werden konnte, nicht reproduziert werden konnte.

Literaturverzeichnis

Bär, F., Krahl, J.; Schaffung eines Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hohem Biogenitätsgehalt; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, 2013.

Belitz et al.; Lehrbuch der Lebensmittelchemie; Mit 481 Abbildungen, 923 Formeln und 634 Tabellen; Springer; Berlin [u.a.]; 1 online resource, 2008.

EPA; A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, 2002.

Gomaa, M., Alimin, A., Kamarudin, K.; Trade-off between NO_x, Soot and EGR Rates for an IDI Diesel Engine Fuelled with JB5; Journal of Applied Sciences; 11; 1987–1993, 2011.

Haslauer, K.; Nehling, A.; Bär, F.; Untersuchungen verschiedener Wechselwirkungen von Antioxidantien in Biodiesel; Tagungsband zum 7. Biokraftstoffsymposium; Cuvillier Verlag; Göttingen; 2015.

Ileri, E., Koçar, G.; Experimental investigation of the effect of antioxidant additives on NO_x emissions of a diesel engine using biodiesel; In Press; Fuel.

Krahl, J.; Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselkraftstoff; Dissertation; Braunschweig, 1993.

Mahoney, L. R.; Antioxidantien; Angewandte Chemie; 15; 555–563, 81.

McCormick, R. L., Alvarez, J. R., Graboski, M. S.; NO_x Solutions for Biodiesel: Final Report Report 6 in a series of 6; National Renewable Energy Laboratory; NREL/SR-510-31465, 2003.

Murrenhoff, H., Zhang, X., Göhler, C.; Ein Antioxidantien-System für Esteröle; O+P Ölhydraulik und Pneumatik; 11-12, 2004.

Reif; Dieselmotor-Management; Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung; Vieweg+Teubner Verlag; Wiesbaden; Online-Ressource, 2012.

Rizwanul Fattah, I., Masjuki, H., Kalam, M., Mofijur, M., Abedin, M.; Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends; Energy Conversion and Management; 79; 265–272, 2014.

Rizwanul Fattah, I. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Hazrat, M. A., Masum, B. M., Imtenan, S., Ashraful, A. M.; Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 30; 356–370, 2014, 2014b.

Schmidt, L.; Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsprodukte von Fettsäuremethylestern; Cuvillier Verlag; Göttingen; 2014.



Tanugula; Synthesis of Glycerol Based Fuel Additives to Reduce NO_x Emissions from Diesel Engines Operated on Diesel and Biodiesel Fuels by SNCR; Dissertation; Braunschweig, 2010.

Technische Daten Farymann und Datenblatt, 2008.

UFOP; Rohstoffbasis der Biodieselanteile in Dieselmotoren; UFOP-Schriften | Biodiesel & Co., 2013.

Varatharajan, K., Cheralathan, M., Velraj, R.; Mitigation of NO_x emissions from a jatropha biodiesel fuelled DI diesel engine using antioxidant additives; Fuel Proc. Tech.; 90; 2721–2725, 2011.

Vellguth, G.; Emissionen bei Verwendung alternativer Kraftstoffe in Schlepper-Dieselmotoren; Grundlagen der Landtechnik; 37; 207–213, 1987.

Wu, Y., Huang, R., Lee, C. F., Huang, C.; Effects of the exhaust gas recirculation rate and ambient gas temperature on the spray and combustion characteristics of soybean biodiesel and diesel; a; Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering; 3; 372–384, 226, 2012.

Yoon, S. H., Suh, H. K., Lee, C. S.; Effect of Spray and EGR Rate on the Combustion and Emission Characteristics of Biodiesel Fuel in a Compression Ignition Engine; Energy & Fuels; 3; 1486–1493, 23, 2009.



Untersuchung verschiedener Wechselwirkungen von Antioxidantien in Biodiesel

Kristina Haslauer¹, Aliska Nehling¹, Ferdinand Bär¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Die Oxidationsstabilität von erneuerbaren Kraftstoffen ist im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen geringer. In dieser Arbeit wurden verschiedene Additive auf ihre antioxidative Wirkung mit dem Ziel, einen synergistischen Effekt zwischen zwei Antioxidantien zu detektieren, untersucht. Die Grundlage bilden verschiedene Hydrazide, die in früheren Untersuchungen bereits hohe Effizienz als Antioxidantien aufwiesen (Bär und Krahl, 2014). Diese wurden mit Butylhydroxytoluol und α -Tocopherol, einem natürlich vorkommenden Antioxidans, kombiniert. Bei einem Vergleich der Additive in RME, der natürlich vorkommende Antioxidantien enthält, und RME, bei dem diese destillativ entfernt wurden, konnte ein starker Anstieg der Oxidationsstabilität bei unbehandeltem RME festgestellt werden. Dies lässt darauf schließen, dass ein Synergismus zwischen den verwendeten Hydraziden und einem natürlich im Kraftstoff vorhandenen Antioxidans vorliegt. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen wurde eine Kombination von Hydraziden mit α -Tocopherol durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ergab, dass zwar ein Effekt mit α -Tocopherol vorliegt, doch alleine nicht zur Erklärung der ersten Messergebnisse ausreicht.

Einleitung

Der weltweite Kraftstoffverbrauch steigt immer weiter an. Über den Zeitpunkt der Ressourcenerschöpfung besteht keine Einigkeit, dennoch kann man davon ausgehen, dass dieser Bedarf auf lange Sicht durch fossile Kraftstoffe nicht gedeckt werden kann (Martin Pehnt, 2011; Diezemann et al., 2014). Um einer Kraftstoffknappheit vorzubeugen werden alternative Kraftstoffformulierungen entwickelt und getestet. Biodiesel (Fettsäuremethylester, FAME) wird durch Umesterung von tierischen oder pflanzlichen Ölen mit Methanol gewonnen und dementsprechend aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Laut aktueller Gesetzeslage ist ein Anteil von 7 % (V/V) im fossilen Dieselkraftstoff erlaubt (DIN EN 590). Bei dieser Formulierung muss nach DIN EN 590 mindestens eine Oxidationsstabilität von 20 Stunden im Rancimat-Test (DIN EN 15751) gewährleistet sein (Bär und Krahl, 2014).

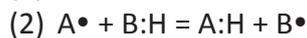
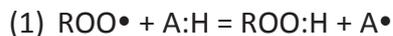
Theoretische Grundlagen

Da Biodiesel reaktive Doppelbindungen in seinen Fettsäuren enthält, ist dieser Kraftstoff instabil gegenüber Autoxidation. Aufgrund der bei der Autoxidation entstehenden Abbauprodukte, z.B. organische Säuren und Aldehyde (Schober und Mittelbach, 2004) und



unlösliche Sedimente, welche die Kraftstoffeigenschaften maßgeblich beeinflussen (Rawat et al., 2015), werden antioxidativ wirkende Additive zugegeben. Die antioxidative Wirkung ist darauf zurückzuführen, dass Wasserstoffatome von einem sterisch stabilisierten Antioxidansmolekül abgespalten werden, welche die bei der Autoxidation gebildeten Radikalstellen absättigen und somit Alterungseffekte verzögern.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es eine größtmögliche Effizienz bei geringstmöglicher Additivkonzentration zu erreichen und ein Antioxidantien-System zu konstruieren, welches einen synergistischen Effekt aufweist (Jacobi und Witte, 1995). Dieses Ziel kann erreicht werden, wenn ein schnell reagierendes Antioxidans mit einem zeitverzögert reagierenden zweiten Antioxidans kombiniert wird, wobei die Kombination der beiden Antioxidantien eine höhere Effizienz aufweist, als die Summe der einzelnen Effekte. In der Theorie reagiert das stärkere Antioxidans mit den schnell auftretenden Radikalstellen (Peroxyradikalen), wohingegen das zweite Antioxidans zeitverzögert jene Wasserstoffatome abspaltet, die das stärkere Antioxidans regenerieren. Somit ist das stärkere Antioxidans erneut in der Lage eine Radikalstelle abzusättigen (Verena Alexa Ohm, 2007; Brewer, 2011).



Mechanismus des synergistischen Effekts (Brewer, 2011)

Material und Methoden

Rancimat

Zur Bestimmung der Oxidationsstabilität der additivierten Kraftstoffe wurde der Metrohm Biodiesel Rancimat 873 verwendet, die Methode entsprach der DIN EN 15751. Bei diesem Messverfahren wird die Oxidation des Biodiesels durch kontinuierliche Luftzufuhr und Erhitzung beschleunigt. Die Kraftstoffalterung erfolgt in einem mehrstufigen Prozess. Peroxide werden hauptsächlich als primäre Abbauprodukte gebildet, Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren als sekundäre. Als Messparameter dienen die sekundär produzierten niedermolekularen Säuren (Essigsäure und Ameisensäure). Diese leicht flüchtigen Substanzen werden über den Luftstrom in ein zweites Gefäß mit destilliertem Wasser geleitet, in welchem die Leitfähigkeit gemessen wird. Die Zeit bis zum Auftreten der sekundären Oxidationsprodukte und dem damit einhergehenden Leitfähigkeitsanstieg des Wassers wird als Induktionszeit ausgegeben (Manual 873 Biodiesel Rancimat).

Verwendete Chemikalien

Als Grundlage für die Versuche wurden verschiedene Hydrazide (Vanillinsäurehydrazid [VSH; Quelle: Alfa Aesar], Benzoessäurehydrazid [BSH; Quelle: Merck], Pivalinsäurehydrazid [PivSH; Quelle: Eigensynthese F.Bär], m-Anissäurehydrazid [ASH; Quelle: Aldrich Chemistry]) ausgewählt, welche bereits in anderen Untersuchungen hohe oxidationsstabilisierende Wirkungen aufwiesen (Bär und Krahl, 2014). Diese wurden mit Butylhydroxytoluol (BHT; Quelle: Lanxess) kombiniert, da sich dieses bereits in der Kraftstoffindustrie etabliert hat. Um synergistische Effekte mit natürlichen Antioxidantien zu untersuchen, wurde α -Tocopherol



(Quelle: EMD Millipore) als natürlich vorkommendes Antioxidans verwendet. Als Kraftstoff wurde Rapsölmethylester in destillierter und undestillierter Form verwendet (Quelle: ASG – Analytik Service Gesellschaft).

Versuche zur Detektion eines synergistischen Effekts

Um einen synergistischen Effekt zu detektieren wurden die verschiedenen Additive jeweils in einer Konzentration von 3,63mmol/kg in den Kraftstoff eingewogen, da dies in etwa einer Massenkonzentration von 0,05 % (w/w) entspricht. Bei der Kombination von zwei Additiven wird auf diese Weise der ungefähre Richtwert von 0,1% (w/w) für Additive erreicht (Arbeitsgemeinschaft Qualitätssicherung Biodiesel e.V.). Die Messungen erfolgten am Rancimat. Bei jeder Messreihe wurde der unadditivierte Blend mitgemessen, um die Werte durch Nullwertbereinigung vergleichbar zu machen. Da einige Hydrazide sehr schlecht löslich waren, wurden sie zur Homogenisierung ins Ultraschallbad gestellt (15min, 40°C).

Ergebnisse

Aus den Tabellen 1 und 2 wird ersichtlich, dass die Kombination aus BHT mit den verschiedenen Hydraziden einen negativen Effekt ausweist. Hieraus lässt sich schließen, dass statt eines synergistischen Effekts ein Antagonismus der beiden Substanzen vorliegt. Dieser resultiert daraus, dass das stärkere Antioxidans das schwächere regeneriert und dadurch nicht mehr als antioxidatives Agens zur Verfügung steht (Verena Alexa Ohm, 2007). Auffallend an den Ergebnissen ist allerdings, dass die Hydrazide BSH, VSH und PivSH in undestilliertem RME eine signifikant höhere Induktionszeit (zwischen Faktor 2 und 6,5) im Vergleich zu den Proben in destilliertem RME aufweisen. Aus diesen Werten lässt sich schließen, dass die verwendeten Hydrazide ein synergistisches Antioxidans-System mit einem natürlich vorkommenden Inhaltsstoff bilden. Zur Bestätigung dieser Hypothese, wurden die Hydrazide in einem weiteren Versuchsaufbau mit α -Tocopherol, einem natürlich in Ölen vorkommenden Antioxidans, kombiniert (Tabelle 3).

Tabelle 1: Messungen mit destilliertem RME(B100)

Additive	Destillierter RME (B100)		
	Nullwertbereinigte Induktionszeiten[h]	Soll-Werte bei Addition der Einzelwerte [h]	Differenz
BHT	5,49		
VSH	1,94 ¹		
BSH	1,91 ¹		
PivSH	0,61 ¹		
ASH	0,37		
BHT+VSH	6,47	7,53	-1,06



Tabelle 2: Messungen mit undestilliertem RME (B100)

Additive	Undestillierter RME (B100)		
	Nullwertbereinigte Induktionszeiten[h]	Soll-Werte bei Addition der Einzelwerte [h]	Differenz
BHT	5,45		
VSH	10,19 ¹		
BSH	12,31 ¹		
PivSH	1,23 ¹		
ASH			
BHT+VSH	11,28	15,64	-4,36
BHT+BSH	13,22	17,76	-4,54
BHT+PivSH	6,1	6,68	-0,58

Um die Einflüsse von unbekanntem Inhaltsstoffen auszuschließen, wurde destillierter RME verwendet. Die erlangten Messwerte weisen in Kombination tatsächlich erhöhte Oxidationsstabilitäten im Vergleich zur Akkumulation der Einzelwerte auf. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Differenzen in Kombination mit α -Tocopherol deutlich geringer ausfallen, als in den undestillierten Proben aus Tabelle 3. Daher ist anzunehmen, dass ebenfalls Effekte mit anderen Inhaltsstoffen des RME vorliegen.

Additive	Nullwertbereinigte Induktionszeiten [h]	Soll-Werte bei Addition der Einzelwerte [h]	Induktionszeit Soll-Werte
α -Tocopherol	3,3		
VSH	1,94		
BSH	1,91		
PivSH	0,61		
ASH	0,37		
α -Tocopherol + VSH	7,32	5,24	+2,08
α -Tocopherol + BSH	5,42	5,21	+0,21
α -Tocopherol + PivSH	4,6	3,91	+0,69
α -Tocopherol + ASH	5,87	3,67	+2,2

Tabelle 3: Messungen mit α -Tocopherol



Zusammenfassung und Ausblick

Da die Relevanz der Forschung im Bereich der Antioxidantien für Biodiesel stetig zunimmt, sollten die hier ausgeführten Ansätze Ausgangspunkte für weitere Forschungen sein.

Den vielversprechendsten Ansatz für die Detektion eines synergistischen Effekts stellten Hydrazide in undestilliertem RME dar. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass ein starker synergistischer Effekt mit einem natürlich vorkommenden Antioxidans vorliegt. Da zum Zeitpunkt der Durchführung der Projektarbeit keine Messmethode existierte, die eine Detektion der genauen Bestandteile des RME ermöglichte, kann keine Aussage über die beteiligten Stoffe getroffen werden. Ein wirksamer Synergismus mit einem natürlich vorkommenden Antioxidans würde zusätzlich zur Effektivität bei der Oxidationsstabilisation auch einen wirtschaftlichen Aspekt begünstigen, da diese Substanzen nicht zusätzlich zugefügt werden müssten.

Literaturverzeichnis

Bär, Ferdiand; Krahl, Jürgen (2014): UFOP Abschlussbericht.

Brewer, M. S. (2011): Natural Antioxidants. Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. In: *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 10 (4), S. 221–247. DOI: 10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x.

Diezemann, Matthias; Puschmann, Heike; Müller, Sven; Brauer, Maximilian (2014): Diesel-Rme-Ethanol-Kraftstoff Für Dieselmotoren. In: *MTZ Motortech Z* 75 (4), S. 14–21. DOI: 10.1007/s35146-014-0310-z.

Jacobi, Heike; Witte, Irene (1995): Additive und synergistische Kombinationswirkungen von Xenobiotika in subtoxischen Konzentrationen auf menschliche Fibroblasten. In: *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* 7 (5), S. 256–260. DOI: 10.1007/BF03038744.

Manual 873 Biodiesel Rancimat, Methrom GmbH & Co. KG.

Martin Pehnt, Joachim Nitsch (2011): Bedeutung alternativer Antriebe und Kraftstoffe für den Ressourcen- und Klimaschutz. In: *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, S. S. 732–737.

Rawat, Devendra S.; Joshi, Girdhar; Lamba, Bhawna Y.; Tiwari, Avanish K.; Kumar, Pankaj (2015): The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropha and Karanja biodiesels. In: *Energy* 84, S. 643–655. DOI: 10.1016/j.energy.2015.03.024.

Schober, Sigurd; Mittelbach, Martin (2004): The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. In: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106 (6), S. 382–389. DOI: 10.1002/ejlt.200400954.

Verena Alexa Ohm: Konzentrationsabhängige Interaktionen zwischen alpha-Tocopherol und weiteren Antioxidantien in lipidhaltigen Systemen 2007.



Kraftstoff- und Brennstoffwechselwirkungen



Chemische Analyse von Blends aus Heizöl und Biodiesel

Stefanie Kerkering

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Abstract

Um eine Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen zu erzielen, werden biogene Komponenten wie Fettsäuremethylester Heizölen und Dieselmotorkraftstoffen beigemischt.

Der Einsatz von Heizölen mit einem biogenen Anteil kann allerdings zu Problemen in Heizungsanlagen führen. Aufgrund der langen Lagerdauer werden Sedimente gebildet, die sich beispielsweise an Düsen und Filtern ablagern. Dies kann einen Ausfall der Anlagen bewirken. Die Bildung von Sedimenten und die Beteiligung einzelner fossiler und biogener Komponenten sind bis heute nicht hinreichend aufgeklärt. Verschiedene Stoffgruppen stehen im Verdacht die Sedimentbildung zu fördern.

In dieser Arbeit konnten durch PetroOXY-Messungen, unter Verwendung von Modellbrennstoffen und unterschiedlichen Additiven, Phenole als wirksame Substanzklasse identifiziert werden, indem sie einen verlängernden Effekt auf die Stabilität der Modellbrennstoffe ausüben. Durch Extraktion der natürlich vorhandenen Phenole aus einem kommerziellen Heizöl konnte dieser Einfluss auch auf reale Brennstoffe übertragen werden. Bei der Langzeitlagerung kommerzieller Blends, die denselben Biodieselanteil aber unterschiedliche Heizöle enthielten, konnten Unterschiede bei der Sedimentbildung beobachtet werden. In dem Blend mit einem um etwa das Dreifache geringeren Phenolgehalt bildete sich nach circa 15 Monaten Lagerung ein Sediment, während der andere Blend über 24 Monate stabil war. Neben Abbauprodukten aus den Fettsäuremethylestern konnten in dem Sediment außerdem Ketone fossilen Ursprungs sowie Kopplungsprodukte aus Fettsäuremethylestern und stickstoffhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden.

Einleitung

Erneuerbare Energiequellen werden immer bedeutender, um eine stärkere Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen zu erreichen. Methylester pflanzlicher und tierischer Fette werden Heizölen und Diesel-Kraftstoffen beigemischt. Diese Mischungen, sogenannte Blends, zeigen jedoch häufig eine geringere Stabilität gegenüber Oxidation als rein fossile Brennstoffe. Die Aufnahme von Sauerstoff in die ungesättigten Fettsäuremethylester (FAME) führt zu einer erhöhten Polarität der Produkte und somit zur Bildung von Sedimenten in der unpolaren Matrix. Dies kann zur Verlegung von Filtern und Düsen in Heizungssystemen mit anschließendem Ausfall der Anlage führen. Auch fossile Bestandteile stehen im Verdacht, an der Sedimentbildung beteiligt zu sein. Die oxidative Kopplung von Phenolen durch die Beteiligung elektronenreicher stickstoffhaltiger Verbindungen wird als ein wichtiger Schritt in der Bildung von Sedimenten vorgeschlagen [1]. Allerdings ist die Abhängigkeit der



Oxidationsstabilität von der Zusammensetzung des Brennstoffgemischs bis heute nicht verstanden.

Um die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten zu untersuchen, wurde die Arbeit in verschiedene Arbeitspakete unterteilt. Im Arbeitspaket 1 wurden Modellbrennstoffen einzelne Verbindungen verschiedener Stoffklassen beigemischt, um deren Auswirkungen auf die Stabilität zu untersuchen. Im Arbeitspaket 2 wurde überprüft, ob die Ergebnisse der Modellbrennstoffe auch auf reale, kommerzielle Heizöle übertragbar sind. Durch das Arbeitspaket 3, in dem reale Heizöle, Biodiesel und Blends aus diesen über einen Zeitraum von bis zu 24 Monaten bei 40 °C in offenen Gefäßen gelagert wurden, sollten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, welche Veränderungen in den Brennstoffen stattfinden und ob es zu einer Sedimentbildung kommt. Im Arbeitspaket 4 erfolgte eine Analyse der Sedimente, die Aufschlüsse darüber geben sollte, welche Verbindungsklassen an der Sedimentbildung beteiligt sind. Dazu wurden verschiedene analytische Methoden eingesetzt.

Mit den erhaltenen Informationen aus den verschiedenen Arbeitspaketen sollten Erkenntnisse darüber gewonnen werden, welche Veränderungen in den fossilen und biogenen Brennstoffen sowie in den Blends stattfinden und welche Verbindungsklassen zu positiven oder negativen Beeinflussungen der Stabilität beitragen. Brennstoffe sollen in Zukunft gezielt auf diese Stoffe hin untersucht werden können, damit eine Vorhersage ihrer Stabilität möglich wird.

Arbeitspaket 1 – Einfluss von Additiven auf Modellbrennstoffe

In diesem Arbeitspaket wurden die Einflüsse verschiedener fossiler und biogener Komponenten auf die Stabilität von Heizölen untersucht. Diese Additive wurden einzeln in künstlich erzeugte Modellbrennstoffe, die Biodiesel (MB100), Heizöl extra leicht (MB0) und Blends aus diesen (MB10) nachempfunden sind, beigemischt. Somit können Wechselwirkungen mit unbekanntem, in realen Heizölen enthaltenen Verbindungen, wie Heterocyclen, nahezu ausgeschlossen werden. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen, wurden jeweils gleiche Konzentrationen ($6,5 \cdot 10^{-5}$ mol) der jeweiligen Additive zugesetzt. Die Konzentration wurde dabei so gewählt, dass sie sich der real vorhandenen Konzentration der Stoffgruppen in kommerziellen Heizölen annähert. Die Mischungen wurden mit dem PetroOXY-Schnellalterungsverfahren (Sauerstoff 99,6 %, 140 °C, 7 bar Anfangsdruck, 9 mL Probenvolumen) gealtert. Nach Erreichen der Induktionszeit wurde die Alterung abgebrochen und die Proben mit verschiedenen Methoden analysiert. Die Ergebnisse dieses Arbeitspaketes sollen dazu beitragen, Verbindungen zu identifizieren, die einen positiven (verlängernden) oder negativen (verkürzenden) Einfluss auf die Stabilität haben.

Die Modellbrennstoffe setzen sich wie folgt zusammen:

Tabelle 1: Zusammensetzung des fossilen Modellbrennstoffs MB0.



	Zusammensetzung	Anteil [%] (m/m)
Shellsol D100	<i>n</i> -, <i>iso</i> -, Cycloalkane (C ₁₃ – C ₁₇)	34,75
Shellsol T100	98% Alkane, 2% Cycloalkane	34,75
Shellsol A100	aromatische Kohlenwasserstoffe (C ₉ – C ₁₀)	12,99
Shellsol A150	aromatische Kohlenwasserstoffe (C ₉ – C ₁₀)	12,99
Toluen		0,03
1-Methylnaphthalin		4,50

Tabelle 2: Zusammensetzung des biogenen Modellbrennstoffs MB100.

FAME	Anteil (% m/m)
Methylstearat (C18:0)	3,00
Methyloleat (C18:1)	63,00
Methylinoleat (C18:2)	34,00

Der Modellblend MB10 wurde aus einer 10 %-igen Mischung (m/m) des MB100 mit dem MB0 hergestellt.

Es wurden verschiedene heteroatomare Verbindungen untersucht. Dabei wurden stickstoff-, sauerstoff- und schwefelhaltige Verbindungen, deren Vorkommen in einem kommerziellen Heizöl zu erwarten ist, eingesetzt.

Die deutlichsten Ergebnisse wurden durch den Einsatz verschiedener Phenole erzielt. Dabei wurden natürliche fossile und biogene Verbindungen aber auch in der Industrie eingesetzte synthetische Verbindungen untersucht. Die Ergebnisse der PetroOXY-Messungen für den Modellbrennstoff MB10 sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

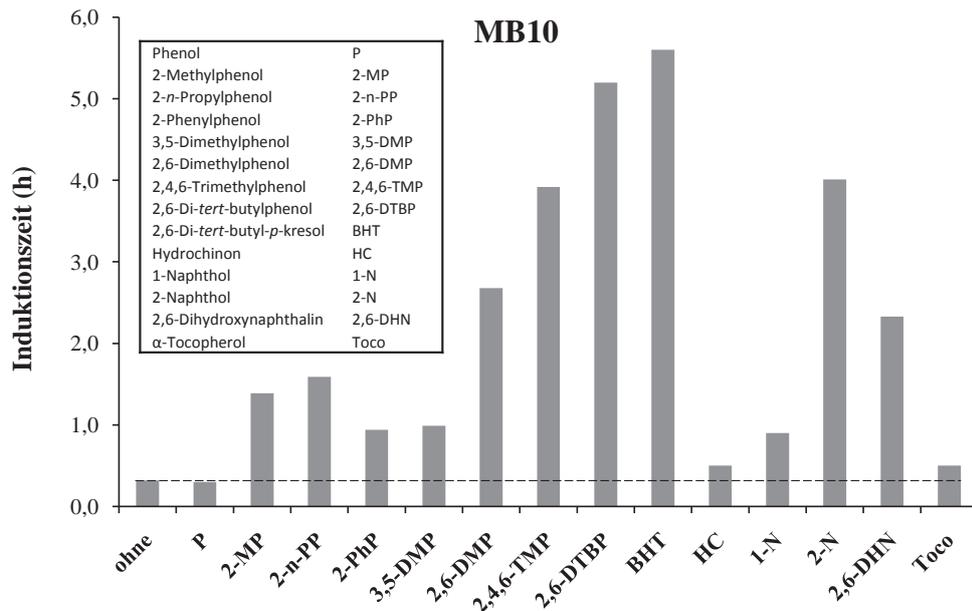


Abbildung 1: Oxidationsstabilitäten des MB10 mit Zusatz verschiedener Phenole [2].

Wie Abbildung 1 zeigt, wird durch die Zugabe aller untersuchten Phenole eine Verlängerung der Induktionszeit erzielt [2]. Insbesondere mehrfach in *ortho*- und *para*-Position substituierte Verbindungen führen zu einer Verbesserung der Stabilität, wohingegen Substituenten in *meta*-Position nur einen geringen Anstieg bewirken. Dies wird durch den Vergleich von 3,5- mit 2,6-Dimethylphenol deutlich. Aber auch die Größe des aromatischen Systems scheint einen Einfluss auf die Stabilität zu haben. So weist 2-Naphthol eine 13-fach höhere Wirkung auf als Phenol. Interessant ist, dass Tocopherol als bekanntes natürliches Antioxidans nur zu einer schwachen Verbesserung führt. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass die wirksame Konzentration bereits überschritten ist [3].

Arbeitspaket 2 – Einfluss von Phenolen auf reale Heizöle

Der Einfluss natürlich vorhandener Phenole auf die Stabilität realer Brennstoffe wurde untersucht. Die im Arbeitspaket 1 als stabilitätssteigernd befundenen Phenole wurden dazu aus einem kommerziellen Brennstoff extrahiert. Die extrahierten Phenole wurden zu dem unbehandelten Heizöl hinzugegeben und die Oxidationsstabilitäten des unbehandelten, des extrahierten und des additvierten Heizöls gemessen und verglichen.

Dazu wurden 50 mL eines kommerziellen Heizöls mit einer Kaliumhydroxid-Lösung (30 % w/w, 3 x 150 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet, um so den phenolfreien Brennstoff zu erhalten. Die wässrige Phase wird mit Schwefelsäure neutralisiert und mit Dichlormethan (3 x 250 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Auf diese Weise werden die extrahierten Phenole gewonnen. Die Vollständigkeit der Extraktion wurde mithilfe von GC/AED-Messungen nach Derivatisierung zu Ferrocencarbonsäureestern durchgeführt [4].



Da die Phenole aus 50 mL Heizöl extrahiert und zu 11 mL desselben, unbehandelten Heizöls hinzugegeben wurden, wäre die 5,55-fache Menge an Phenolen im Vergleich zum unbehandelten Heizöl zu erwarten gewesen. Jedoch wurde nur die doppelte Menge nachgewiesen. Mögliche Ursachen dafür könnten eine unvollständige Derivatisierung oder eine unvollständige Rückextraktion aus der wässrigen Phase sein.

Die Stabilitäten der drei erhaltenen Proben wurden mithilfe der PetroOXY-Methode gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

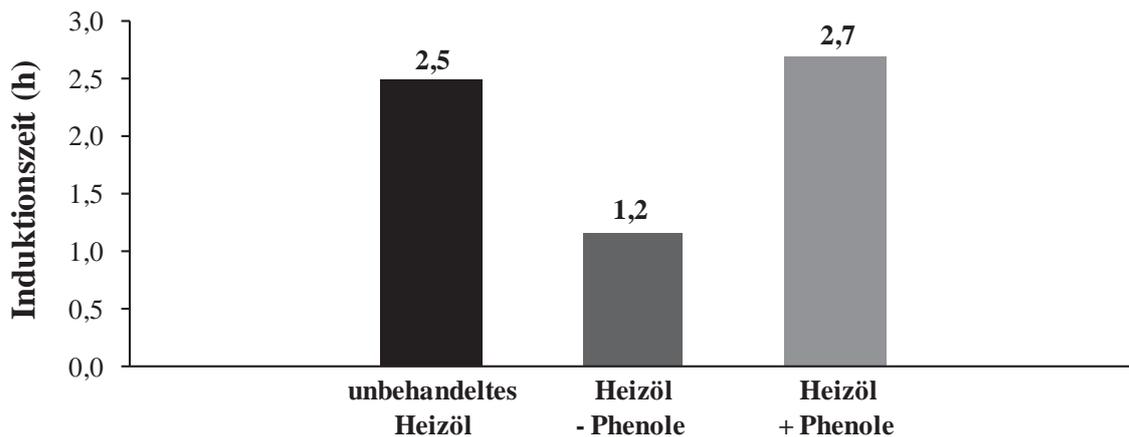


Abbildung 2: Oxidationsstabilitäten der Heizöle vor (links) und nach Phenol-Extraktion (Mitte) sowie nach Zugabe der extrahierten Phenole (rechts).

Die unbehandelte Probe zeigt eine Oxidationsstabilität von 2,5 Stunden. Nach Entfernung der Phenole verringert sich die Stabilität um mehr als die Hälfte auf 1,2 Stunden. Das Heizöl mit der doppelten Menge Phenole weist mit einer Induktionszeit von 2,7 Stunden nur eine leicht erhöhte Stabilität gegenüber dem unbehandelten Heizöl auf. Es scheint kein linearer Zusammenhang zwischen der Induktionszeit und der Konzentration der Phenole vorzuliegen, da möglicherweise eine Sättigung eingetreten ist. Den natürlicherweise in fossilen Heizölen vorhandenen Phenolen kann also eine positive Wirkung auf die Oxidationsstabilität zugeschrieben werden, da deren Abwesenheit zu einer deutlich niedrigeren Stabilität führt.

Arbeitspaket 3 – Langzeitlagerung realer Heizöle

Ziel des Arbeitspakets war es, die Lagerung von biogenen und fossilen Heizölen sowie von Blends dieser unter realistischen Bedingungen nachzustellen und Oxidationsprodukte zu identifizieren, die Hinweise auf den Alterungsmechanismus sowie die Wechselwirkung zwischen fossilen und biogenen Bestandteilen geben.

Dazu wurden jeweils zwei fossile Heizöle, zwei Biodiesel sowie zwei Blends (Biodiesel-Anteil 10 %) aus diesen in offenen Gefäßen bei 40 °C einer Langzeitlagerung unterzogen. Die Lagerdauer für die Biodiesel-Proben betrug zwölf Monate, die der Heizöle und Blends 24 Monate. Um einen Einfluss von Metallen als mögliche Katalysatoren für die Alterungsreaktionen auszuschließen, wurden Gefäße aus Glas für die Lagerung gewählt. Diese



wurden außerdem nicht mit einem Deckel versehen, um einen Austausch der Proben mit Luftsauerstoff zu ermöglichen.

Die Probenbezeichnungen und die Zusammensetzungen der Heizöle sind in Tabelle 3 dargestellt. Eingesetzt wurden Heizöle extra leicht schwefelarm, deren Schwefelgehalt auf maximal 50 ppm begrenzt ist. Die Blends enthalten in beiden Fällen Biodiesel 1, da die Kombination aus RME und SME eine realistische Zumischung darstellt.

Tabelle 3: Übersicht über die eingesetzten Heizöle in der Langzeitlagerung.

Probenbezeichnung	Material
B1	Heizöl 1
B2	Heizöl 2
B3	Heizöl 1 + 10 % (m/m) Biodiesel 1
B4	Heizöl 2 + 10 % (m/m) Biodiesel 1
B5	Biodiesel 1 (70 % RME + 30 % SME)
B6	Biodiesel 2 (100 % RME)

SME/RME = Fettsäuremethylester aus Soja/Raps

Um eine Übersicht über die Hauptbestandteile der Brennstoffe zu bekommen, wurde einerseits die Aromatenverteilung der Heizöle sowie deren Stickstoff- und Phenolgehalt (Tabelle 4) und andererseits die FAME-Verteilung der Biodiesel (Tabelle 5) bestimmt:

Tabelle 4: Aromatenverteilung, Stickstoffgehalt und Phenolgehalt in den Heizölen.

	Mono- Aromaten (% m/m)	Di-	Tri-	Aromaten gesamt	Phenole gesamt [ppb]	Stickstoff gesamt [ppm]
Heizöl 1 (B1)	23,9	6,2	0,8	30,9	3.150	129
Heizöl 2 (B2)	29,9	2,4	0,2	32,5	8.450	60

Tabelle 5: FAME-Verteilung der häufigsten Fettsäuren der Biodiesel.

	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
(% m/m)						
Biodiesel 1 (B5)	6,4	2,3	52,1	28,3	8,2	0,5
Biodiesel 2 (B6)	4,6	1,9	61,3	20,3	9,0	0,6



Alle sechs Wochen erfolgte die Entnahme jeweils eines Gefäßes jeder Probe, sodass in regelmäßigen Abständen Untersuchungen der Proben stattfinden konnten. Dabei wurden Elementaranalysen durchgeführt, um den Einbau von Sauerstoff beobachten sowie Infrarot-, Massen- und Kernspinresonanzspektrometrie, um den Auf- oder Abbau funktioneller Gruppen nachvollziehen zu können. Durch die Ionenausschlusschromatographie wurde die Entstehung kurzkettiger Carbonsäuren sowie mithilfe der Gel-Permeations-Chromatographie die Bildung von Oligomeren und Polymeren gezeigt [5].

Beide fossilen Heizöle zeigten während der gesamten Lagerdauer von 24 Monaten keine Anzeichen von Veränderungen. Anders ist es bei den rein biogenen Brennstoffen. Beide Biodiesel zeigten während der gesamten Lagerzeit von zwölf Monaten kontinuierliche Veränderungen in der Zusammensetzung, die sich stark ähneln. Die beiden reaktivsten Ester der Linolensäure (drei Doppelbindungen) und der Linolsäure (zwei Doppelbindungen) wurden besonders stark (60 % bzw. 40 %) abgebaut. Häufige Oxidationsprodukte waren dabei Epoxide, Aldehyde und Säuren. Da sich die Polarität der Biodieselmatrix durch den Einbau von Sauerstoff gleichmäßig erhöht, bleiben die Oxidationsprodukte löslich und eine Sedimentbildung konnte in beiden Proben nicht beobachtet werden. In den beiden Blends sind hingegen Unterschiede während der Lagerung zu beobachten. Sie bestehen aus demselben Biodiesel mit unterschiedlichen fossilen Heizölen. Während ein Blend (B4) über die gesamte Lagerdauer kaum messbare Veränderungen aufwies, bildete sich in dem anderen Blend (B3) nach circa 15 Monaten Lagerung ein rotes Sediment.



Abbildung 3: Im Blend B3 gebildetes Sediment.

Gleichzeitig mit Einsetzen der Sedimentbildung, konnten auch Veränderungen in dem flüssigen Anteil des Brennstoffs nachgewiesen werden. Ein starker Anstieg des Sauerstoffanteils zeigt an, dass durchschnittlich 1,4 Sauerstoffatome zusätzlich in die FAME-Moleküle eingebaut wurden.

Aufgrund der Ergebnisse der Blend-Analysen kann geschlossen werden, dass der fossile Anteil einen entscheidenden Beitrag zur Sedimentbildung leistet. Ein möglicher Zusammenhang könnte zwischen der Neigung zur Sedimentbildung und der Phenolkonzentration bestehen. Die beiden verwendeten Heizöle unterscheiden sich deutlich in ihrem Phenolgehalt. Während das Heizöl, welches in dem instabilen Blend B3 eingesetzt wurde, circa 3.150 ppb Phenole aufweist, sind es im stabilen Blend B4 8.450 ppb. Um eine tatsächliche Korrelation zu belegen, müssten jedoch weitere Blends eingelagert und deren Sedimentbildung beobachtet werden.

Arbeitspaket 4 – Sedimentanalytik der Langzeitlagerungsproben

Das Sediment, das sich im Blend B3 nach 19,5 Monaten Lagerung gebildet hat, wurden auf seine Zusammensetzung untersucht. Dazu wurde einerseits die Elementaranalyse verwendet und zum anderen die hochauflösende Massenspektrometrie. Mit deren Hilfe konnten Hinweise erhalten werden, inwieweit verschiedene Stoffklassen an der Sedimentbildung beteiligt sind.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der Elementaranalyse des Blends B3.

Probe	Lagerdauer (Monate)	C % (m/m)	H	O
	0,0	85,69±0,09	13,24±0,03	1,28±0,02
Blend (B3)	18,0	85,21±0,01	13,10±0,03	2,09±0,00
	24,0	85,04±0,05	13,10±0,02	2,20±0,01
Sediment B3	19,5	69,73±0,01	9,09±0,01	20,96±0,06

In dem Sediment des Blends B3 ist ein deutlich höherer Sauerstoffgehalt vorhanden als in dem flüssigen Brennstoff. Davon ausgehend, dass hauptsächlich ungesättigte FAME an der Sedimentbildung beteiligt sind, wurden durchschnittlich 2,2 zusätzliche Sauerstoffatome, neben den beiden Sauerstoffatomen der Estergruppe, in die FAME-Moleküle eingebaut, die Bestandteile des Sediments sind. Aufgrund der dadurch erhöhten Polarität der Oxidationsprodukte, scheinen sich diese in der unpolaren Blend-Matrix zusammenzulagern und miteinander zu reagieren, wodurch das Sediment gebildet wird.

Ob auch andere Verbindungsklassen einen Anteil am Sediment haben, wird mithilfe der Massenspektrometrie untersucht (Orbitrap, ESI im positiven Modus).

Nach der Derivatisierung von Aldehyden und Ketonen in dem Sediment mithilfe des 3-(Aminoxy)-*N,N,N*-trimethylpropan-1-aminiumbromids, konnten neben Verbindungen wie Methyl-9-oxooctanoat und weiteren Verbindungen, die als Abbauprodukte aus den Fettsäuremethylestern entstehen, außerdem auch eine Reihe an unterschiedlich alkylierten Verbindungen nachgewiesen werden, die ausschließlich aus dem fossilen Anteil stammen können.

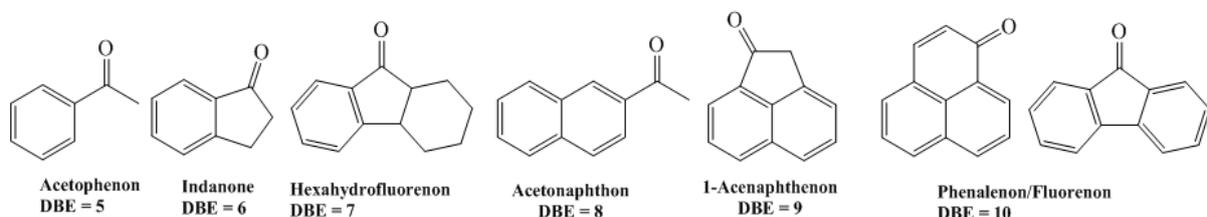


Abbildung 4: Mögliche Strukturen der im Sediment des Blends B3 nach 19,5 Monaten Lagerung identifizierten Verbindungen aus dem fossilen Heizöl, mit DBE = Doppelbindungsäquivalent.

Außerdem konnte im Sediment eine Gruppe von Verbindungen identifiziert werden, die durch die Entstehung von Kopplungsprodukten zwischen Fettsäuremethylestern und fossilen Komponenten erklärt werden kann, da hier Stickstoff eingebaut wurde. Eine mögliche Struktur eines solchen Produkts ist in Abbildung 5: Mögliche Struktur eines Kopplungsprodukts aus je einem fossilen und biogenen Bestandteil. zu sehen.

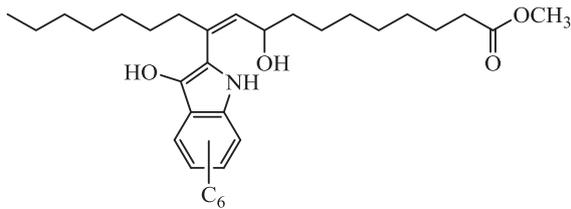


Abbildung 5: Mögliche Struktur eines Kopplungsprodukts aus je einem fossilen und biogenen Bestandteil.

Somit konnten erstmalig Kopplungsprodukte zwischen biogenen und fossilen Bestandteilen in einem Sediment nachgewiesen werden, welches sich in einem Blend unter annähernd realen Lagerungsbedingungen gebildet hat.

Fazit

Die Verbindungsklasse der Phenole stellte sich als eine mit großem positivem Einfluss auf die Stabilität von Brennstoffen und deren Blends heraus. Möglicherweise ließe deren Analyse in dem jeweiligen Brennstoff vor dem Einsatz in Heizungsanlagen eine Vorhersage der Stabilität zu. Dies müsste durch weitere Untersuchungen bestätigt werden. Da durch die Entschwefelung der Rohöle auch ein Großteil der natürlich vorkommenden Phenole entfernt wird, wäre eine gesonderte Untersuchung des Einflusses verschiedener synthetischer Antioxidantien auf die Langzeitlagerung durch definierte Zugabe zu verschiedenen Brennstoffen ebenfalls sinnvoll.

Um auszuschließen, dass die zunächst stabilisierenden Phenole selbst Reaktionen eingehen, die eine Sedimentbildung begünstigen, muss der Einfluss der Phenole auf die Sedimentbildung in einer größer angelegten Versuchsreihe genauer untersucht werden.

Ähnliche Versuche sollten auch mit stickstoffhaltigen Verbindungen durchgeführt werden, da diese in Form von Kopplungsprodukten mit Fettsäuremethylestern ebenfalls im Sediment nachgewiesen werden konnten.



Literaturverzeichnis

- [1] Beaver, B., Gao, L., Burgess-Clifford, C., Sobkowiak, M. (2005), On the Mechanisms of Formation of Thermal Oxidative Deposits in Jet Fuels. Are Unified Mechanisms Possible for Both Storage and Thermal Oxidative Deposit Formation for Middle Distillate Fuels? *Energy Fuels*, 19(4), S. 1574-1579.
- [2] Kerkering, S., Koch, W., Andersson, J. T. (2015), Influence of Phenols on the Oxidation Stability of Home Heating Oils/FAME Blends, *Energy Fuels*, 29(2), S. 793–799.
- [3] Kamal-Eldin, A. (2006), Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(12), S. 1051-1061.
- [4] Weber, W. (2013), Entwicklung einer optimierten Atomemissionsdetektion von metallhaltigen Verbindungen für die gaschromatographische Analyse von Phenolen. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.



Untersuchung der künstlich beschleunigten thermo-oxidativen Kraftstoffalterung unter wiederholter Zuführung frischen Kraftstoffs

Eileen Beck¹, Sarah Erdenbrecher¹, Ferdinand Bär¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Das stetig wachsende Umweltbewusstsein unserer Gesellschaft lässt die Nachfrage an nachhaltigen alternativen Fahrzeugen und damit verbunden, erneuerbaren Kraftstoffquellen zunehmend ansteigen. Biodiesel gilt hierbei als zentrales Dogma und in Verbindungen mit der Hybridmotorenteknik zu einem Trend unserer Zeit. Allerdings hat die Verwendung von Biodiesel Nachteile, die auf die geringe Oxidationsstabilität zurückzuführen sind.

Biodiesel ist im Gegensatz zu fossilem Brennstoff ein reaktiver Brennstoff, der während einer längeren Lagerungsperiode, beispielsweise im Tank eines Hybridautos, auch deutlich stärkere Alterungserscheinungen mit sich zieht. Diese können im Motorraum einen folgenschweren Verschleiß bewirken. Mit Hilfe der Rancimat-Methode nach DIN EN 15751 wurde die thermo-oxidative Kraftstoffalterung mit simulierten Nachtanken untersucht, um den Nachweis zu erbringen, welchen Einfluss die Zugabe frischen Kraftstoffs auf den Alterungsprozess bewirkt.

Messungen an GC-MS, IR und GPC ergaben ein klares Bild, das den positiven Effekt des simulierten Nachtankens bestätigt und zusätzlich interessante Aspekte über den Einfluss der frisch zugegebenen Antioxidantien eröffnet.

Einführung

In unserer auf Nachhaltigkeit bedachten Gesellschaft haben erneuerbare Energieformen eine wachsende Bedeutung. Ein stark inspirierter Sektor ist die Kraftstoff- und Automobilindustrie, welche die Forschung an Biodiesel vorantreibt/fördert.

In Deutschland werden den Dieselmotoren derzeit 7 % Biodiesel beigemischt. Die EU-Richtlinie zur Förderung der Verwendung Erneuerbarer Energien (2009/28/EG) fordert eine Erhöhung des Anteils an erneuerbarer Energie im Verkehrssektor bis zum Jahr 2020 auf das Mindestziel von 10% (Amt für Veröffentlichungen). Zur Erfüllung dieses Ziels wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Tests mit 10 % Biodiesel (B10) im Kraftstoff durchgeführt.

Biodiesel beinhaltet, je nach der Pflanzenölquelle, aus der er gewonnen wurde, Anteile ungesättigter Fettsäuremethylester (FAME). An den reaktiven Doppelbindungen kann Luftsauerstoff leicht oxidativ angreifen (Sharma et al., 2007). Es erfolgt eine teilweise Polymerisation und Oxidation des Kraftstoffes. Hierdurch entstehen kurzkettige Alterungsprodukte mit funktionellen Gruppen und hochmolekulare Alterungsprodukte. Als



Folge dessen verändert sich der Kraftstoff zunehmend in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die sogenannte Verharzung die Alterung tritt ein (Fang und McCormick, 2006). Zur Unterbindung dieser Alterungserscheinung werden dem Kraftstoff Antioxidantien zugesetzt, welche durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms in der Lage sind, alterungsbedingte Radikale abzusättigen.

Diese Erscheinungen sind für Kraftfahrzeuge mit Hybridmotoren als problematisch zu werten. Kritisch sind hierbei die Langzeitlagerung und damit verbundene Alterungsprozesse im Kraftstoff. Die Korrosivität und Viskosität nehmen mit steigender Alterungsdauer zu, somit ergibt sich ein starker Verschleiß im Motorraum (Schaak, 2012).

Diese Aspekte der Biodieselalterung sind Gegenstand der hier vorgestellten Projektarbeit über den Einfluss des simulierten Nachtankens, d.h. die Zugabe frischer reaktiver Molekülgruppen auf die künstlich beschleunigte thermo-oxidative Kraftstoffalterung, zu untersuchen. Der Kraftstoff muss thermo-oxidativ beschleunigt gealtert werden, um schnellst mögliche Ergebnisse zu erhalten, da eine Kraftstoffalterung unter realen Bedingungen zu lange dauern würde. Des Weiteren erfolgt die Alterung der Proben auf diese Weise unter gleichen Bedingungen, was deren Vergleichbarkeit möglich macht.

Methode und Materialien

Für die laboratorischen Untersuchungen sind zum einen reiner Rapsölmethylester RME (B100) relevant, der zurzeit in Deutschland am häufigsten als Biodiesel eingesetzt wird (bezogen von der ASG – Analytik Service Gesellschaft) relevant, zum anderen ein Gemisch aus 10% RME und fossilem Dieselkraftstoff DK-12 (B10). Der Biodiesel (RME B100) ohne synthetische Additive wurde am 16.06.2014 geliefert (bezogen von der ASG – Analytik Service Gesellschaft), der fossile Dieselkraftstoff DK12 wurde aus Restbeständen des Thünen Instituts Braunschweig bezogen.

Die Kraftstoffalterung erfolgte mittels Rancimat-Methode, 873 Rancimat der Firma Metrohm nach DIN EN 15751:2014-06. Diese definiert ein Verfahren zur thermooxidativ beschleunigten Kraftstoffalterung. Die Oxidationsstabilität wird in Form einer sogenannten Induktionszeit angegeben. Diese beschreibt den Zeitpunkt, zu dem natürliche und synthetische Antioxidantien im Kraftstoff aufgebraucht wurden und sich chemische und physikalische Eigenschaften des Kraftstoffs nachhaltig ändern. Simuliert wurde das Nachtanken im zwei Stunden Intervall.

Hierfür wurde, dem Gesamtvolumen von 7,5 g, die Hälfte an gealtertem Dieselkraftstoff entnommen und mit frischem Kraftstoff wieder auf 7,5 g aufgefüllt. Es ergeben sich sieben Intervalle, von P0 bis P6. P0 beschreibt dabei die erstmalige Entnahme zwei Stunden nach der Induktionszeit. Der Verlauf eines eigens durchgeführten Alterungsprozess ist in Tabelle 1 ersichtlich. Simultan zu den Nachttankproben (NT) altert eine jeweilige Vergleichsprobe (Vgl) mit, bei der kein Nachtanken simuliert wird.

Um die Induktionszeit der Proben zu bestimmen, wurden Vorversuche durchgeführt. Anhand der resultierenden Ergebnisse konnte der Alterungsstartpunkt und der Startpunkt für die erste Zugabe frischen Kraftstoffs festgelegt werden.



Tabelle 1 Probenbeschreibung

	B100		B100
Induktionszeit:	8.49 h		
P0 (Startpunkt für erstmaliges Nachtanken)	10.49 h	P4	18.49 h
P1	12.49 h	P5	20.49 h
P2	14.49 h	P5	22.49 h
P3	16.49 h		

Die Messungen erfolgten an einem Agilent 7890 A GC System mit nachgeschaltetem Agilent 5975 MSD. Zur Probenpräparation wurden 20 μL Probe in 1 mL Diethylether gelöst.

GC-Parameter:

- Trennsäule: Phenomenex ZB-WAX plus (Länge: 60 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke 0,25 μm)
- Ofen-Programm: Starttemperatur 100°C
- Temperaturrampe: 12 °C/min auf 220 °C
- 220 °C für 40 min halten
- Injektionsvolumen: 1 μL
- Inlettemperatur: 280 °C
- Mobile Phase: Helium
- Druck: 25,804 psi
- Gesamtfluss: 34 ml/min
- Splitverhältnis: 30:1
- Splitfluss: 30 mL/min

Die Oligomere des RME werden mittels GPC (Agilent 1260 InfinityQuaternary LC System) mit einer Brechungsindex Detektion (Agilent 1260 InfinityRefractive Index Detector) analysiert. Die Trennung erfolgt mit 3 x 30 cm PSS SDV (Partikelgröße 5 μm Porosität; erste Säule 50 Å; zweite Säule 100 Å; dritte Säule 1000 Å) Säulen.

Weitere Parameter der GPC sind:

- Temperatur des RI Detektors und der Säule: 45 °C
- Injektionsvolumen: 100 μL
- Konzentration: 100 mg Analyt pro ml THF
- Durchflussrate: 0.5 mL/min
- Mobile phase: Tetrahydrofuran (Applichem, GPC grade).

Eine Kalibriergerade wurde mit Polyethylene glycol erstellt (Agilent PEG calibrationkit Part No.: PL2070-0100), mit molaren Massen zwischen 196 Da – 21300 Da

Die funktionellen Gruppen wurden mit dem Infrarotspektrometer (IR) NICOLET 6700 FT-IR von Thermo Scientific erfasst.



Ergebnisse

Zu Beginn der Versuchsdurchführung und Messung der Ergebnisse wurden Hypothesen über den Ausgang des Projekts aufgestellt.

Zu diesen Erwartungen zählt zum einen die Reduktion des Alterungsprozesses durch die Zugabe der frischen Molekülgruppen während des Nachtankens. Die Vergleichsproben müssten also deutlichere Alterungserscheinungen als die Proben mit simuliertem Nachtanken aufweisen. Zum anderen wurden Vorüberlegungen zum Alterungsverlauf der Proben nach der Induktionszeit getroffen. Der erwartete Abbau ungesättigter Fettsäuremethylester für die Vergleichsprobe gleicht einer exponentiell abfallenden Kurve (Bär, 2015). Die Konzentration an reaktiven Molekülgruppen wird also mit zunehmender Alterungsdauer geringer, da kein Nachtanken erfolgt.

Vom Alterungsverlauf der Nachtank-Proben ist ein stufenweiser Abfall der Konzentration an reaktiven Molekülgruppen zu erwarten. Der Verlauf gleicht zu Beginn, bis zum ersten simulierten Nachtanken P0, dem der Vergleichsproben. Ab P0 wird den NT-Proben im zwei Stunden Intervall frischer RME zugeben. Dadurch kommt es zu einem Anstieg der Konzentration an frischen Molekülgruppen und der wiederholten Anreicherung an Antioxidantien in der Probe.

Daraus resultierend bildet sich für jedes Intervall kurzzeitig eine neue Induktionszeit. Die eigentliche Alterung erfolgt also erst wenn die zugegeben Antioxidantien verbraucht sind und ist anschließend, bis zum erneuten Nachtanken, ebenfalls exponentiell abfallend.

Die Alterungskurve der NT-Proben gleicht demzufolge einer gezackten Linie, die deutlich langsamer den Alterungsgrad der Vgl-Proben erreichen wird.

GC-MS-Analyse

Alle verwendeten Werte sind Peakflächen, die in Relation zu Palmitinsäuremethylester (C:16:0) stehen und auf 1 normiert wurden. Zur quantitativen Auswertung und Normierung des Abbaus ungesättigter Fettsäuremethylester wurde Formel 1 verwendet. Es wurde Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylester (C18:2), Linolensäuremethylester (C18:3) betrachtet, da an den hier enthaltenen Doppelbindungen eine gut nachvollziehbare Oxidation stattfindet. Dies ist ein Anzeichen für die Kraftstoffalterung.

Formel 1 zur GC-MS Analyse

$$\frac{\frac{C18:X_{xh}}{C16:0_{xh}}}{\frac{C18:X_{0h}}{C16:0_{0h}}}$$

In Abbildung 1 sind die Auswertungen der GC-MS Analysen der B100 NT Proben graphisch dargestellt. Man kann erkennen, dass C18:1 in nahezu unveränderter Konzentration erhalten bleibt, auch die C18:2- und C18:3-Konzentrationen sind ab dem dritten Nachtanken (P3) nahezu konstant.

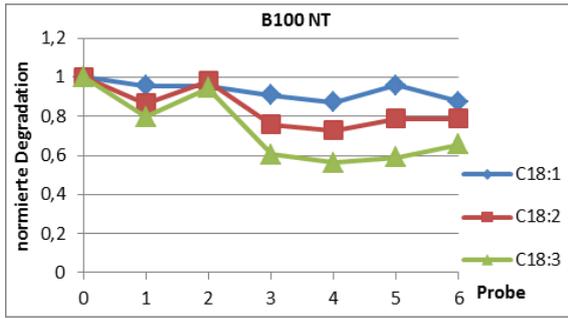


Abbildung 1 GC-MS Analyse von B100 NT

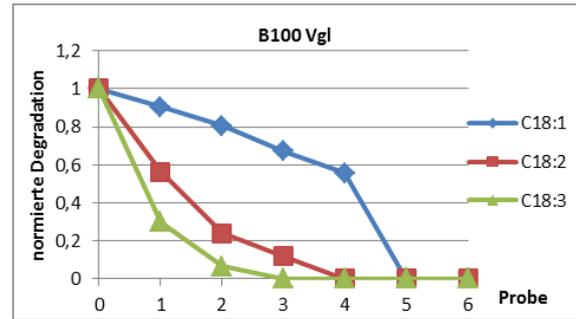


Abbildung 2 GC-MS Analyse von B100 Vgl

Dem gegenüber sieht man in Abbildung 2, der B100 Vergleichsprobe einen exponentiellen Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester.

Die GC-MS-Analyse bestätigt die Erwartung, dass das Nachtanken einen positiven Einfluss auf die Kraftstoffalterung hat. Beim Nachtanken entsteht durch die Zugabe von frischem Biodiesel, und damit auch frischen Antioxidantien, eine neue Induktionszeit. Diese neue Induktionszeit wird mit den gewählten zwei Stunden Intervallen nicht überschritten, was sich positiv auf die Alterungsprodukte in unserer Probe auswirkt. Somit ist die Kontinuität von C18:2 und C18:3 in Abbildung 1 zu erklären.

GPC-Analyse

Alle Werte der GPC-Messungen sind relative molare Massen, welche auf einen Standard bezogen sind.

In Abbildung 3 sieht man nur geringfügige Veränderungen zwischen P0 bis P4 der B100 Nachtankproben. Der RME-Peak von P5 und P6 fällt bei etwa 400 g/mol stark ab. Dies steht in keiner Relation zu den GC-MS und IR Messungen. Dieser Effekt konnte abschließend nicht erklärt werden.

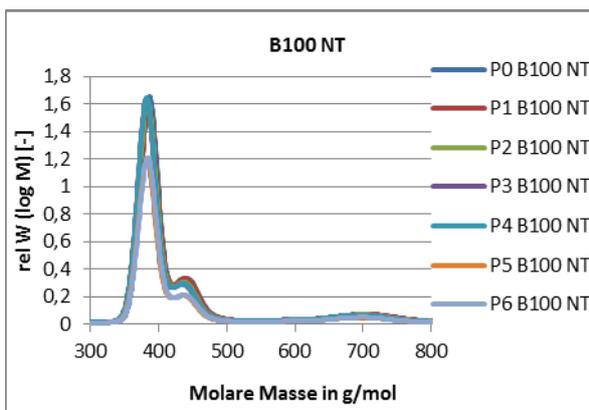


Abbildung 3 GPC-Analyse von B100 NT

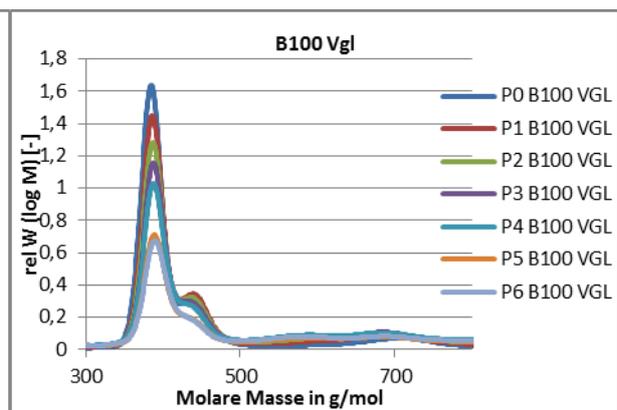


Abbildung 4 GPC-Analyse von B100 Vgl

Bei der Betrachtung des Peaks um 700 g/mol wird deutlich, dass sich hier keine weiteren Oligomere ausgebildet haben. Die Vergleichsprobe zeigt einen deutlichen Unterschied am RME-Peak, sowie am Oligomer-Peak. (Abbildung 4)

Um den Unterschied zwischen der nachgetankten Probe und der Vergleichsprobe zu verdeutlichen, wurden diese in Abbildung 5 überlagert. Der Fokus liegt hierbei auf den Proben mit der längsten Alterungsdauer (P6).

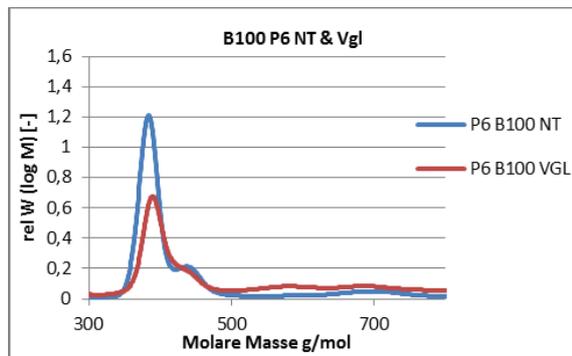


Abbildung 5 GPC Analyse, Überlagerung der NT-Probe und Vergleichsprobe von B100 in P6

Die Nachtankprobe weist einen deutlich höheren RME-Gehalt als die Vergleichsprobe auf. Außerdem hat das Nachtanken einen reduzierenden Effekt auf die Oligomerbildung. Dies wird anhand des Peaks um 700 g/mol deutlich. Dieser fällt bei der Nachtankprobe wesentlich geringer aus.

IR-Analyse

Gemessen wurden die Vergleichs - und Nachtankproben der Blends B10 und B100 in den Intervallen P0-P6. In diesem Bericht wird aufgrund des annähernd ähnlichen Alterungsprozesses von B100 und B10 Spektren der B10 vernachlässigt. Jedoch ist die Konzentration an Alterungsprodukten in den B10-Proben geringer, was auf den niedrigeren Biodieselanteil zurückzuführen ist.

In der Abbildung 6 sind die Spektren aller B100 NT dargestellt. Hier sind keine deutlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Alterungsintervallen zu erkennen. Das Entstehen von Alterungsprodukten und die Wirkung der frischen funktionellen Gruppen ist hier nicht eindeutig festzustellen.

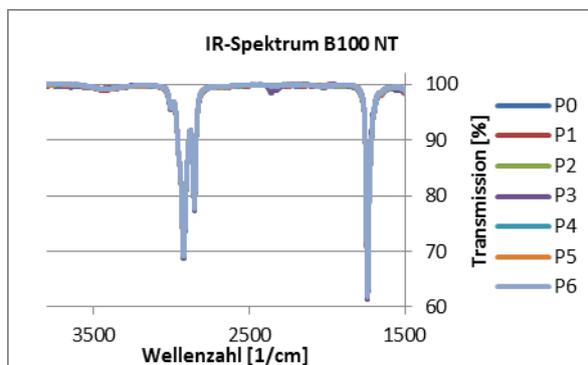


Abbildung 6 IR Analyse von B100 NT

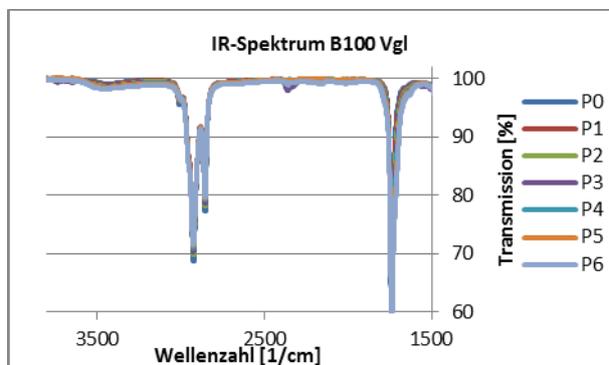


Abbildung 7 IR Analyse von B100 Vgl

Hingegen sind bei der Betrachtung der Spektren aus den Proben des B100 in Abbildung 7 deutliche Unterschiede während des Alterungsprozess erkennbar. Verglichen mit den

Spektren der B100 NT-Proben in Abbildung 6, unterscheiden sich die einzelnen Spektren mit zunehmender Alterungsdauer.

Wird der Fokus auf einen für die Alterung relevanten Bereich gelegt, so ist das Verhalten der Proben während des Alterungsprozess und der Einfluss des simulierten Nachtankens besser zu beobachten.

Die Betrachtung der OH-Absorptionsbande, der Spektren der B100 NT–Proben, zeigt in Abbildung 8, dass diese sehr dicht beieinander liegen und sich in einem Bereich von 99 – 100% einpegeln.

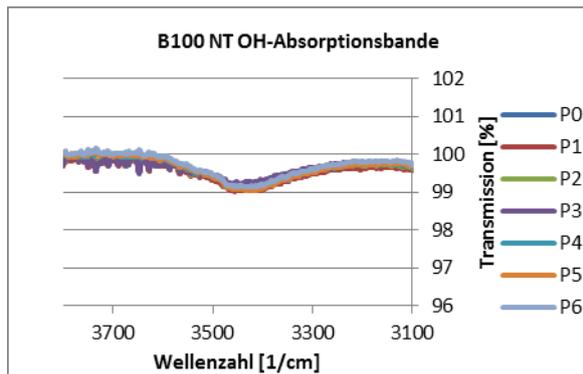


Abbildung 8 IR Analyse von B100 NT OH-Absorptionsbande

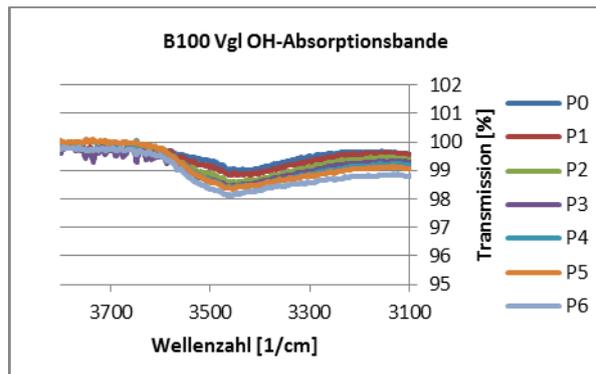


Abbildung 9 IR Analyse von B100 Vgl OH-Absorptionsbande

Verglichen mit den Nachtankproben, zeigt sich in Abbildung 9, dass die Bildung von Alterungsprodukten der B100 Vgl-Proben mit zunehmendem Intervall ansteigt. Es kommt also zu einer Anreicherung an sauerstoffhaltigen Oxidationsprodukten, z.B. Alkoholen und Säuren.

Die erhaltenen Ergebnisse aus den IR-, GC-MS- und GPC-Messungen, lassen auf einen positiven Einfluss des simulierten Nachtankens schließen, wenn dieses im zwei Stunden Intervall abläuft. Die Gegenüberstellung der Nachtank-Proben und der simultan laufenden Vergleichsproben weist einen erkennbaren Trend zur Reduktion des Auftretens von Alterungsprodukten durch die Zugabe frischer Molekülgruppen auf. Durch diesen Nachweis konnte die Erwartung über den Einfluss des simulierten Nachtankens auf das Alterungsverhalten bestätigt werden.

Der erwartete Alterungsverlauf hat sich durch die resultierenden Messergebnisse nur zum Teil bestätigt. Der Verlauf der Vgl-Proben bleibt annähernd exponentiell abfallend. Die Erwartung, dass der Alterungsverlauf der Nachtank-Proben schrittweise abfallend ist, konnte nicht bestätigt werden.

Der Einfluss der durch jedes Nachtank-Intervall zugegebenen Antioxidantien sorgte entsprechend der Ergebnisse für einen geringen Anstieg der Alterungskurve für die Nachtank-Proben. Die Zugabe des frischen RME und der verbundenen Anreicherung an Antioxidantien ließ jeweils eine deutlich längere neue Induktionszeit als erwartet in der Probe entstehen. Der Abbau der Antioxidantien und der damit verbundene Eintritt der Alterung gingen somit langsamer vonstatten und konnten nicht innerhalb der jeweiligen 2h-Intervalle erfolgen. Die Konzentration an frischen Molekülgruppen war also über den gesamten Alterungsverlauf der NT-Proben annähernd ähnlich, es konnte nur ein geringer Anteil abgebaut und in typische



Alterungsprodukte umgewandelt werden. Deutlich zu erkennen ist dies an den erhaltenen Ergebnissen, da die Nachtank-Proben untereinander nur sehr geringe Unterschiede aufweisen.

Diskussion

Vermutlich haben die durch den frischen Kraftstoff wiederholt zugegebenen Antioxidantien den Alterungsverlauf stark verschoben. Deshalb kann nicht mehr von einer stufenweisen Alterung ausgegangen werden, was zu der Annahme führt, dass sich der Alterungsprozess durch den Einfluss der nachgetankten Antioxidantien auf eine positive Weise regulieren lässt, ggf. kann eine Alterung vollständig unterbunden werden.

Dies zeigen vor allem die Ergebnisse der GC-MS Untersuchung Abbildung 1-4. Hier ist ein Trend einer gleichbleibenden Alterungsstufe der NT-Proben zu erkennen und keine schrittweise Reduktion der ungesättigten Fettsäuremethylester. Der Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester der Vergleichsproben ist, wie erwartet, exponentiell abfallend.

Die Anzahl der Alterungsintervalle und der damit verbundene Alterungsverlauf sind durch die kurze Bearbeitungszeit nicht sehr deutlich ausgeprägt. Dennoch lassen die Ergebnisse auf einen Zusammenhang zwischen der Anreicherung an Alterungsprodukten und der zunehmenden Alterungsdauer schließen.

Die Induktionszeit ist trotz voran gegangener Untersuchungen schwer exakt zu ermitteln, dies muss bei der Ergebnisbetrachtung mit einbezogen werden. Der PO des B10 wurde daher erst vier Stunden nach der eigentlichen Induktionszeit entnommen. Aus diesem Grund ist C18:3 bei der GC-MS Analyse in Abbildung 4 bereits bei PO vollständig abgebaut.

Durch das simulierte Nachtanken entsteht in den NT-Proben eine Verdünnung, die nicht auf die simultan laufenden Vgl-Proben angewandt wurde. Es erfolgte lediglich eine Entnahme, wodurch kein einwandfreier Vergleich beider Probentypen möglich ist.

Ausblick

Diese Projektarbeit lässt sich durch eine Vielzahl weiterer Untersuchungen erweitern. Eine interessante Möglichkeit wäre beispielsweise die Untersuchung des Alterungsverhaltens der Proben nach der neuen Induktionszeit, um den Einfluss der Antioxidantien in diesem Versuchsablauf genauer betrachten zu können.

Um die Verdünnungsproblematik zu beseitigen, müsste das Gesamtvolumen der Vergleichsprobe den durchgeführten Alterungsintervallen angepasst werden.

Die jeweiligen neuen Induktionszeiten, welche durch Nachtanken entstehen, kann man über die Rancimat-Methode detektieren. Des Weiteren kann die Länge der genutzten Alterungsintervalle variiert werden, um die Zugabe frischer Molekülgruppen zu optimieren und eine Alterung nahezu vollständig zu unterbinden. Der bestmögliche Zeitpunkt zur Antioxidantienbeimischung könnte ebenfalls bestimmt werden und daraus folgend eine mögliche Unterbindung der Alterung.



Aus der Projektarbeit ging hervor, dass die Alterung des Biodiesels durch simuliertes Nachtanken verringert werden kann und dass die somit zugegebenen Antioxidanten einen deutlichen Einfluss auf den Alterungsprozess auswirken. Durch gezieltes zu Nutzen machen dieser Eigenschaften, könnte dem Verschleiß im Motorraum, beispielsweise eines Hybridfahrzeuges, regulatorisch entgegengewirkt und dem Erreichen ökologischer Ziele im Verkehrssektor zugearbeitet werden.

Literaturverzeichnis

UFOP_WEB_AuszugBiodiesel_13.

Amt für Veröffentlichungen: 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.

Fang, Howard L.; McCormick, Robert L. (2006): Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. Warrendale, PA: SAE International.

Schaak, Jens (2012): Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Göttingen: Cuvillier (Fuels Joint Research Group, 1).

Sharma, Brajendra K.; Perez, Joseph M.; Erhan, Sevim Z. (2007): Soybean Oil-Based Lubricants: A Search for Synergistic Antioxidants †. In: *Energy Fuels* 21 (4), S. 2408–2414. DOI: 10.1021/ef0605854

Bär F., 2015: Publikation in Arbeit



Kraftstoff- und Motorölwechselwirkungen



Vom grünen Grönland zu molekularen Fossilien – Schmierstoffanalytik in der Praxis

Alexander Mäder

Brose Technik für Automobile

Ketschendorfer Straße 38 bis 50

96450 Coburg

Abstract

Um eine belastbare Identifizierung von Schmierstoffen zu ermöglichen wird eine Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) Target-Analytik angewandt. Anhand ausgewählter Biomarker des Basisöls kann hiermit eine belastbare Identifizierung unterschiedlichster Schmierstoffprodukte erfolgen. Basisöle aus mineralisch- und synthetischen Kohlenwasserstoffen, sowie Mischungen selbiger, konnten identifiziert und unterschieden werden. Zudem konnten verschiedene Schmierstoffsysteme des gleichen Lieferanten sicher identifiziert werden.

Einleitung

Schmierstoffe in der Automobilindustrie durchlaufen umfangreiche Freigabeprozesse, um die Verträglichkeit mit Werkstoffen oder nachgeschalteten Fertigungsprozessen zu gewährleisten. Änderungen am Schmierstoffsystem, seitens der Lieferanten oder bedingt durch veränderte Rohstoffströme direkt zur Raffinerie, können deutliche Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Schmierstoffs nach sich ziehen. Diese veränderten Schmierstoffeigenschaften haben nicht zu vernachlässigende Auswirkungen, auf die im Vorfeld in engen Spezifikationen gefassten Einsatzbedingungen des Schmierstoffs.

Beispielsweise werden zur Erhöhung der Standzeit von Stanzwerkzeugen niedrig viskose Stanz-Öle eingesetzt. Das Stanz-Öl wird kurz vor der Formung auf den Werkstoff aufgetragen und dient gleichzeitig als Korrosionsschutz für das produzierte Formteil. Nachgeführte Lackierprozesse müssen in der Lage sein, trotz verschlechterter Haftungsbedingungen durch das verbliebene Stanz-Öl, optimale Oberflächengüten zu erzeugen. Erzielt wird dies meistens durch Waschprozesse oder chemischer Absorption des verbleibenden Stanz-Öl durch abgestimmte Lackiersysteme. Eine verschlechterte Abwaschbarkeit oder Absorption des Schmiermittels hätte nicht kalkulierbare Ausfälle von, in der Regel, vollautomatischen Beschichtungsanlagen zur Folge. Um im Vorfeld die Risiken für Fertigungsanlagen zu minimieren, besteht die Möglichkeit Schmierstoffe vor deren Einsatz zu beproben. Dies deckt jedoch im Allgemeinen nur einen kleinen Teil der Einsatzparameter ab und hat zusätzlich den Nachteil, dass die Generierung der Ergebnisse mehrere Wochen in Anspruch nehmen kann. In



der Regel kann dieser lange Zeitraum nicht abgewartet werden, was überwiegend durch Kostendruck und Liefertreue begründet ist.

Es müssen daher Alternativen zur zeitintensiven Beprobung gefunden werden. Eine potentielle Möglichkeit ist die Analyse des Schmierstoffs durch gaschromatographische Methoden. Eine belastbare Identifizierung von Schmierstoffprodukten stellt jedoch hohe Anforderungen an die instrumentelle Analytik und setzt ein großes Maß an Sachverstand voraus. Beispielsweise wird durch die ähnliche chemische Zusammensetzung von Schmierstoffen, aus einem Basisöl und auf den Einsatzzweck des Produkts abgestimmte Additive und Beimischungen, die chemische Unterscheidung einzelner Produkte erheblich erschwert. Etablierte gaschromatographische Methoden stoßen daher immer häufiger an ihre Grenzen und es werden weiterführende Techniken, wie beispielsweise zweidimensionale Gaschromatographie nicht selten in Kopplung mit hochauflösender Massenspektrometrie, eingesetzt [5].

Molekulare Fossilien (Biomarker) sind abgelagerte organische Moleküle, tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, aus denen durch noch nicht vollständig geklärte geologische und chemische Prozesse das heutige Rohöl entstanden ist. Hauptsächlich sind die in den jeweiligen Rohölen enthaltenen Biomarker Sterane und Terpene, wobei die geologischen Verhältnisse (Druck, Temperatur, Tiefe, Steinvorkommen) eine deutliche Auswirkung auf die Verteilung der gefundenen Biomarker ausüben. Auch ist der Grad der Biodegradation von vorhandenen Biomarkern typisch für die jeweilige Förderregion [2]. Lagerstätten besitzen demnach einen charakteristischen Fingerprint, welcher eine Zuordnung des geförderten Rohöls erlaubt.

Durch geeignete analytische Verfahren können Biomarker auch nach der Raffination des Rohöls in den enthaltenen petrochemischen Produkten nachgewiesen werden. Bedingt durch das Blending seitens der Raffinerie (Blending = Abmischung unterschiedlicher Basisöle zur gewünschten Qualität) entsteht eine charakteristische Biomarker-Verteilung des Basisöls, welche bestenfalls auf die entsprechende Raffinerie und Produkt zurückgeführt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der sicheren Identifizierung und Unterscheidung verwendeter Schmierstoffe anhand von Biomarkern. Hierfür kommt ein Tandem-Massenspektrometer, mit entsprechender Target-Analytik an Basisölen, zum Einsatz.

Theoretische Grundlagen

Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) nutzt die Kopplung von zwei Quadrupolen (MS^1 , MS^2) und doppelter Fragmentierung der Analyten zur deren eindeutigen Identifizierung; Abbildung 17. Die Methodik beschreibt einen Prozess, bei dem in einem ersten Fragmentierungsprozess, üblicherweise nach Elektronenstoß-Ionisation (EI) oder Chemischer-Ionisation (CI), Vorläufer-Ionen gebildet werden. Die Vorläufer-Ionen werden nach definierter Masse 1 im MS^1 selektiert und einer gasgefüllten Stoßzelle (CID=Collision induced cell) zugeführt. Dort erfolgt der zweite Fragmentierungsschritt, unter Anwesenheit von Argon, mit der Bildung von Produkt-Ionen die im MS^2 nach einer Masse 2 selektiert und im Detektor analysiert werden [1].

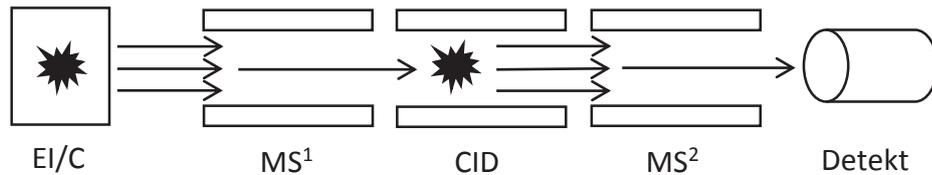


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Tandem-Massenspektrometers.

Die in Abbildung 1 gezeigte Methodik ist das am meisten genutzte MS/MS-Experiment was als Selected Reaction Monitoring bezeichnet wird. Auch ist es möglich M^2 kontinuierlich scannend zu betreiben, wodurch alle gebildeten Produkt-Ionen identifiziert werden. Dies nennt sich Product Ion Scan und kommt beispielsweise in der Methodenentwicklung, oder für den Aufbau von MS/MS-Datenbanken zum Einsatz. Neben diesen zwei Möglichkeiten existieren noch weitere, jedoch sehr spezielle, MS/MS-Methoden, welche auch zur Strukturaufklärung eingesetzt werden können. Im Normalfall erfolgt, je nach benötigtem Einsatzzweck, die Kopplung mit einem Gaschromatographen oder einer Flüssigkeitschromatographie zur Vortrennung der zu untersuchenden Analyten [1].

Einstufige Massenspektrometer (Detektion nach MS^1) kommen, trotz Einsatz von gekoppelter Chromatographie-Systeme (GC-MS oder HPLC-MS), bei hochkomplexen oder stark Matrixbelasteten Proben an ihre Analysegrenzen [3]. Beispielsweise ist die Analyse von Rohöl bzw. Schmierstoffprodukten durch Zweidimensionale-Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie ein gängiges Verfahren in der petrochemischen Industrie [3]. GC-MS ist in diesem Fall, aufgrund der komplexen Probenmatrix, nur sehr bedingt geeignet und schlichtweg mit der Anzahl an Analyten überfordert.

Ein wichtiger Vorteil der Tandem-Massenspektrometrie ist die hohe Selektivität, wodurch es das Mittel der Wahl zur Durchführung von Target-Analysen ist. Beispielsweise ist es in der vorliegenden Arbeit problemlos möglich, eine Vielzahl an Biomarker in einer komplexen Schmierstoffmatrix anhand der Vorläufer- und Produkt-Ionen zweifelsfrei zu identifizieren. Auch existieren kommerzielle MS/MS Datenbanken mit stetig steigendem Datenbestand zur belastbaren Rückführung der gefundenen Analyten [4].

Material und Methoden

Es wurden fünf Schmierstoffe unterschiedlicher Produktion mittels GC-MS und GC-MS/MS analysiert. Wichtigstes Kriterium ist die sichere Identifizierung der einzelnen Schmierstoffe anhand der Biomarkerverteilung und die Vergleichbarkeit mit herkömmlichen GC-MS Analysen. Die Untersuchung wurde als Doppelblindversuch ausgelegt. Somit war zu Versuchsbeginn nicht bekannt, welche Schmierstoffe von welchem Hersteller untersucht wurden. Auch die Eigenschaften und der Einsatzzweck der jeweiligen Probe waren unbekannt.

Alle Analysen wurden auf einem Thermo Fisher TSQ8000 GC-MS/MS System durchgeführt, wobei im Falle der GC-MS-Analysen die MS/MS-Funktionalitäten deaktiviert wurden. Als Probenvorbereitung wurden 0,1 mg des Schmierstoffs in 1 mL Hexan gelöst und 1 μ L der vorbereiteten Probe mittels Autosampler in einen PTV-Injektor injiziert.



Im Falle der GC-MS-Analysen wurden die erhaltenen Chromatogramme hinsichtlich gleicher Analyten und grafischer Ähnlichkeit des zeitlichen Verlaufs ausgewertet. Für die GC-MS/MS-Analysen wurden 30 Biomarker, überwiegend Terpene und Sterane, im Massenbereich von m/z 270 bis m/z 500 ausgewählt. Die Biomarkerverteilung der entsprechenden Probe wurde durch Integration der Peakfläche und Auftragung in ein Netzdiagramm erzeugt.

Aufgrund Geheimhaltungsvorschriften können keine näheren Angaben bzgl. der verwendeten Methode gemacht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt die erhaltenen Total ion currents (TIC) der untersuchten Schmierstoffe. Alle betrachteten Schmierstoffe eluieren komplett in einem Zeitbereich bis ca. 40 min. Qualitativ ergeben sich deutliche Unterschiede, wobei Schmierstoff B und C im Zeitbereich von ca. 15 Minuten bis 25 Minuten noch die größten Gemeinsamkeiten aufweisen. Schmierstoff A, B, D und E zeigen geringe Ähnlichkeiten, was vermuten lässt, dass es sich hierbei um unterschiedliche Produkte handelt.

Die analytbasiertere Auswertung ergab in den Proben A (17 min. bis 27 min.), C (18. Min bis 23 min.) und E (17 min. bis 27 min.) überwiegend langkettige Alkane mit Kettenlängen von C_{14} bis C_{40} , sowie gute Trefferqualitäten größer 80 % der entsprechenden NIST-Datenbank. Grundsätzlich lässt dies auf nicht vollständig getrennte Retentionsbereiche (Ölberge) schließen. Auch fanden sich eine heterogene Vielzahl von aromatischen Verbindungen, vorrangig in gut aufgelösten Peaks, zum Beispiel A: 22,25 min., B: 22,26 min., C: 21,14, D: 28,65, E:18,85, wobei die Trefferquote der Datenbank selten über 60 % zu den vorgeschlagenen Analyten lagen.

Aufgrund der großen Vielfalt an gefundenen Analyten, erwies sich ein analytbasierter Vergleich der GC-MS Analysen als wenig zielführend. Es gestaltete sich schwierig eindeutige Merkmale der jeweiligen Schmierstoffe herauszuarbeiten und diese vergleichend darzustellen. Bestenfalls konnte eine Ähnlichkeit der Schmierstoffe B und C angenommen werden.

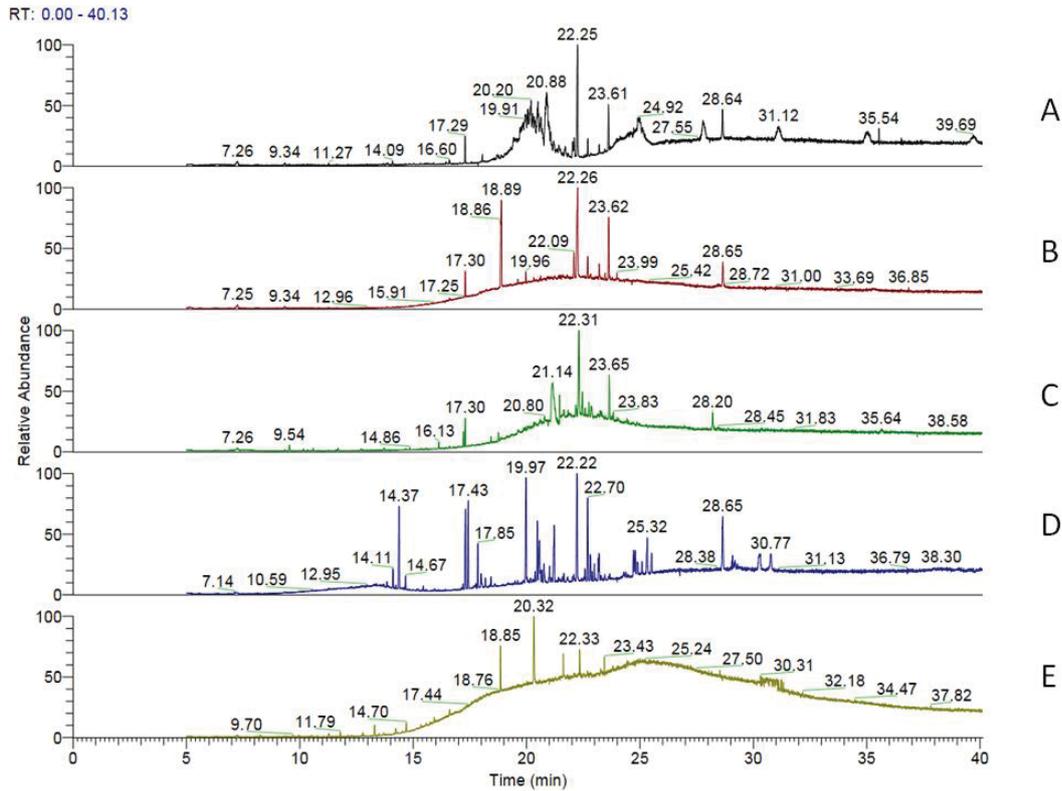


Abbildung 2: Übersicht der TIC der untersuchten Schmierstoffe.

Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der GC-MS/MS Analysen in der Übersicht, nach Datenbearbeitung und Überführung in Netzdiagramme. Das Netzdiagramm enthält eine weitaus größere Anzahl an Informationen als die GC-MS Analysen. Beispielsweise drückt sich die Konzentration der analysierten Biomarker in einer (qualitativen und dimensionslosen) Kreisverteilung aus. Demnach hätte Schmierstoff C eine hohe Konzentration an Biomarkern, gefolgt von D, A ähnlich B und E in abnehmender Konzentration.

Auch sticht Trace 15 als deutlicher Analyt in den Schmierstoffen B, C, D, und E auf. Schmierstoff A enthält offensichtlich keine Anteile an Trace 15. Vergleicht man Schmierstoff A mit den übrigen Schmierstoffen fällt sofort dessen verschiedene Biomarker-Verteilung auf. Die Schmierstoffe B, C, D, und E zeigen ähnliche Verteilungen für Tracer 8, 9 und 10, wohingegen Schmierstoff A diese Verteilung nicht aufweist.

Die Biomarker-Verteilung deutet darauf hin, dass die Schmierstoffe B, C, D, und E ein ähnliches Basisöl verwenden. B und D besitzen ein Basisöl auf Basis synthetisierter Kohlenwasserstoffe (synth. KW.) mit zusätzlicher Beimischung mineralischem Basisöls, was sehr gut aus den entsprechenden Verteilungen der Tracer 8, 9, 10, 24, 22 (gering ausgeprägt) und 23 (gering ausgeprägt) ersichtlich ist. Zusätzlich ist Tracer 15, im Falle der synthetischen Kohlenwasserstoffe, weniger stark ausgebildet und trägt hier zur Identifizierung bei.

Schmierstoff A enthält ein nicht mineralisches Basisöl auf Basis synth. KW. und hebt sich dementsprechend von allen übrigen Schmierstoffen deutlich ab. Hier zeigt sich auch, dass Trace 15 ein sehr guter Marker für Basisöle mineralischen Ursprungs darstellt. Er fehlt demnach im Falle der synthetischen Kohlenwasserstoffe vollständig. (Vergleiche auch B und D).

Die Schmierstoffe C und E sind herkömmliche Schmierstoffe mineralischen Ursprungs. Hier zeigt sich eine deutlich veränderte Biomarker-Verteilung zu B und D (synth. KW.). Trace 8 ist weniger stark ausgeprägt, Trace 10 zeigt verstärkte Intensität, ebenso Trace 15 und Trace 22.

Die Schmierstoffe A, B und C sind Produkte des gleichen, D und E jeweils von unterschiedlichen Lieferanten. A, B, C und D sind vollständig unterscheidbar. Im Falle von B und D ist zusätzlicher Aufwand nötig, um eine belastbare Identifizierung zu ermöglichen.

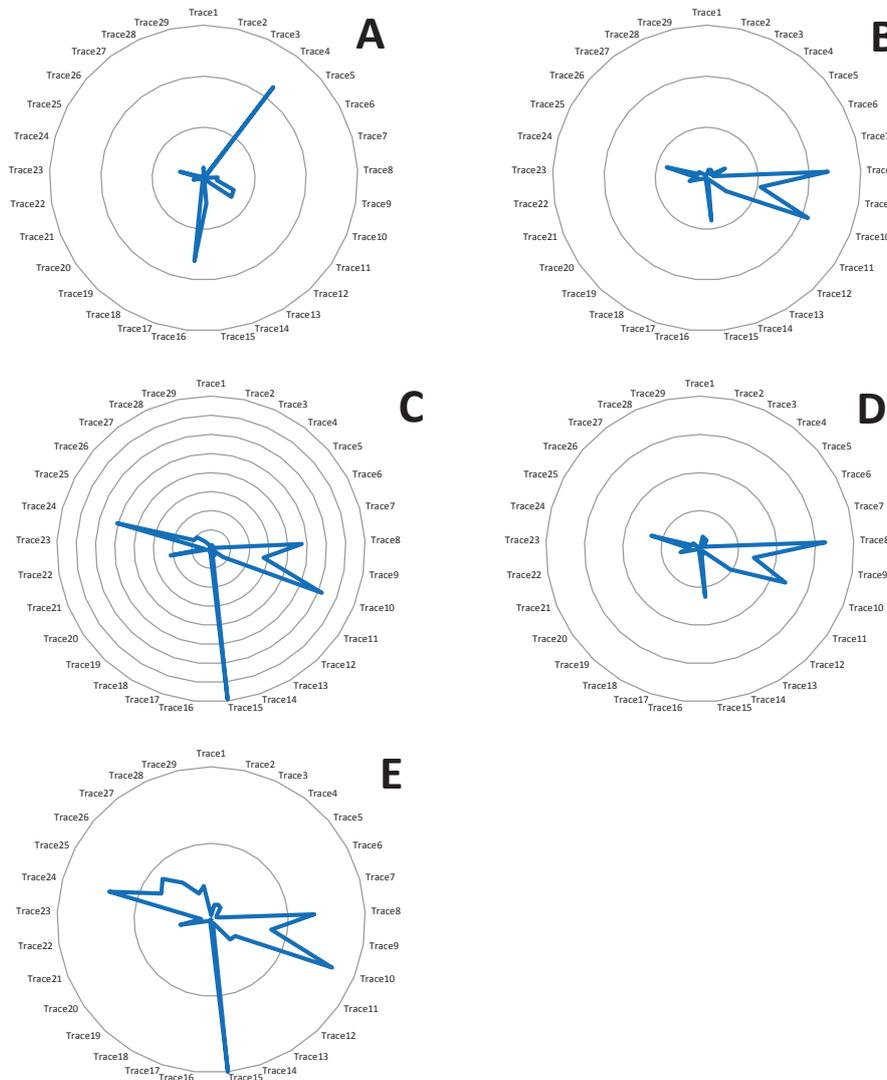


Abbildung 3: Übersicht der GC-MS/MS Analysen nach Datenaufbereitung.

Zusammenfassung und Ausblick

Insgesamt bestätigte sich die Annahme, dass sich aufgrund der komplexen Probenmatrix keine eindeutige Identifizierbarkeit mittels GC-MS ableiten lässt. Die erhaltenen Informationen sind nicht ausgeprägt genug, um Rückschlüsse auf das Basisöl oder weiterer Prozessschritte zu ziehen.

Mittels GC-MS/MS konnten nicht nur mineralöl- und -synth. KW. Basierte Schmierstoffe identifiziert, sondern auch die zugrunde liegenden Basisöle unterschieden werden.



Mischungen von synthetischen Kohlenwasserstoffen und mineralischem Basisöl wirken sich auf die Verteilung einzelner Tracer aus (Tracer 8, 9, 15 und 22) und konnten dadurch ebenfalls erkannt werden. Trace 4 scheint nur in Schmierstoff A deutlich hervorzutreten. Inwieweit dieser zur Identifizierung beitragen kann muss in weiterführenden Versuchen näher beleuchtet werden.

Es war zudem möglich die Produkte von unterschiedlichen Lieferanten zu unterscheiden. Jedoch muss dies an weiteren Schmierstoffen getestet werden um eine allgemein belastbare Identifizierung abzusichern. Dies hat den Hintergrund, dass die Biomarker-Verteilung des Basisöls durch weiterführende Prozessschritte (bspw. Hydrotreating, Blending, Additivpakete) des Lieferanten beeinflusst werden kann und hier erst eine entsprechende Datenbasis aufgebaut werden muss.

Ausblickend kann gesagt werden, dass das Fehlen einer Biomarker-Verteilung auch einen eindeutigen Rückschluss auf, beispielsweise Silikonöl basierte Schmierstoffe ermöglichen könnte. Zudem ist die Beeinflussung der Biomarker-Verteilung durch Oxidation mechanischer oder thermischer Belastung (Motorenöle, Getriebeöl) noch nicht hinreichend erforscht. Es erscheint daher zielführend auch im Vorfeld beanspruchte Schmierstoffe in weiterführende Untersuchungen aufzunehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] Jürgen H. Gross (2012) Massenspektrometrie – Ein Lehrbuch, Springer - Spektrum, Heidelberg, ISBN: 978-3-8274-2981-0, DOI:10.1007/978-3-8274-2981-0.
- [2] Erdenee Enkhtsetseg, Batdelger Byambagar, Dalantai Monkhoobor, Budeebazar Avid, Avirmed Tuvshinjargal (2011) Determination of Sterane and Triterpane in the Tamsagbulag Oilfield, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1, pp.163-168.
- [3] M. Misselwitz, J. Cochran, C. English B. Burger (2013) Fingerprinting Crude Oils and Tarballs Using Biomarkers and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography, Restek, Lit. Cat.# PCAN1789-UNV, www.Restek.com, Bellefonte.
- [4] National Institute of Standards and Technology (2014) NIST Standard Reference Database 1A, www.nist.gov, Gaithersburg.
- [5] Schrader W. Massenspektroskopie in der Energieforschung - Extreme Anforderungen an die Analytik (2013) Proceedings of the LC/MS Anwender-Forum 2013, Fulda.



Untersuchungen zum Einfluss von Modellsubstanzen auf die Squalanalterung

Markus Knorr¹

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Die Regeneration eines Dieselpartikelfilters (DPF) führt zu einem Kraftstoffeintrag in das Motoröl. Durch den eingetragenen Kraftstoff kann es zu einer Verschlämzung des Motoröls kommen und dies hat eine Verkürzung des Ölwechselintervalls zur Folge. In folgender Arbeit wurde zum besseren Verständnis der bei der Verschlämzung des Motoröls ablaufenden Prozesse versucht, mit Hilfe von Modellsubstanzen die Ölschlammzubildung im Labor nachzubilden. Als Modellsubstanz für das Grundöl konnte Squalan aus vorausgegangenen Arbeiten (Dugmore, 2011, Dugmore und Starke, 2014) identifiziert werden. Es wurden zusätzliche noch Modellsubstanzen für den mineralischen Dieselmotorkraftstoff bei den Versuchen eingesetzt und diese bei der thermooxidativen Alterung bei 110 °C und 170 °C untersucht. Hierbei stellte sich heraus, die Analysen der GPC Messungen den Untersuchungen der FTIR Spektren, Viskosität und Säurezahl widersprechen.

Einleitung

In modernen Dieselfahrzeugen ist der Einsatz eines Dieselpartikelfilters (DPF) zum Erreichen der aktuell gültigen Abgasnormen unerlässlich (Europäisches Parlament, 2007). Bei übermäßiger Partikelbelastung muss der DPF regeneriert werden, dies erfolgt durch eine späte Nacheinspritzung in den Brennraum des Motors. Bei der späten Nacheinspritzung kann unverbrannter Kraftstoff über die Kolbenwände in das Motoröl gelangen, dieser wird dadurch in die Ölwanne transportiert (Fasolo et. al, 2012). Handelsüblicher Dieselmotorkraftstoff besteht aus fossilem Dieselmotorkraftstoff mit bis zu 7 % Biodiesel (DIN EN 590). Biodiesel, der je nach Rohstoffquelle aus unterschiedlichen Fettsäuremethylestern (FAME) besteht, zeigt aufgrund seiner chemischen Struktur ein anderes Siedeverhalten als mineralischer Dieselmotorkraftstoff. Während letzterer bei motortypischen Betriebstemperaturen zum größten Teil aus dem Motoröl destilliert, verbleibt Biodiesel im Motoröl und führt zuerst zu einer Verdünnung des Motoröls, bei längerer Verweildauer kommt es zur Schlammzubildung. Diese schädigt den Motor erheblich und hat eine Verkürzung des Ölwechselintervalls zur Folge (Luther, 2008).

Um die der Ölschlammzubildung zugrunde liegenden Mechanismen besser verstehen zu können, wurden Versuche mit Modellsubstanzen durchgeführt. Hierzu gibt es bereits Voruntersuchungen, z.B. in der Arbeit von Schumacher (2013) wurde der mineralische Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel durch Modellsubstanzen ersetzt und zusammen mit Grundöl oxidiert. Auch in den Arbeiten von Dugmore (2011) und Dugmore und Stark (2014) wurde der Biodiesel durch einen Linolsäuremethylester (C18:2) als Modellsubstanz dargestellt. Hier wurde als Modellsubstanz für das Motoröl Squalan verwendet, um grundlegende



Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Squalan mit unterschiedlichen Konzentrationen von Linolsäuremethylester bei unterschiedlichen Temperaturen in einer Oxidationsbombe durchzuführen. Im Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium (Knorr et al., 2015) wurde das Verhalten von Squalan und Grundöl bei gleichen Alterungsbedingungen untersucht.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus Versuchen mit den einzelnen Modellsubstanzen in Squalan gezeigt werden.

Materialien und Methoden

Für die Alterungsversuche wurde ein Biodieselerancimat der Firma Methrom eingesetzt. Die Untersuchungen wurden bei 110 °C und 170 °C Alterungstemperatur durchgeführt. Die Temperatur von 110 °C wurde gewählt, diese ist die Norm Alterungstemperatur (DIN EN 15751) für Biodiesel. Die Temperatur von 170 °C wurde aus der Arbeit von Singer (2014) entnommen. Der Luftfluss lag bei 10 L/h. Die Probenmasse betrug jeweils 7,5 g und die Alterungsdauer 24 h.

Zum Vergleich der einzelnen Proben wurden vier Messverfahren herangezogen. Mit einem Stabinger Viskosimeter SVM3000 der Firma Anton Paar wurde die kinematische Viskosität bei 40 °C untersucht. Mit einem Säurezahlmessgerät der Firma Metrohm (888 Titrado mit 801 Stirrer) wurde die Säurezahl (TAN) nach ASTM D 664-95 bestimmt. Die Fourier-Transformations-Infrarotspektren (FTIR Spektren) wurden mit einem Nicolet Smart iTR 6700 mit ATR (attenuated total reflexion) Einheit der Firma Thermo Scientific untersucht. Zur Bestimmung der Molekülgrößenänderung vor und nach der Alterung wurde die Größenausschlusschromatographie (GPC) verwendet. Diese besteht aus der Agilent Technologie 1260 Infinity Messvorrichtung mit einer G1311B 1260 Quat Pump Quardopumpe, einem Brechzahl-detektor (RI-Detektor) G1365D 1260 MWD VL und einem G1329B 1260 ALS Autosampler. Die Säulen wurden in einem separaten Säulenofen bei konstant 45 °C gehalten. Als Vorsäule wurde eine PSS SDV 3 µm x 5 cm (Guard) Säule verwendet. Für die Trennung wurde eine PSS SDV 50 Å 3µm x 30cm, eine PSS SDV 100 Å 3µm x 30 cm und eine PSS SDV 1000 Å 3µm x 30 cm eingesetzt, zu einer Messung wurden etwa 100 mg Probe eingewogen und mit 1 ml Tetrahydrofuran (THF) (GPC grade von AppliChem) gelöst. Das THF wurde ebenfalls als Laufmittel für die GPC verwendet. Bei jeder Messung betrug der Fluss der Pumpe 0,5 ml / min und der IR-Detektor wurde konstant auf 45 °C/min gehalten.

Das Squalan (Squalan zur Synthese, CAS-Nr.: 111-01-3) und die einzelnen Bestandteile des MDK 1 wurden über VWR-International bestellt. In Tabelle 1 werden die Modellsubstanzen mit CAS-Nummer angegeben. Der MDK 1 wurde anhand einer 2D-GCMS Analyse der Firma ASG-Analytik Service GmbH zusammengestellt.



Tabelle 1 Verwendete Modellsbstanz für den MDK 1

Bezeichnung	CAS Nr.
Hexadecan	544-76-3
Isododecan	31807-55-3
Cyclododecan	294-62-2
Butylbenzen	104-51-8
Indan	496-11-7

Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen mit Squalan und den Modellsbstanz

In dieser Versuchsreihe soll der Einfluss der einzelnen Modellsbstanz auf die Squalanalterung untersucht werden. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die untersuchten Proben, die im Biodieselrancimat gealtert wurden.

Tabelle 2 Übersicht der Versuchsreihe mit Squalan und den Modellsbstanz

Squalan	n-Hexadecan	Isododecan	n-Butylbenzol	Indan	Cyclododecan
100 %					
95 %	5 %				
95 %		5 %			
95 %			5 %		
95 %				5 %	
95 %					5 %

Die gealterten Proben wurden nach der Alterung Viskosität, Säurezahl, FTIR und GPC gemessen und mit den Ausgangsproben (0h-Proben) verglichen. In Abbildung 1 sind die Messwerte der TAN Messungen dargestellt.

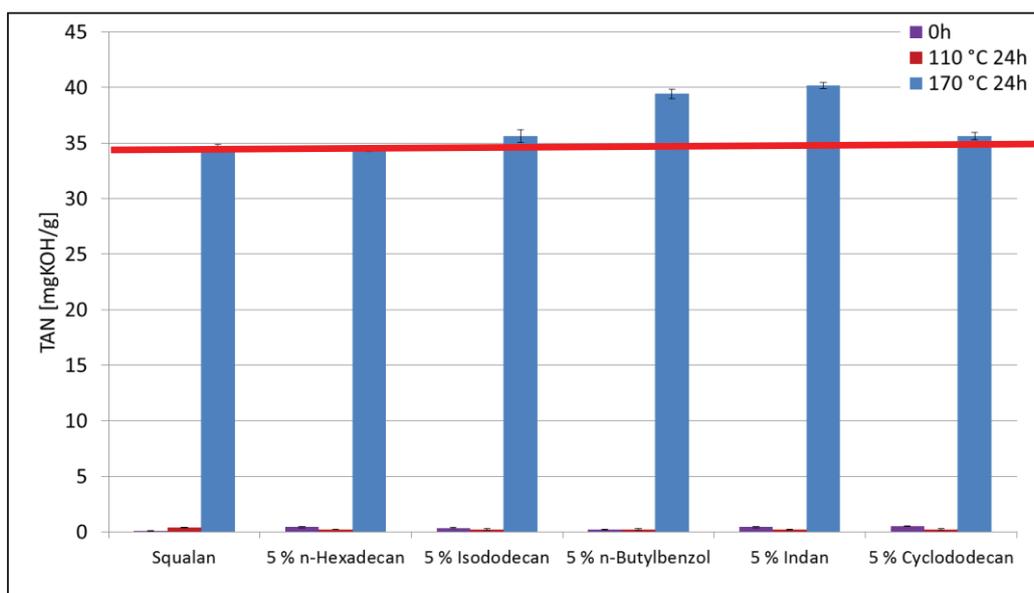


Abbildung 1 Messung der TAN von Squalan und 95 % Squalan mit 5 % der einzelnen Modellsbstanz ungealtert, bei 110 °C oder 170 °C über 24 h gealtert

Für die 0h-Proben und die Proben, die bei 110 °C gealtert wurden, kann im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung in der Säurezahl festgestellt werden. Die Proben, die bei 170 °C gealtert wurden, weisen eine starke Erhöhung der TAN auf. Vergleicht man die gemessenen Säurezahlen der Proben mit der Säurezahl der Squalanmessung, so zeigen die Proben mit den aromatischen Verbindungen eine Erhöhung von 4,85 mg KOH / g für die Probe mit n-Butylbenzol und 5,58 mg KOH / g für die Probe mit Indan im Vergleich zur reinen Squalan Probe. Schumacher (2013) hat in seiner Arbeit bereits erwähnt, dass die Proben mit Indan eine größere Neigung zur Schlamm Bildung zeigen. Eine erhöhte Säurezahl lässt auf ein solches Potential schließen, was diese Behauptung unterstreicht. In Tabelle 3 sind die TAN-Werte der 170 °C Proben und die Änderung im Vergleich zu der reinen Squalanmessung aufgeführt.

Tabelle 3 Werte der Säurezahlmessung für die 170 °C Proben aus Abbildung 20

	TAN [mg KOH / g]	Δ TAN [mg KOH / g]
100 % Squalan	34,58	
95 % Squalan 5 % n-Hexadecan	34,44	-0,14
95 % Squalan 5 % Isododecan	35,63	1,05
95 % Squalan 5 % Buthylbenzol	39,43	4,85
95 % Squalan 5 % Indan	40,16	5,58
95 % Squalan 5 % Cyclododecan	35,63	1,05

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen zeigen ein ähnliches Bild. Die gemessenen Werte der 0h-Proben und der Proben die bei 110 °C gealtert wurden, zeigen nur einen geringen unterschied. Die 170 °C Proben mit Buthylbenzol und Indan zeigen eine größere kinematische Viskosität als die Probe mit Squalan. Zusätzlich ist der Viskositätswert für die Probe mit Isododecan auch erhöht. In Abbildung 2 sind die Werte der Viskositätsmessung grafisch dargestellt, Tabelle 4 zeigt die Werte TAN und die Delta-Werte in Bezug auf die Squalanprobe.

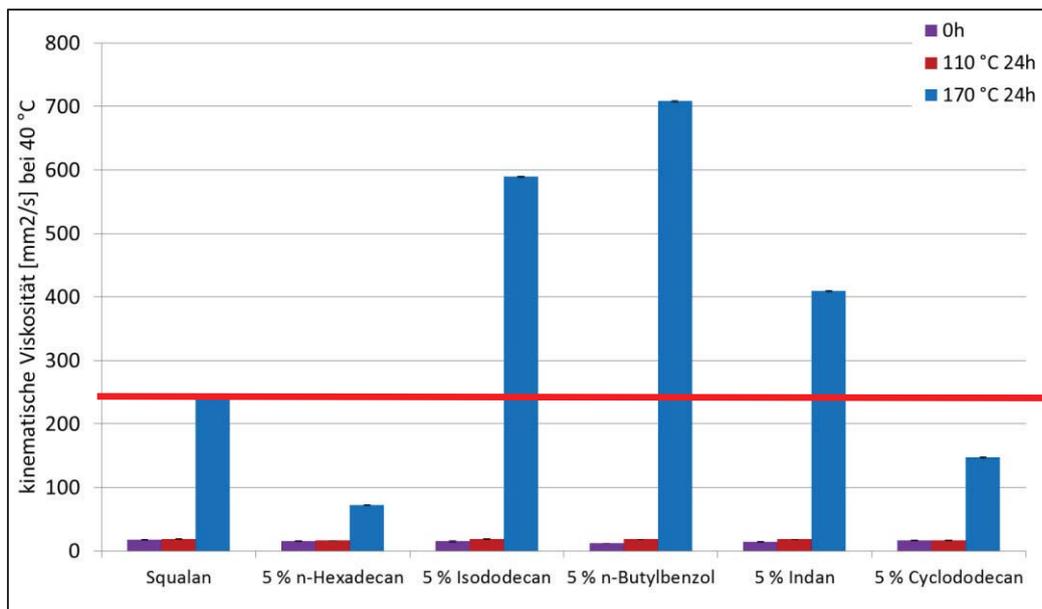


Abbildung 2 Messung der Viskosität von Squalan und 95 % Squalan mit 5 % der einzelnen Modellsubstanzen ungealtert, bei 110 °C oder 170 °C über 24 h gealtert

Tabelle 4 Werte der kinematischen Viskosität für die 170 °C Proben aus Abbildung 2

	kinematische Viskosität [mm ² /s]	Δ kinematische Viskosität [mm ² /s]
100 % Squalan	242	
95 % Squalan 5 % n-Hexadecan	72	-170
95 % Squalan 5 % Isododecan	589	347
95 % Squalan 5 % Buthylbenzol	708	466
95 % Squalan 5 % Indan	409	167
95 % Squalan 5 % Cyclododecan	147	-95

Die folgenden FTIR Spektren zeigen nur noch die Messungen bei 170 °C und vergleichen diese mit einer ungealterten Squalanprobe. In den FTIR Spektren der gemessenen Proben kann für die OH-Banden kein Unterschied in den Spektren erkannt werden (Abbildung 3). Die Carbonylbande aus Abbildung 3 ist in Abbildung 4 vergrößert dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Proben mit den aromatischen Verbindungen die größte Ausprägung der Bande zeigen, während die drei Alkanverbindungen und das reine Squalan die geringste Ausprägung der Bande aufweisen.

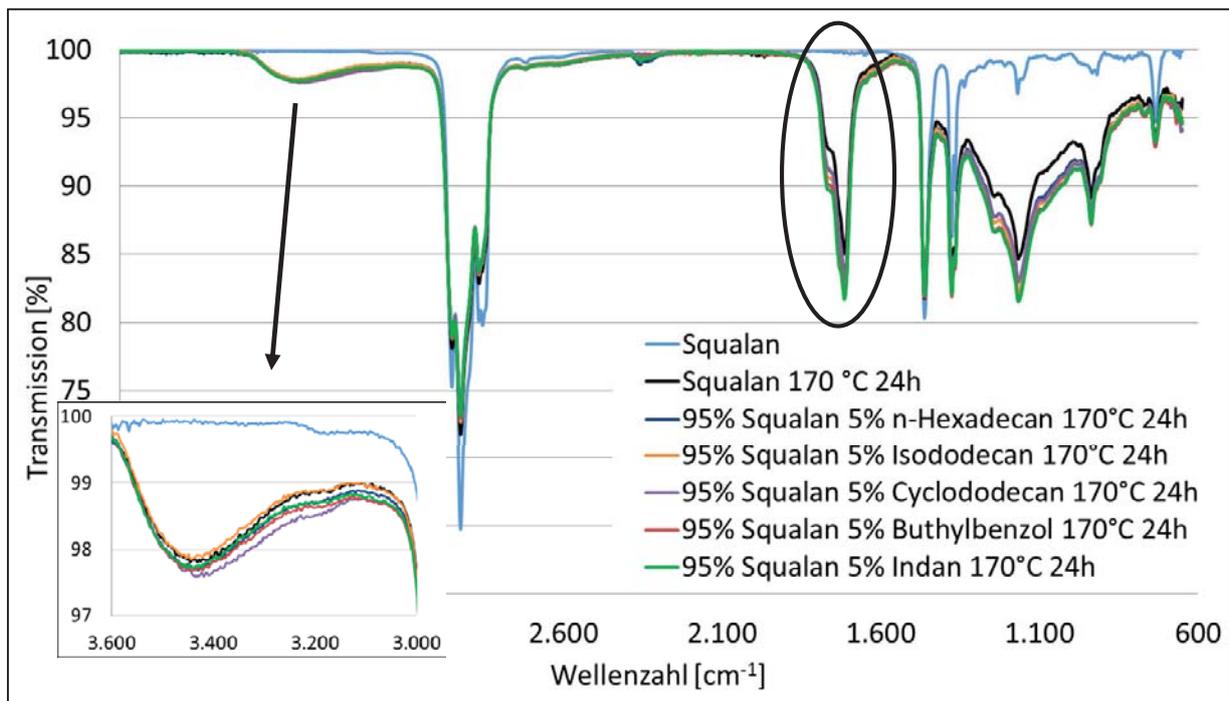


Abbildung 3 FTIR Spektren von Squalan und 95 % Squalan mit 5 % der einzelnen Modellsubstanzen bei 170 °C über 24 h gealtert

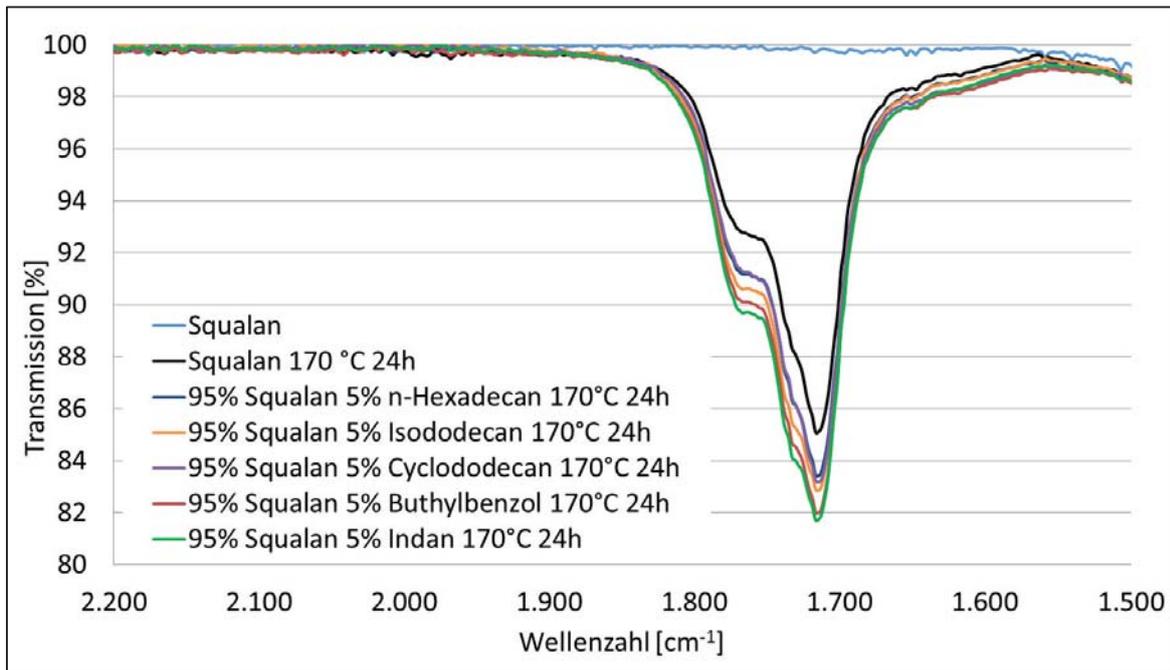


Abbildung 4 FTIR Spektren von Squalan und 95 % Squalan mit 5 % der einzelnen Modellschubstanzen bei 170 °C über 24 h gealtert (Carbonylbande)

In den GPC Messungen der bei 170 °C über 24 h gealterten Proben sind keine Änderungen in den Chromatogrammen (Abbildung 5) zu erkennen. Dies zeigt, dass die einzelnen Modellschubstanzen keinen direkten Einfluss auf die Größe der gebildeten Reaktionsprodukte haben.

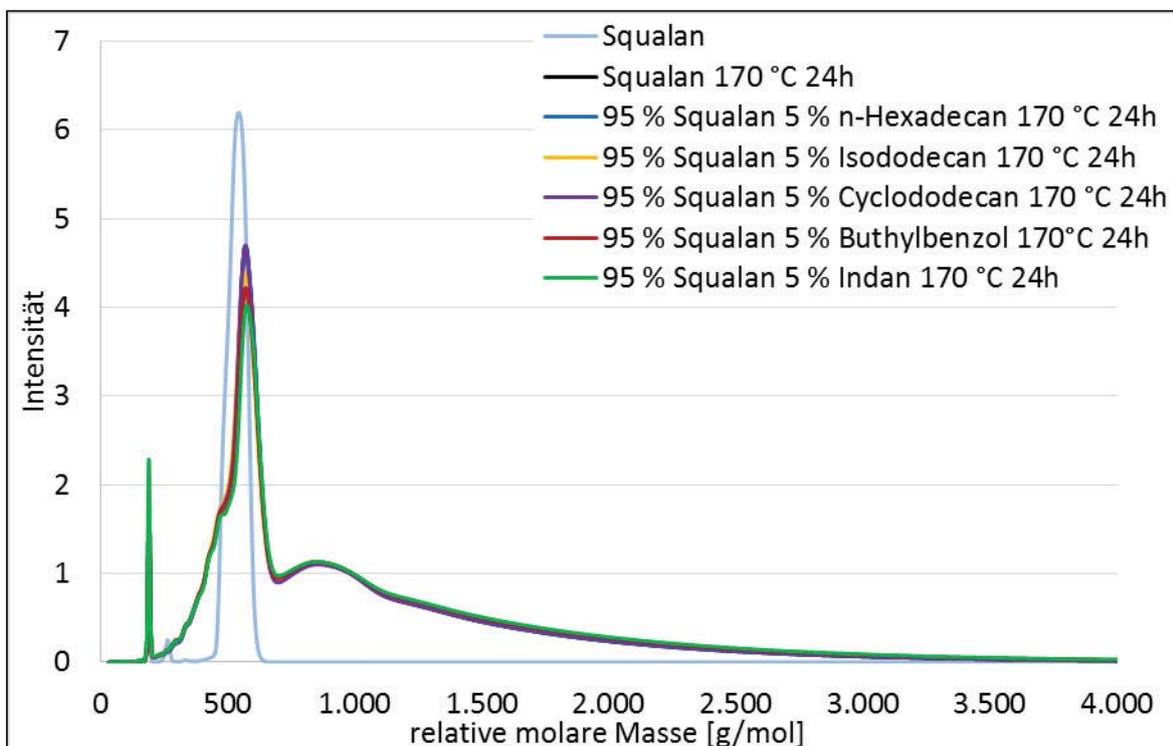


Abbildung 5 Chromatogramm von Squalan und 95 % Squalan mit 5 % der einzelnen Modellschubstanzen gealtert bei 170 °C über 24 h



Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für die Proben mit Buthylbenzol und Indan die stärksten Alterungserscheinungen im Squalan gemessen werden konnten. Die Probe mit dem Isododecan zeigt bei der Viskosität ebenfalls einen starken Anstieg. Die Proben mit n-Hexadecan und Cyclododecan zeigen bei der Säurezahlmessung einen annähernd ähnlichen Wert wie das reine Squalan, für die Viskositätsmessungen nimmt der Wert für die kinematische Viskosität sogar weniger stark zu als bei der reinen Squalanprobe. In den FTIR Spektren zeigen diese Proben zwar auch eine ausgeprägte Carbonylbande, allerdings ist diese weniger stark ausgeprägt als für die Proben mit den restlichen Modellsubstanzen. Die OH-Bande ist bei allen gealterten Proben etwa gleich stark ausgeprägt. Bei der Analyse der GPC Chromatogramme ist zu erkennen, dass die relativen Molekülgrößen der gealterten Proben sich kaum voneinander unterscheiden. Es müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um den Widerspruch zwischen den Viskositäts-, Säurezahl- und FTIR-Messungen im Vergleich zu den GPC-Messungen erklären zu können.

Literaturverzeichnis

ASTM D664-95 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

DIN EN 590:2013-12, Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren

DIN EN 15751:2014 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Kraftstoffe Fettsäuremethylester (FAME) und Mischungen mit Dieselkraftstoff – Bestimmung der Oxidationsstabilität

Dugmore, T.I.J.; The Autoxidation of Biodiesel and its Effects on Engine Lubricants; Dissertation; University of York; 2011

Dugmore, T.I.J.; Stark, M., S.; Effect of biodiesel on the autoxidation of lubricant base fluids; Fuel 2014;

Europäisches Parlament; 715 / 2007, 20.06.2007: Verordnung (EG) Nr. 715 / 2007 des Europäischen Parlaments;

Fasolo, B., Hardy, J. P., Leroy, K., Abgas-Kraftstoffeinspritzsystem für effiziente DPF-Regeneration, Motortechnische Zeitschrift, 70, Juli/August 2009, S. 554-561

Knorr, M., Krahl, J., Kraftstoffe von heute und morgen. Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium, 1. Auflage Göttingen, Niedersachsen, Cuvillier, 2015

Luther, R., Alternative Kraftstoffe aus Sicht der Motorenschmierung, Motortechnische Zeitschrift, 69, März 2008, S. 230-236

Schumacher, S.; Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Diesel- und Biodieselskomponenten auf den Mechanismus der Ölschlamm Bildung im Motoröl; Dissertation; Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg; 2013

Singer, A.; Ruck, W.; Krahl, J.; Influence of Different Biogenic Fuels on Base Oil Aging, SAE International, 2014-01-2788, 2014





Sensorik und Methodenentwicklung



Kraftstoffqualitätssensoren für Plug-in Hybridfahrzeuge

Mustafa Eskiner¹

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Motivation

In Plug-in Hybridfahrzeugen ist neben einem Akkumulator ein Verbrennungsmotor vorhanden, der dann zugeschaltet wird, wenn hohe Leistungsreserven (z.B. Autobahnfahrten) notwendig sind. Bei Kurzstreckenfahrten reicht die Leistung des Akkumulators aus, sodass der unterstützende Verbrennungsmotor nicht gestartet werden muss. Es ist daher anzunehmen, dass sich bei Plug-in Hybridfahrzeugen die Standzeiten des Kraftstoffs im Tank gegenüber dem heutigen Stand deutlich verlängern werden. Eine Verweilzeit von mehreren Monaten bis hin zu einem Jahr sind realistisch. Damit ist die alterungsbedingte Veränderung der Kraftstoffeigenschaften möglich. Die Kraftstoffalterung in Fahrzeugen mit teilelektrischem Antrieb muss damit überwacht werden, damit es nicht zu Schäden im Einspritzsystem, dem Motor oder der Abgasnachbehandlung kommt. Diese Alterungserkennung muss den Verbrennungsmotor starten, auch wenn der Kunde gern elektrisch fahren würde. Eine entsprechende Alterungserkennung muss daher beispielsweise im Fahrzeugtank sensorisch erfasst werden, bevor sich Ablagerungen bilden. Zur Erfassung solcher, zur Ablagerung beitragenden, Oxidationsprodukte, wird ein auf die dielektrische Relaxation basierendes Verfahren vorgestellt. Zusätzlich konnte eine gute Korrelation zur Rancimat Methode im niederfrequenten Bereich gezeigt werden.

Messverfahren und Theorie

Die Bestimmung von dielektrischen Systemeigenschaften wird in in der Frequenzdomäne durchgeführt. In Abhängigkeit der Frequenz werden dabei die dielektrischen Größen wie Kapazität und Verlustfaktor mit einem Impedanz Analyzer (HP 4192a) bestimmt. Messungen in der Zeitdomäne sind grundsätzlich ebenfalls möglich.

Allgemein kann die Permittivität als komplexwertige Funktion beschrieben werden [Piper und von Hippel, 1954]:

$$\varepsilon_r(\omega, T) = \varepsilon_r'(\omega, T) - i\varepsilon_r''(\omega, T)$$

Zur Berechnung des Realteils der Permittivität wird zunächst die Leerkapazität $C_0(\omega, T)$ an Luft gemessen. Danach wird die Kapazität $C(\omega, T)$ mit Dielektrikum gemessen:

$$\varepsilon_r'(\omega, T) = \frac{C(\omega, T)}{C_0(\omega, T)}$$

Der Realteil $\varepsilon_r'(\omega, T)$ der Permittivität beschreibt die dielektrische Polarisation von induzierten Dipolmomenten an Atomen oder unpolaren Molekülen (Verschiebungspolarisation), von permanenten Dipolen polarer Moleküle (Orientierungspolarisation) und von der Anlagerung freier Ladungsträger an den Elektroden



(Grenzflächenpolarisation). Sowohl das Ausrichten polarer Moleküle, als auch die Bewegung dissoziiert vorliegender Ionen sind mit Verlusten verbunden, da durch Stöße mit benachbarten Molekülen Reibung entsteht. Derartige Verluste können mit dem imaginär Anteil $\varepsilon_r''(\omega, T)$ beschrieben werden:

$$\varepsilon_r''(\omega, T) = \varepsilon_{r,pol}'' + \frac{\sigma(T)}{\varepsilon_0 \omega}$$

Dabei werden durch $\varepsilon_{r,pol}''$ Polarisations- und $\frac{\sigma(T)}{\varepsilon_0 \omega}$ Leitfähigkeitsverluste beschrieben. Im niederfrequenten Bereich sind Leitfähigkeitsverluste dominierend, da $\omega = 2\pi f$ sehr klein und damit $\varepsilon_{r,pol}''$ vernachlässigt werden kann. Auf chemischer Ebene wird diese Leitfähigkeit durch Protonentransfer von einer Hydroxygruppe zur anderen verursacht [Hoffman J.D. und Smyth C. P., 1949; Kakiuchi Y. et al., 1951]. Der imaginär Anteil $\varepsilon_r''(\omega, T)$ kann mittels nachfolgender Beziehung berechnet werden:

$$\varepsilon_r''(\omega, T) = \tan \delta * \varepsilon_r'(\omega, T)$$

Zur gezielten Erfassung von höhermolekularen Anteilen im Dielektrikum, kann die dielektrische Relaxationsspektroskopie genutzt werden. Werden real- und imaginär Anteil über ein breiten Frequenzbereich erfasst, können Relaxationsprozesse sichtbar gemacht werden. Dies zeichnet sich durch eine Frequenzabhängigkeit von $\varepsilon_r(\omega, T)$ aus. Sind im Kraftstoff aufgrund seiner Langzeitalterung im Tank höhermolekulare Abbauprodukte entstanden, können diese oberhalb der Relaxationsfrequenz dem Feld nicht mehr unmittelbar folgen, sodass die Bewegung der Moleküle verzögert wird. Während einer verzögerten Bewegung nehmen in einem für das Molekül spezifischen Frequenzbereich $\varepsilon_r'(\omega, T)$ ab und $\varepsilon_r''(\omega, T)$ zu. Damit kann eine Aussage über die Qualität von Kraftstoffen getroffen werden.

Methoden und Materialien

Interdigital Kondensator

Zur Erfassung des real- und imaginär Anteils der Permittivität sind kapazitive Sensoren notwendig. Zur Integration des Sensors in Tanksystemen, sollte der Sensor eine möglichst kleine Geometrie und hohe Kapazität vorweisen. Solche Anforderungen können beispielsweise Interdigital Kondensatoren erfüllen. Hierbei handelt es sich um kapazitive Sensoren mit interdigitaler (kammförmiger) Elektrodenstruktur. Zur Realisierung solcher kapazitiver Sensoren, wird die entsprechende kammförmige Elektrodenstruktur beispielsweise auf einer Leiterplattenoberfläche angebracht [Golio, 2001; Zoolfakar et al., 2010]. Weitere, von der Leiterplatte abweichende, Verfahren zur Herstellung von Interdigital Kondensatoren sind beispielsweise in DE4226155 A1 (Interdigital capacitor and method for manufacturing) beschrieben.

Abbildung 1 zeigt eine Leiterplatte mit interdigitaler Elektrodenstruktur bestehend aus zwei Elektroden mit je 36 Leiterbahnen. Die sensitive Oberfläche misst dabei eine Größe von 38 x 29 mm (Abbildung 1 unten links), bei einer Leiterbahnhöhe von 17,5 μm . Der Abstand zweier Elektroden beträgt 200 μm (Abbildung 25 unten rechts). Die Leerkapazität beträgt ca. 50 pF.

Da Relaxationsprozesse von Oligomeren erst im Hochfrequenzbereich (MHz – GHz) auftreten, sollten vorzugsweise Hochfrequenz-Leiterplattenmaterialien verwendet werden.

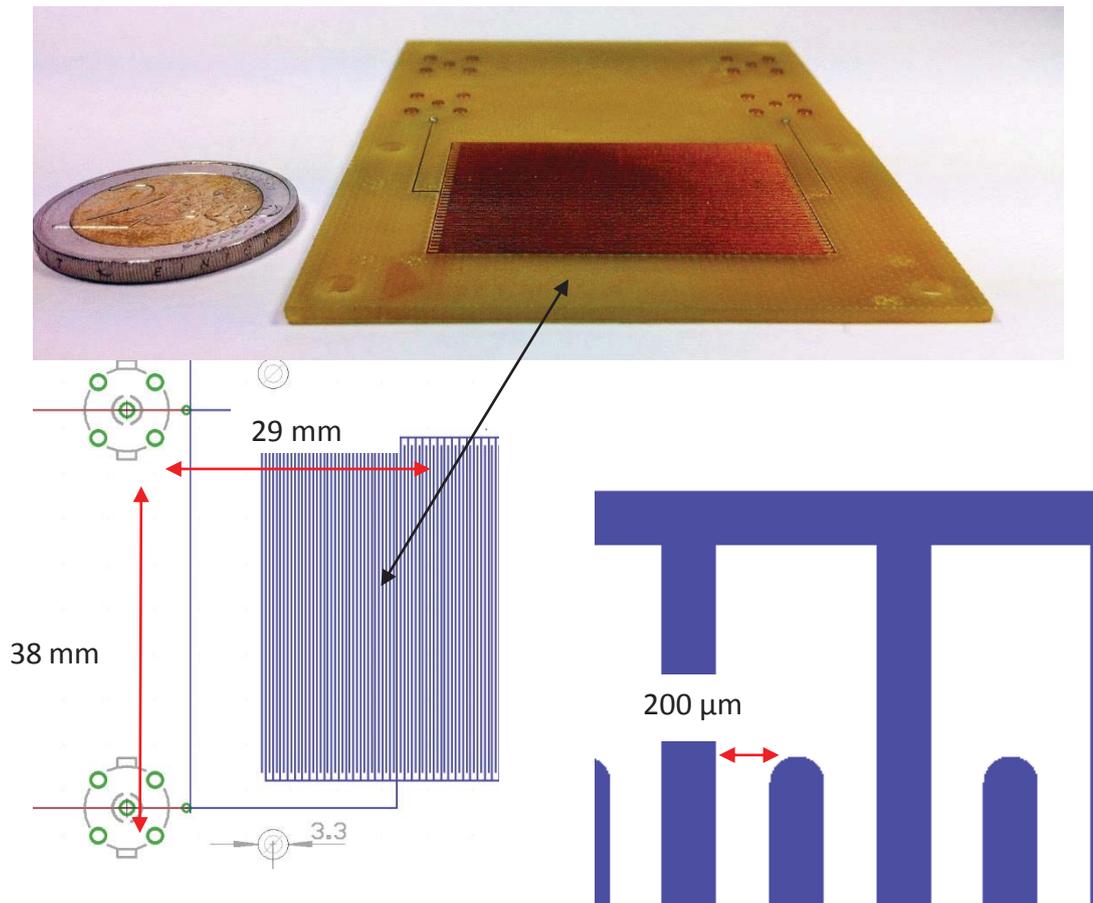


Abbildung 1: (oben) Interdigital Kondensator (unten links) Draufsicht (unten rechts) Abstand zweier Elektroden

Versuchsaufbau

Abbildung 2 zeigt die Laborapparatur mit dem in Abbildung 1 vorgestellten Interdigital Kondensator zur Bestimmung der Qualität von Kraftstoffen. Da real- und imaginär Anteil der Permittivität temperaturabhängige Größen sind, musste zumindest für die Laboranwendung eine konstante Temperatur gewährleistet sein. Hierzu befindet sich unterhalb der Leiterplatte ein Peltierelement, welches zusammen mit einem PT100 Temperaturfühler mit einem Temperaturcontroller verbunden ist. Darunter befindet sich ein Kühler, um die vom Peltierelement erzeugte Wärme abzuführen. Über die BNC-Verbindungen ist der Interdigital Kondensator mit einem Impedanz Analyzer (HP 4192a) verbunden.

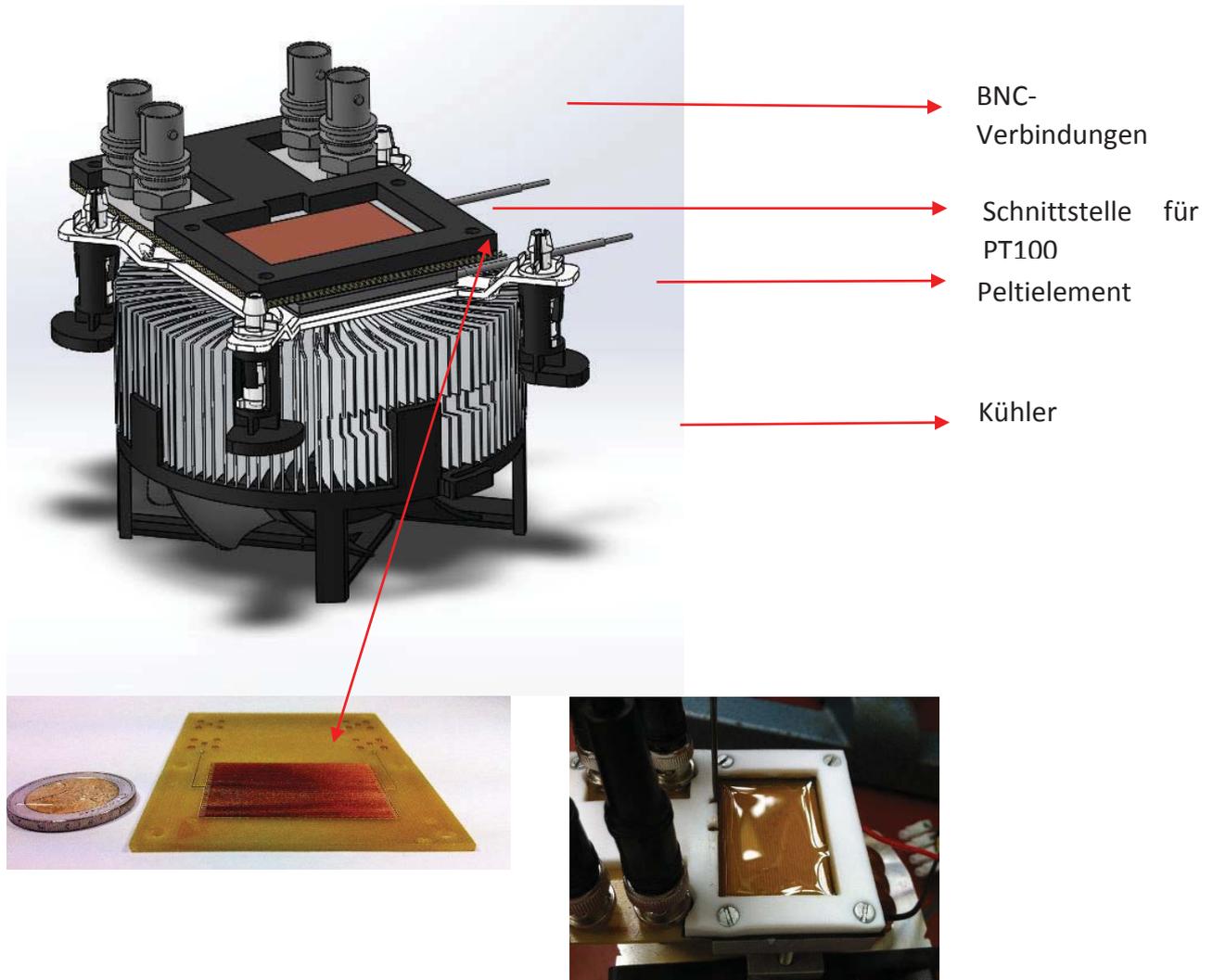


Abbildung 2: (oben) Laborapparatur zur Erfassung des real- und imaginär Anteils der Permittivität von Kraftstoffen (unten links) mit einem Interdigital Kondensator. (Unten rechts) Notwendige Probenvolumen betragen 2-3 mL.

Versuchsdurchführung

Nachfolgend wird reiner Biodiesel (Rapsölmethylester; RME) betrachtet. Dieser wurde unter beschleunigten Bedingungen bei 110 °C und 10 L/h mittels der Rancimat Methode nach DIN EN 15751 gealtert. Insgesamt wurden 12 Proben gealtert, in der die Proben stündlich aus dem Rancimat entnommen wurden. Anschließend wurde der real- und imaginär Anteil der Permittivität der gealterten Proben, mittels der in Abbildung 26 dargestellten Apparatur, bestimmt. Einerseits kann aufgrund der geringeren Viskosität bei hohen Temperaturen besonders Leitfähigkeitsverluste detektiert werden. Andererseits können bei tieferen Temperaturen Relaxationsprozesse mit höherer Genauigkeit bestimmt werden (Davidson und Cole, 1951) (Cole und Davidson, 1952). Daher wurde als Messtemperatur für die Permittivitätsmessungen 10 und 50 °C gewählt.

Ergebnisse

Abbildung 3 zeigt den real- und imaginär Anteil der Permittivität im Frequenzbereich zwischen 2 kHz und 13 MHz bei 10 °C für RME verschiedener Qualitäten. Frischer RME (0 h) zeigt im Frequenzbereich zwischen 2 kHz und 3 MHz keine signifikante Frequenzabhängigkeit ($\epsilon'_r = 3,32 \pm 0,02$). In diesem Frequenzbereich sind nur marginale Verluste messbar ($\epsilon''_r = 0.005 \pm 0.003$). Relaxationsprozesse durch die im RME enthaltenen Methylester und natürlichen Antioxidantien sind im Bereich zwischen 3 und 13 MHz sichtbar. Hier nimmt der real Anteil der Permittivität ab ($\epsilon'_{r,13\text{ MHz}} = 3,058 \pm 0,001$) bzw. der imaginär Anteil zu ($\epsilon''_{r,13\text{ MHz}} = 0,098 \pm 0,001$). Aufgrund polarer Oxidationsprodukte (nieder- und hochmolekular) zeigt der gealterte RME (12 h) eine deutlich höhere Permittivität. Im Frequenzbereich zwischen 2 kHz und 2 MHz beträgt $\epsilon'_r = 4,90 \pm 0,07$. Ab 2 MHz ist auch hierfür eine deutliche Abnahme erkennbar ($\epsilon'_{r,13\text{ MHz}} = 4,220 \pm 0,005$), welche auf hochmolekulare Oxidationsprodukte zurückzuführen ist. Der imaginär Anteil eignet sich zur Detektion von Oxidationsprodukten besser, da dieser sensitiver ist [Collister, 1998]. Verursacht durch Oligomere nimmt der imaginär Anteil schon ab 50 kHz von $\epsilon''_{r,5\text{ kHz}} = 0,005 \pm 0,001$ auf $\epsilon''_{r,13\text{ MHz}} = 0,295 \pm 0,009$ zu. Im niederfrequenten Bereich ist ebenfalls mit fortlaufender Alterungsdauer eine Zunahme des imaginär Anteils zu sehen, die auf Leitfähigkeitsverluste zurückzuführen sind. So beträgt $\epsilon''_{r,2\text{ kHz},0\text{ h}} = 0,004 \pm 0,001$ und nimmt nach einer zwölfstündigen Alterung auf $\epsilon''_{r,2\text{ kHz},12\text{ h}} = 0,025 \pm 0,009$ zu.

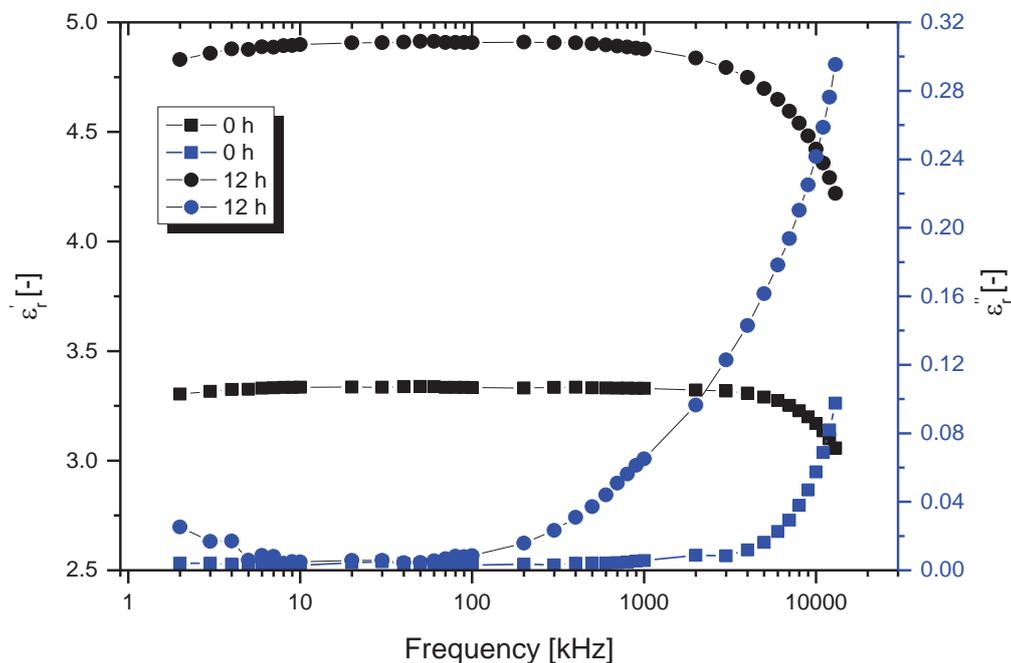


Abbildung 3: Real- und imaginär Anteil der Permittivität für frischen und gealterten RME (0 und 12 h) bei 10 °C

Die Entstehung hochmolekularer Oxidationsprodukte konnte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) nachgewiesen werden. Abbildung 4 zeigt, dass mit fortlaufender Alterungsdauer der Anteil der Oligomere ab ca. 425 g/mol zunimmt und gleichzeitig der RME-Anteil, u.a. aufgrund ihrer Reaktion zu nieder- und hochmolekularen

Oxidationsprodukten, zwischen 350 und 425 g/mol abnimmt. Die Kalibration der GPC wurde mittels Polyethylenglykol (PEG) durchgeführt, sodass alle genannten molaren Massen relativ auf PEG bezogen sind.

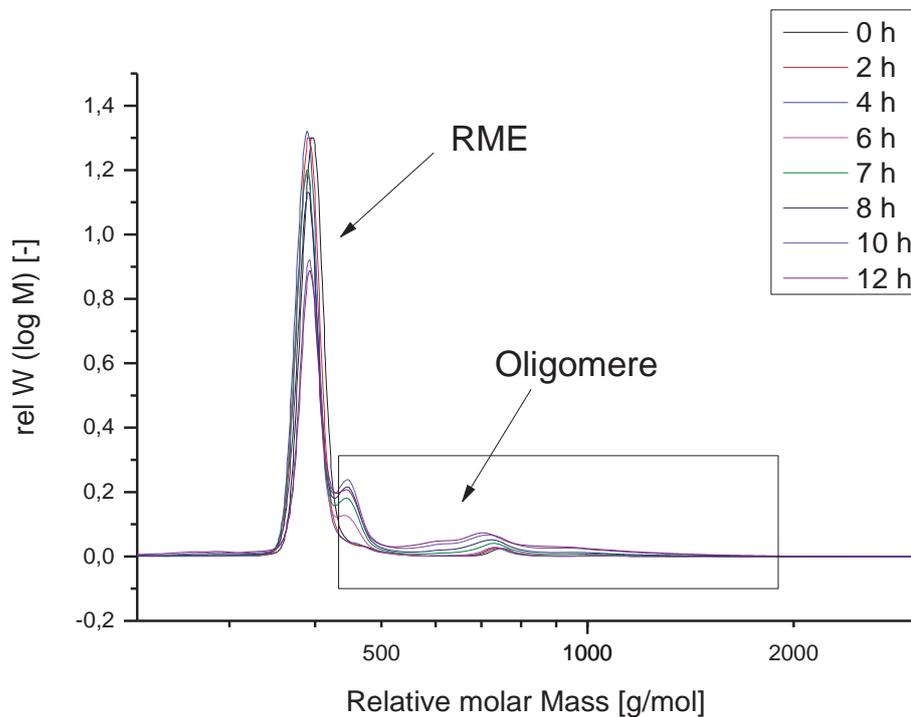


Abbildung 4: Bildung von Oligomeren mittels GPC für frischen und gealterten RME (0 bis 12 h)

Nachfolgend wird bei den Betrachtungen zur Permittivität nur der imaginäre Anteil diskutiert, da dieser gegenüber dem realen Anteil der Permittivität sensitiver ist [Collister, 1998]:

Zur Detaillierung der Oligomerbildung ist in Abbildung 5 der imaginär Anteil der RME Proben (0, 2, ... bis 12 h) dargestellt. Die Ergebnisse zu den 0 und 12 h Proben wurden schon in Abbildung 27 diskutiert. Hinzuzufügen ist, dass erst ab einer Alterungsdauer zwischen 7 und 8 h ein signifikanter Anstieg des imaginären Anteils zu sehen ist. Für die Proben 0 – 7 h beträgt $\varepsilon''_{r,13 \text{ MHz}} = 0,111 \pm 0,02$. Ab 8 h beträgt der imaginär Anteil schon $\varepsilon''_{r,13 \text{ MHz}} = 0,206 \pm 0,042$.

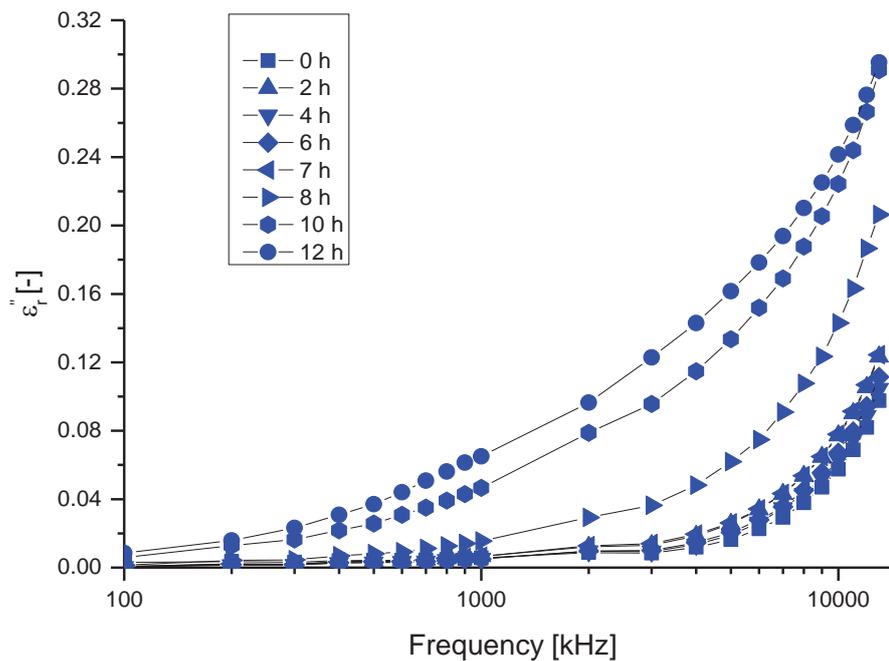


Abbildung 5: Imaginär Anteil der Permittivität für frischen und gealterten RME (0,2, ... bis 12 h) bei 10 °C

Abbildung 6 zeigt die Zunahme des imaginär Anteils bei 10 °C und 13 MHz und den Flächenanteil des Oligomerbereichs ab 425 bis 3000 g/mol aus den GPC-Untersuchungen. Für beide Kurven wurde eine Induktionszeit von 6,7 Stunden ermittelt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Vergleichbarkeit zwischen den GPC-Untersuchungen und den Messungen des imaginär Anteils der Permittivität im Hochfrequenzbereich (13 MHz).

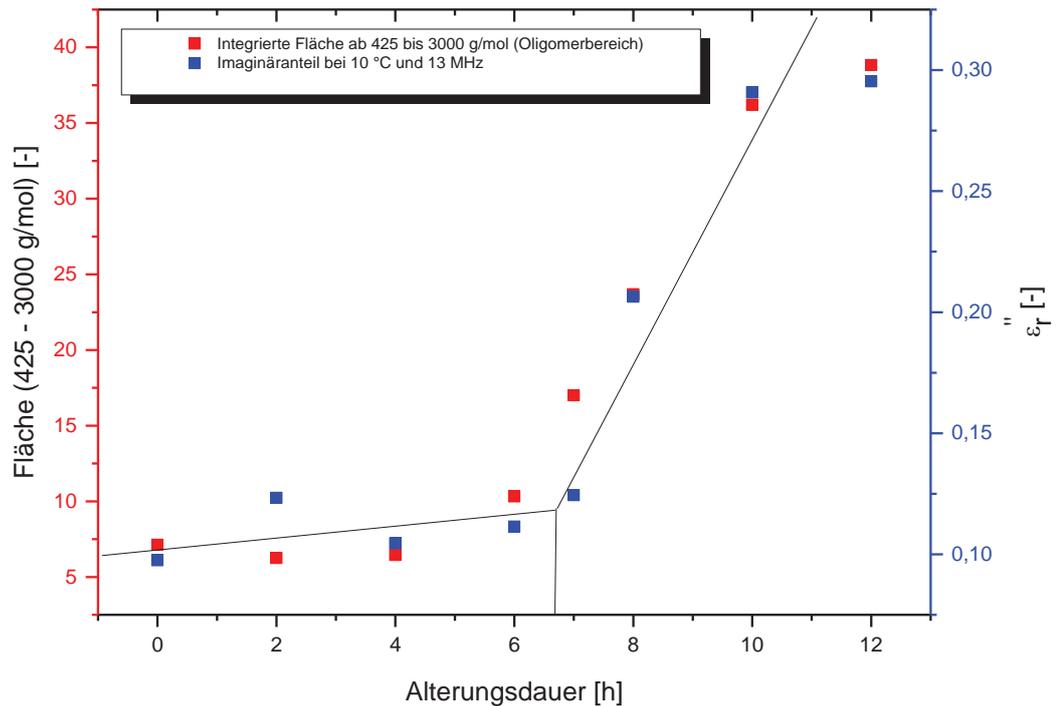


Abbildung 6: Vergleich der Oligomerzunahme mittels GPC-Untersuchung und ϵ''_r (13 MHz und 10 °C)

Der niederfrequente Bereich des imaginär Anteils in Abbildung 3 zeigte Leitfähigkeitsverluste durch dissoziiert vorliegende Ionen. Durch erhöhte Temperaturen und der damit einhergehenden geringeren Viskosität, wird die Mobilität der Moleküle erhöht. Die zur Leitfähigkeit beitragenden, dissoziiert vorliegenden Ionen im alternden RME können somit bei höheren Temperaturen besser detektiert werden. In Abbildung 7 soll beispielhaft der niederfrequente Bereich (2 kHz) des imaginär Anteils für RME verschiedener Alterungsstufen gezeigt werden. So beträgt $\epsilon''_{r,2\text{ kHz},12\text{ h}} = 0,159 \pm 0,006$ bei 50 °C. Zum Vergleich betrug $\epsilon''_{r,2\text{ kHz},12\text{ h}} = 0,025 \pm 0,009$ bei 10 °C (siehe dazu auch Abbildung 27).

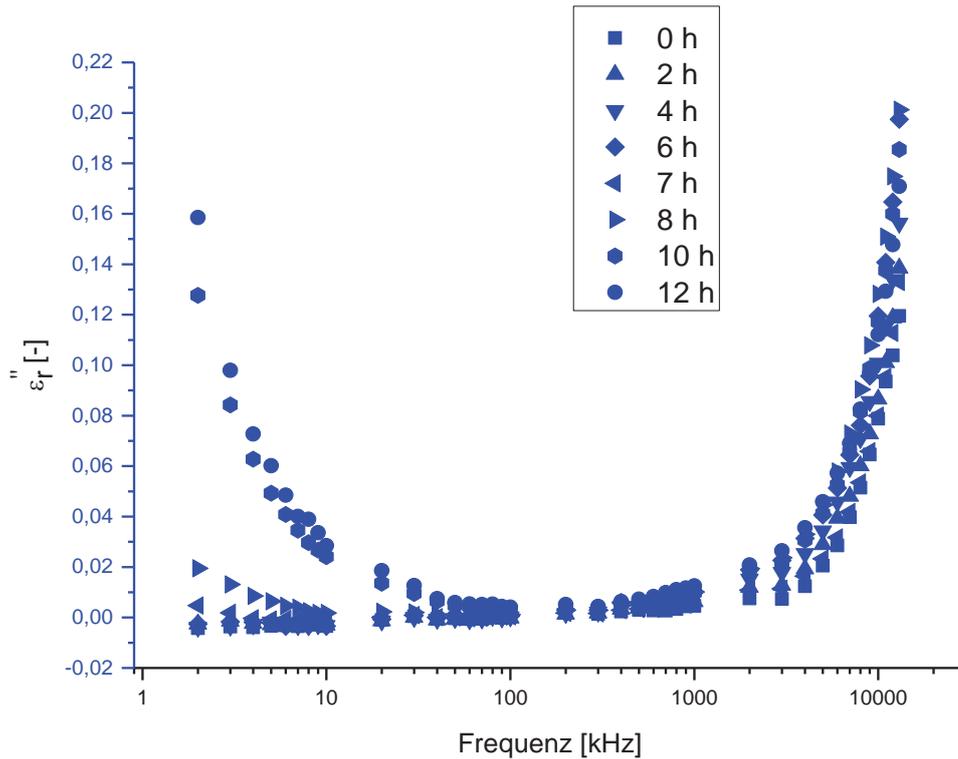


Abbildung 7: Imaginär Anteil der Permittivität bei 50 °C für RME verschiedener Alterungsstufen

Abbildung 8 zeigt eine Gegenüberstellung des Leitfähigkeitsanstiegs aus den Rancimat-Messungen und des imaginär Anteils der Permittivität im niederfrequenten Bereich (2 kHz) bei 50 °C. Mittels der Rancimat Methode ergab sich eine Induktionszeit von 6,3 Stunden, wohingegen die Induktionszeit für ϵ_r'' 7,1 h beträgt und damit geringfügig von der Rancimat Methode abweicht. Wie zuvor schon erwähnt sind die Permittivitätsmessungen herangezogenen gealterten Proben aus dem Rancimat. Methodenbedingt entweichen diesen Proben leichtflüchtige Carbonsäuren, welche in die Leitfähigkeitsmesszelle des Rancimat gelangen. Demzufolge konnten mittels der Permittivitätsmessungen nur solche Säuren gemessen werden, die der Urprobe nicht entweichen konnten.

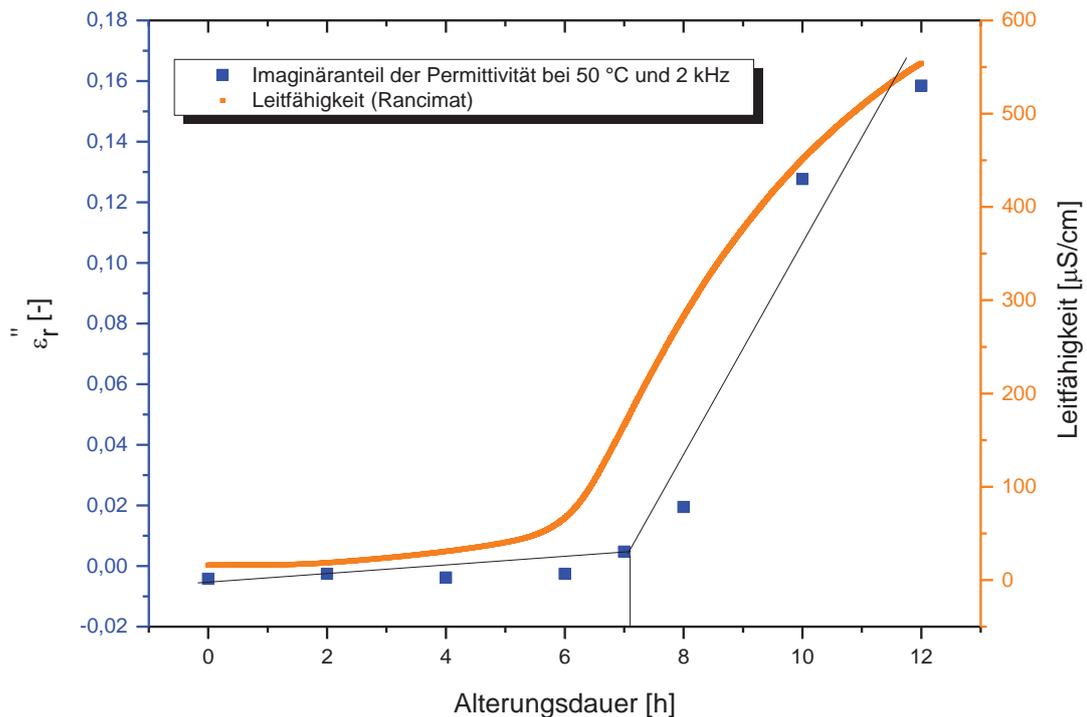


Abbildung 8: Gegenüberstellung des Leitfähigkeitsanstiegs aus Rancimat Methode und ϵ'' bei 2 kHz und 50 °C

Zusammenfassung

Das hier vorgestellte Messverfahren ist in der Lage, neben der Oxidationsstabilität auch den Alterungsgrad von Biokraftstoffen, zu bestimmen. Permittivitätsmessungen in einem spezifischen Frequenzbereich sind ausreichend, um die Qualität des Kraftstoffes zu bewerten. So eignet sich der Niederfrequenzbereich besonders gut, um die Leitfähigkeit durch Oxidationsprodukte der Probe zu ermitteln. Voraussetzung dafür ist, dass die Oxidationsprodukte eine Hydroxylgruppe besitzen, sodass ein Protonentransfer stattfinden kann. Diese können sowohl in kurzkettigen Oxidationsprodukten (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren) als auch in höhermolekularen Oxidationsprodukten (Peroxide, Hydroperoxide, Epoxide, Oligomere) präsent sein. Die in gealterten Blends (Mischungen aus Biodiesel und fossilem Dieselmotorkraftstoff) zur Ablagerung führenden Oligomere, können mittels der dielektrischen Relaxationsspektroskopie im Hochfrequenzbereich sichtbar gemacht werden.

Je nach Temperaturwahl kann die Sensitivität der Messung entweder zugunsten der leitfähigkeitsbeitragenden Oxidationsprodukte (hohen Temperaturen) bzw. Oligomere (niedrigen Temperaturen) verschoben werden. Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse aber, dass das System in allen Temperaturbereichen funktioniert. Mit einer entsprechenden Temperaturkompensierung wäre damit auch ein Einsatz in Fahrzeugen möglich.



Literaturverzeichnis

Piper, J.D., von Hippel, A.R. (1954) Dielectric Materials and Applications; 1st Edn.; S. 157-167

Hoffman, J. D.; Smyth, C. P. (1949) Journal of the American Chemical Society, Vol. 71, S. 431

Kakiuchi, Y.; Komatsu, H.; Kyoya, S. (1951) Journal of Chemical Physics, Volume 19; S. 132

Golio, M.; The RF and Microwave Handbook (2009) ISBN 0-8493-8592-X; S. 6-6 f.,

Zolfakar, A. S.; Shah, A.; Mahzan, N. H.; Manut, A.; Idros, M. F. (2010) Design, fabricatin and characterization of pH transducer using printed circuit board (PCB); Electronic Devices, Systems and Applications (ICEDSA), 2010 Intl Conf on, Kuala Lumpur

Collister, C.J. (1998) Electrical measurement of oil quality, WO 98/50/790

Miniaturisierung und Automatisierung der Messelektronik für Sensoren zur Ermittlung von Kraftstoffqualitäten

Florian Seydel¹, Jan-Uwe Geisel¹ Mustafa Eskiner¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Verkleinerung und Automatisierung der Messelektronik für den von Mustafa Eskiner entwickelten kapazitiven Sensor.

Hierfür wurden verschiedene mögliche Messverfahren in der Zeit- und Frequenzdomäne auf ihre Eignung untersucht. Mit dem Ladezeitverfahren in der Zeitdomäne wurde ein geeignetes Messverfahren ausgewählt und daraufhin mit einem Prototyp die Grundlage für den späteren Masseneinsatz gelegt.

Einführung

Mit der Förderung der Elektromobilität durch die deutsche Bundesregierung soll unter anderem die Verbreitung von Hybridfahrzeugen erhöht werden (BMU 2010, S. 181). Hierbei kann es bei dem Konzept des Plug-in-Hybriden in Verbindung mit Biodiesel zu Problemen kommen. Ein Plug-in-Hybrid lädt seine Akkus nicht primär mithilfe des Verbrennungsmotors wie bei herkömmlichen Hybridkonzepten, sondern extern über das Stromnetz. Das führt zu einem geringeren Kraftstoffverbrauch und damit zu stark verlängerten Lagerzeiten der Kraftstoffe, vor allem bei Kurzstreckennutzung. Diese verlängerte Lagerzeit ist bei der Nutzung von Biodieselblends problematisch, da dieser altern kann. Der Grund für diese Alterung ist die Oxidation der ungesättigten Verbindungen der Fettsäuremethylester mit Luftsauerstoff. Die Produkte dieses Vorgangs sind hochmolekulare, große Moleküle, Oligomere genannt. Diese Oligomere können Schäden im Verbrennungsmotor verursachen, z.B. durch Verstopfen der Einspritzdüsen (Bär et. al. 2013).

Um diese problematischen Moleküle zu detektieren entwickelte Mustafa Eskiner ein dielektrisches Messverfahren mit kapazitivem Sensor, dass die relative Permittivität des Brennstoffs misst. (Eskiner et. al. 2014), (Eskiner et. al. 2015) Hierfür wird zurzeit ein handelsübliches LCR-Meter genutzt (siehe Abb. 1). Da dieses zu groß und zu teuer für den Masseneinsatz ist ergab sich die Aufgabe eine



Abbildung 1: genutztes LCR-Meter mit Laptop



kleinere, billigere und automatisierte Messelektronik für den Sensor zu entwickeln, wofür auch der Wechsel zu einem anderen geeigneten Messverfahren in Kauf genommen wurde.

Mögliche Messverfahren

Anforderungen an das Messverfahren

Die im folgenden beleuchteten Messverfahren lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. Zum einen die in der Zeitdomäne, zum anderen die in der Frequenzdomäne arbeitenden Verfahren. Das bisher verwendete LCR-Meter arbeitet in der Frequenzdomäne. Die hier benötigten Parameter zur Bestimmung der relativen Permittivität sind die Kapazität und der Verlustfaktor. In der Zeitdomäne wird als Ersatz für den Verlustfaktor die dielektrische Relaxationszeit (siehe Ladezeitmessung) gemessen. Das gewählte Verfahren muss hinreichend genau, kostengünstiger, sowie kleiner als das bisher verwendete System sein, um einen technischen und wirtschaftlichen Einsatz zu ermöglichen.

Zeitdomäne	Frequenzdomäne
Ladezeitmessung	Filterschaltung, Schwingkreis, Brückenschaltung

Tabelle 1: Einteilung der Messverfahren nach ihrer Domäne.

Insgesamt wurden vier verschiedene Verfahren auf ihre Machbarkeit untersucht. Im folgenden soll deren Messprinzip und beleuchtet werden.

Filterschaltung

Das Messprinzip beruht auf der Veränderung des Frequenzgangs eines RC-Glieds, wobei die normalerweise feste Kapazität durch den Sensor ersetzt wird. Erhöht sich z.B. die Kapazität des Sensors durch die Alterung des Kraftstoffs, sinkt die Grenzfrequenz des RC-Glieds. Der Verlustfaktor kann hierbei durch die Grenzfrequenz und die gemessene Kapazität ermittelt werden. (Zastrow 2011, S. 301)

Schwingkreis

Hierbei wird die Resonanzfrequenz eines Schwingkreises verstimmt, wobei der Sensor die Kapazität im Schwingkreis darstellt. Bei steigender Kapazität sinkt Resonanzfrequenz. Der Verlustfaktor lässt sich durch die Resonanzfrequenz und die Kapazität ermitteln. (Zastrow 2011, S. 312)

Brückenschaltung

Das Prinzip der Brückenschaltung ist eine Vergleichsmessung zwischen der variablen Kapazität des Sensors und einer einstellbaren Kapazität. Dies ist das Grundprinzip der Messungen des LCR-Meters. Es sind verschiedene Messmethoden möglich, z.B. die Ausschlagsmethode oder die Nullabgleichsmethode. (Zastrow 2011, S. 84 ff.)



Ladezeitmessung

Die Ladezeitmessung beruht auf der Zeit die benötigt wird, um den Sensor mit einer festen Ladespannung auf einen definierten Zustand zu laden oder zu entladen. Der Zusammenhang der Spannung des Kondensators ($U_c(t)$) und der Ladespannung (U_0) ist gegeben durch:

$$(1) \quad U_c(t) = U_0 * e^{-t/\tau}$$

Die Zeitkonstante (τ) ist definiert als:

$$(2) \quad \tau = R * C$$

(Zastrow 2011, S. 145 ff.)

Wobei R für den ohmschen Widerstand und C für die Kapazität steht. Nach (1) und (2) lässt sich die Kapazität in Abhängigkeit von der Zeit ausdrücken als:

$$(3) \quad C(t) = \frac{-t}{R * \ln U_c(t)/U_0}$$

Unter der Voraussetzung von fester Ladespannung, sowie festen Lade- und Entladepunkten ($\Delta U_c = U_{c \text{ lade}} - U_{c \text{ entlade}}$), ergibt sich für (3):

$$(4) \quad C(t) = \frac{-\Delta t}{R * \ln \Delta U_c / U_0}$$

Damit sind alle Werte bis auf die Zeit und die Kapazität bekannt.

Für die Messung der Relaxationszeit muss diese zunächst definiert werden: Die Relaxationszeit ist die Zeit die vergeht, bis die Polarisation auf den 1/e-ten Wert der Polarisation zu Beginn der Entladung zurückgegangen ist. (Smyth 1955, S. 53) Die Polarisation ist direkt proportional zur am Kondensator anliegenden Spannung. Daher kann die zur Relaxationszeit gehörende Spannung (=Relaxationszeitsspannung) mittels der Differenz der Zeit Δt zwischen Lade- und Entladezeitpunktes ermittelt werden. Durch Vergleich der am Sensor anliegenden Spannung mit der Relaxationszeitsspannung kann die Relaxationszeit bestimmt werden.

Vor- und Nachteile der Messverfahren

Die Messverfahren haben spezifische und domänenabhängige allgemeine Vor- und Nachteile. Die Vor- und Nachteile beziehen sich auf das bisher genutzte LCR-Meter.

Die Frequenzdomäne hat schwerwiegende Nachteile. Es wird zwingend ein breitbandig durchstimmbarer und stabiler Funktionsgenerator benötigt. Die benötigte Auswerteelektronik ist sehr komplex, da alle Messgrößen immer in Abhängigkeit der veränderbaren Messfrequenz gemessen werden müssen. Dies führt zu höheren Kosten und einem größeren Raumbedarf.

Die Zeitdomäne hat hingegen viele Vorteile in Hinsicht der technischen Realisierbarkeit und der Einsetzbarkeit. Die Messverfahren dieser Domäne sind meist simpler, kostengünstiger und raumsparend. Weiterhin ist die Messzeit kürzer, da nicht zuvor die richtige Messfrequenz ermittelt werden muss. Der Nachteil ist die benötigte Datenkonvertierung in die Frequenzdomäne für die Vergleichbarkeit zwischen einem zeitaufgelösten Lösungsansatz und dem LCR-Meter. Für die Problemstellung überwiegen die Vorteile der Zeitdomäne die

wenigen Nachteile. Daher wurde entschieden, das Ladezeitverfahren in der Zeitdomäne weiter zu verfolgen.

Umsetzung des Ladezeitverfahrens im Detail

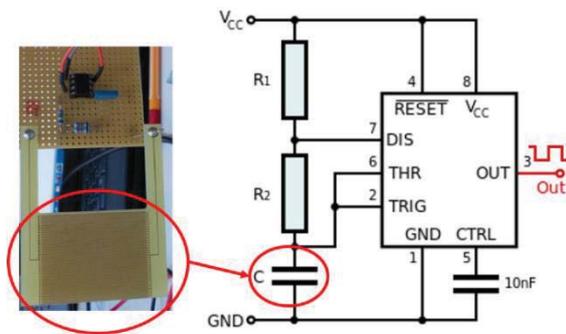


Abbildung 2: Messschaltung mit eingezeichnetem Sensor

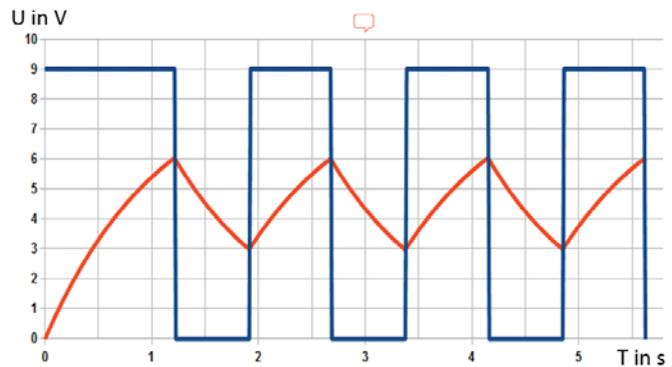


Abbildung 3: Zeitsignal des IC (Blau) und am Sensor anliegende Spannung (rot).

Das primäre Bauteil der Schaltung ist ein integrierter Schaltkreis (IC NE555) der als astabile Kippstufe verschaltet ist (siehe Abb. 2). Durch Wahl der Widerstände R1 und R2 des Spannungsteilers lassen sich die Spannungswerte, bei denen ge- und entladen werden soll, definieren. Der Kondensator C ist der Sensor. Das IC liefert beim Laden des Sensors ein Signal, beim Entladen kein Signal. Der Prototyp lädt ab $1/3$ und entlädt ab $2/3$ der Ladespannung U_0 . Hierdurch

sind die benötigten Parameter zur Kapazitätsmessung gegeben. Dieses Signal wird via Auswerteelektronik und Laptop automatisiert ausgewertet und die Kapazität berechnet. Für die Relaxationszeitmessung muss der Wert der Relaxationszeit mit der Spannung des Sensors abgeglichen werden. Diese Funktion ist zurzeit noch nicht automatisiert und kann nur händisch mittels Oszilloskop ermittelt werden.

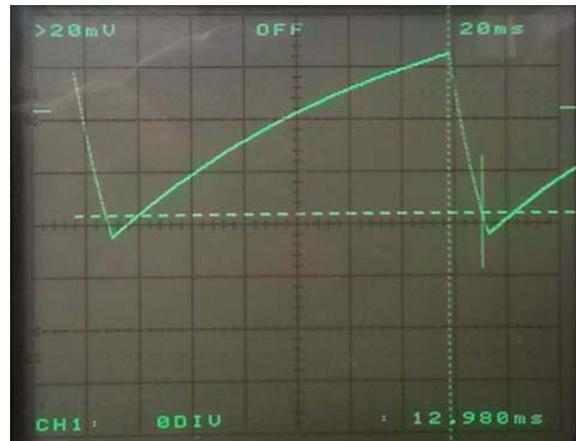


Abbildung 4: Beispielhaftes Oszilloskopbild der Relaxationszeitmessungen.

Ergebnisse und Diskussion

Als Funktionstest wurden Keramik Kondensatoren mittels LCR-Meter und dem Ladezeitprototyp vermessen und mit den Herstellerangaben verglichen.

Hierbei wurden die LCR-Meter-Werte als reale Bauteilwerte angenommen. Hierbei zeigt sich eine minimale Abweichung der Ladezeitmessungswerte von den LCR-Meterwerten. Die grundlegende Funktionalität ist nachgewiesen.

Tabelle 2: Messwerte der Kapazitätsmessung an Keramikkondensatoren.

Herstellerangaben	LCR-Meter	Ladezeitmessung
22 nF	21,8 nF	21,9 nF
10 nF	10,06 nF	10 nF
1 nF	0,991 nF	1 nF
680 pF	685 pF	683 pF
220 pF	220,08 pF	221 pF
47 pF	46,2 pF	47 pF
33 pF	33,7 pF	33,1 pF

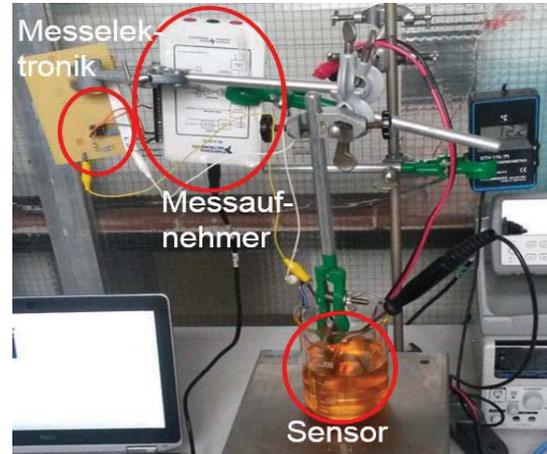


Abbildung 5: Versuchsaufbau der Kapazitätsmessung von RME.

Eine Vergleichsmessung der Kapazitäten von frischem Rapsölmethylester (RME) und gealtertem RME mit einem veränderten Versuchsaufbau sollte nachweisen, dass das Verfahren zur Messung von Kraftstoffqualitäten geeignet ist. Hierzu wurde eine automatisierte Messreihe mit 100 Wertenaufnahmen. Die Parameter des gealterten Kraftstoffes sind 60 Stunden bei 110 °C und 2,5 L/min Luftdurchfluss.

Hierbei zeigt sich eine Differenz der gemittelten Werte von 52,6 pF. Diese sehr ausgeprägte und gut messbare Differenz zeigt, dass das Verfahren zur Messung von Kraftstoffqualitäten geeignet ist.

Zuletzt wurden, mit dem gleichen Aufbau und einem Oszilloskop, die Relaxationszeiten der Proben händisch vermessen.

Vergleichsmessung Kapazität

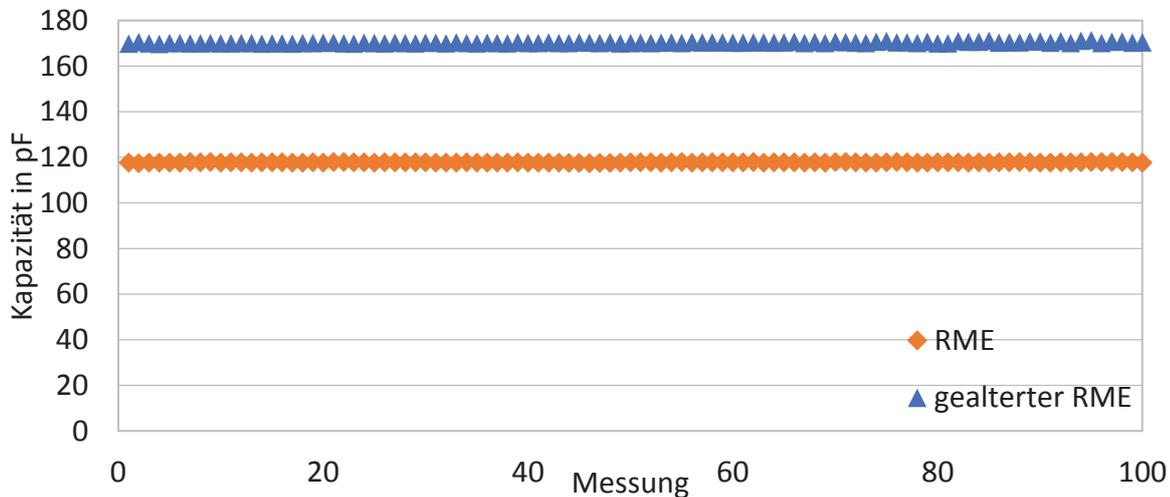


Abbildung 6: Diagramm der Kapazitätsmessreihen von frischem und gealtertem RME.

Messmedium	Mittelwert Kapazität	Standardabweichung Kapazität	Relaxationszeit
RME	117,77 pF	0,11 pF	37,5 μ s
Gealterter RME	170,3 pF	0,314 pF	32 μ s

Tabelle 3: Messwerte der Kapazitäts- und Relaxationszeitmessung von frischem und gealtertem RME.

Die gemessene Differenz von 5,5 μ s zeigt, dass eine Relaxationszeitmessung und damit eine umfangreiche Kraftstoffüberwachung möglich s.

Zusammenfassung

Mithilfe des Ladezeitmessverfahrens ist es möglich, die Parameter zu messen, die für die dielektrische Kraftstoffqualitätskontrolle benötigt werden. Der vorgestellte Prototyp kann die Sensorkapazität automatisch messen. Zusätzlich sind händische Relaxationszeitmessungen möglich. Das Messsystem wurde verkleinert (siehe Abb. 8), ist kostengünstiger, teilweise automatisiert und schneller als das bisher verwendete LCR-Meter. Es wurde keine Verkleinerung des LCR-Meters erreicht, da die Funktionalität des Prototyps auf die spezifischen Anforderungen der Kraftstoffqualitätsanalyse beschränkt ist.

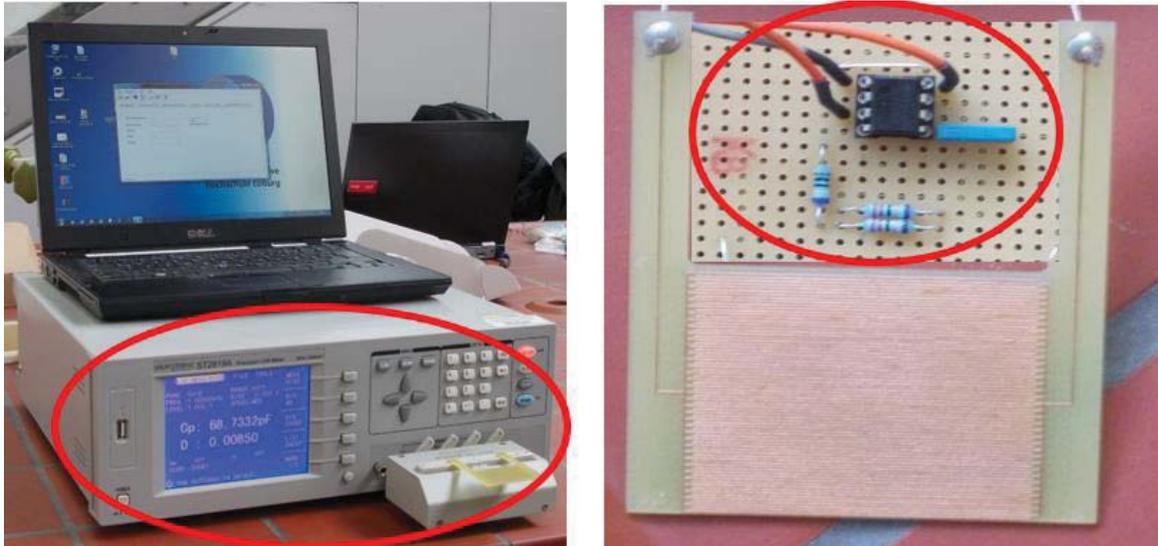


Abbildung 7: Altes und neues Messsystem mit markierten ersetzten Teil.

Ausblick

Es sind weitere Vergleichsmessungen zwischen dem Prototyp und dem LCR-Meter mit verschiedenen Kraftstoffproben nötig, wobei die Fehleranfälligkeit des Prototypen untersucht werden sollte. Zusätzlich könnte mithilfe eines Mikrocontrollers die bisher genutzte Auswerteelektronik und der Laptop eingespart werden, was zu einem System on a Chip führen würde. Die Relaxationszeitmessung wäre auf diesem Weg relativ leicht implementierbar, da die Spannungsmessung am Sensor durch den Mikrocontroller erfolgen könnte. Damit wäre die Basis für die Nutzung in Hybridfahrzeugen oder einem Handgerät geschaffen.

Literaturverzeichnis

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (Hg.); Umweltbericht 2010; Umweltpolitik ist Zukunftspolitik; Berlin; (2010)

Bär, F.; Schmidt, L.; Schaper, K.; Fan, Z.; Eskiner, M.; Staufenbiel, J.; Geiser, J.; Schilder, B.; Bornschlegel, B.; Krahl, J.; Ageing of Biodiesel; 6th International Conference on Biodiesel; Berlin; (2013)

Eskiner, M.; Geisel, J.; Seydel, F.; Bär, F.; Rossner, M.; Munack, A.; Krahl, J.: "Determining the Aging Degree of Biofuels by Means of Dielectric Spectroscopy". Posterveröffentlichung. SAE Birmingham; (2014)

Eskiner, M.; Bär, F.; Rossner, M.; Munack, A.; Krahl, J.; Determining the aging degree of domestic heating oil blended with biodiesel by means of dielectric spectroscopy; Fuel, Volume 143, S. 327–333 Online doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.080; (2015)



Fluoreszenzsensor zur Charakterisierung und Identifizierung von Dieselkraftstoffgemischen

Zhu Fan¹, Viktor Gross¹, Jürgen Krahl^{1, 2}

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

² Fuels Joint Research Group, www.fuels-jrg.de

Abstract

In dieser Forschungsarbeit wurde die Methode basierend auf der statischen und zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie entwickelt. Die Forschungsergebnisse zeigen, dass verschiedene Kraftstoffe über ihre Fluoreszenzeigenschaften mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA) unterschieden und der Bioanteil in Kraftstoffgemischen quantifiziert werden können. Auf der technischen Ebene haben wir nachgewiesen, dass mit der entwickelten Fluoreszenzmethode die Oxidationsstabilität von Rapsöl-Methylester (RME) online direkt vorhergesagt werden kann. Weiterhin wurde ein kostengünstiger laserinduzierter fluoreszenzspektroskopischer Sensorprototyp (LIF-Sensor) angewendet, um über 50 Kraftstoffe zu unterscheiden und ihren Biodieselanteil in den Kraftstoffgemischen zu bestimmen.

Einleitung

Viele Herausforderungen für Nutzfahrzeuge werden erwartet, dass sie weniger CO₂ ausstoßen, strengere Emissionsgrenzen und geringeren Verbrauch einhalten. Außerdem müssen die Motoren von Nutzfahrzeugen mit einer wachsenden Zahl von Biodieselmischungen (Gemische aus fossilen Dieselkraftstoffen mit Biodiesel) also von den neu entwickelten Dieselkraftstoffen wie hydrierte Pflanzenölen (HVO) und Gas-to-Liquid-Kraftstoffen (GtL) als reine Kraftstoffe oder als Inhaltsstoffe für Kraftstoffmischungen arbeiten. Da sich unterschiedliche Kraftstoffe in ihrem Brenn- und Emissionsverhalten stark voneinander unterscheiden können, ist es deshalb von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung, einen Kraftstoffsensoren zu entwickeln, der zur Überwachung der aktuellen Kraftstoffqualität im Tank dient und somit die Strategie der Motorsteuerung optimiert.

Für Kraftstoffsensoren spielt nicht nur die Messgenauigkeit sondern auch die Messgeschwindigkeit eine wichtige Rolle. Ziel der Arbeit war es, die Grundlagen für eine Identifikation unterschiedlicher Kraftstoffe und für die Entwicklung eines entsprechenden Kraftstoffsensors auf Basis der fluoreszenzspektroskopischen Methode zu schaffen.

Theoretische Grundlagen

Fluoreszenz ist die spontane Emission von Lichtquanten aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand von Fluorophoren. Emittierte Energie ist aufgrund des Energieverlustes durch die Schwingungsrelaxation und die innere Umwandlung geringer als die absorbierte Energie. Daher sind die Fluoreszenzspektren zu längeren Wellenlängen hin verschoben (Stokes-



Verschiebung). Die charakteristische Zeitkonstante, die Zeitspanne vom Auftreten bis zum Verschwinden der Fluoreszenz, liegt zwischen $\tau \approx 10^{-10}$ und 10^{-6} s.

Bei einer pulsartigen Anregung besitzt jede Fluoreszenz ein zeitliches Abklingverhalten. Dieses Abklingverhalten wird im Idealfall mit exponentieller Funktion nach der Anregung beobachtet (Lampert et al., 1983; Lakowicz et al., 1991):

$$I(t) = I_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (1)$$

Die Zeit, in der die Intensität auf $1/e$ (36,8 %) des ursprünglichen Wertes I_0 abgefallen ist, wird als Lebensdauer τ bezeichnet.

Die Fluorophore, die in Kraftstoffgemischen existieren und durch ihre statischen und zeitabhängigen Fluoreszenzeigenschaften identifiziert werden können, können als Leitsubstanzen zur Identifizierung und Charakterisierung der Kraftstoffgemische verwendet werden.

Material und Methoden

Kraftstoffe und Öle

Die untersuchten Dieselmotorkraftstoffe können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- marktübliche Dieselmotorkraftstoffe unterschiedlicher Mineralölkonzerne und unterschiedlicher Güte von deutschen Tankstellen („Standard“-Diesel und Premium-Diesel)
- marktübliche Dieselmotorkraftstoffe und Sonderkraftstoffe aus anderen Ländern
- Fossile Referenzdieselmotorkraftstoffe gemäß CEC (Coordinating European Council)
- biogene Dieselmotorkraftstoffe (FAME) aus unterschiedlichen Rohstoffquellen (z. B. Rapsöl, Palmöl, Sojaöl, Jatrophaöl, Kokosöl und Leinsamenöl)
- Biokraftstoffgemische vom Thünen-Institutes für Agrartechnologie (TI), Mischungen von fossilen Kraftstoffen mit verschiedenen biogenen Komponenten wie Biodiesel und Alkoholen
- Selbst hergestellte Biodieselblends aus Referenzdieselmotorkraftstoffen und Biodiesel
- Gealterte Rapsöl Methylester (RMEalt)

Zusätzlich wurden auch Ottomotorkraftstoffe sowie Motoröle und Hydrauliköle mit in die Versuchsmatrix mit aufgenommen.

Statische Fluoreszenzspektroskopie

Mit einem Fluorimeter wird die Fluoreszenzstrahlung statisch gemessen. Dabei wird kontinuierlich monochromatisches Licht in eine Probe eingestrahlt. Senkrecht zur Anregungsstrahlung wird die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts, ebenfalls wellenlängenabhängig, mit einem Photomultiplier (PMT), einer Photodiode oder einem CCD-Detektor gemessen. Damit kann eine dreidimensionale Grafik mit der Intensität als z-Achse und den Anregungs- und Emissionswellenlängen in der x-y-Ebene (3D-EEM) von der gemessenen Probe erstellt werden. Die EEM-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit mit einem Hitachi F-4500 Fluorimeter mit PMT-Detektor (Tokyo, Japan) bestimmt, das einen

Anregungsbereich von 250 bis 600 nm und Emissionsbereich von 250 bis 900 nm hat (Hitachi Manual, 2001).

Laserinduzierter fluoreszenzspektroskopischer Sensor (LIF-Sensor)

Neben der Forschung wurde eine im Rahmen dieser Forschungsarbeit betreute Diplomarbeit (Gross, 2014) ein Kraftstoffsensoren auf Grundlage der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF) aufgebaut. Der Sensor (siehe Abbildung 1) besteht aus einem Anregungssystem (Blue-ray Laserdiode), einer Detektoreinheit (Hamamatsu Mini-Spektrometer), einem Probenhalter und der Datenspeich-/verarbeitungs-Einheit.

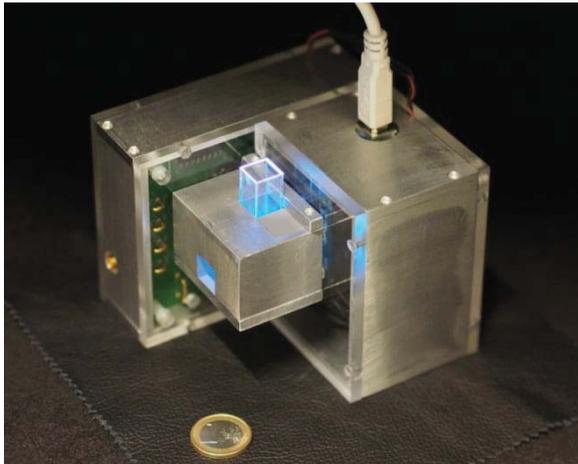


Abbildung 1: Erster Prototyp des Kraftstoffsensors des TAC

Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (ZLIF)

Das in dieser Arbeit angewendete ZLIF-Gerät OPTIMOS (Optimare GmbH, Wilhelmshaven) besteht im Wesentlichen aus fünf Teilen, dem Anregungspulslaser (266 nm/355 nm), dem Mehrkanaldetektor, dem Steuersystem mit Verzögerungsgenerator, einem Lichtwellenleiter mit Sensorkopf sowie der Auswerteeinheit (Optimos Manual, 2005). So konnten ZLIF-Messungen für Kraftstoffe oder Öle ohne Probenvorbereitung in Quarzküvetten durchgeführt werden. Der aufgenommene Emissionsbereich lag zwischen 200 und 600 nm. Das Abklingverhalten wurde in Zeitschritten von 2 ns über einen Bereich von 200 ns aufgenommen. Die gesamte Messdauer betrug zwischen ein und zwei Minuten. Im Vergleich mit der statischen Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht es die Charakterisierung von Fluorophoren bezüglich ihrer spektralen Eigenschaften und bezüglich des zeitlichen Fluoreszenzverlaufs (Frequenzdomäne und Zeitdomäne).

Hauptkomponentenanalyse

Zur Unterscheidung der Kraftstoffe mittels ihrer Fluoreszenzeigenschaften und zur Reduzierung der Dimension des Parameterraums (Anzahl der Variable), konnten durch eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) eingesetzt werden. Mit der PCA werden die umfangreichen korrelierten Fluoreszenz-Messvariablen (Fluoreszenzintensität bei einer Emissionswellenlänge und einer Anregungswellenlänge oder bei einer Emissionswellenlänge und einer Abklingzeit) für Dieselkraftstoffe in einer Reihe von Werten von unkorrelierten Variablen (Hauptkomponenten PC genannt) orthogonal konvertiert (Pearson, 1901). Im neuen Koordinatensystem sind jetzt die Achsen anstelle der originalen Messvariablen mit den

Hauptkomponenten bezeichnet und die Beiträge der Hauptkomponenten werden als die Score-Werte S definiert.

Ergebnisse

Unterscheidung der Kraftstoffe und Öle

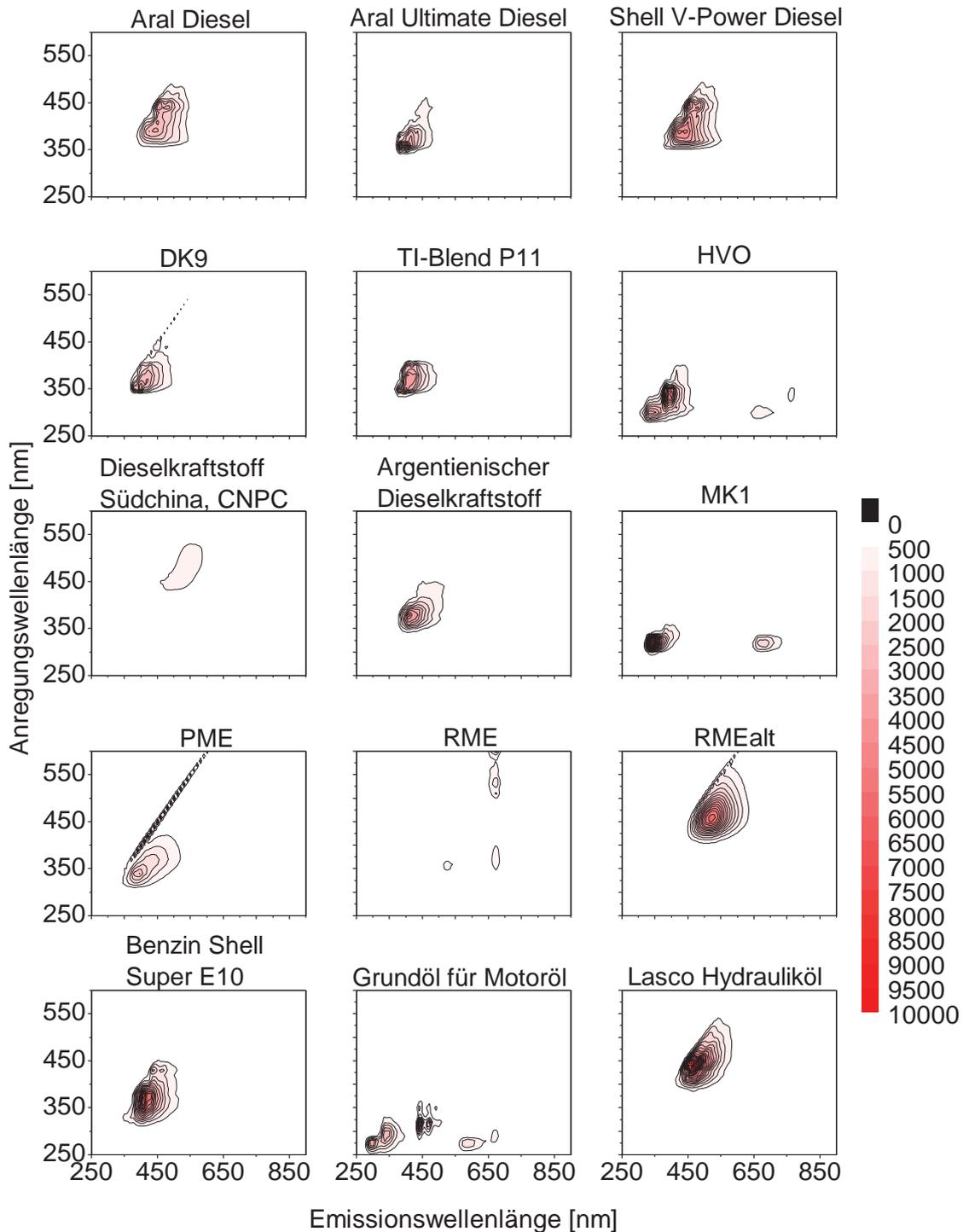


Abbildung 2: EEM-Spektren für verschiedene Dieselkraftstoffe, Biodieselmotorstoffe, Benzin, Ottomotorkraftstoff, Motoröl und Hydrauliköl

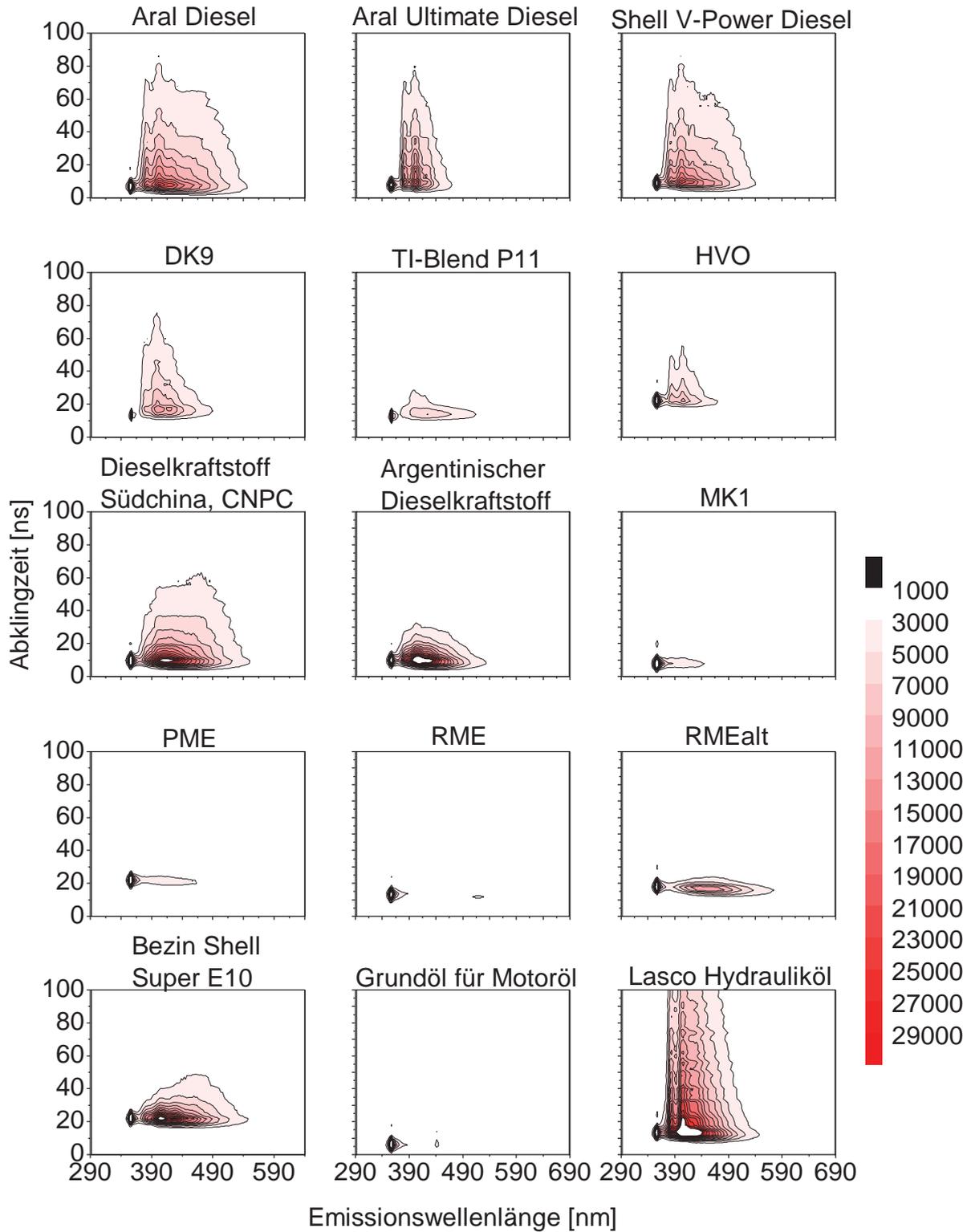


Abbildung 3: 3D-ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm für verschiedene Dieselkraftstoffe, Biodieselmotorkraftstoffe, Benzin, Ottokraftstoff, Motoröl und Hydrauliköl

In Abbildung 2 und Abbildung 3 werden die EEM- und ZLIF-Spektren (bei Anregungswellenlängen von 355 nm) der 15 verschiedenen Kraftstoffe und Öle dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich die Kraftstoffe in ihrem statischen oder ZLIF Spektrum sehr gut unterscheiden.



Unterscheidung von FAME-Sorten unterschiedlicher Konzentration

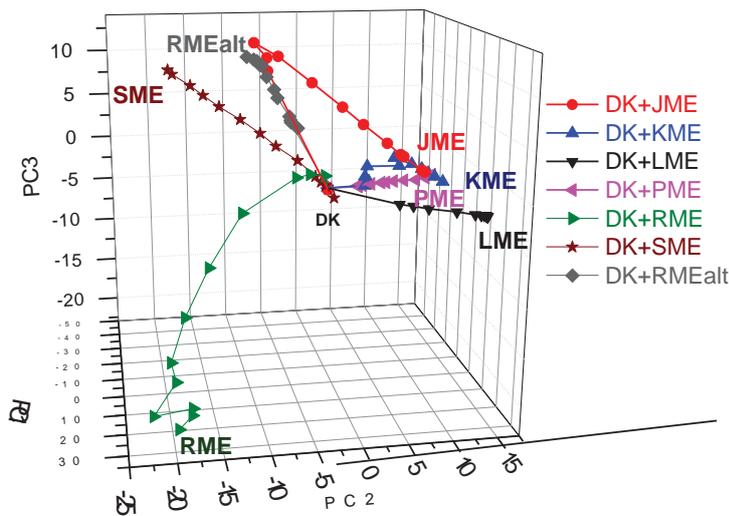


Abbildung 4: Score-Plot für die drei Hauptkomponenten (PC1, PC2 und PC3) in der PCA-Analyse der Emissionsspektren von Kraftstoffblends aus dem fossilen Dieseldieselfkraftstoff und verschiedenen Biodieseldieselfkraftstoffen

Abbildung 4 zeigt, dass der reine fossile Dieseldieselfkraftstoff (DK_{Ref}) und Biodieseldieselfkraftstoffe (JME, KME, LME, PME, SME, RME und RMEalt) auf den verschiedenen Positionen im Score-Plot lagen. Die Biodieseldieselfkraftstoffe mit verschiedenen Biodieseldieselfkraftstoffen hatten die eigenen Wege und unterschieden sich deutlich miteinander. Die Biodieseldieselfkraftstoffe in den zu testenden Biodieseldieselfkraftstoff-Blends können damit durch ihre Lage im Score-Plot einfach und schnell identifiziert und quantifiziert werden.

Vorhersage der Oxidationsstabilität vom RME mit Fluoreszenz-Methode



Abbildung 5: Vergleich der Oxidationsstabilität mit dem Fluorimeter und mit Rancimat für die unbekannteren RMEalt

Die Bestimmung der Alterungsgrade der zu testenden RME konnte durch einen Vergleich der Fluoreszenz mit der von den gealterten RME (RMEalt), die in Rancimat-Test unter der same

Bedingungen gemäß DIN EN 14112 bis 12 h gealtert wurden, erreicht werden. Diese aufgenommenen Referenz Proben wurden dann mit dem Fluorimeter F-4500 gemessen. Die alterungszeitabhängigen Fluoreszenzintensitäten von Oxidationsprodukten und Antioxidantien bei den charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen wurden als Kalibration angewendet. Zur Validierung und zur Überprüfung der Methodik wurden die 15 unbekannt zu testenden RMEalt, die nach unbekanntem Alterungsdauern bei Raumtemperatur gelagert oder gemäß DIN EN 14112 künstlich gealtert wurden, mit dem Fluorimeter gemessen.

Abbildung 5 präsentierte eine graphische Darstellung der vorhergesagten und der gemessenen Oxidationsstabilität für die unbekannt RMEalt. Es zeigt eine hohe Korrelation (Korrelationskoeffizient = 0,99077) und hohe Bestimmungskoeffizient ($R^2 = 0,97794$) zwischen den vorhergesagten Oxidationsstabilität mit dem Fluorimeter und den realen Oxidationsstabilität mit dem Rancimat für die unbekannt RMEalt. Das heißt, dass die direkte Bestimmung der Oxidationsstabilität von RME mit der Fluoreszenz-Methode ohne das Heizverfahren möglich ist.

Kraftstoffsensoren-Prototyp vom TAC (laserinduzierte Fluoreszenz: LIF)

Unterscheidung von Kraftstoffen

Mit dem LIF-Sensor konnten über 50 Dieselmotorkraftstoffe, Biodiesel, Ottokraftstoff, Hydrauliköle und Motoröle unterschieden werden, davon 12 typischen Kraftstoffe und Öle in Abbildung 6 gezeigt wurden. Es ist zu sehen, dass die Emissionsspektren der verschiedenen Kraftstoffe bei den LIF-Messungen charakteristisch sind und die Kraftstoffe sehr gut unterschieden werden können.

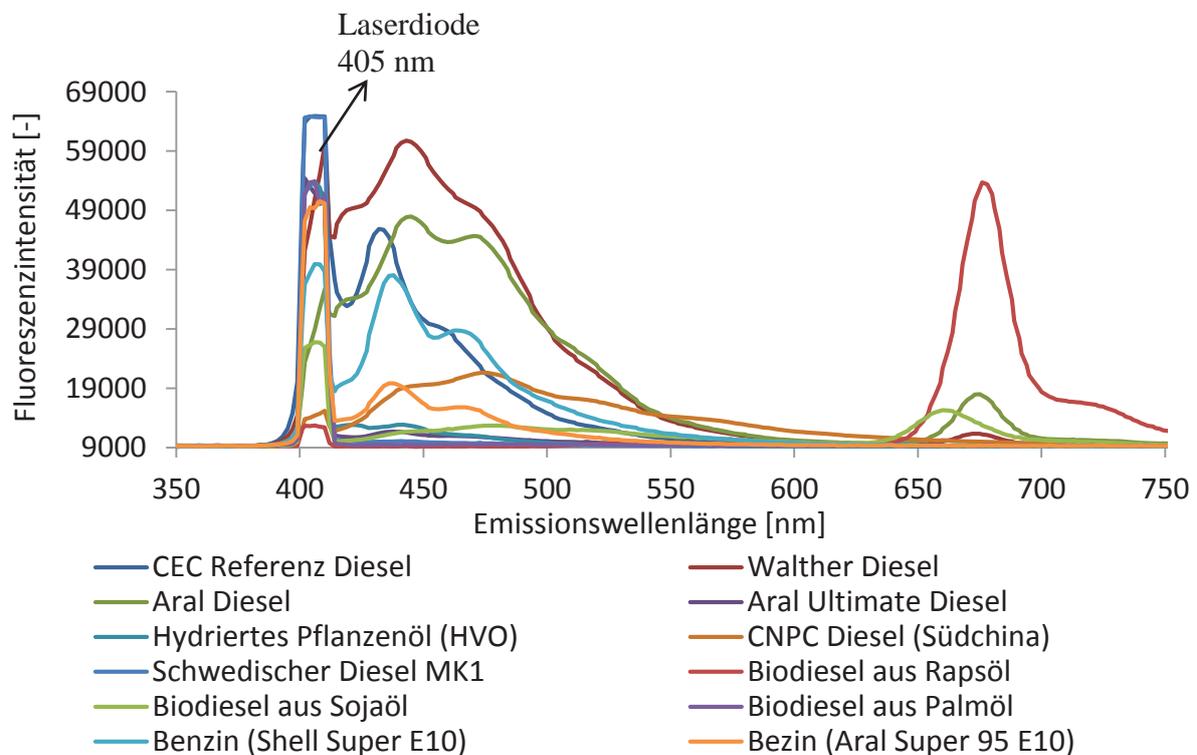


Abbildung 6: Messungen der Kraftstoffe mittels des LIF-Sensors

Bestimmung der Konzentration von RME in Blends

Die LIF-Messung zeigte eine lineare Abhängigkeit ($R^2 = 0,99893$) zwischen der Fluoreszenzintensität bei einer charakteristischen Emissionswellenlänge von 673 nm und dem Biodieselanteil und damit konnte es zur genauen Bestimmung des Biodieselanteils (B0-B10) in Blends angewendet werden (Abbildung 7).

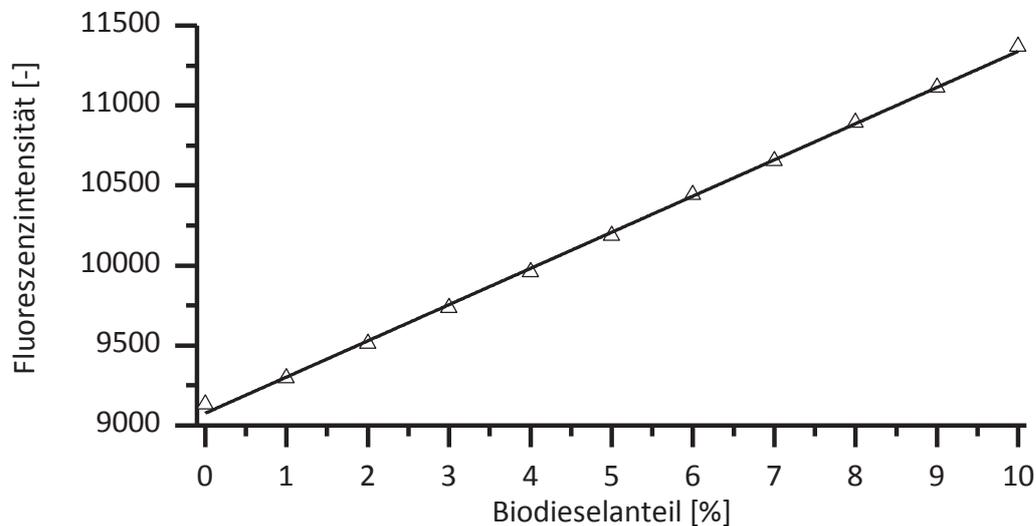


Abbildung 7: Vergleich Abhängigkeit zwischen Fluoreszenzintensität bei den Emissionswellenlänge von 673 nm und Biodieselanteil in Biodieselblends, EX = 405 nm

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen, dass die Fluoreszenz-Methode Kraftstoffen und Ölen sehr gut identifizieren und also die Biodieselsorten sowie den Biodieselanteil in Biodieselmischblends mittels PCA bestimmen kann. Weiterhin kann die Fluoreszenz-Methode die Biodieselmischstoffqualität, z. B. die Oxidationsstabilität, direkt vorhersagen.

In Zukunft wird die Mess- und Auswertungsmethode weiter entwickelt, um die Biodiesel in Kraftstoffen von drei oder mehr Kraftstoffkomponenten identifizieren und quantifizieren zu können. Der LIF-Sensor-Prototype sollt entwickelt werden, z. B. Anregungsquelle von mehr Anregungswellenlängen einzusetzen, die automatische Messdatenerfassung und Auswertungseinheit in Sensor zu integrieren und die zeitaufgelösten Fluoreszenz-Messung zu implementieren.



Literaturverzeichnis

DIN EN 14112: 2014-07 (2014) Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigter Oxidationstest)

Gross V. (2014) Auslegung eines Fluoreszenzensors zur Unterscheidung von Biodieselskraftstoffen. Diplomarbeit, S101

Hitachi Manual (2001) Instruction manual Hitachi fluorescence spectrophotometer FL SOLUTIONS Program. Hitachi High-Technologies Corporation, S. 250

Lampert R. A., Chewter L. A., Phillips D., O'Connor D. V., Roberts A. J. (1983) Standards for nanosecond fluorescence decay time measurements, Anal. Chem. 55, 68-73

Lakowicz J. R., Gryczynski I., Laczko G., Gloyna D. (1991) Picosecond fluorescence lifetime standards for frequency- and time-domain fluorescence. J. Fluorescence 1, 87-93

Optimos Manual (2005) Optimos & Optimos-Midi Operation Manual. Optimare GmbH, S. 103



Identifizierung und Quantifizierung von Dieselkraftstoffen und Biodiesel in Kraftstoffgemischen mittels fluoreszenzspektroskopischer Methoden

Marco Rauschert¹, Zhu Fan¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Im Zeitalter steigender Mobilität und Verknappung der fossilen Ressourcen, steigt die Nutzung biogener Kraftstoffe stetig an. Mittlerweile wird allein im Dieselkraftstoff bis zu 7% Biodiesel beigemischt. So stellt sich, im Hinblick auf die unterschiedlichen Erscheinungsformen der biogenen Komponenten, die Frage, ob und wie können diese, jeder für sich, als auch in Gemischen mit handelsüblichen Dieselkraftstoffen detektiert werden. Nur so lässt sich Einfluss darauf nehmen, die Verbrennung solcher Kraftstoffe zu optimieren. Bereits im TAC gelaufene Untersuchungen zeigen, dass sich mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie, Kraftstoffe detektieren lassen. Aufgrund der unterschiedlichen Fluoreszenzeigenschaften der Kraftstoffkomponenten können diese voneinander unterschieden werden. Da das Fluoreszenzsignal charakteristisch nicht nur für jedes Fluorophor, sondern auch abhängig von dessen Konzentration ist, lassen sich auch Gemische von Diesel und Biodiesel unterscheiden. So wurden jeweils binäre Gemische aus Diesel und biogenem Anteil untersucht. Mit den erhaltenen Spektren lassen sich sowohl Aussagen über die Gemischkomponenten, als auch über deren Konzentration treffen.

Einleitung

Dieselmkraftstoff ist ein Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen, welches sich zur Verbrennung in selbstzündenden Kolbenmotoren verwenden lässt. Die Hauptbestandteile sind meist Alkane, Cycloalkane und Aromaten mit neun bis 22 Kohlenstoffatome. Mittlerweile, festgelegt in der DIN EN 590, als auch in der EU-Richtlinie 98/70/EG, wird bis auf wenige Ausnahmen, kein rein fossiler Dieselmkraftstoff mehr vertrieben. Vielmehr besteht nur noch die Möglichkeit, Kraftstoffgemische aus Dieselmkraftstoff und Biodiesel zu kaufen. Der beigemischte Anteil der Biodiesel beträgt in der Regel bis 7%. Diese biogenen Komponenten können aus unterschiedlichen Pflanzenölen, z.B. Soja-, Kokos-, Palm- oder Rapsöl, gewonnen werden. Kann durch Umesterung unter Anwesenheit von Methanol ein entsprechender FAME (engl.: fatty acid methyl ester) erzeugt werden, dessen Viskosität vergleichbar ist mit der der Dieselmkraftstoffe, unterscheiden sie sich doch deutlich in ihren physikalischen Eigenschaften (Geitmann, 2010). Dies liegt darin begründet, dass sich ihre spezifischen Fettsäuremuster voneinander differenzieren. Des Weiteren besitzen Biodiesel eine geringere Oxidationsstabilität als Dieselmkraftstoffe. Dies kann zur sogenannten Oligomerbildung führen und den Kraftstoff



unbrauchbar machen (Krahl et al., 2003). Die Zugabe von Additiven mit antioxidativer Wirkung soll dies mildern.

Um nun die Verbrennung des Kraftstoffes positiv zu beeinflussen, wird ein Sensor benötigt, der in situ es ermöglicht die Zusammensetzung des Kraftstoffes zu ermitteln. Da die Kraftstoffzusammensetzung von Tankstelle zu Tankstelle variieren kann, laufen am TAC der Hochschule Coburg bereits Untersuchungen einen Handsensor zu entwickeln, der in der Lage ist, die entsprechenden Komponenten zu unterscheiden. Die entwickelten Methoden zur Fluoreszenzspektroskopie bieten hier vielfältige Möglichkeiten.

Theoretische Grundlagen

Absorption und Emission

Ein besonderer Effekt zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie ist die Wechselwirkung zwischen ihnen in Form von Absorption und Emission. Ein Atom oder Molekül kann die Energie eines auftreffenden Photons aufnehmen, indem ein beliebiges Elektron von seinem energetischen Grundzustand in ein höheres Energieniveau angehoben wird. Dies geschieht nur bei diskreten Energiebeträgen (Haferkorn, 2003). Bei polychromatischem Lichteinfall kann nur ein Teil der Photonen absorbiert werden, d.h. es tritt ein Intensitätsverlust des durchscheinenden Lichts auf.

Jedes angeregte Elektron fällt wieder in seinen Grundzustand zurück. Die aufgenommene Energiemenge wird wieder in Form eines Photons emittiert. Geschieht dies von selbst, handelt es sich um spontane Emission, bei der die mittlere Lebensdauer τ die Zeit zwischen Absorption und Emission beschreibt. Allerdings kann die Emission auch erzwungen werden, indem ein weiteres Photon auf das angeregte Elektron trifft. Dieses Photon muss den selben Energiebetrag besitzen wie das Erregerphoton. Es entstehen zwei kohärente Photonen (Dohlus, 2010). Die spontane Emission von Photonen im UV-Vis-Bereich ist bekannt als Fluoreszenz.

Fluoreszenzeigenschaften

Ein wichtiger Aspekt des Spektrums besteht in der Tatsache, dass keine diskreten Linien auftreten. Es entstehen ganze Banden (Peaks). Dies lässt sich durch die Vielzahl der Möglichkeiten zur Relaxation des Elektrons erklären. Neben der Emission von Strahlung im UV-Vis-Bereich, kann die Energie auch strahlungsfrei, z.B. durch Stöße mit anderen Atomen oder Molekülen abgegeben werden. Es handelt sich dann hierbei um interne und externe Konversion. Die unterschiedlichen Übergangsmöglichkeiten lassen sich am besten in einem Jablonski-Diagramm verdeutlichen.

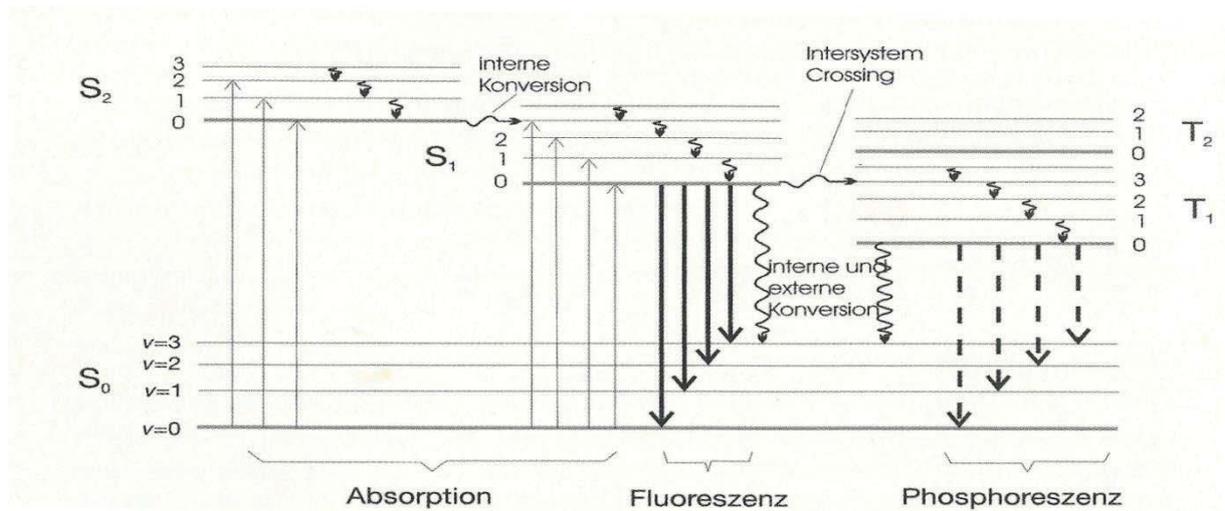


Abbildung 1: Jablonski-Diagramm

Ein weiterer Grund für die individuellen Spektren der unterschiedlichen Fluorophore liegt an der Anzahl und Art seiner chemischen Bindungen. So besitzen Verbindungen mit mehreren konjugierten Doppelbindungen, Carbonylverbindungen und Aromaten eine gute Fluoreszenzfähigkeit. Delokalisierte Elektronen sind besonders beweglich und damit ist die Möglichkeit der Energieaufnahme durch Absorption erhöht.

Fluoreszenz von Gemischen

Befindet sich mehr als eine Art von Fluorophoren in der zu untersuchenden Lösung, ergibt sich immer zusammengesetztes Spektrum. Dieses Spektrum setzt sich aus den jeweiligen Einzelspektren der vorhandenen Fluorophore zusammen. Nach Lambert-Beer ist die Intensität des Fluoreszenzsignals abhängig von der Konzentration des Fluorophors. Damit ergibt sich bei Änderungen der Konzentrationsverhältnisse auch eine Änderung der Intensität der charakteristischen Wellenlänge.

Material und Methoden

Verwendete Kraftstoffgemische

Um Aussagen bezüglich der Konzentrationen der unterschiedlichen Dieselarten in Dieselmischungen machen zu können, wurden unterschiedliche Gemische (engl. Blends) angesetzt. Als Grunddiesel wurden zwei Referenzdieselmotorenkraftstoffe und zwei handelsübliche Premiumdiesel verwendet. Es handelt sich hierbei um DK12, CEC RF-06-99, Shell „V-Power“ und Aral „Ultimate Diesel“. Zur Gemischbildung wurden vier verschiedene Fettsäuremethylester verwendet, und zwar Palmölmethylester (PME), Sojaölmethylester (SME), Rapsölmethylester (RME) und ein künstlich gealterter Rapsölmethylester (RMEalt). Von jeder Biodiesel-Diesel-Mischung wurden 14 Blends mit ansteigendem biogenen Anteil erstellt. B0 entspricht 0 Vol.-% Bioanteil, B100 entspricht 100 Vol.-% Bioanteil.

Tabelle 1: Verwendete Blends



Aral Ultimate Diesel Coburg 1				
gemischt mit	SME	PME	RME	RMEalt
	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100
Aral Ultimate Diesel Coburg 2				
gemischt mit	SME	PME	RME	RMEalt
	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100
Aral Ultimate Diesel Coburg 3				
gemischt mit	SME	PME	RME	RMEalt
	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100
Aral Ultimate Diesel Braunschweig				
gemischt mit	SME	PME	RME	RMEalt
	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100
Aral Ultimate Diesel Nürnberg				
gemischt mit	SME	PME	RME	RMEalt
	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100
Shell V - Power Diesel				
gemischt mit	SME	PME	RME	RMEalt
	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100
CEC RF-06-99				
gemischt mit	SME	PME	RME	RMEalt
	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100
DK12				
gemischt mit	SME	PME	RME	RMEalt
	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100	B0 - B100

Um eventuellen Unterschieden zwischen Raffineriestandorten und-zeitpunkten Rechnung zu tragen, wurden vom Aral Ultimate Diesel mehrere Proben gezogen. Es wurden zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten Proben an einer Aral-Tankstelle in Coburg genommen. Des Weiteren konnte eine je Probe aus Braunschweig und Nürnberg gewonnen werden.

Messung mit Fluoreszenzphotospektrometer

Mit dem Fluoreszenzphotospektrometer können die Proben mit variabler Wellenlänge angeregt werden. Das Anregungsintervall liegt zwischen 250 und 600nm und ist in Schrittweiten zu 1nm abtastbar. Im Verlauf der Messungen zeigte sich, dass eine Schrittweite von 5nm am sinnvollsten ist. Das Intervall des Emissionsspektrums liegt zwischen 250 und 900nm. So kann sowohl ein 3D-Spektrum als ein 2D-Spektrum (bei fester Anregungswellenlänge) erstellt werden. Allerdings wurden alle Proben als 3D-Scan gemessen, da mit Hilfe der Software aus den 3D-Scans ein 2D-Scan durch paralleles Schneiden der entsprechenden Achse erstellt werden kann. Abbildung 2 zeigt ein solches 3D-Spektrum.

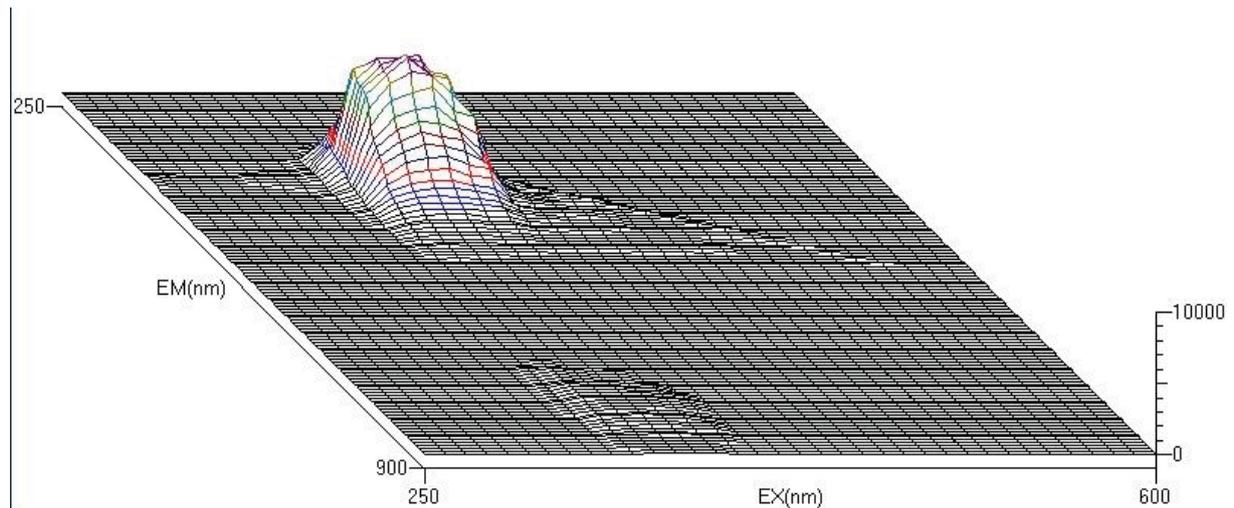


Abbildung 2: 2D-Scan von DK12

Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Im Gegensatz zum Fluoreszenzphotospektrometer kann die Anregungswellenlänge hier nicht variiert werden. Sie ist fest bei 355nm eingestellt. Dafür wird aber das zu untersuchende Gemisch mit kurzen Laserpulsen von ca. 5ns angeregt, welche dann abgeschaltet werden. Der hochauflösende Detektor kann im Bereich von Nanosekunden das Emissionsspektrum erfassen. So ist es möglich mit wiederholter Messung die Lebensdauer τ des Fluoreszenzsignals zu ermitteln. In Abbildung 3 ist eine solche Messung dargestellt. Hier wird deutlich wie die Intensität des Spektrums im Laufe der Zeit (entlang der Y-Achse), nach Abschalten der Erregerpulse, abnimmt.

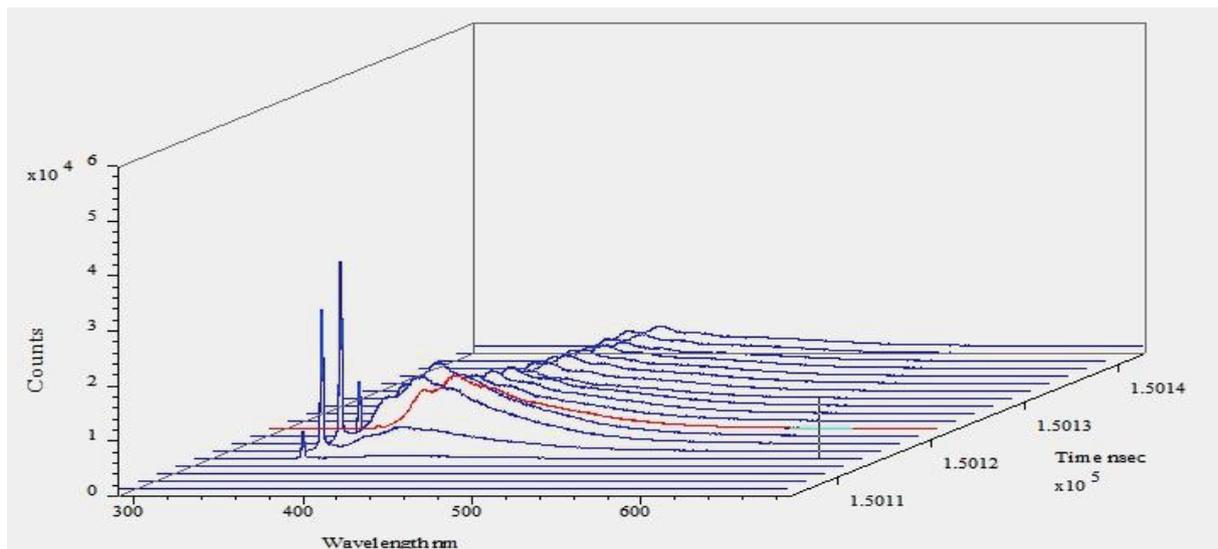


Abbildung 3: 3D-Darstellung der ZLIF-Messung

Ergebnisse

Bereits mit dem Fluoreszenzphotospektrometer zeigt sich, dass sich für jede verwendete Dieselsorte ein charakteristisches Spektrum ergibt, welches zur Charakterisierung herangezogen werden kann. Auch zeigt sich, wie erwartet, dass die Spektren der unterschiedlichen Aral Ultimate sich sehr stark ähneln. Die folgenden Abbildungen sollen dies verdeutlichen. In Abbildung 4 sind die unterschiedlichen charakteristischen Spektren der Grunddiesel dargestellt. Exemplarisch für alle Blends zeigt Abbildung 5 den Intensitätsverlauf für unterschiedliche Konzentrationen im Gemisch mit Aral Ultimate Coburg vom 19.07.14 mit RME. Während die Intensität des Grunddieselspektrums bei ca. 370nm mit sinkender Konzentration abnimmt steigt die Intensität des charakteristischen Spektrums vom RME bei ca. 670nm, entsprechend mit zunehmendem biogenen Anteil, an. Allgemein ist die Gesamtintensität der FAME deutlich geringer als die der Grunddiesel.

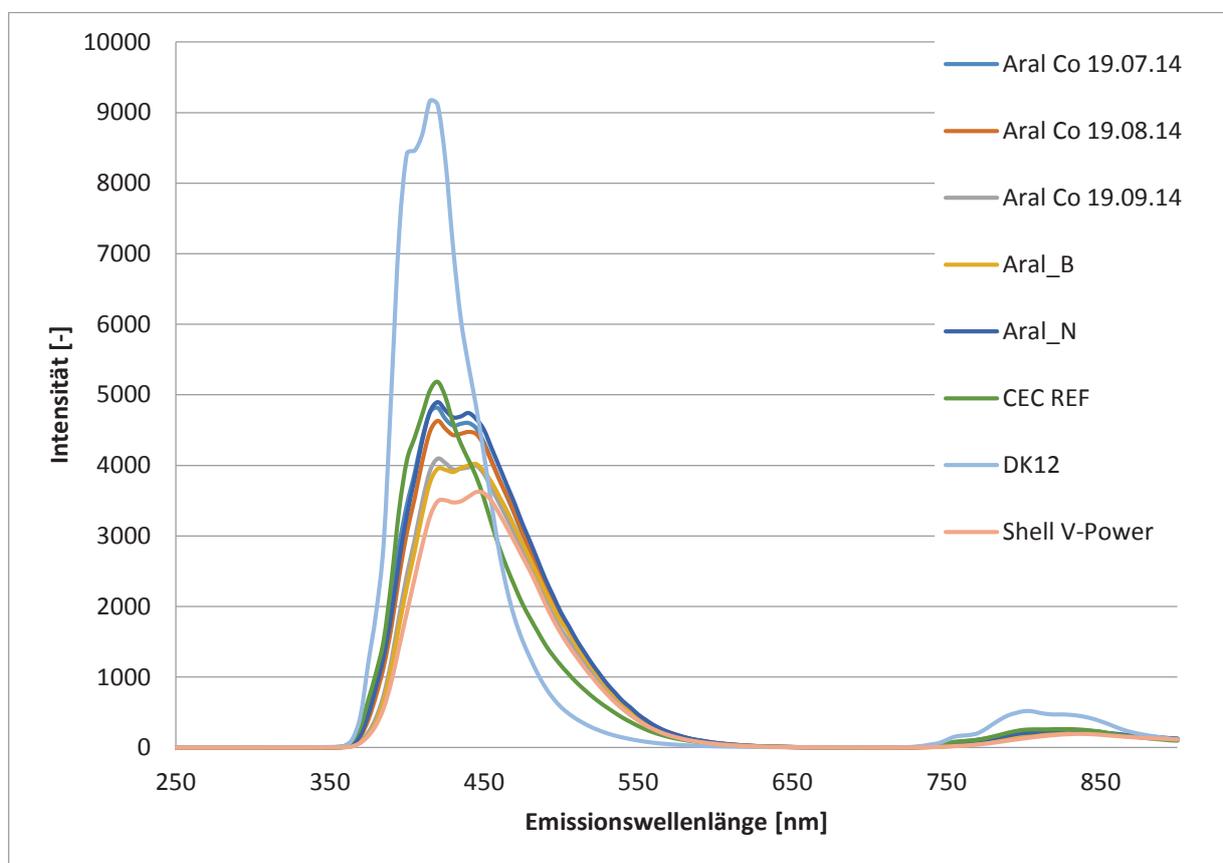


Abbildung 4: Overlay aller Grunddiesel

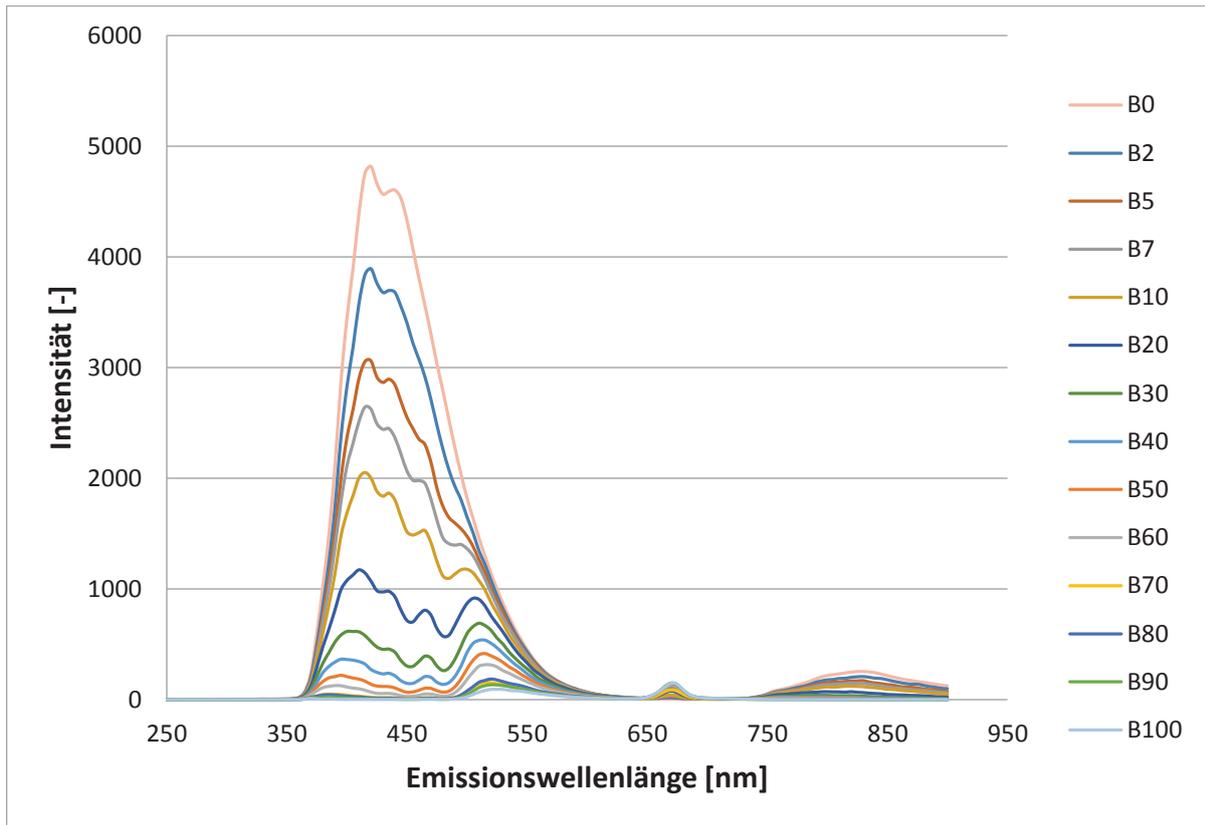


Abbildung 5: Aral Co 19.07.14 und RME

Um Vergleiche zwischen allen gemessenen Blends zu erhalten, wurden die Maximalintensitäten der einzelnen Spektren normiert und gegeneinander aufgetragen. So erhält man Kalibrierkurven, mit denen das jeweilige Gemisch und die Konzentration des biogenen Anteils ermittelt werden kann. Dies ist in Abbildung 6 dargestellt wieder exemplarisch für den Aral Ultimate dargestellt.

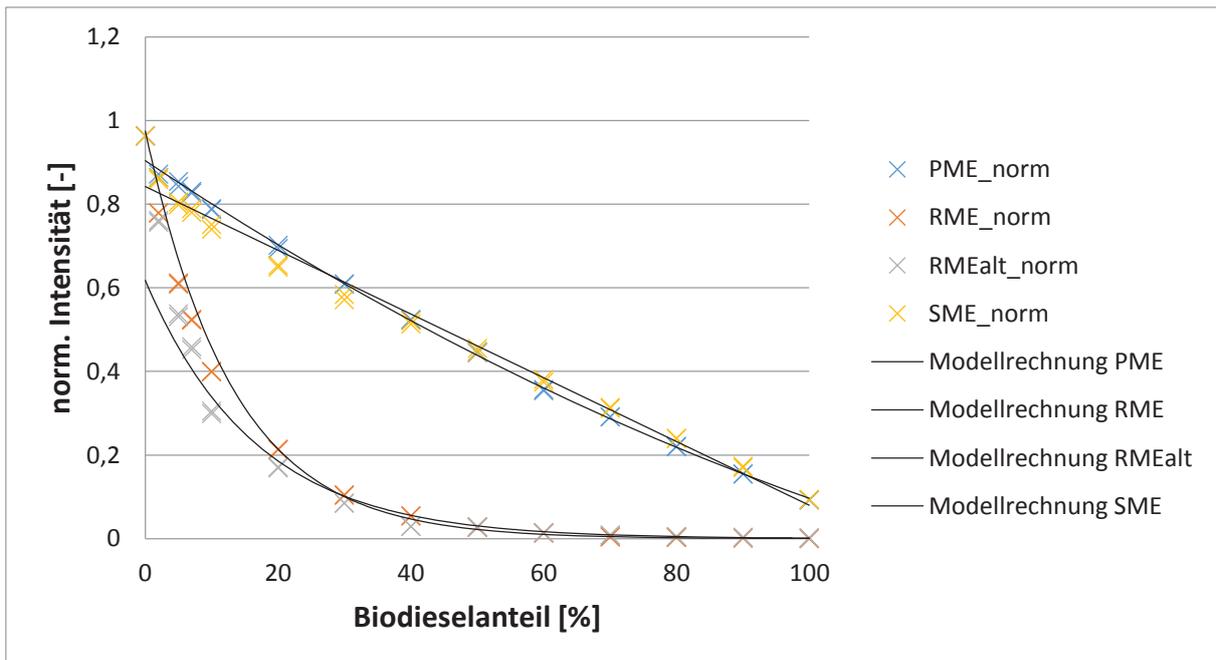


Abbildung 6: Kalibrierkurve Aral Co 19.07.14 und alle Biodiesel

Die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie bietet zusätzlich noch die Information der Lebensdauer τ . Neben den charakteristischen Spektren kann so zusätzlich ein weiterer Parameter zur Identifizierung der Blends gewonnen werden, da auch das Abklingverhalten charakteristisch für jedes Fluorophor ist. Abbildung 7 zeigt dies.

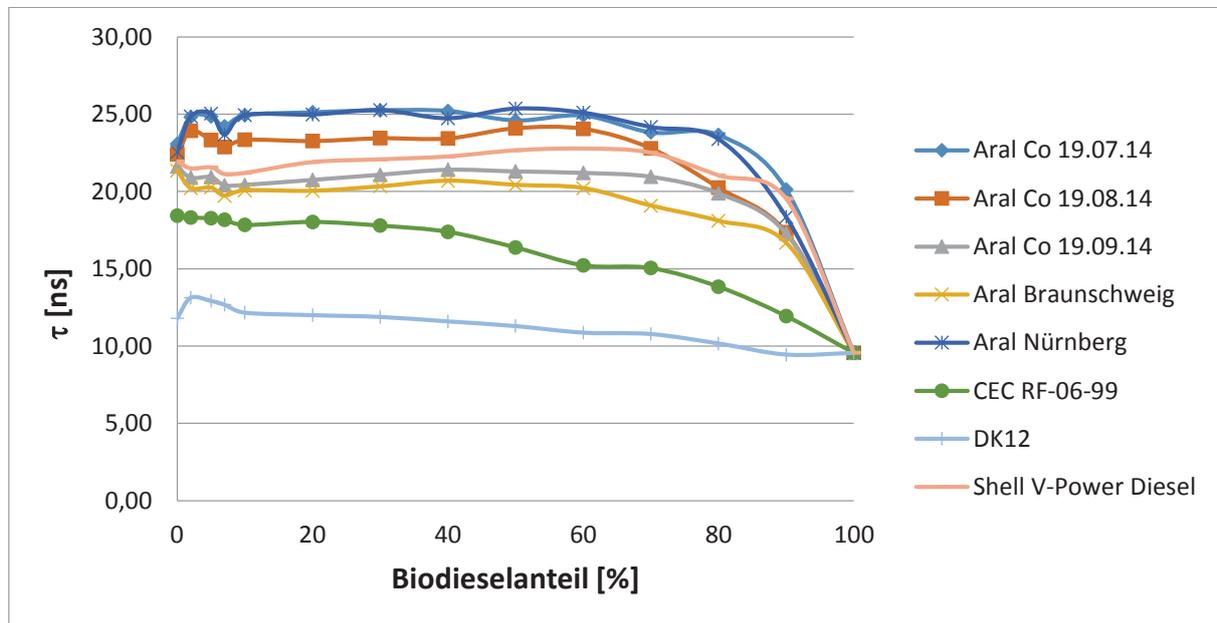


Abbildung 7: Abklingdauer verschiedener Diesel bei fest gewähltem Biodiesel

Zusammenfassung und Ausblick

Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass es mittels Fluoreszenzspektroskopie möglich ist, Dieselkraftstoffgemische zu identifizieren. Schon die statische Fluoreszenzmessung mit dem Fluoreszenzphotospektrometer zeigt, dass sich sowohl unterschiedliche Dieselarten als auch deren Konzentrationen in Gemischen bestimmen lassen. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit bietet die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie. Dadurch kann zusätzlich noch die Lebensdauer bestimmt werden, die auch charakteristisch für jeden Kraftstoff ist, da sich in jedem Kraftstoff verschiedene Fluorophore mit unterschiedlichen Konzentrationen befinden.

Allerdings gibt es noch einiges zu klären. Da im Rahmen dieser Arbeit die Temperatur, während der Messungen im Labor, konstant waren, konnte darauf verzichtet werden, ihren Einfluss zu berücksichtigen. Jedoch ist bekannt dass größere Temperaturunterschiede die Messungen beeinflussen können. Sollte z.B. ein solcher Sensor im Automobilsektor angewendet werden, muss dies genauer noch untersucht werden. Auch wurden nur binäre Gemische aus Diesel und Biodiesel betrachtet. Meist werden zumindest mehrere biogene Komponenten beigemischt. So ist noch zu klären, ob es möglich ist für Mehrkomponentengemische klare Aussagen zu treffen.



Literatur

Dohlus Rainer. *Photonik – Physikalisch – technische Grundlagen der Lichtquellen, der Optik und des Lasers*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2010

Geitmann, Sven. *Alternative Kraftstoffe*. Oberkrämer: Hydrogeit Verlag, 2010

Haferkorn Heinz. *Optik, Physikalische – technische Grundlagen und Anwendungen*. Weinheim: WILEY – VCH Verlag GmbH, 2003

Krahl Jürgen, Munnack Axel. *Erkennung des RME – Betriebes mittels eines Biodieselkraftstoffsensors*. Manuskript, Braunschweig: Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, 2003



NIR/VIS spektroskopische Untersuchung an biogenen und fossilen Kraftstoffen

Viktor Masutin¹, Olaf Schröder¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Bei der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS) handelt es sich um eine absorptionspektroskopische Messmethode, die im Wellenlängenbereich von 780 nm bis 2500 nm zum Einsatz kommt. Somit befindet sich der NIR-Bereich der elektromagnetischen Strahlung zwischen dem sichtbaren (VIS) und dem Mittelinfrarot-Bereichen. Das in den Versuchen verwendete Messgerät misst sowohl im VIS- als auch im NIR-Bereich und deckt den Wellenlängenbereich von 400 nm bis 2500 nm ab.

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, fossile und biogene Kraftstoffe anhand ihres VIS/NIR-Spektrums zu unterscheiden und bestimmte Merkmale - wie beispielsweise der Gehalt von Fettsäuremethylestern (FAME) im Kraftstoff – zu bestimmen.

Der Inhalt dieser Arbeit soll sowohl das Anwendungsgebiet der VIS/NIRS erweitern, als auch die Vorteile von diesem schnellen, zerstörungsfreien und probenvorbereitungsfreien analytischen Verfahren präsentieren.

In der Industrie findet die VIS/NIR-Spektroskopie bisher nur wenig Verbreitung. Eine Etablierung der NIR-Spektroskopie ist jedoch sehr vorteilhaft, da diese Methode nicht nur ökonomisch, genau und schnell ist, sondern auch eine direkte real-time Kontrolle von Produktionsprozessen ermöglicht [1].

Außerdem wird die NIR-Spektroskopie als eine interessante Alternative zur herkömmlichen Methoden der Analyse gesehen [2]. Mit Hilfe der multivariaten Datenanalyse konnte die NIR-Spektroskopie bereits in verschiedenen Arbeiten eingesetzt werden [3,4].

Im Laufe der Untersuchungen wurden verschiedene chemometrische Auswerteverfahren angewendet, um ein robustes und präzises Auswertungsmodell für Kraftstoffspektren zu entwickeln. Dabei wurden die Originalspektren von verschiedenen Kraftstoffproben mit der Standard Normal Variate (SNV) und einer Basislinienkorrektur vorverarbeitet. Eine Hauptkomponentenanalyse wurde für die qualitative Auswertung bzw. eine multivariable lineare Regression für die Quantifizierung der in Diesel vorhandenen biogenen Zusätze in Form der FAME verwendet.

Außerdem wurden schwer interpretierbare Spektren mit einer zweiten Ableitung vorbehandelt, um die störende Randeffekte an den Bandenrändern der Spektren zu beseitigen.



Untersuchung von verschiedenen Biodieselsorten und Biodieselblends mittels NIR/VIS-Spektroskopie

Einleitung

In verschiedenen Ländern gibt es verschiedene Normen für die Klassifikation und Normierung von biogenen Kraftstoffen. Die für Deutschland wichtigsten Normen für Diesel und Biodiesel sind die europäischen Normen (EN) und die Normen der Vereinigten Staaten von Amerika (ASTM). Nach dem Beschluss des europäischen Parlaments aus dem Jahr 2002 sind die wichtigsten Spezifikationen und Kraftstoffanforderungen den Normen EN 14214 für FAME und EN 590 für Dieselkraftstoff zusammengefasst.

Außerdem gilt die Norm EN 590 in Europa nicht nur für reinen, sondern auch für Dieselkraftstoffe mit FAME Beimischung. Ab Mai 2010 wurden die Änderungen in den EG-Richtlinien und der Norm EN 590 eingeführt, die eine Zumischung von bis zu 7 Vol% FAME in Dieselkraftstoff erlauben [5].

Aus diesem Grund ist eine schnelle, kostengünstige und zerstörungsfreie Messmethode zur Bestimmung des Biodieselanteils in den Kraftstoffen von großem Interesse. In diesem Teil der Arbeit wurde sich mit der Anwendung von VIS-/NIR-Spektroskopie für den Zwecke der quantitativen Bestimmung des biogenen Anteils in Dieselkraftstoffen auseinandergesetzt.

Material und Methoden

In dieser Arbeit wurden die VIS-/ NIR-Spektren von insgesamt 51 RME-Blends in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 2500 nm mit einem XDS RapidLiquid Analyzer der Firma Metrohm GmbH & Co. KG. aufgenommen. Die Anzahl der Messpunkte für jede Messung lag bei 4200, wodurch eine hohe Qualität der Spektren erreicht werden konnte.

Die Proben wurden in Konzentrationsreihen von 0 bis 100 Vol% RME Anteil in einem Konzentrationsintervall von B0,5; B1; B1,5....B8; B10; B20;...B100 angesetzt. Als Grunddiesel wurde fossiler Aral Ultimate Diesel verwendet, der keinen Biodieselanteil enthält.

Die Proben wurden in Vials mit einem Durchmesser von 8 mm und 1,1 ml Gesamtfüllvolumina in einem Transmissionsmodus bei 35°C gemessen. Die aufgenommenen Spektren wurden anschließend mit der Vision Software bearbeitet und für die Auswertung vorbereitet. Die Normierung der Spektren wurde mit Hilfe der SNV-Transformation (Gl. 1-1) und einer Basislinienkorrektur durchgeführt. Außerdem wurde die SNV zusammen mit der zweiten Ableitung angewendet [6], um Randeffekte an den Banden zu minimieren.



Die Forme für die SNV-Transformation lautet:

$$x_{i,SNV} = \frac{(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}{p-1}}} \quad (1-1)$$

Wobei:

$x_{i,SNV}$	SNV transformiertes Wert bzw. Datenpunkt
x_i	Rohdatenpunkt ohne Vorverarbeitung
\bar{x}	Mittelwert des Wertes

Die Anwendung von SNV beseitigt unerwünschte Streueffekte und minimiert die Unterschiede in der Basislinie und im Trend [7].

Anschließend wurden die ausschlaggebenden Bereiche aus den vorverarbeiteten Spektren ausgesucht und für die Erstellung eines multivariablen linearen Regressionsmodells verwendet [8]. Die Qualität des Modells wurde mit Hilfe des Bestimmtheitsmaß R^2 und des RMSEP (root mean square error of prediction) bewertet [9].

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum (Y_{actual} - Y_{predicted})^2}{N}} \quad (1-2)$$

mit

Y_{actual}	tatsächliche Konzentration
$Y_{predicted}$	geschätzte Konzentration
N	Anzahl der Beobachtungen

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\text{Variation der Residuen}}{\text{Variation von } y\text{-Werten}} \quad (1-3)$$

mit

y	bekannte Variablen bzw. Varianz
\hat{y}	bestimmte Variable bzw. Varianz
n	Anzahl der Beobachtungen

Ergebnisse

Die Abbildung 1 zeigt die VIS-/NIR-Spektren einer Konzentrationsreihe von RME-Blends mit 0,5 bis 100 % vol. in einem Wellenbereich von 400 nm bis 2230 nm.

Mit Hilfe einer multivariablen linearen Regression wurde ein quantitatives Regressionsmodell für RME-Blends erstellt. Für die Erstellung dieses multivariablen Regressionsmodells wurden zuerst die Mittelwertspektren aus den NIR-Spektren der gleichen Probenansätze bei jedem Probenansatz berechnet (z. B. die NIR-Spektren von mehreren B2-Proben einer RME-

Messreihe). Weiterhin wurden die Mittelwertspektren von B0 bis zu B100 zur gemeinsamen Nullstelle zurückgerechnet. Die Wellenlängenabschnitte, bei denen die Absorptionsänderung in einer Korrelation mit der Konzentration steht, wurden anschließend zur Erstellung der multivariablen Regressionsgerade herangezogen.

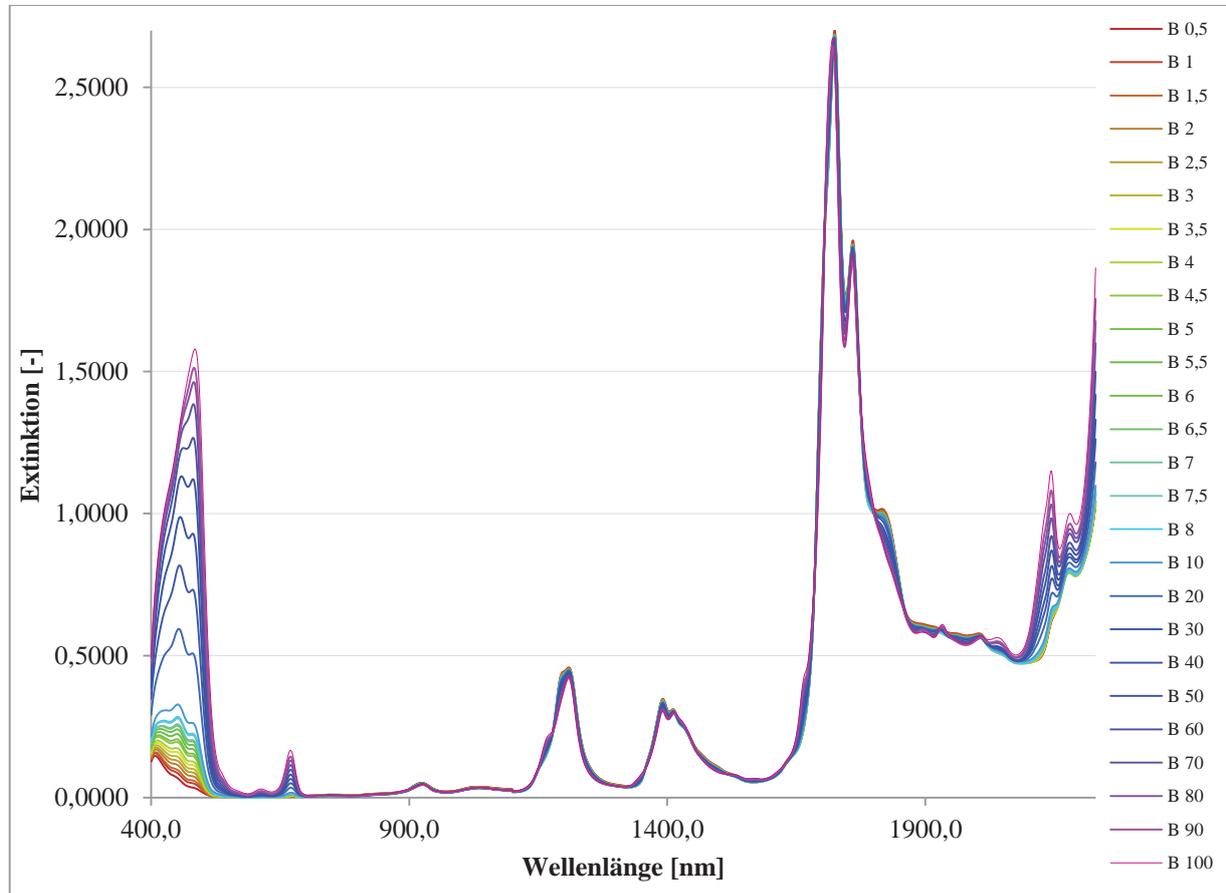


Abbildung 1: NIR-Spektren von RME-Blends mit einem Konzentrationsbereich von 0 bis 100 % vol. Messtemperatur: 35°C

Als abhängige Variable wird die RME-Konzentration ausgewählt, die sich mit einer Reihe von unabhängigen Variablen beschreiben lässt. Die unabhängigen Variablen sind in diesem Modell die Wellenlängen bei denen eine lineare Wechselbeziehung mit der RME-Konzentration festgestellt wurde.

Die unabhängigen Variablen sind in der Tabelle 1 dargestellt. Die Variablen werden voneinander mit Hilfe der Mahalanobis und Cook's Distanzen unterschieden. Insgesamt wurden aus 26 Spektren 25 für die Erstellung des Modells herangezogen, da die Probe mit 1 Vol% RME als Fehlmessung erkannt wurde. Mit der F-Wahrscheinlichkeit wird entschieden, welche der angegebenen Variablen für das Regressionsmodell verwendet werden können. In Tabelle 2 sind alle wichtigen statistischen Parametern des Modells angegeben.

Tabelle 1: im Modell aufgenommenen, unabhängigen Variablen. * Toleranz=0, erreicht Grenzwert

Modell	Aufgenommene Variablen	Entfernte Variablen	Methode
1	X ₈ (2145)	-	Einschluss
	X ₁ (456)	-	
	X ₆ (1745)	-	
	X ₅ (1391,5)	X ₄ (1197 nm)	
	X ₇ (1823)	-	
	X ₂ (482)	-	
	X ₃ (670,5)*	-	

Der Beziehungscharakter von Residuen wurde mit Hilfe der Heteroskedastizität geprüft, in dem man die Regression der standardisierten geschätzten Werte gegenüber der Regression der Standardisierten Residuen graphisch darstellt (siehe Abbildung 2).

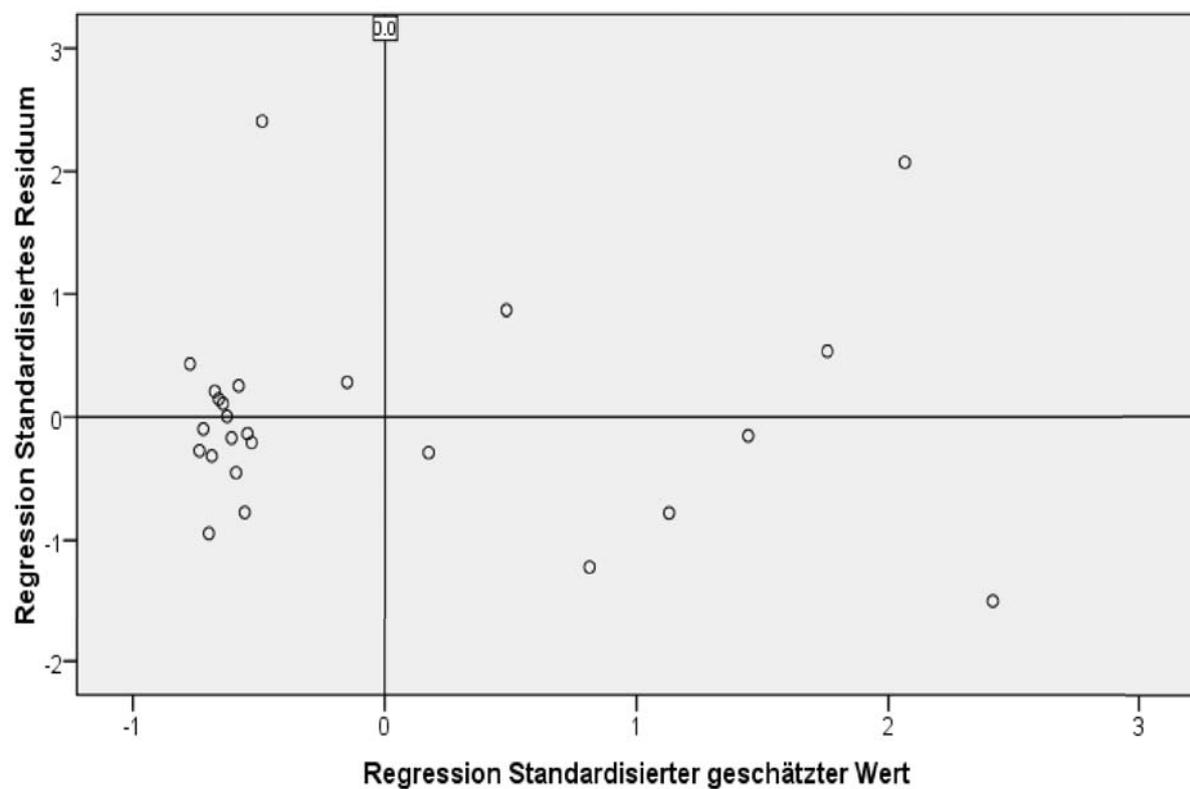


Abbildung 2: eine Streudiagramm zur Prüfung der Residuen auf Heteroskedastizität.

Damit wird überprüft, ob systematische Varianzveränderungen in der Punktwolke vorliegen und ob es einen Zusammenhang zwischen der Varianz der Schätzfehler und geschätzten Wert gibt. Im Idealfall sollen Schätzfehler und geschätzter Wert voneinander unabhängig sein.



Tabelle 2: Koeffizienten der multiplen Regressionsgleichung für RME-Regressionsmodell

Modell	Nicht standardisierte Koeffizienten		Std. Koeffizienten	t	Sig.	95,0% Konfidenzintervall von B		
	B	Std. Fehler	Beta			Untere Grenze	Obere Grenze	
1	(Konst.)	1,1038	13,80		0,0799	0,9371	-27,8896	30,0973
	X1(456)	7,3060	2,9663	0,1100	2,4629	0,0241	1,0739	13,5382
	X2(482)	-6,9237	4,0575	-0,1202	-1,7064	0,1051	-15,4482	1,6008
	X3(670.5)	-53,9878	62,9184	-0,0868	-0,8581	0,4021	-186,174	78,1988
	X5(1391.5)	25,639	53,4378	0,0102	0,4798	0,6371	-86,6296	137,9077
	X6(1745)	-72,7994	13,3413	-0,1241	-5,4567	0	-100,828	-44,7704
	X8(2145)	190,2955	20,3358	0,9876	9,3576	0	147,5714	233,0197

In der Tabelle 2 sind die Regressionskoeffizienten B eingetragen. Aus der Tabelle 2 kann weiterhin auch die Bedeutung von jedem Prädikatorengeschätzt werden. Vergleicht man nun Regressionskoeffizient von X_8 (2145) mit anderen Regressionskoeffizienten, so stellt man fest, dass gerade X_8 (2145) mit einem Wert von 190,29559 die größte Gewichtung hat. Die kleinste Gewichtung für die Regression hat das Maxima bei einer Wellenlänge von 456 nm. Der Regressionskoeffizient beträgt für diese Maxima nur -6,923704.

Die höchste Gewichtung von X_8 (2145) hat außerdem den Vorteil, dass gerade bei dieser Wellenlänge die Carbonylgruppen absorbieren [10].

Die geschätzte Regressionsfunktion lautet damit:

$$C_{(RME)} = 1,10385 + 7,306X_1 - 6,9237X_2 - 53,9878X_3 + 25,639X_5 - 72,799X_6 + 190,296X_8 \quad (1-4)$$

Mit Hilfe der Gleichung (1-4) lässt sich die RME-Konzentration von RME-Blends mit Aral Ultimate als Grunddiesel berechnen. Setzt man nun die Extinktionen von fünf definierten Wellenlängen in X_n der Gleichung (1-4) ein und löst diese dann nach Y auf, so berechnet man die Konzentration des RME im jeweiligen Blend.

Tabelle 3: Zusammenfassung des RME-Regressionsmodells mit wichtigen Parametern für die Beurteilung von Qualität der Kalibrierung

Modell	R	R ²	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Durbin-Watson	PRESS	Restvarianz	RMSE
1	1,00	0,99994	0,99993	0,26143	2,09105	1,23025	0,04921	0,22183

Abhängige Variable: RME-Konzentration

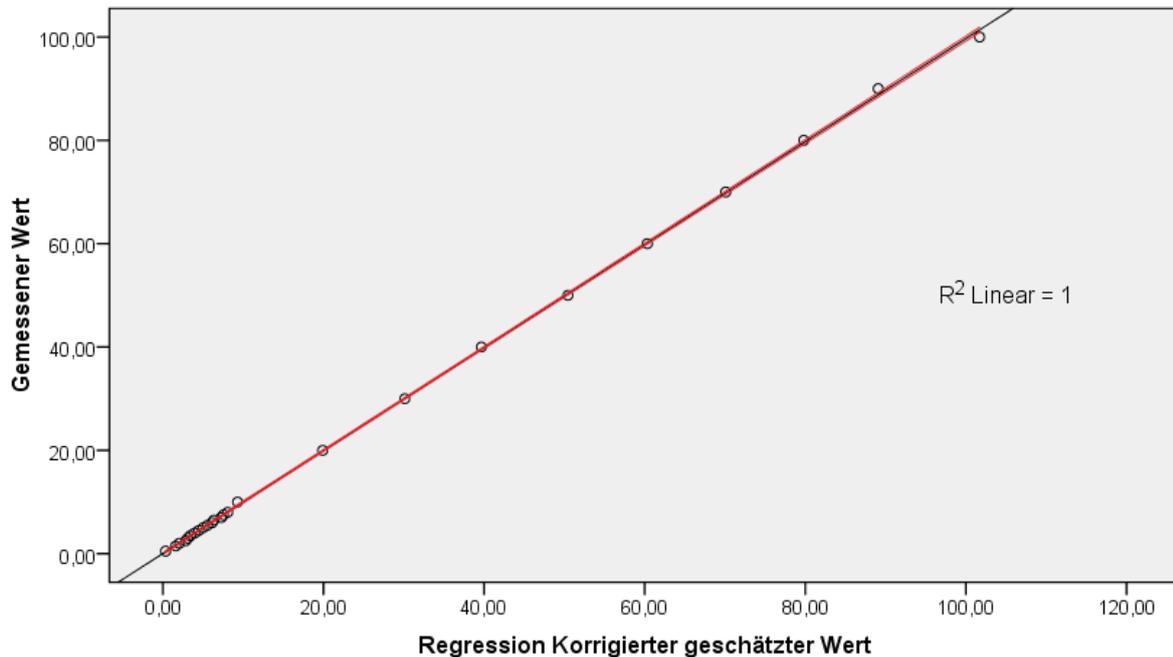


Abbildung 3: Beziehung zwischen gemessenen und geschätzten Messwerten beim RME-Modell. Mit "Rot" sind Konfidenzintervalle des Modells dargestellt

Das Modell zeigt eine gute Vorhersagekraft, was anhand des Bestimmtheitsmaßes $R^2=0,999947$ zu erkennen ist. Die multiple Korrelationskoeffizient $R=1$ zeigt ebenfalls einen hohen Wert. Weiterhin kann die Qualität des Modells mit Hilfe der Standard Fehler des Schätzers beurteilt werden. Das erstellte Modell weist einen sehr niedrigen Standardfehler von etwa 0,261 auf (Tabelle 3).

Das multivariable lineare Regressionsmodell für RME-Blends zeigt eine gute Genauigkeit, was sowohl aus dem hohen R^2 -Wert, dem niedrigen Standardfehler und aus dem kleinen RMSE-Wert zu erkennen ist.

Klassifizierung von Kraftstoffsorten mittels der NIR/VIS-Spektroskopie

Einleitung

Ein weiteres Anwendungsgebiet der VIS-/NIR-Spektroskopie liegt darin, dass mit Hilfe dieser Messmethode verschiedene Kraftstoffe voneinander qualitativ unterschieden werden können. Der Einsatz der Hauptkomponentenanalyse stellt eine hervorragende Lösung zur Interpretation der spektralen Daten, die in Form eines übersichtigen PC-Plots dargestellt werden können, dar.

Material und Methoden

Zur qualitativen Bestimmung von verschiedenen Kraftstoffen wurden in diesem Teilversuch 45 Kraftstoffmarken vorbereitet, wovon sechs Proben Ottokraftstoffe und der Rest fossile Dieselmotorkraftstoffe waren. Zusätzlich wurden noch GtL und HVO gemessen. Die Messung der Proben geschieht in verschleißbaren Quarzglas-Küvetten mit einem Durchmesser von 8 mm bei der Temperatur von 35°C in einem Transmissionsmodus. Die Temperierungszeit beträgt 180 Sekunden. Die VIS-/NIR Spektren wurden mit SNV-Transformation in Kombination mit der zweiten Ableitung vorbehandelt und einer PCA-Analyse unterzogen.

Ergebnisse

Die Abbildung 4 zeigt die Verteilung von Banden bei fünf unterschiedlichen Kraftstoffproben. Man kann Unterschiede zwischen Otto- und Dieselmotorkraftstoffen erkennen. Außerdem wurde auch RME zum Vergleich in der Abbildung 5 dargestellt. Diese Unterschiede in der Bandenverteilung wurde genutzt, um ein robustes qualitatives Auswertemodell zu erstellen.

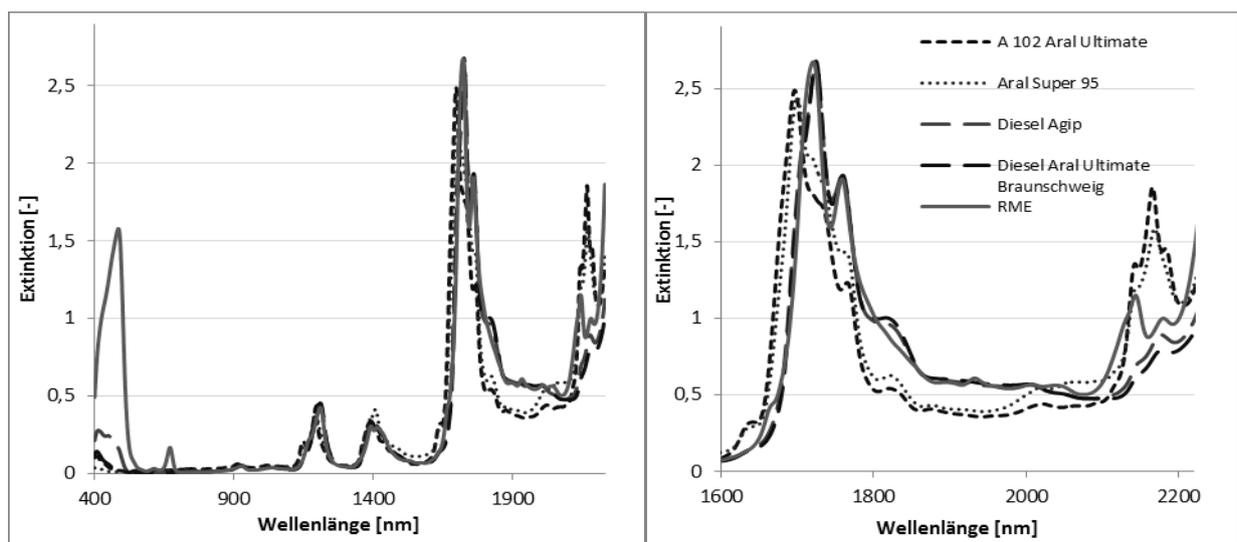


Abbildung 4 zeigt die Bandenposition bei fünf unterschiedlichen Kraftstoffen. Links ist der gesamte Spektralbereich von 400 nm bis 2230 nm dargestellt. Rechts ist eine vergrößerte Region von 1600 nm bis 2200 nm abgebildet, indem man die größten Unterschiede festgestellt wurden.

Die Auswertung beginnt mit der Anzahlbestimmung der Faktoren, die für die Beschreibung des Modells notwendig sind. Dafür wurde die Anzahl der Faktoren auf der x-Achse gegen den Eigenwert auf der y-Achse aufgetragen (Abbildung 5). Anhand dieser graphischen Darstellung wurde mit Hilfe des Kaiser-Kriteriums und des Scree-Tests eine optimale Anzahl von Faktoren festgelegt. Die Tabelle 4 enthält extrahierte Faktoren und Eigenwerte.

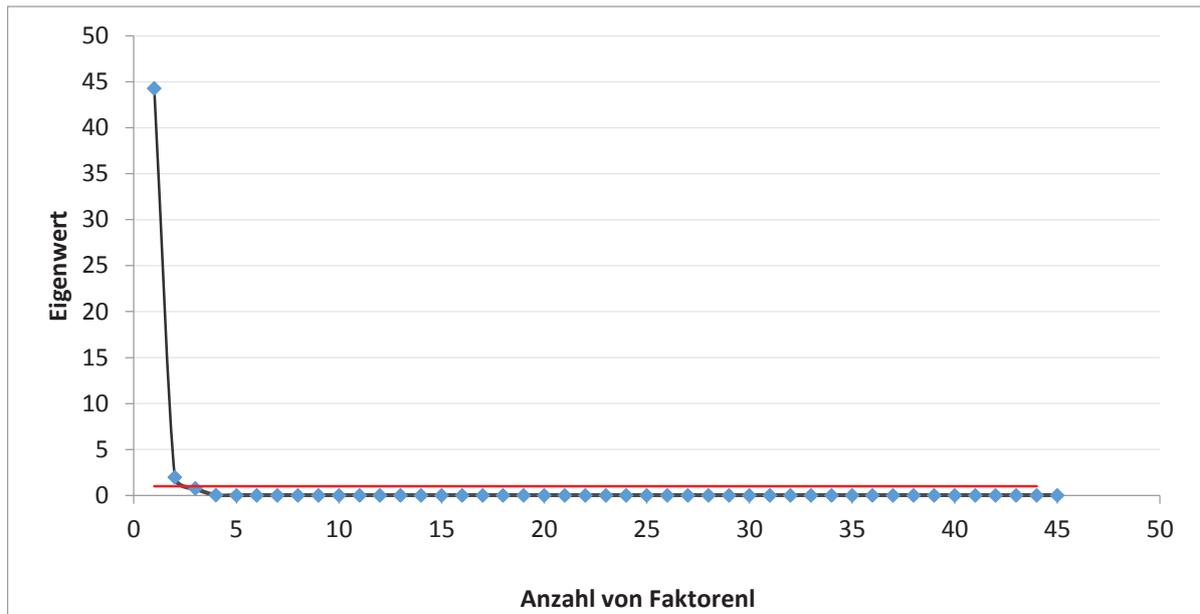


Abbildung 5 Scree-Test und Kaiser-Kriterium für PC-Modell.

Das Kaiser-Kriterium besagt, dass es die optimale Beschreibung der Varianz eines Modells mit Hilfe von Faktoren möglich ist, die oberhalb der Eigenwert von eins liegen. Wie man aus der Abbildung 4 sieht, wurde die optimale Anzahl von Faktoren für das Modell sowohl mit dem Kaiser-Kriterium als auch mit Scree-Test auf zwei festgelegt. Außerdem wurde die erklärende Varianz für jeden, in das Modell einbezogenen Faktor, mit Hilfe der Extraktionsmethode berechnet. Insgesamt konnte mit Hilfe dieser beiden Faktoren 98,413% der Ausgangsvarianz des Modells beschrieben werden.

Tabelle 4: Eigenwerte mit extrahierten Faktoren. Für das Modell wurden nur ersten zwei Faktoren eingesetzt. Die Werte aus Tabelle wurden für die Erstellung des Diagramms aus der Abb. 4 benutzt.

Faktoren	Ausgangs Eigenwerte			Extraktion Summen von quadrierten Beladungen	
	Gesamt	% of Varianz	Kumulative %	Gesamt	% von Varianz
1	44,280	94,214	94,214	44,280	94,214
2	1,974	4,199	98,413	1,974	4,199
3	0,632	1,344	99,757		



Zusammenfassung

Die vorgelegte Arbeit zeigt die Anwendungsmöglichkeiten von VIS-/NIR-Spektroskopie in Kombination mit chemometrischen Methoden auf, um den Biodieselanteil in Dieselkraftstoffen zu bestimmen und um verschiedene Kraftstoffsorten zu unterscheiden.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die NIR-Spektroskopie als ein wirksames Instrument für die Untersuchungen von Kraftstoffen angesehen werden kann. Es wurde festgestellt, dass der optimale Bereich für die Untersuchungen von Kraftstoffen in der Wellenlängenregion zwischen 1600 nm bis 2220 nm liegt. Diese Erkenntnisse können hilfreich für die Bau eines spezifischen, preisgünstigen und auf die Kraftstoffanalyse ausgerichteten Messsystems sein.

Literaturverzeichnis

- [1] Workman Jr J., Creasy, KE, Doherty SBond, L., Koch, M., Ullman, A., Veltkampf Dj. (2001) Process analytical chemistry. Anal. Chem.; 73: 2705
- [2] Felizardo, P., Baptista P., Menezes JC., Correia MJN. (2007) Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. Analytica Chimica Acta.; 595:107-13.
- [3] Baptista, P., Felizardo, P., Menzes JC., Correia MJ. (2008) Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel. Analytica Chimica Acta; 607:153-9.
- [4] Pasquini, C., Bueno, AF. (2008) Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: quantitative modeling fort he true boiling point curve and specific gravity. Fuel; 86:1927-34.
- [5] Krahl, J., Van Gerpen, J., Knothe, G. (2005) The Biodiesel Handbook, Buch, S. 278.
- [6] Petter, C. H., (2009) Analytik von Biomolekülen mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie, Buch.
- [7] Waltraud, K. (2007) Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik, Buch, S.202-203.
- [8] Rudolf, M., Müller, J. (2012) Multivariate Verfahren, Buch, 2. Aufl., S. 68-72.
- [9] Zhang, W., Yuan, W., Zhang, X., Coronado, M. (2012) Predicting the dynamic and kinematic viscosities of biodiesel-diesel blends using mid- and near-infrared spectroscopy. ELSEVIER, Applied Energy 98:122-127.
- [10] Workman, J., Weyer, Jr. L. (2007) Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy. Buch, CRC Press.
- [11] Erichson, B., Weiber, P., (2011) Multivariate Analysemethoden, Buch, 13. Aufl., S 379-382.



Methodenentwicklung



Oxidative Stabilität von Biodiesel und Biodiesel-blends – Korrelation zwischen der Rancimat und PetroOxy Methode

Marcel Eichmüller¹, Ilja Manastyrski¹, Ferdinand Bär¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Im Mittelpunkt der hier vorliegenden Studie steht die Messung der oxidativen Stabilität von Rapsölmethylester (RME) mit Hilfe der Rancimat- (DIN EN 15751) und der PetroOxy- (DIN 16091) Methode. Ziel war, eine Korrelation zwischen den beiden Methoden zu finden. Für eine genauere Interpretation der gemessenen Ergebnisse wurden die gealterten Kraftstoffe nach der Induktionszeit der beiden Methoden gaschromatografisch und massenspektroskopisch untersucht.

Einleitung

Biodiesel besteht aus Fettsäuremethylestern (fatty acid methyl ester - FAME), welche durch Umesterung von pflanzlichen oder tierischen Fetten und Ölen mit Methanol gewonnen werden. In Europa wird Biodiesel hauptsächlich aus Rapsöl hergestellt. Es werden aber auch importierte Biodieselsorten aus Ölen wie z.B. Sojaöl, Kokosöl, Palmöl, Sonnenblumenöl oder Rizinusöl verwendet [1] [5]. Bis zum Jahre 2009 durften bis zu 5% Biodiesel (B5) in Dieselkraftstoff enthalten sein und an Tankstellen verkauft werden. Seit dem Jahr 2009 ist die zulässige Konzentration an Biodiesel auf 7 % erhöht [2].

Die oxidative Stabilität von Biodiesel ist abhängig von der Zusammensetzung des Örohstoffs. Einfach- und mehrfach ungesättigte Methylester sind hier die reaktive Spezies. Je größer der ungesättigte Grad der Alkylester, desto empfindlicher sind sie gegenüber Oxidation. Die Widerstandsfähigkeit von Biodiesel gegenüber Oxidation hängt von der Gegenwart der Antioxidantien und Lagerungsbedingungen ab. [4]

Die Produkte einer solchen oxidativen Alterung der Methylester sind u.a. langkettige Oligomere, Epoxide, sowie leichtflüchtige Ketone und organische Säuren [12]. Letztere werden in der Rancimat Methode verwendet um die Induktionszeit mittels Erhöhung des pH-Werts in der Messzelle und somit den Alterungszustand zu bestimmen [7].

Oxidationsprodukte des Biodiesels können verschiedenste Probleme in Dieselmotoren verursachen, so können harzähnliche Substanzen Kraftstofffilter und Leitungen verstopfen [6]. Daher ist es wichtig, die Oxidation durch Additivierung zu verhindern. Solche Zusätze sind in der Regel phenolische Substanzen wie z.B. Butylhydroxyanisol (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT), Pyrogallol (PA). [4] Diese Verbindungen brechen die radikalische Reaktion der Fettsäureperoxidation durch das Abfangen der Radikale ab und verhindern dadurch die Alterungserscheinungen [8].



Um die oxidative Stabilität der Blends untersuchen zu können, wurden zahlreiche thermooxidativ beschleunigte Methoden entwickelt, z.B. die Rancimat-Methode, welche als internationaler Standard anerkannt ist. Als schnelle Alternative zur Rancimat-Methode wurde die PetroOxy-Methode entwickelt [3]. Um Messwerte aus Rancimat- und PetroOxy-Methode vergleichen zu können, wird eine Umrechnung der Messwerte mit Hilfe eines Faktors oder einer Gleichung angestrebt.

Material und Methoden

Material

Zur Erstellung von Kraftstoffblends wurden RME und fossiler Dieselmotorkraftstoff verwendet, der RME wurde von der ASG – Analytik Service Gesellschaft bezogen, der fossile Dieselmotorkraftstoff wurde aus Restbeständen des Thünen Instituts Braunschweig zur Verfügung gestellt.

Ferner wurde Butylhydroxytoluol (BHT) in einer Konzentration von 3,63 mmol/kg für eine zweite Messreihe als Antioxidans zugegeben.

Normalerweise wird eine Konzentration von 7,26 mmol/kg Additiv gewählt, was bezogen auf Massenprozent eine Konzentration von etwa 0,12 % (m/m) für die Additive ergibt. Dies ist die maximal zu erwartende Konzentration an Antioxidantien im Kraftstoff (AGQM, 2013) [6].

In diesen Versuchsreihen wurde die halbe Konzentration verwendet, um die Ergebnisse von Haslauer und Nehling (2015) [13] einbeziehen zu können und die Induktionszeiten im Rancimat, was die additivierten Blends mit hohem Mineralöldieselanteil anbelangt, möglichst gering zu halten.



Analytische Methoden

Die Proben werden als Biodieselblends (B) angegeben, abgekürzt B0-B100, diese Zahl steht in der hier vorgestellten Arbeit für den massenprozentualen Anteil des Biodiesels im jeweiligen Blend. B0 entspricht also reinem Mineralöldiesel, B100 reinem Biodiesel.

GC-MS

Die GCMS Messungen erfolgten an einem Agilent 7890 A GC System mit nachgeschaltetem Agilent 5975 MSD. Zur Probenpräparation wurden 20 µL Probe in 1 mL Diethylether gelöst.

GC-Parameter:

Trennsäule: Phenomenex ZB-WAX plus (Länge: 60 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm)

Ofen-Programm: Starttemperatur 100°C

Temperaturrampe: 12 °C/min auf 220 °C

220 °C für 40 min halten

Injektionsvolumen: 1 µL

Inlettemperatur: 280 °C

Mobile Phase: Helium

Druck: 25,804 psi

Gesamtfluss: 34 ml/min

Splitverhältnis: 30:1

Splitfluss: 30 mL/min

Die Auswertung erfolgte über den prozentualen Vergleich der Peakflächen. Dabei entsprechen 100 % der Summe der gealterten Peakflächen von Stearinsäuremethylester (C16:0), Ölsäuremethylester (C18:1) cis- und trans- Konfiguration (zwei Peakflächen), Linolsäuremethylester (C18:2) und Linolensäuremethylester (C18:3). Stearinsäuremethylester (C16:0) dient dabei als Bezugspunkt um den Grad der Alterung zwischen den Proben vergleichen zu können. Da dieser Fettsäureester keine ungesättigten Stellen aufweist, altert er kaum während der Induktionszeit und somit bleibt seine Menge vor sowie nach der Alterung annähernd gleich. Bei gealterten Proben ändert sich jedoch das Verhältnis der ungesättigten FAMES prozentual zum C16:0 Peak, dies kann zum Vergleich gealterter Proben aus beiden Methoden verwendet werden.



Rancimat-Methode (DIN EN 15751)

Die Stabilität der gemessenen Blends wurde mit der Rancimat-Methode nach DIN EN 15751 gemessen. Hierzu werden 7,5 g des Kraftstoffs gealtert, der Kraftstoff wird in einem Heizblock auf 110°C erhitzt. Während der Alterung werden der Probe konstant 10 L/min Luft zugeführt. Durch die konstante Luftsauerstoffzufuhr reagieren die ungesättigten Fettsäureester mit den Sauerstoffmolekülen und bilden Peroxidradikale, welche zunächst durch die in der Probe zugesetzten, natürlichen und im Mineraöldieselanteil vorhandenen Antioxidantien abgefangen werden [8][12]. Nachdem die Antioxidantien verbraucht sind, also die maximal mögliche Menge an Radikalen gebunden ist, beginnt ein rapider Anstieg der Oxidation von ungesättigten Fettsäureestern. Die dabei entstehenden flüchtigen organischen Säuren werden durch den Luftstrom in die Messlösung (60 mL destilliertes Wasser) überführt. Dies führt zu einem Anstieg der Leitfähigkeit in der Messlösung. Der Zeitpunkt an dem die Leitfähigkeit sprunghaft ansteigt, ist die Induktionszeit.

PetroOxy-Methode (DIN 16091)

Eine weitere Methode zur Messung der oxidativen Stabilität von Kraftstoffen ist die PetroOxy-Methode. Die Messungen wurden nach DIN 16091 durchgeführt. Hierfür werden 5 mL Kraftstoff in eine gasdicht verschlossene Testkammer gegeben. Die Probe wird automatisch nach dem Starten des Programms für Biodiesel mit reinem Sauerstoff überschichtet, bis sich ein Druck von 700 kPa in der Testkammer einstellt. Anschließend wird die Temperatur auf 140°C erhöht, dabei steigt der Druck bis zu einem Maximum von ca. 970 kPa an. Nachdem die Antioxidantien aufgebraucht sind, werden die Fettsäureester oxidiert und lagern Sauerstoffmoleküle an den ungesättigten Stellen an. Somit sinkt der Druck der Sauerstoffatmosphäre über der Probe. Die Induktionszeit wird durch einen 10%-igen Druckabfall vom Maximum bestimmt.

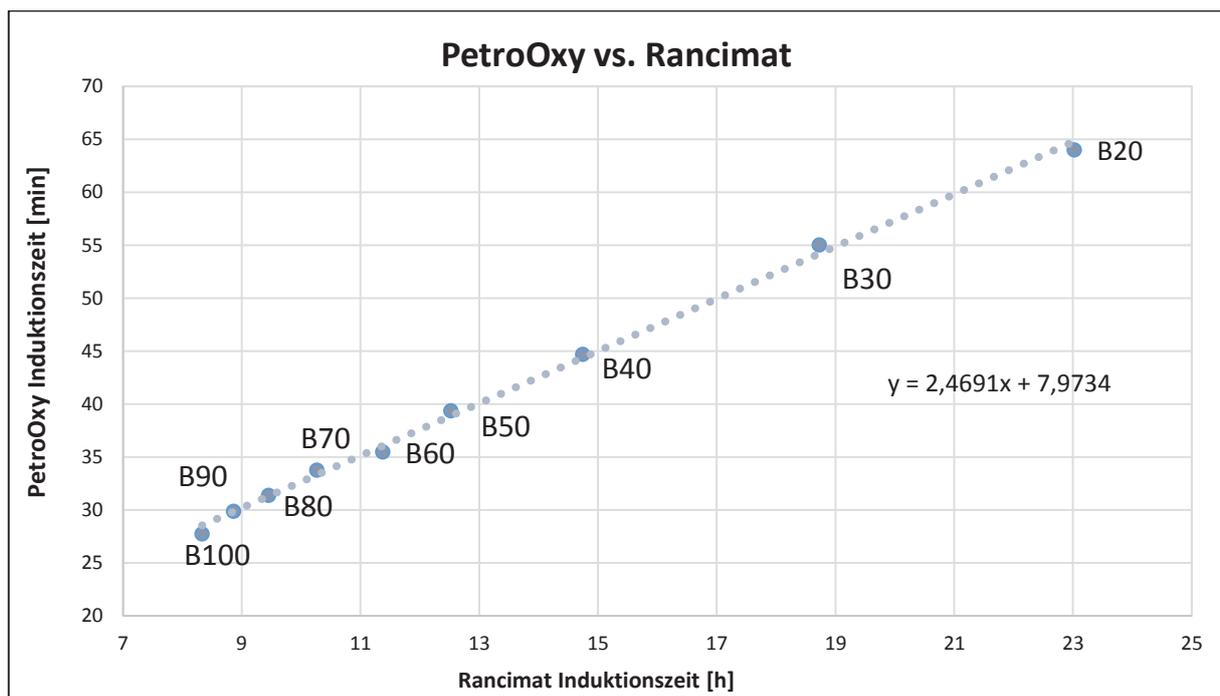


Abb.1: Messreihe 1 der Blends B100-B20; Gegenüberstellung der Induktionszeiten

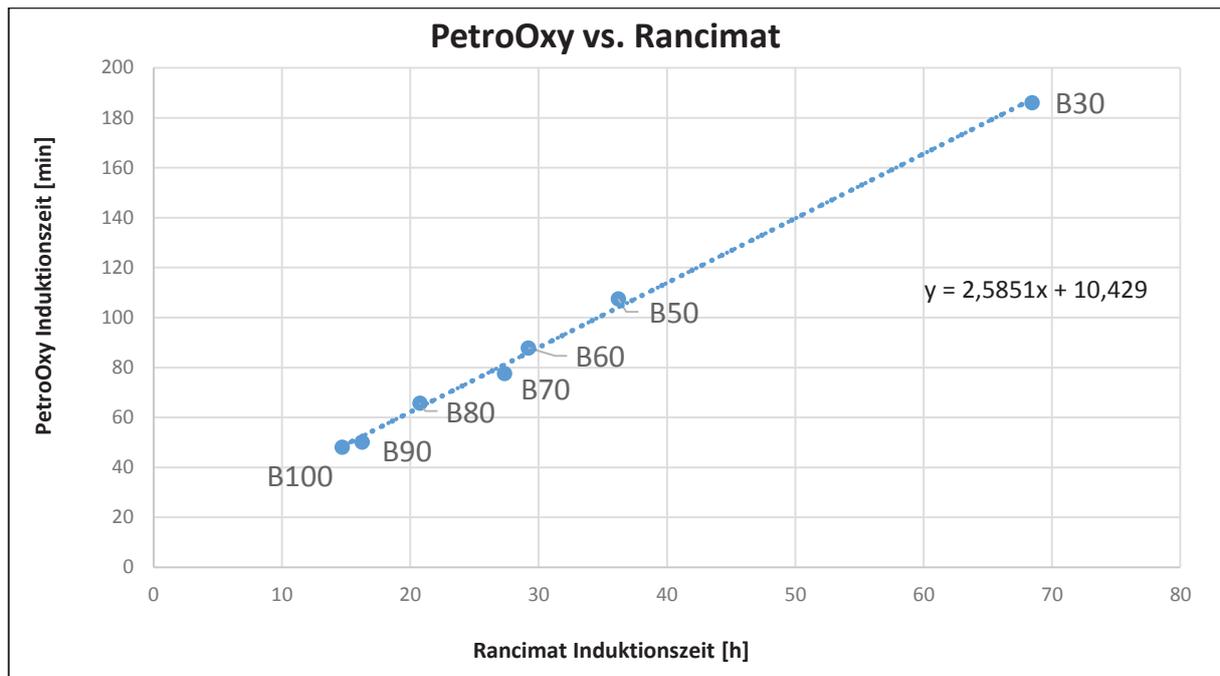


Abb.2: Messreihe 2 der Blends B100 – B30 mit 3,63 mmol/Kg zugesetzten Butylhydroxytoluol (BHT)

Ergebnisse und Diskussion

Für die erste Messreihe wurden verschiedene Blends von B100 bis B5 sowohl mit der Rancimat- als auch mit der PetroOxy-Methode gemessen. Eine Linearität der Induktionszeiten konnte für den Bereich von B100 bis B20 nachgewiesen werden (Abb.1). Die Blends B10 und B5 hingegen lagen nicht auf der Regressionsgeraden.

Die Tatsache, dass die Induktionszeiten mit steigendem Mineralöldieselanteil überproportional ansteigen, war aus vorherigen Untersuchungen der TAC-Arbeitsgruppe bereits bekannt, Es war allerdings nicht bekannt, ob und im welchen Bereich dieser Anstieg bei beiden Methoden korreliert. Deshalb wurde eine Blendreihe B5-B100 mit beiden Methoden gemessen, um hier einen linearen Zusammenhang feststellen zu können. Die Messungen zeigten, dass der lineare Zusammenhang bei Gegenüberstellung der Induktionszeiten nur im Bereich B20-B100 existiert. Die B5- und B10-Proben ergaben allerdings im Verhältnis bei beiden Methoden proportional unterschiedliche Induktionszeiten-Anstiege. Der Bereich B5-B20 sollte daher in einer weiterführenden Arbeit auf Linearität untersucht werden.

Einige Literaturquellen weisen darauf hin, dass die beiden Methoden in Anbetracht der Induktionszeiten proportionale Ergebnisse liefern, wenn die Oxidationsstabilität von Biodieselblends untersucht wird. In diesen Arbeiten handelt es sich jedoch immer um reine Biodieselproben (B100) [7], teils aus verschiedenen Biodieselsorten angemischt (unterschiedliche Fettsäureester-Zusammensetzung) [11], teils mit unterschiedlichen Additivkonzentrationen versetzt [9] [10]. Es gibt jedoch keine Untersuchungen bezüglich Blends mit Mineralöldiesel, was einer realen Probe eines Kraftstoffs eher entspricht (B7). Eine offene Frage bleibt hierbei die unbekannte Additivierung und deren Konzentration des

Mineralöldiesel-Anteils, welcher mitunter eine entscheidende Rolle bei der Korrelation der beiden Methoden spielen kann und nicht unbeachtet bleiben soll. Für weiterführende Untersuchungen auf diesem Gebiet wäre es vorteilhaft, die genaue Definition des fossilen Dieselkraftstoffs zu kennen.

Um den linearen Zusammenhang in dem Blendbereich B20-B100 weiter zu untersuchen, wurde eine zweite Versuchsreihe gemessen, bei der den verschiedenen Blends, BHT in einer Konzentration von 3,63 mmol/kg zugegeben wurde. Eine Korrelation der Induktionszeiten-Anstiege konnte beim Vergleich der beiden Methoden im Bereich B30-100 gezeigt werden. Die Messungen der B40+BHT Probe konnten leider nicht für das Diagramm verwertet werden, weil die Induktionszeiten aus unbekanntem Gründen prozentual zu große Unterschiede aufwiesen. Des Weiteren war es nicht möglich, eine Induktionszeit im Rancimat für die B20 Probe zu bestimmen, vermutlich weil die Induktionszeit sehr lang und die Probe während dieser Phase für die Messung unbrauchbar wurde. Ein ähnliches Problem wurde bereits bei vorhergehenden Untersuchungen im Rancimat mit Blends im Bereich B2-B10 und/oder hoher Antioxidantienkonzentration beobachtet. Zudem ist die Rancimat-Methode nach DIN Norm nur für Induktionszeiten kleiner 48 Stunden spezifiziert. (Abb. 2)

Um zu verstehen, warum Blends mit einer niedrigen Biodieselkonzentration nicht mehr dieser linearen Regression folgen, wurden die einzelnen Blends nach der Alterung durch die jeweilige Methode, einer GC-MS Analyse unterzogen. Bei der Auswertung wurden die verschiedenen Fettsäuremethylester des Biodiesels, welche zwischen null und drei Doppelbindungen aufweisen, nach der Alterung miteinander verglichen. Es wurden Stearinsäuremethylester (C16:0), Ölsäuremethylester (C18:1) cis- und trans- Konfiguration (zwei Peakflächen), Linolsäuremethylester (C18:2) und Linolensäuremethylester (C18:3) betrachtet. Dieser Vergleich sollte zeigen, ob die ungesättigten Fettsäuremethylester auf die gleiche Weise in den beiden Methoden abgebaut werden. Bei den Blends B100 und B90 zeigt sich bei der Gegenüberstellung, dass der prozentuale Anteil der verschiedenen FAME's nach der Alterung durch die Rancimat- oder die PetroOxy-Methode etwa gleich sind (Abb.3). Erfolgt diese Gegenüberstellung bei Blends mit niedrigen Biodieselanteilen (Abb.4), zeigt sich, dass die einzelnen Fettsäuremethylester in unterschiedlichen Maße abgebaut worden sind. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass die Blends mit einer niedrigen Konzentration an Biodiesel von der linearen Regression abweichen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Phänomen mit dem hohen Anteil des Mineralöldiesels zusammenhängt, da die Ergebnisse ohne bzw. mit niedrigem Anteil für B100 und B90 relativ vergleichbare Werte liefern. Möglicherweise laufen im PetroOxy bei hohen Mineralöldieselanteilen andere Reaktionen ab als im Rancimat, zumal das PetroOxy ein abgeschlossenes System darstellt, bei dem alle Oxidationsprodukte bis zum Ende des Messvorgangs in der Probe verbleiben. Im Rancimat werden hingegen die flüchtigen Abbauprodukte direkt abgeführt. Hinzu kommt, dass das PetroOxy unter Druck arbeitet, was sich ebenfalls auf die Reaktionsabläufe auswirken könnte. Man kann nicht ausschließen, dass die Alkane des fossilen Dieselkraftstoffs die Oxidation der mehrfach ungesättigten Fettsäureester sterisch durch Verdünnung des Biodiesels hindern. Wenn man die Werte der Probe B20 aus Abb.4 betrachtet, stellt man fest, dass die C18:3 und C18:2 Fettsäureesterpeaks gar nicht bis kaum noch vorhanden sind, wobei sie in der PetroOxy gealterten Probe noch präsent sind. Dies könnte auch teilweise damit zu tun haben, dass Blends mit niedrigem Biodieselanteil vergleichsweise lange im Rancimat altern müssen. Während dessen erfahren



die Proben kontinuierlich thermische Belastung und altern deswegen mehr, die Probe selbst wird dabei ständig von aufströmender Luft durchwirbelt, wohingegen im PetroOxy der Sauerstoff nur überschichtet wird und die Messung weniger lang dauert.

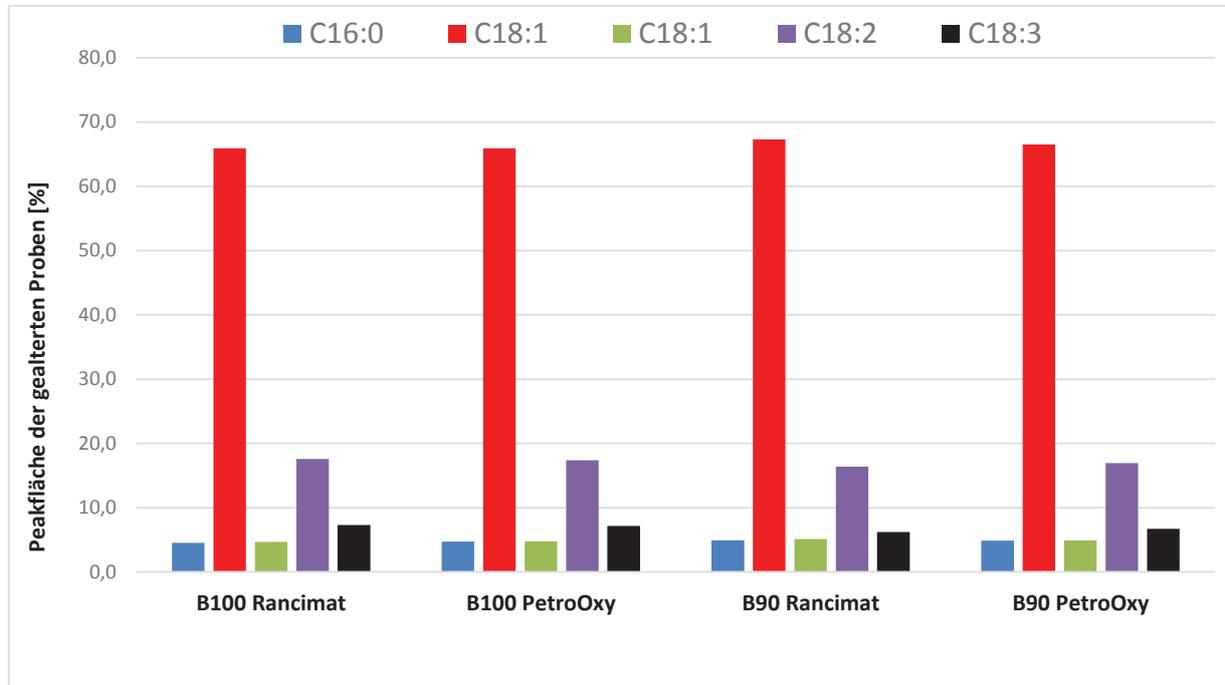


Abb.3: Prozentualer Anteil der Fettsäuremethylester bei der GC-MS Analyse der Blends B100 und B90

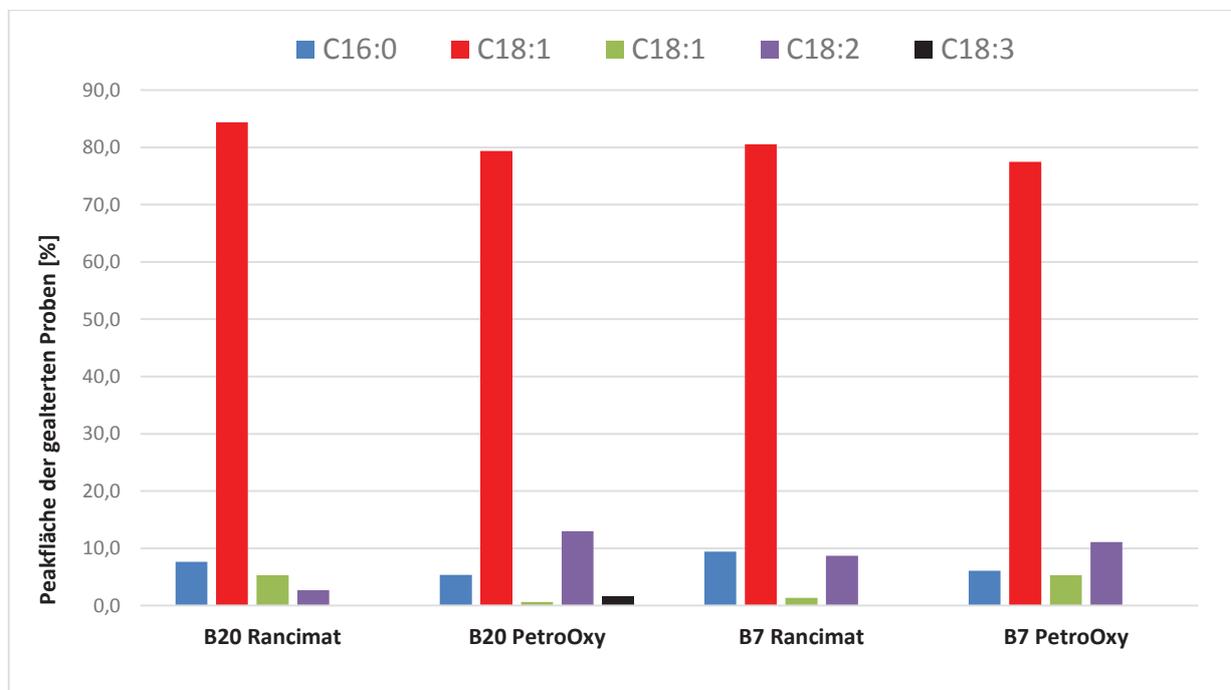


Abb.4: Prozentualer Anteil der Fettsäuremethylester bei der GC-MS Analyse der Blends B20 und B7



Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass die Induktionszeiten der beiden Methoden in einem bestimmten Bereich linear miteinander vergleichbar sind. Erst bei niedrigen Biodieselskonzentrationen, weichen die Ergebnisse von dieser Linearität ab. Um eine generelle Linearität der Blends bei hohen Biodieselskonzentrationen zu bestätigen, müssten mehr Messreihen mit weiteren Antioxidantien gemessen werden, damit Induktionszeiten im gesamten spezifizierten Bereich des Rancimats (0-48 h) abgedeckt werden können. In diesem Zusammenhang wäre eine überprüfenswerte These, ob die Steigungen der Geradengleichungen in etwa gleich bleiben wie es in dieser Studie der Fall war (Messreihe ohne BHT: $y = 2,4691x + 7,9734$; Messreihe mit BHT: $y = 2,5851x + 10,429$). Eine Annahme ist, dass unabhängig von den zugegebenen Antioxidantien, die Steigung innerhalb einer Messreihe von Blends gleich bleibt.



Literaturverzeichnis:

- [1] Y.L. Machado a, U.M. Teles a, A.A. Dantas Neto a, T.N.C. Dantas b, J.L.C. Fonseca, (2013) Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method, Fuel, S.172
- [2] <http://de.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>
- [3] Y.L. Machado a, U.M. Teles a, A.A. Dantas Neto a, T.N.C. Dantas b, J.L.C. Fonseca, (2013) Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method, Fuel, S.173
- [4] Lucía Botella, Fernando Bimbela, Lorena Martín, Jesús Arauzo and José L. Sánchez Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability
- [5] UFOP-Tankstellenstudie: Deutschlandweite Tankstellenbeprobung von „Standard“-Dieselkraftstoffen – Vergleichende Untersuchung von Sommer- und Winterware 2013
- [6] UFOP Abschlussbericht: Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität; Ferdinand Bär, Jürgen Krahl
- [7] FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods Susana V. Araújo, Breno S. Rocha, F. Murilo T. Luna, Estélio M. Rola Jr., Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr
- [8] Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. I.M. Rizwanul Fattah, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, M.A. Hazrat, B.M. Masum, S. Imtenan, A.M. Ashraful
- [9] A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration. Susana V. Araújo, F. Murilo T. Luna, Estélio M. Rola Jr., Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr.
- [10] Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC. M. L. Murta Valle • R. S. Leonardo • J. Dweck
- [11] Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method. Y.L. Machado a, U.M. Teles a, A.A. Dantas Neto a, T.N.C. Dantas b, J.L.C. Fonseca
- [12] Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate Olivier Herbinet a,b, William J. Pitz a,* , Charles K. Westbrook
- [13] Haslauer, K.; Nehling, A.; Bär, F.; Untersuchungen verschiedener Wechselwirkungen von Antioxidantien in Biodiesel; Tagungsband zum 7. Biokraftstoffsymposium; Cuvillier Verlag; Göttingen; 2015



Selective removal of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) from Gasoline by the process of adsorption.

Jerome Desire Aliebakaa Kpan¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Methylcyclopentadienyl Manganese tricarbonyl (MMT) is an octane enhancer but it forms Manganese (Mn) particles when burned as a gasoline additive. These particles can be emitted directly to the atmosphere or deposited on the engine and other vehicle components, causing concern in either case. It is indeed shown that the use of MMT in gasoline brings about detrimental effects on the engine and its parts. Its use adds up the Mn concentration in the environment but its health impacts still leave much to be desired. As such this project sort to selectively remove the Mn component by an adsorption process. Adsorption deals with the process in which molecules accumulate in the interfacial layer. The various adsorbents used for the separation in this work were in quantities of 7 g, 10 g and 15 g, respectively. It is clear from the results that MMT can be separated from gasoline with appropriate adsorbents. Silica gel has the greatest potential in the removal of MMT from gasoline selectively.

Introduction

Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) is a highly toxic organo-metallic compound used as an additive in unleaded gasoline to improve the octane rating. The octane improvement as a result of MMT addition is very modest. The octane benefit is just an improvement by 1 octane number after which there is a drop off. [1] The primary combustion products of MMT are small particles of manganese oxides that are deposited in the combustion chamber of the engine and on spark plugs as well as on oxygen sensors and catalysts in the exhaust system

Effects of Manganese on engine

MMT is an octane enhancer and forms manganese particles when burned as a gasoline additive. These particles can be emitted directly to the atmosphere or deposited on the engine and other vehicle components, causing concern in either case. [2]

When MMT-containing gasoline is introduced into the engine of a gasoline-powered vehicle, most of the MMT is converted to manganese oxides as a result of the combustion process. These oxides take the form of small particles with diameters of less than 1 μm . The most prevalent oxide is trimanganic tetroxide (Mn_3O_4), with some manganese sesquioxide (Mn_2O_3)

also being reported. The MMT that passes through the engine and exhaust system in an unreacted form quickly undergoes photolysis in the atmosphere when exposed to light. The half-life of MMT in the atmosphere has been reported to be on the order of 15 seconds. Early development work performed by Ethyl regarding MMT indicates that the formation of very small metal oxide particles is critical to the anti-knock characteristics of MMT because these particles interrupt chemical reactions leading to engine knock [1, 2, 4]. With respect to the impacts on engines, emission control systems, and emissions resulting from MMT's use as a gasoline additive, it is clear that the manganese oxides resulting from the combustion of MMT deposit in the engine combustion chamber, on spark plugs, and in the exhaust system, including on catalytic converters and oxygen sensors. It is also clear that these deposits lead to increases in engine-out HC emissions, which in turn lead to higher tailpipe HC emissions. Deposits on spark plugs can also lead to engine-out HC emission increases for the same reasons as combustion chamber deposits; in later model vehicles, these deposits can cause spark plug misfire under certain conditions, which again end up in increased engine-out HC emissions. In addition, manganese oxide particles formed from MMT combustion can under some conditions, result in the plugging of catalytic converters and, in general, result in higher tailpipe PM emissions. [1]

This ignition misfire can result in poor drivability and, in general, increase engine emissions of hydrocarbons in combination with degraded fuel economy. The formation of deposits on spark plugs can affect spark intensity and duration. The spark plugs are specifically designed to prevent accumulation of carbon deposits on the plugs. It is also well known, based on studies performed by Ethyl Corporation [1] and the auto industry, [5, 11] that the use of MMT in gasoline causes deposits of manganese oxides to form on spark plugs. Studies by auto industry showed that the manganese oxide deposits caused misfire by altering the electrical characteristics of spark plugs and this leads to weaker spark or no spark at all [5].



Figure 1. Digital photos of the clear-fuel (Left) and MMT spark plug (right) [3, 7, 8].

Ford published results in 2004 from its parts-swapping study which demonstrated that MMT use doubled emissions of HC, CO, and NOx. The HC and CO emissions were primarily impacted by manganese deposits on the cylinder head and spark plugs. This is seen in the figure 2 below



Figure 2. Cylinder heads (intake is black and exhaust is greenish or reddish) from one of the dissected Ford Escorts. After 100,000 miles of use, reddish Manganese deposits can be seen on the MMT exhaust valve of the cylinder head (right). [3, 7, 8].

Based on the available information, it can be concluded that the use of MMT leads to manganese oxide deposits on the spark plugs and these deposits can cause ignition misfire by affecting spark plug performance. The effects of misfire include but not limited to poor drivability, reduced power output and fuel economy, and increased engine out emissions of hydrocarbons. Ignition misfire has the tendency to decrease engine out emissions of NOx. The deposit formed in the combustion chamber is confirmed by studies [1].



Figure 3. Digital photos of the clear-fuel and MMT catalyst at the end of the test program. The photo of the MMT-catalyst (right) shows that 20% of the cells are blocked. [3, 7, 8].



Impacts of MMT on Catalytic Converters

With a catalyst equipped vehicle, the catalytic converter is one potential deposition site. These deposits can therefore plug passages of the catalyst. The results of such plugging include increased exhaust system back pressure and problems with vehicle operability as well as potential increases in exhaust emissions due to the reduction in the effective volume of the catalytic converter as shown in figure 3.

Impacts of MMT on Oxygen Sensors

Not much study has been carried out on the impact of MMT on oxygen sensor performance. An early study [1, 9, 10] showed that MMT had adverse impacts on sensor performance.

Effects of MMT on OBD System Performance

From literature, limited studies on the impact of MMT on OBD system performance have been performed [1, 6, 10]. Studies by two auto industries suggested increased oxygen storage attributable to deposited manganese oxides could result in the failure of OBD monitors to detect truly degraded catalysts.

Adsorption

The term 'adsorption' deals with the process in which molecules accumulate in the interfacial layer.

The fundamental concept in adsorption science is that named as the adsorption isotherm. It is the equilibrium relation between the quantity of the adsorbed material and the pressure or concentration in the bulk fluid phase at constant temperature. Apart from the results of the calorimetric measurements, the adsorption isotherm is the primary source of information on the adsorption process.

Adsorption can result either from the universal van der Waals interactions, physical adsorption, physisorption, or it can have the character of a chemical process, chemical adsorption or chemisorption. Contrary to physisorption, chemisorption occurs only as a monolayer.

The significance of pores in the adsorption processes largely depends on their sizes. Because sizes of micropores are comparable to those of adsorbate molecules, all atoms or molecules of the adsorbent can interact with the adsorbate species. That is the fundamental difference between adsorption in micropores and larger pores like meso- and macropores. Consequently, the adsorption in micropores is essentially a pore-filling process in which their volume is the main controlling factor.



Silica Gel

Silica gel is used in separation as a stationary phase. Different particle sizes are used for achieving a desired separation of certain molecular sizes. Due to its polarity or polar in nature, non-polar components tend to elute before more polar ones.

Silica gel has hydroxyl (OH) groups on its surface which affords its specialty and exhibits its unique stationary phase parameters. Chelating groups have also been covalently bound to silica gel. These materials have the ability to remove metal ions selectively from aqueous media.

Zeolites

These are crystalline aluminosilicates which occur in nature but can be synthesized. Zeolites have a structure consisting of AlO_4 and SiO_4 in a tetrahedral shape.

The aluminum atoms and Silicon atoms are interconnected by oxygen atoms and this results in uniform pores and / or channels in which the material can be adsorbed. Zeolites act as a sieve when the molecules have the same diameter.

Alumina

The chemistry of alumina reactions and its adsorption ability might be influenced by several factors such as: surface characteristics of the adsorbent -surface area, density, pore volume, porosity, pore size distribution, pH as well as mechanical strength and purity, pH of the solution, ionic strength, and the physicochemical properties of adsorbates.

Alumina is used in chromatography as a stationary. The principle of separation by Alumina is just as silica gels.

Materials and Methods

Materials

The materials and methods used for the separation of MMT in gasoline were based on available literature on separation.

The following adsorbents listed below were used for the separation. The various adsorbents used for the separation in this work were in quantities of 7 g, 10 g and 15 g, respectively. This was chosen as to see the effect or influence of the run lengths on the separation behavior.

Aluminum oxide CAS 1344-28-1

Activated Carbon (CarboTech CGF 12x40/85)

Silica gel 60

Zeolites, 0.3A (Molecular sieves)

Gasoline is a mixture of more than 500 hydrocarbons having boiling ranges from ambient temperatures to about 400 degrees F. The general composition of a traditional gasoline is about 50 to 70 percent saturates, 10 to 40 percent aromatics and 2 to 10 percent olefins.

Because liquid gasoline itself does not burn, but the vapor is what burns, an important item to consider is volatility or the tendency of the gasoline to form vapors.

Gasoline/Shell V-Power petrol was employed in the work. One liter of this Gasoline was mixed with 2 mL of MMT. This corresponds to about 3 mg per liter of Mn in the gasoline.

Methods

The samples were separated by the use of the adsorbents of Aluminum oxide (basic), Silica gel-60, Activated Carbon and Zeolites (3nm) and measured in the quantities of 7 g, 10 g and 15 g respectively. The adsorbents were filled into a chromatographic column which had a frit fitted to it. A water condenser was used as to prevent the evaporation of gasoline leading to losses.

A measured volume of 50mL of Gasoline was used for each separation exercise. After each separation, the volume of the gasoline was determined again to check how much of the gasoline was retained by the adsorbent. The separation was done once and again repeated for five other times.

Some of the separated samples were measured for the MMT influence using the FTIR and others were microwave digested. The microwave digestion was to release the ions of interest into solution permanently. Between 0.1 and 0.2 g of the sample each was microwave digested in 6mL Nitric acid and 2mL hydrogen peroxide. The sample so prepared was diluted to 50mL in a sample flask.

Results and Discussion

Results

The results for the separation of MMT from gasoline with respect to the FTIR analysis are shown below.

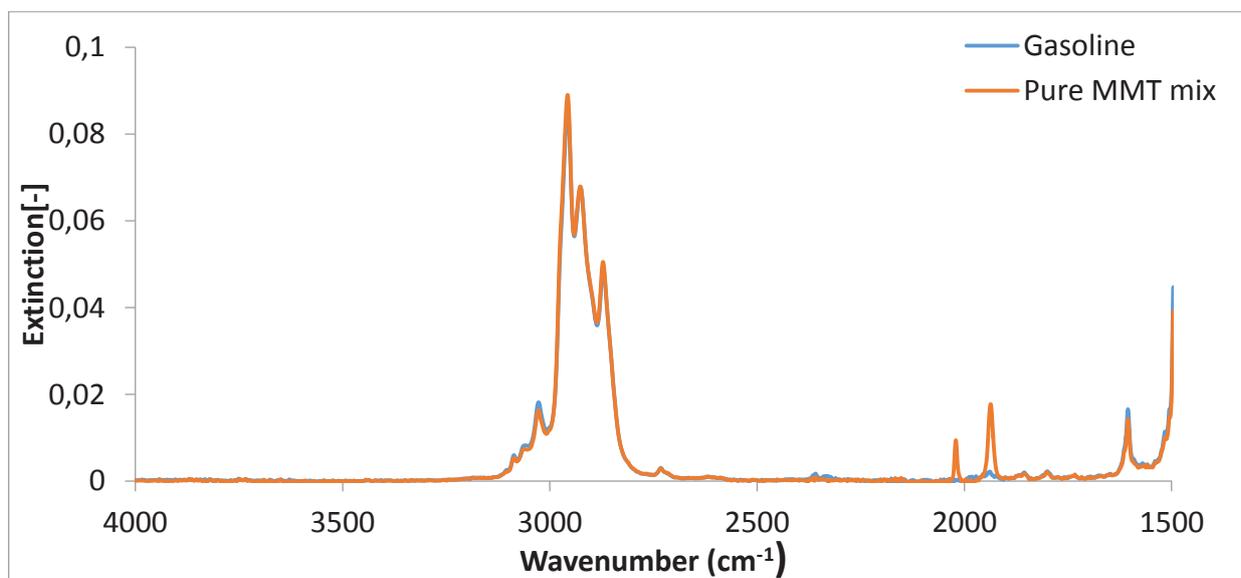


Figure 2 The spectra of pure Gasoline without MMT and Gasoline with MMT without any separation.

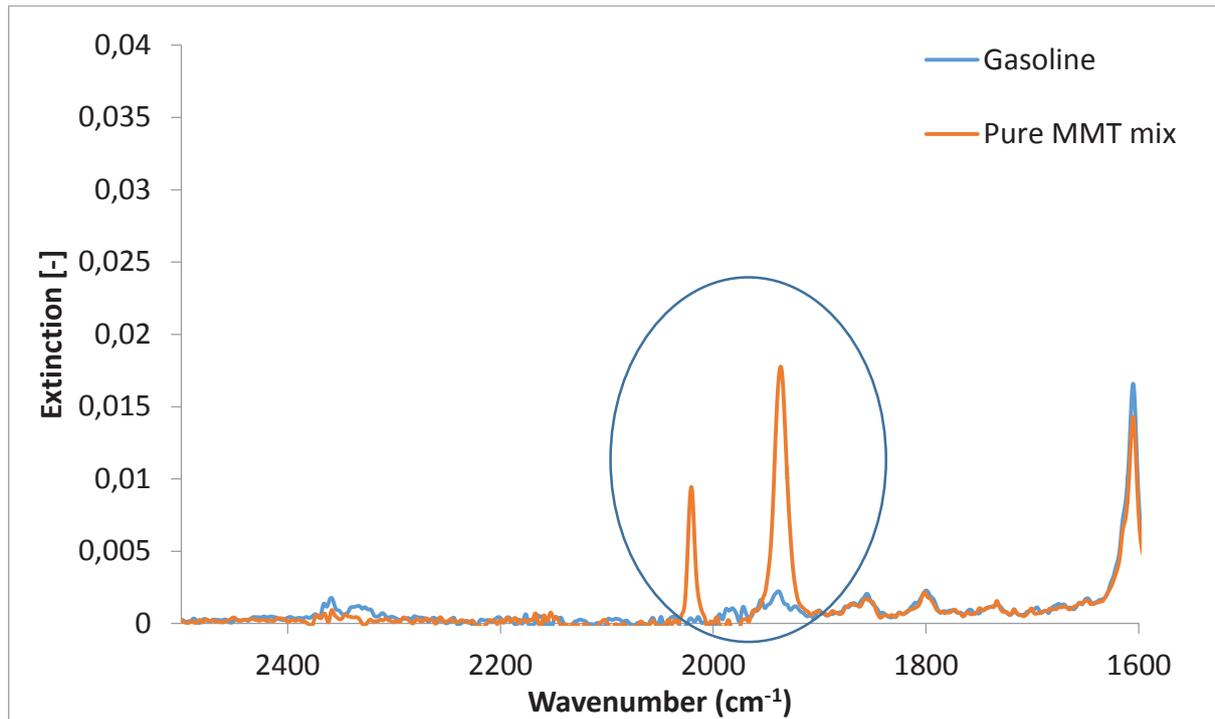


Figure 3 The spectra of pure Gasoline without MMT and Gasoline with MMT without any separation (zoomed in).

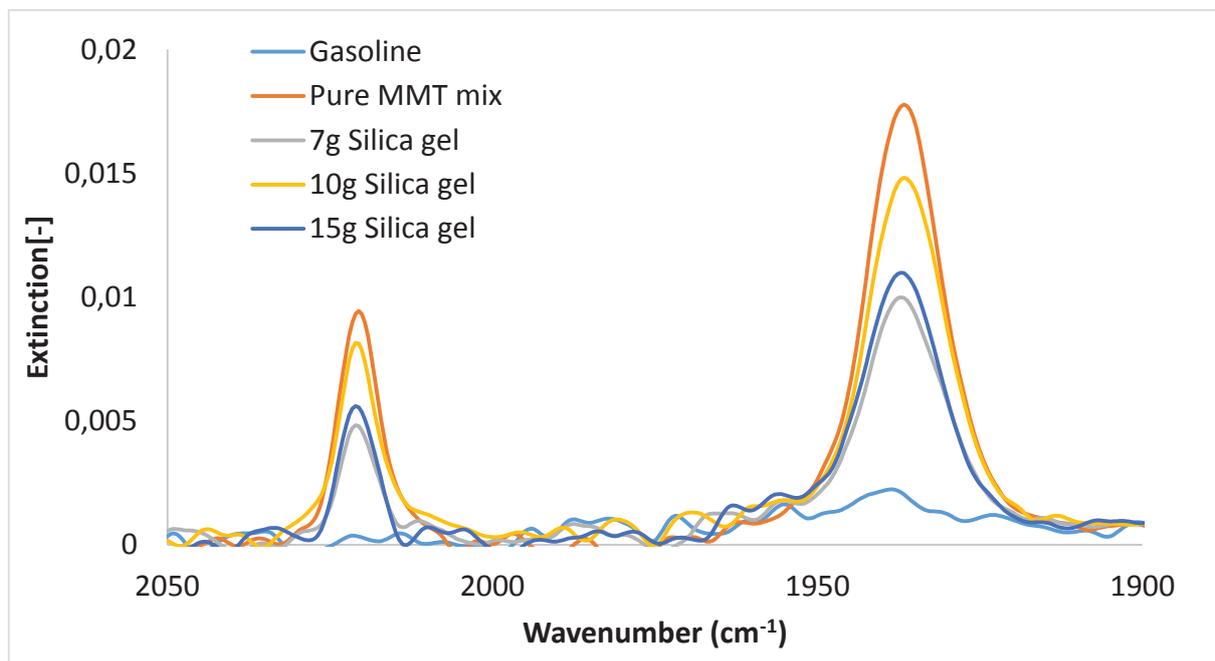


Figure 4 Spectra of pure Gasoline without MMT, Gasoline with MMT without any separation and Gasoline with MMT separated through a bed of Silica gel.

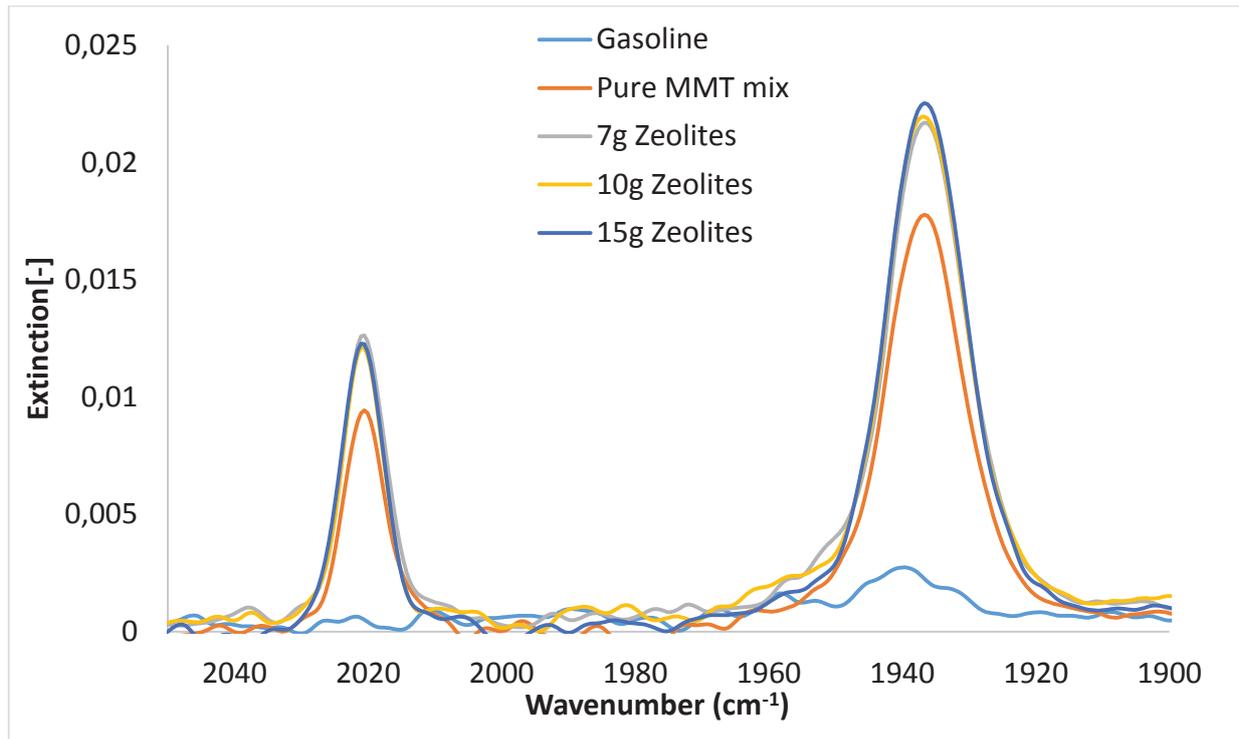


Figure 5 Spectra of pure Gasoline without MMT, Gasoline with MMT without any separation and Gasoline with MMT separated through a bed of Zeolites

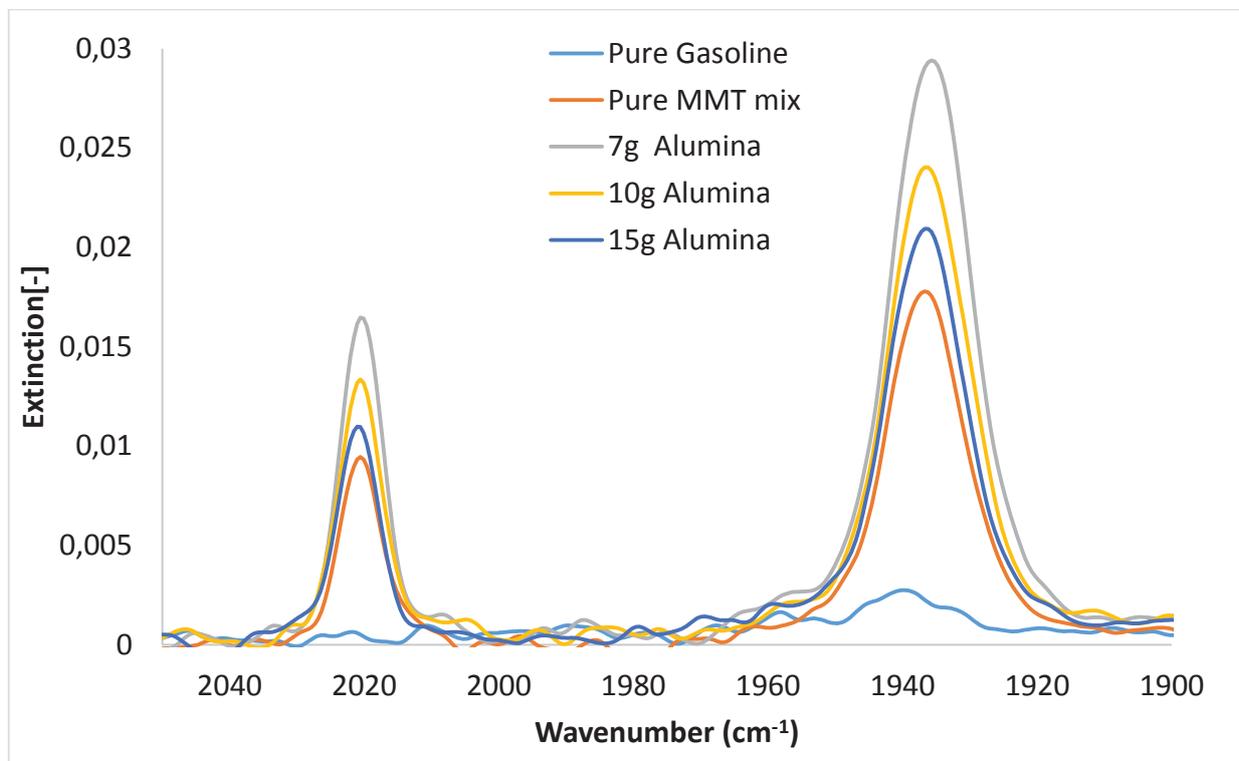


Figure 6 Spectra of pure Gasoline without MMT, Gasoline with MMT without any separation and Gasoline with MMT separated through a bed of Alumina.

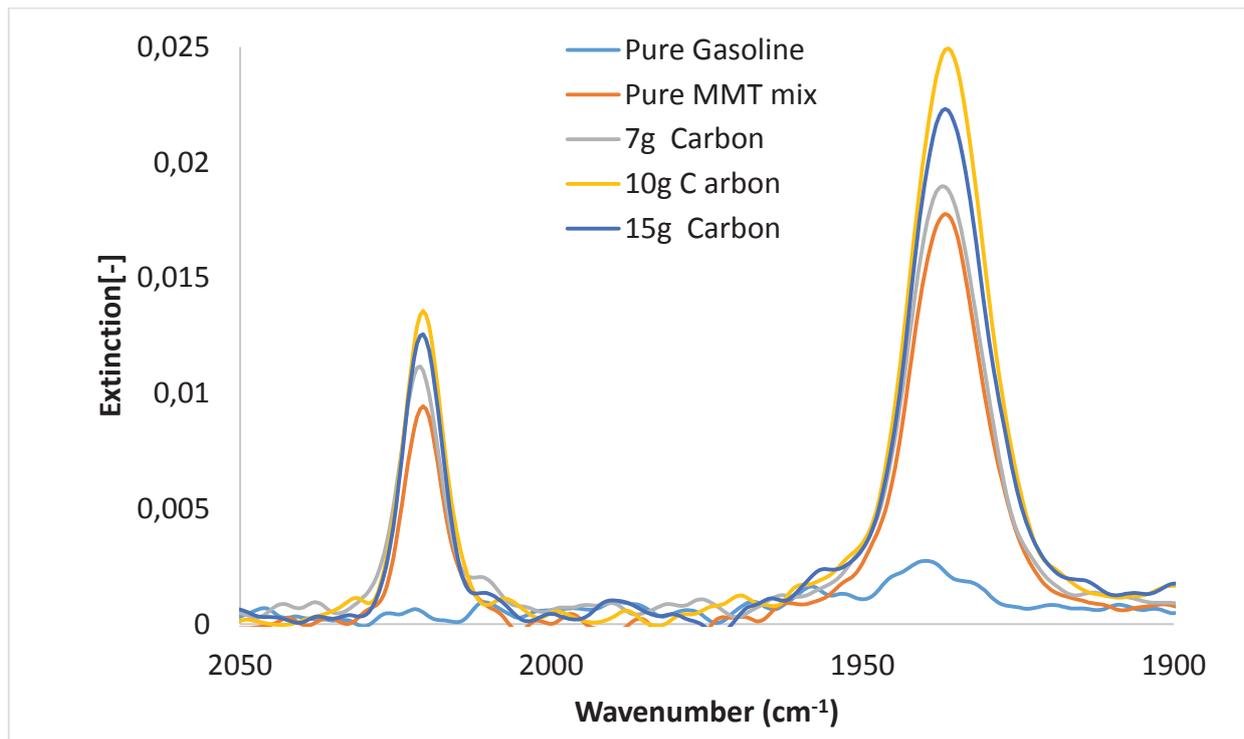


Figure 7 Spectra of pure Gasoline without MMT, Gasoline with MMT without any separation and Gasoline with MMT separated through beds of Activated Carbon.

Discussion

Gasoline has a composition of saturates, aromatics and olefins which all have adsorptions in the wavenumbers range of 2850-2970/cm, 1500-1600/cm and 1610-1680/cm respectively. These adsorption peaks did clearly show on the respective spectra as illustrated in figures 2 to 7.

The peaks occurring at about 1900/cm to 2000/cm wavenumbers are believed to be due to the influence of MMT due to its C=O bonds in its structure.

Be it as it may, the peaks of the gasoline with MMT are clearly visible. The decay of the peak due to the influence of MMT will therefore indicate the effectiveness of the separation of MMT from the MMT-Gasoline mixture.

The peaks after separation by 15g of Al₂O₃, Zeolites and Silica gel have all shown Peak decay and lie between that of pure petrol and the petrol with MMT mixture. The separation using 15g Silica gel rather gave about a much greater decay of the peak. This indicates clearly that Silica gel has the greatest potency in separating MMT from the Gasoline-MMT Mixture. This result could come about as a result of Silica gel having hydroxyl (OH) groups on its surface which affords it the ability to covalently bond with Chelating groups such as MMT. Hence it has the ability to remove metal ions selectively from aqueous media.

The use of Activated Carbon as illustrated in figure 7 didn't yield any positive results. This confirms with literature where it's stated that there has been no knowledge available on Manganese adsorption studies and is very doubtful that Carbon can compete with existing adsorption methods.



5.0 Conclusion

It has indeed being shown that the use of MMT in gasoline brings about detrimental effects on the engine and its parts. Its use indeed add up the Mn concentration in the environment but its health impacts still leave much to be desired. Nonetheless, it is clear that MMT can be separated from gasoline with appropriate adsorbents. Silica gel has the greatest potential in the removal of MMT from gasoline selectively.

References:

1. Blumberg Katherine, Walsh,P. Micheal., International Council On Clean Transportation, Status Report Concerning the Use of MMT in Gasoline, Sept, 2004
2. Walsh,P. Micheal, The Global Experience With Lead in Gasoline and the Lessons We Should Apply to the Use of MMT, American Journal of Industrial Medicine ,2007, 50:853-860
3. AAM (Alliance of Automobile Manufacturers) (2002). The impact of MMT on vehicle emissions and durability—Part1. MMT Program Part 1 Report—July 29, 2002.
4. Egyed, M., Wood, G.C., Risk Assessment for combustion products of the gasoline additive MMT in Canda, the science of total environment, 1996, 189/190
5. Jones, R., Angela, Lytle.,C. Mel, Stone, L. Rebekka; Methylcyclopentadienly manganese tricarbonyl (MMT), plant uptake and effects on metabolism, Thermochemica Acta 349 (200) 141-146
6. Cotzias GC. Levodopa, Manganese, and Degeneration of the Brain. Harvey Lectures. 68 (1974): 115-147.
7. AAM (Alliance of Automobile Manufacturers) (2004). The impact of MMT on vehicle emissions and durability—MMT Program Part 2 Report—2004.
8. Schindler, K. P. 2004. Impact of MMT on vehicle emission performance. Presentation at the Asian Vehicle Emission Control Conference 2004. Beijing, China. April 27-29.
9. Nogawa K. et al. Epidemiological Studies on Disturbance of Respiratory System Caused by Manganese Air Pollution. Report 1: Effects on Respiratory System of Junior High School Students,S Jpn J Pub Hlth. 20(1973): 315-326.
10. Loranger S., Zayed J. & Forget E. Manganese Contamination in Montreal in Relation with Traffic Density. Water, Air, and Soil Pollution 74 (1994): 385-396.
11. http://www.cvma.ca/eng/news/2002/article_20020730_01.asp (04/11/2014)



Methodenentwicklung zur selektiven Entfernung von Pflanzenölmethylester aus Motoröl

Mira Mogalle ¹

¹Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Abstract

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Adsorptionsmaterial zu finden, welches den RME-Gehalt im Motoröl reduziert. Hierzu wurden zwei Adsorptionsmaterialien für Säulenchromatographien verwendet, um die Trennmöglichkeit festzustellen. Zusätzlich sollte der Einfluss der Säulenchromatographie-Parameter, insbesondere der Durchlaufänge, der Temperatur und unterschiedlicher Fraktionen untersucht werden. Die Durchlaufänge stellt die Menge des verwendeten Adsorptionsmaterials dar, die unterschiedlichen Fraktionen werden durch die Anzahl der Durchläufe der Säulenchromatographie erhalten. Ein weiterer Punkt, der getestet wird, ist die Polarität des RME. Hierfür wurden unterschiedliche Motoröl-RME-Gemische verwendet, so wurde z.B. ungealterter und 210 Stunden gealterter RME verwendet. Darüber hinaus soll das Verhalten des Motoröl-RME-Gemisches, während einer 210 Stunden Alterung des Motoröls nach den verschiedenen Trennversuchen mit den verschiedenen Materialien, untersucht werden.

Im Rahmen der Diplomarbeit war die Inbetriebnahme und Nutzung des Analysegeräts ICPMS eine weitere Aufgabe, deren Umsetzung die Beschaffung und Einarbeitung in die Verwendung einer industriellen Mikrowelle zusätzlich notwendig machte.

Einleitung

Die moderne Gesellschaft setzt eine höhere Flexibilität und Mobilität in allen Bereichen des alltäglichen Lebens voraus. Dies wirkt sich verstärkt für den weltweiten Automobilverkehrs aus [Umweltbundesamt eb. Da a; 2005] und fördert die Innovation neuer Technologien, wie z. B. Elektro- und Hybridmotoren, welche neue Herausforderungen an die Automobilhersteller stellen. Trotz diesen Erneuerungen ist die Nutzung und Beliebtheit von Verbrennungsmotoren, insbesondere des Dieselmotors unverändert. Dieser überzeugt nach wie vor mit seiner Wirtschaftlichkeit und Robustheit, stellt aber auch Herausforderungen für Weiterentwicklungen dar. Für diese Fortentwicklung ist es ein wichtiges Anliegen, die entstehenden Umweltbelastungen (z. B. Treibhauseffekt) auf ein Minimum zu reduzieren.

Die neusten Entscheidungen des Bundestags vom 09.10.2014 beschreiben die Umorientierung der Schwerpunkte. Im „Aktionsprogramm Klimaschutz 2020“ veröffentlicht vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, wird demnach das Augenmerk nicht mehr auf den Biodieselgehalt gelegt, sondern auf die Treibhausgasreduzierung. Diese soll für die Jahre 2015 bis 2017 3,5 %, für 2017 bis 2020 bis 4 % und ab dem Jahr 2020 6 % [UFOP; 2014].



Die Automobilindustrie muss die rechtlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte für Euro 4, Euro 5 und Euro 6 für Dieselmotoren einhalten. Um diese Grenzwerte einhalten zu können, werden Dieselpartikelfilter (DPF) eingebaut. Diese DPF müssen jedoch von Zeit zu Zeit regeneriert werden. Zur DPF-Regeneration verfolgt die Automobilindustrie die Strategie der Nacheinspritzung. Dem Vorteil einer weitgehend aschefreien Rußoxidation im DPF steht ein Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl gegenüber. In Deutschland werden dem Dieselkraftstoff bis zu sieben Prozent (v/v) Biodiesel [DIN EN 590: 2010-05] zugemischt. Dieser Biodiesel hat andere physikalische und chemische Eigenschaften als der fossile Dieselkraftstoff [DIN EN 590: 2010-05], z. B. im Flammpunkt, in der Dichte und insbesondere im Siedeverhalten [DIN EN 14214: 2012 A1]. Diese Eigenschaft macht eine Anreicherung des Biodiesels im Motoröl möglich, da die hohe Siedelage von Biodiesel (ca. 320 °C) [Verordnung (EG) Nr. 1907/2006] das Ausdampfen des biogenen Anteils aus dem Motoröl erschwert. Durch den Eintrag und das Verweilen des Biodiesels im Motoröl kommt es zuerst zu einer Ölverdünnung und einer Verminderung der Schmierfähigkeit. Langfristig führt der Eintrag von Biodiesel durch einsetzende Alterungsprozesse zu einer Ölverdickung, die eine Ölverschlämzung zur Folge hat [Kossmehl; 2007]. Eine Polymerisation im Motoröl, die durch den Biodiesel bedingt wird, ist zwar seit den 90er Jahren bekannt, jedoch gewann das Thema erst durch den Einsatz von DPF an Bedeutung. Heute ist die DPF-Technologie bei vielen Fahrzeugen mit einer deutlichen Verkürzung der Ölwechselintervalle verbunden.

Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt wird auf die theoretischen Grundlagen und die mathematische Beschreibung der Adsorption sowie auf die verwendeten Materialien eingegangen.

Adsorption (lat. (ad) sorbere: aufsaugen, verschlingen) wird der Effekt verschiedener Komponenten sich an festen Oberflächen anzureichern bezeichnet. Der Begriff Sorption wird genutzt, um ein relatives Ausmaß von Oberfläche- und Volumeneffekt beschreiben zu können, über das sonst keine Aussage getroffen werden kann [Wedler; 1970]. Diese unterschiedliche Tendenz der Substanzen, sich an Oberflächen anzulagern, kann zur Trennung von Mischung ausgenutzt werden. Diese Aufteilung wird durch die Wechselwirkungskräfte zwischen der Feststoffoberfläche (Adsorbens) und dem adsorbierten Molekül (Adsorbat) bedingt. Hierbei wird zwischen physikalischer (Physisorption) und chemischer (Chemisorption) Adsorption unterschieden [Baerns; 2013].

Chemisorption [Hauffe; 1973]

- Die Chemisorption wird durch starke elektronische Wechselwirkung bzw. von einem elektronischen Übergang begleitet.
- Sie zeigt Wechselwirkungen und Beziehungen, die kompliziert und unübersichtlich sind.
- Chemisorption kann nur durch erhöhte Energiezufuhr wieder rückgängig gemacht (z. B. Erhöhung der Temperatur) werden.

Physisorption [Hauffe; 1973]

- Die Physisorption wird meist durch schwache van der Waals-Kräfte verursacht.
- Sie ist übersichtlich und hat einfach zu beschreibende Beziehungen.
- Sie läuft rasch und reversibel ab.



Adsorptionsgleichgewichte

Zwischen dem Adsorptiv in Gas- oder Flüssigphase und der Oberflächenphase des Adsorbens, stellt sich im stationären Zustand ein temperaturabhängiges Adsorptionsgleichgewicht ein.

Die adsorbierte Menge $[\frac{\text{mol}}{\text{g}}]$ wird durch viele Parametern beeinflusst:

- Temperatur
- Partialdruck (Konzentration)
- Art des Adsorptionsmittels
- Größe der inneren Oberfläche
- Anzahl der geleisteten Adsorptionszyklen
- Art der Regeneration

Für die Darstellungsform dieses Gleichgewichtes können verschiedene Adsorptionsisothermen genutzt werden, die im Folgenden dargestellt werden. [Baerens, 2013].

Adsorptionsmittel

Adsorptionsmittel werden als stationäre Phase in der Chromatographie verwendet. Je nach Mittel kann der Adsorptionsvorgang auch von einer Verteilung oder zusätzlichen Effekten, wie z. B. Ionenaustausch, begleitet sein. Häufig verwendete Materialien für die stationäre Phase sind Kieselgel, Aluminiumoxid, Cellulose und Polyamid. Im Weiteren werden die zwei verwendeten Adsorptionsmittel näher erklärt [Schwedt, 2010].

Kieselgel

Kieselgel ist das am häufigsten verwendete Adsorptionsmittel. Die Si-OH-Gruppen können sich in zwei verschiedene Arten anordnen. Sie können als freie allein stehende Gruppen angeordnet sein, oder sich über Wasserstoffbrücken verbinden.

Die allgemein geltende chemische Formel lautet $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, welche besagt, dass das Wasser in nicht stöchiometrischen Mengen gebunden ist.

Unter Wasserabspaltung bilden sich bei 200 °C Siloxan-Gruppen (Si-O-Si), wodurch ein Teil der Adsorptionsfähigkeit verloren geht. Wenn eine Temperatur unter 150 °C herrscht, wird nur physikalisch adsorbiertes Wasser abgegeben. Die spezifische Oberfläche kann durch die Herstellungsart unterschiedlich groß ausfallen, sie kann sich zwischen 200 und 800 $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ belaufen. Besonders Kieselgel, welches aus einer wässrigen Lösung bei einem pH- Wert von 4 hergestellt wird, eignet sich zum Binden von ungesättigten und polaren Molekülen. Dies kommt durch eine Wasserstoffbrückenbindung zustande, bei der das adsorbierte Molekül als Elektronen-Donator fungiert. Mit Kieselgel lassen sich Aminosäuren, Alkohole, Steroide, Lipide, Aflatoxine, Vitamine und Alkaloide trennen [Schwedt, 2010].

Zusätzlich kann das Kieselgel modifiziert werden und somit fünf verschiedene Adsorptionsplätze, wie

- Freie Silanolgruppen ($\equiv\text{Si-OH}$)
- Silanolgruppen mit physikalisch adsorbiertem Wasser
- Siloxan-Gruppen ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$)
- Geminale Silanolgruppen ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) und
- Wasserstoffgebundene Silanolgruppen, vorweisen.



Diese entstandenen Silanolgruppen wirken schwach sauer. Auf der Oberfläche des modifizierten Kieselgels kann maximal eine Konzentration von 8 bis $9 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$ an Silanolgruppen angelagert werden.

Die chromatographischen Eigenschaften werden von der Wechselwirkungen (z. B. induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wechselwirkung zwischen induzierten oder permanenten Dipolen des Moleküls) hervorgerufen. Die Adsorptionsoberfläche ist ständig im Kontakt mit dem Eluenten, dort treten die Moleküle mit den Adsorptionsplätzen in Wechselwirkung. Dies ist abhängig von Struktur, Polarität und Ionisierbarkeit des Eluenten, wodurch bei jedem Trennmodus spezifische Arten an Wechselwirkungen auftreten [Schwedt, 2010].

Aluminiumoxid Al_2O_3

Im Vergleich zu Kieselgel weist Aluminiumoxid einige Unterschiede in den Adsorptionsmechanismen auf. Die Hauptursache der Adsorption wird auf Lewis-saure Zentren zurückgeführt. Diese können für die Zersetzung instabiler Substanzen während des Trennvorgangs verantwortlich sein. Die Oberfläche ist geringer als bei Kieselgel und beläuft sich auf 10 bis $200 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Eine weitere Eigenschaft ist die Bildung einer „sauen“ und „basischen“ Oberfläche. Durch intramolekulare Wasserabspaltung kann sich hochpolymeres basisches kationotropes Aluminiumoxid (Al – O-Gruppen) bilden, welches eine Ionenaustauschfunktion besitzt und somit Kationen binden kann. Wird das basische Al_2O_3 mit einer starken Säure (z. B. HCl) behandelt, so enthält man das saure anionotrope Aluminiumoxid (Al - Cl). Diese ist in der Lage, das Chlorid gegen ein anderes Anion auszutauschen. Mittels Methylblau (kationisch) oder Methylorange (anionisch) lassen sich die Säure-Base-Beschaffenheit eines unbekanntes Aluminiumoxids bestimmen. Mit Aluminiumoxid lassen sich Amine, Alkohole, Steroide, Lipide, Aflatoxine, Vitamine und Alkaloide trennen [Schwedt, 2010].

Material und Methoden

Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 1 erläutert. Eine genauere Spezifizierung des additivierten Motoröls befindet sich im Anschluss der genannten Tabelle 1.

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten Materialien

	Spezifikation	Firma
Silicagel	EG-Nr. 1.07734.2500	Merck
Aluminiumoxid AnalaR NORMAPUR	CAS-Nr.: 1344-28-1	VWR
Motoröl	OS191877EJ	Lubrizol
Rapsölmethylester	Testkraftstoff FAME, 255053 unadditiviert	ASG

Additiviertes Motoröl von Tecosol mit bekannten Additiven, für die keine weiteren Spezifikationen des Herstellers bekannt sind. Die bekannten Additive sind im Folgenden aufgezeigt.



- Benzenpropansäure
- 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy C7-9-branchedalkylester
- Phosphorodithiosäure
- Gemischte 0,0-bis(1,3-dimethylbutyl and iso-Pr)ester
- Zinksalz
- Dedecylphenol
- Gemischte Isomere (verzweigt)

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wird an der Hochschule Coburg eine Gaschromatographie mit Flammen-Ionen-Detektor (GCFID) von Agilent Technologie Typ 7820 A verwendet. Die eingebaute Säule ist eine Zebron ZB-1MS mit einer Länge von 20 m der Firma Phenomex (100 % Dimethylsiloxan). Diese ist eine unpolare Säule und optimal zur Trennung von Ölen geeignet, da unpolare Stoffe sehr gut aufgetrennt werden können. Die Stammlösung für die Analysen besteht aus Cyclohexan und dem Standard 1-Decanol in einem Verhältnis von 1:5000. Anschließend wird 20 µL Analyt pro mL Stammlösung verwendet. Zusätzlich, für die Untersuchung der IR-Aktivität wird ein Fouriertransformierte-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) Spektrometer Nicolet 6700 der Firma Thermo Scientific genutzt. Die Probenaufgabe erfolgt auf einem ATR-Kristall. Mit diesem können flüssige Proben schnell und unkompliziert gemessen werden. Diese Proben werden 16-mal in einem Wellenlängenbereich von 4000 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} gemessen. Der genutzte Detektor ist ein DTGS KBr.

Für die Elementarspurenanalytik steht an der Hochschule Coburg ein induktiv gekoppeltes Plasma mit gekoppelter Massenspektrometrie ICPMS vom Typ iCAPQ der Firma Thermo Scientific zu Verfügung. Im Folgenden sind die gerätespezifischen Einstellungen aufgelistet.

Die gemessenen Elemente sind, Eisen (Fe), Chrom (Cr), Aluminium (Al), Magnesium (Mg), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Phosphor (P), Titan (Ti). Hierfür ist ein Mikrowellenaufschluss vom Vorgang notwendig. Es wurde eine Mikrowelle der Firma CEM eingesetzt. Das Modell ist eine Discover SP-D Mikrowelle. Bei diesem Gerät wird jeweils nur ein Reaktionsgefäß verwendet.

Der Probenaufschluss wird mit 6 mL Salpetersäure (Supra-Qualität HNO_3 der Firma Roth RoTiPuran Supra 69%; EG- Nr. 2317142) und 200 mg des Analyts (Motorölgemisch) vorgenommen. Für die wichtige Untersuchung der Viskosität wurde in dieser Arbeit das Stabinger-Viskosimeter ist vom Typ SVM 3000 der Firma AntonPaar verwendet. Hierzu sind 2,5 mL der Probe notwendig. Diese Probe wird auf die Dichte (15 °C) und die Viskosität (40 °C) untersucht. Aus diesen Daten wird vom Gerät selbstständig die kinematische Viskosität berechnet.

Zum Versuchsaufbau für verschiedene Kieselgele wurde eine Chromatographiesäule (Abbildung 1) mit der Länge von 30 cm und einem Durchmesser von 3 cm verwendet.

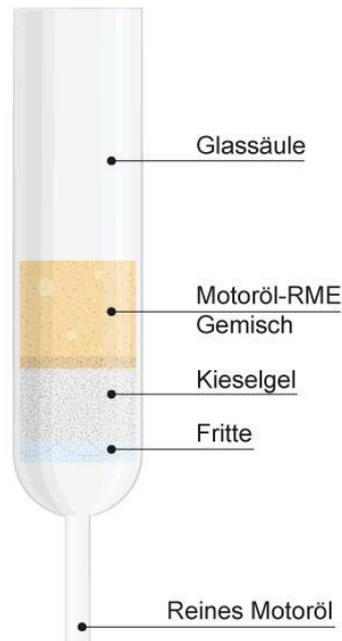


Abbildung 1: Säulenchromatographie (Mogalle, Fairuschin; 2011)

In die Säule wurden verschiedene Massen (7,5 g, 27 g, 54 g) des Kieselgels gefüllt. Der gesamte Aufbau befand sich in einem Temperaturschrank bei erhöhter Temperatur von 90 °C. Der Versuch mit 54 g Kieselgel wurde bei Raumtemperatur (RT) und 90 °C durchgeführt. Der Versuch mit 27 g Aluminiumoxid wurde bei 90 °C vollzogen.

Für die Durchführung wurde das Motoröl-Biodiesel-Gemisch über das Silicagel gegeben. Das Gemisch bestand aus einem Mischungsverhältnis von 136 g Tecosol Motoröl und 44 g Rapsölmethylester.

Zusätzlich wurden die Versuche mit 210 h gealterten RME wiederholt, um einen Vergleich der unterschiedlichen Polaritäten des Rapsölmethylester in Wechselwirkung der unterschiedlichen Adsorptionsmaterialien zu untersuchen. Das Mischungsverhältnis und die Massen des Kieselgels/ Aluminiumoxid waren gleich. Zum Altern der Proben wurde das bekannte Verfahren der Hochschule Coburg verwendet.

Der verwendete Alterungsaufbau ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die jeweiligen Proben wurden in die Waschflaschen gefüllt, in das Ölbad gestellt und mit Umgebungsluft durchspült. Der Fluss der Umgebungsluft wird mittels eines Agilent Flow Tracker 2000 überprüft.

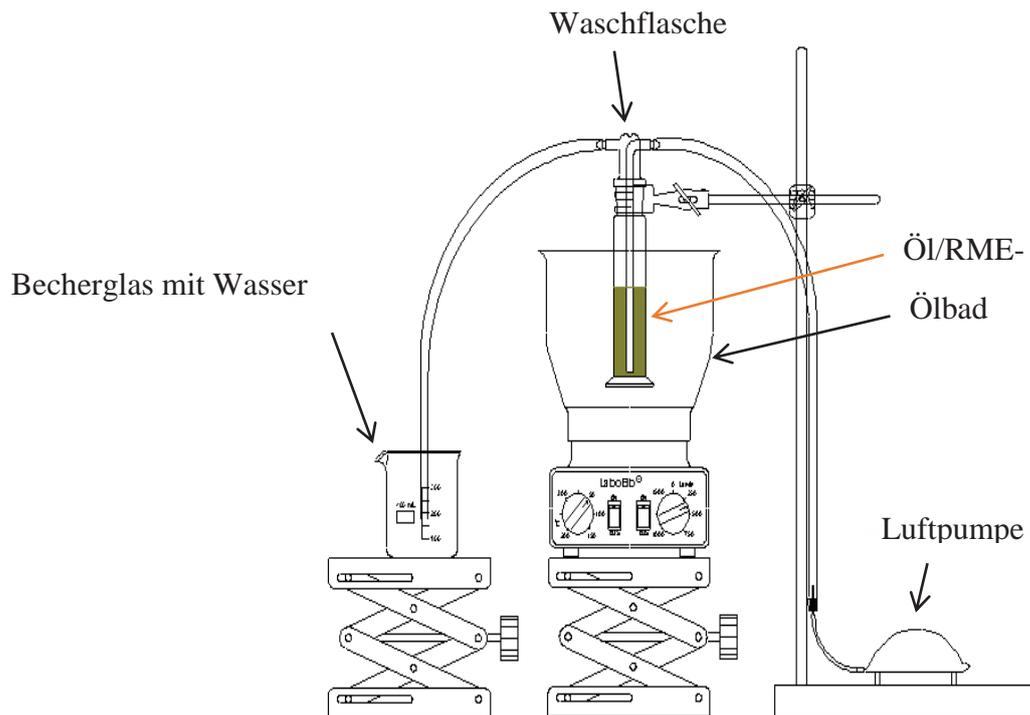


Abbildung 2 Alterungsaufbau (Braun, 2013)

Die genutzten Materialien für den Aufbau beliefen sich auf:

- Heizplatte von Schott Instrument SLR
- Agilent Flow Tracker 2000
- Luftpumpe Tetra APS 50
- Waschflasche von Schott

Die folgenden Einstellungen wurden für die Alterungsapparatur genutzt:

- Ölbadtemperatur: 170 °C
- Luftfluss: $300 \frac{mL}{min}$
- Probenahme alle 10 Stunden bis zur 50-igsten Stunde, danach alle 50 Stunden bis 210 Stunden

Ergebnisse

In Abbildung 3 ist eine Gegenüberstellung aller verwendeter Adsorptionsmaterialien vor, sowie nach der Trennung mit RME und RMEold von 27 g Kieselgel, 7,5 g Kieselgel, 27 g Aluminiumoxid, 13,5 g Kieselgel/13,5 g Aluminiumoxid, als auch der Fraktion eins und fünf nach Trennung von Motoröl mit RME mit jeweils 54 g Kieselgel zu sehen. Zum jeweiligen Vergleich ist MÖRME20 als 100 %-ige-Referenz aufgetragen, denn diese Mischung wurde bereits in Melissa Kochs unveröffentlichter Dissertation für die Maximalkonzentration von RME in Biodiesel herausgefunden.

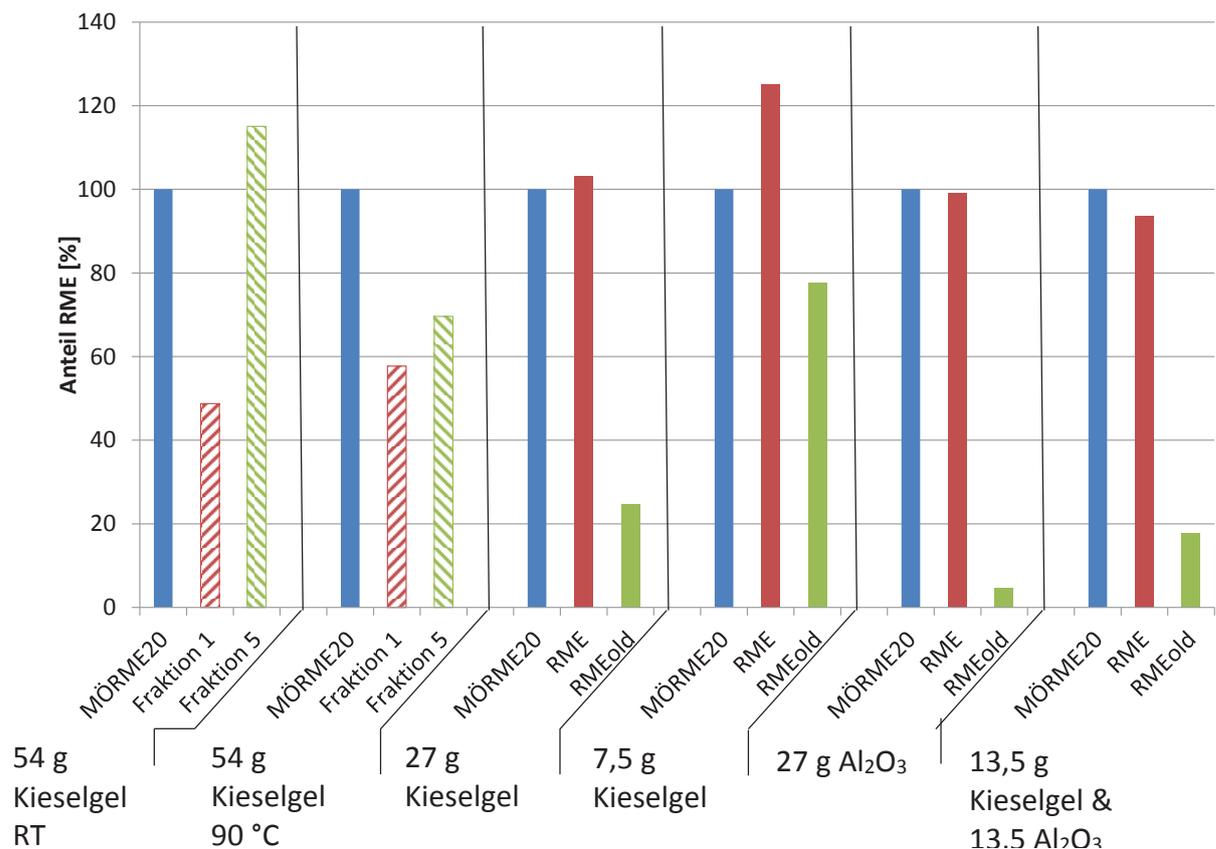


Abbildung 3: Gegenüberstellung aller verwendeter Adsorptionsmaterialien, vor, sowie nach der Trennung mit RME und RMEold von 27 g Kieselgel, 7,5 g Kieselgel, 27 g Aluminiumoxid, 13,5 g Kieselgel/13,5 g Aluminiumoxid, als auch der Fraktion eins und fünf nach Trennung

Um zu testen, ob eine einmalige oder mehrmalige Trennung derselben MÖRME20-Probe einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten hat, wurden ein einfacher Durchlauf (Fraktion eins) und ein fünffacher Durchlauf (Fraktion fünf) der gleichen Probe mit 54 g Kieselgel gewählt. Zusätzlich wurde der Parameter Temperatur geändert. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur (RT) und bei 90 °C durchgeführt.

Aus dem Trennversuch von ungealterten RME mit 54 g Kieselgel bei Raumtemperatur, kann eine Reduzierung von 50 % des RME realisiert werden. Im Gegenzug ist bei einem fünffmaligen Durchlauf durch die Säule eine Erhöhung der C18-Ketten um 18 % zu messen.

Ein besseres Ergebnis zeigt die Trennung mit 54 g Kieselgel bei einer Temperatur von 90 °C. Bei einem einmaligen Durchlauf ist eine Reduzierung auf 58 % des RME gelungen. Ferner ist ein Anstieg nach Fraktion fünf festzustellen, hierbei steigt der Anteil der C18-Ketten auf 70 % des ursprünglichen Wertes an.

Im Experiment mit 54 g Kieselgel wurde eine bessere Adsorption bei 90 °C erkannt, aus diesem Grund wurden die folgenden Versuche bei dieser Temperatur und nicht mehr bei Raumtemperatur durchgeführt. Zusätzlich wurde in den weiteren Versuchen jeweils nur ein Durchlauf der Probe untersucht. Bei der Untersuchung des Polaritätseffekt von RME auf das Adsorptionsverhalten wurde zum einen mit ungealterter RME (RME) und anschließend mit



210 Stunden gealterter RME (RMEold) in das Motoröl hinzugegeben und anschließend über die Säule zum Trennen gegeben.

Für den Versuch mit 27 g Kieselgel mit ungealterten RME wurde ein Anstieg von 3 % gemessen. Dies liegt im Standardfehler der GCFID, somit gelang keine Trennung des ungealterten RME aus MÖRME20. Durch den Trennversuch mit RMEold konnte dagegen eine Reduzierung von 75 % ermöglicht werden.

Die Ergebnisse mit 7,5 g Kieselgel zeigen nach Trennung von RME keine verwendbaren Ergebnisse, hier steigt der Anteil von RME auf 125 % an. Im Gegenzug ist eine Minimierung des RMEold-Gehaltes bei der Motorölmischung zu messen. Nach der Trennung mit 7,5 g Kieselgel ist der Anteil des gealterten RME auf 78 % gesunken.

Um den Einfluss eines polareren Adsorptionsmaterials zu testen, wurde ein Versuch mit 27 g Aluminiumoxid (Al_2O_3) durchgeführt, da dieses Gewicht bei Kieselgel ein gutes Ergebnis erbrachte und die Versuchszeit überschaubar war. Auch in diesem Fall der Trennversuche wurden im Motorölgemisch ungealterter und gealterter Rapsölmethylester getestet.

Somit ergab sich nach der Trennung der Motorölmischung ungealterten RME eine 1 %-ige Adsorption. Mit RMEold konnte der Anteil im Motoröl auf 5 % reduziert werden.

Da beide Adsorptionsmaterialien unterschiedliche Tendenzen für die Mischungen mit RME aufzeigten, wurde als letzter Versuch eine 1:1-Mischung beider Adsorptionsmaterialien getestet. Hierfür sind wieder 27 g an Adsorptionsmenge verwendet worden. Ebenfalls wurde der Unterschied der Motorölmischung mit RME und RMEold untersucht. Hierbei konnte eine Reduzierung nach der Trennung von 7 % festgestellt werden. Durch den polareren RMEold, im Vergleich zum RME, gelang eine Minimierung des Anteils im Motoröl auf 18 %.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit 27 g Al_2O_3 nach der Trennung mit RMEold das beste Separationsergebnis vorlag.

In Tabelle 2 sind die Veränderungen der Elementargehalte mit ungealterten RME zu sehen. Erkennbar ist dort ebenfalls der Effekt der unterschiedlichen Adsorptionsmaterialmengen. So werden mehr Elemente zurückgehalten, je länger die Chromatographiesäule ist. Im Vergleich von Raumtemperatur und 90 °C ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer höheren Adsorption der Elemente Zink und Phosphor führt.

Tabelle 2: Prozentuale Abnahme der Elemente Zink, Phosphor, Aluminium nach den Versuchen mit allen verwendeten Adsorptionsmaterialien mit RME

Abnahme Elemente	Kieselgel	Kieselgel	Kieselgel	Kieselgel	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kieselgel}$
	54 g RT	54 g 90 °C	27 g	7,5 g	27 g	27 g
Zink	-50 %	-81 %	-65 %	-37 %	-36 %	-77 %
Phosphor	-42 %	-74 %	-50 %	-18 %	-64 %	-70 %
Aluminium	-42 %	-29 %	-44 %	-38 %	20 %	21 %



Die Versuche mit Al_2O_3 zeigen eine Erhöhung des Aluminiumanteils (Tabelle 5 und 6). Die Nutzung des vorgealterten RME führt in diesen Analysen ebenfalls zu einem positiveren Ergebnis, da hier eine geringere Abnahme der Elemente gemessen wurde.

Tabelle 3: Prozentuale Abnahme der Elemente Zink, Phosphor, Aluminium nach den Versuchen mit alle verwendeten Adsorptionsmaterialien mit RMEold

Abnahme Elemente	Kieselgel	Kieselgel	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kieselgel}$
	27 g	7,5 g	27 g	27 g
Zink	-41 %	-24 %	-37 %	-41 %
Phosphor	-25 %	-12 %	-26 %	-26 %
Aluminium	-9 %	2 %	68 %	39 %

Die Tabelle 4 zeigt den Einfluss auf die Viskosität nach der Trennung mit den verschiedenen Adsorptionsmaterialien mit RME und RMEold im Laufe der Alterung. Zur Verdeutlichung sind die Anfangs- und Endwerte der Alterungen aufgezeigt.

Es ist zu erkennen, dass eine geringere Adsorptionsmaterialmenge zu keiner Verbesserung führt und damit die vorherigen Analyseergebnisse bestätigt.

Über die Alterungszeit ist bei reinem Motoröl keine Veränderung im viskosen Verhalten zu messen. Dagegen ist bei MÖRME20 ein konstanter Anstieg zu detektieren. Nach den Alterungen der Motorölproben ist ebenfalls der Einfluss der Adsorptionsmaterialmenge zu erkennen. Hier zeigt sich sogar die deutliche Beschleunigung des Alterungsverlaufs durch eine geringe Kieselgelmenge.

Daraus kann geschlossen werden, dass hier vor allem Antioxidantien aus dem Motoröl heraus genommen wurden.

Die Nullstundenproben der Trennversuche mit RMEold zeigen vergleichbare Werte, wie reines Motoröl. Nach der Alterung sind alle Messergebnisse (bis auf 27 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Kieselgel}$) unbefriedigend. Die Viskosität steigt extrem, bis hin zum Feststoff an. Einzig die genannte Ausnahme blieb konstant. Dieses Phänomen kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärt werden.

Tabelle 4: Ergebnisse der Viskosität [mm²/s] aller verwendeten Adsorptionsmaterialien bei 0 und 210 Stunden

	Vergleichswerte von		Kieselgel	Kieselgel	Kieselgel	Kieselgel	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / Kieselgel
	Motoröl	MÖRME20	54 g RT	54 g 90 °C	27 g	7,5 g	27 g	27 g
RME Fraktion 1								
0 Stunden	70	36	50	47	36	30	36	36
210 Stunden	72	60	62	63	90	397	83	296
RME Fraktion 5								
0 Stunden	70	36	32	44				
210 Stunden	72	60	55	60				
RMEold								
0 Stunden	70	36			69	67	70	64
210 Stunden	72	60			fest	fest	296	65

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Diplomarbeit war es, ein Adsorptionsmaterial zu finden, welches einen großen Anteil des RME aus dem Motoröl entfernt. Zusätzlich sollte das Alterungsverhalten nach den Adsorptionsversuchen untersucht und dabei auf die Veränderungen in der Elementanalyse geachtet werden. Das beste Ergebnis zeigt eine Mischung aus 13,5 g Kieselgel und 13,5 g Aluminiumoxid bei der Trennung von 210 Stunden vorgealterten Rapsölmethylester aus Motoröl. Die Ergebnisse der Elementanalyse zeigen ein Zurückhalten der Additivelemente Zink und Phosphor. Aufgrund der Ergebnisse kann eine Trennung des Rapsölmethylester aus Motoröl mit diesen Methoden nicht realisiert werden. In weiteren Untersuchungen müssen verschiedene Motoröle mit und ohne RME-Zusatz über eine bestimmte Alterungszeit untersucht werden, um grundlegende Informationen über das Additivverhalten während der Alterungsphase mit ICPMS herauszufinden. Hiermit, könnte ein Grundstock über das Wissen der Motorölalterung mit und ohne 20 % RME gelegt werden. Das Verhalten der Motoröle ist zum jetzigen Zeitpunkt der Arbeit zu wenig erforscht und grundlegende Informationen über verwendete Additive und deren Verhalten in den Motorölen sind zum aktuellen Zeitpunkt nicht bekannt. Zusätzlich sollte, unabhängig davon welches Adsorptionsmaterial in Zukunft verwendet wird, eine ICPMS-Analyse des reinen Materials erfolgen, um dessen Einfluss auf das Motoröl berücksichtigen zu können.



Literaturverzeichnis

- [Bearn, M.; Behr A.; et al.]; Technische Chemie, 2. Auflage, Wiley- VCH und Co.; Weinheim, 2013
- [Braun, S.]; Schmiermitteladditive: Einfluss von Detergentien und Dispersantien auf die Motorölalterung; Coburg; 2013
- [DIN EN 14214: 2012+ A1]; Flüssige Mineralölerzeugnisse- Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und Heizöl – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung; Berlin; 2014
- [Hauffe, K.; Morrison, S.R.]; Adsorption Eine Einführung in die Probleme der Adsorption; Walter de Gruyter & Co.; Berlin, 1973
- [DIN EN 590: 2010-05]; Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge- Dieselkraftstoff- Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung; Berlin; 2010
- [Kossmehl, S]; Vertrag Volkswagen AG: FAME- Eintrag ins Motoröl - Effekte, bisherige Erfahrungen; Wolfsburg; 2007
- [Mogalle, M.; Fairuschin, V.]; Auftrennung von Biodiesel und Motoröl durch Adsorption; 2012
- [Schwedt, G.;Vogt, C.]; Analytische Chemie;Wiley-VCH; Weinheim; 2010
- [UFOP];Pressemitteilung von 09.10.2014;<http://www.ufop.de/presse/aktuelle-pressemitteilungen/ufop-begruesst-beschluss-des-bundestages-zur-anpassung-der-treibhausgas-minderungs-und-berichtspflicht/>; 2014
- [Umweltbundesamt]; Der Beitrag der LKW- Maut zu einer nachhaltigen Mobilität; Positionspapier des Umweltbundesamtes zu Novellierung der Eu-Wegekostenrichtlinie; Berlin; 2005
- [Verordnung (EG) Nr. 1907/2006] des Europäischen Parlaments und des Rates; Umwelt Bundesamt; Dessau- Roßlau; 2012



Abgase und deren Wirkung

Optimierung der Probenvorbereitung für die PAK-Analytik

Barbara Fey

Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig

barbara.fey@ti.bund.de

Prof. Dr.-Ing. Axel Munack

Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig

Prof. Dr. Jürgen Krahl

Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg, TAC

Einleitung

Die Arbeitsgruppe Biokraftstoffe am Thünen-Institut in Braunschweig beschäftigt sich u.a. mit der Ermittlung und Bewertung von umwelt- und gesundheitsgefährdenden Stoffe im Abgas von Verbrennungskraftmaschinen.

Zur Abschätzung der mutagenen Wirkung des Abgases wird der Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels HPLC bestimmt. PAK sind organische Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen. Sie entstehen als Nebenprodukte der Rußbildung (Acetylen- und Radikalhypothese). Am Thünen-Institut werden die 15 fluoreszierenden PAK nach der EPA-Methode 610 bestimmt (EPA 1996).

Um das bestehende Analyseverfahren schneller und robuster zu machen, wurden Versuche zur Optimierung des Lösemittelwechsels bei der Probenvorbereitung durchgeführt.

Bestehendes Analyseverfahren

Das Analyseverfahren für PAK wurde ausführlich von Schaak (2012) beschrieben.

Probenahme und Probenvorbereitung

Für die Probenahme von mutagenen Abgasbestandteilen wird eine Probenahmeapparatur in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 eingesetzt, in der sowohl gasförmige als auch partikelgebundene Abgasbestandteile gesammelt werden (Abb.1).

Nach den Probenahmen werden die einzelnen Teilproben extrahiert. Abhängig vom Probentyp kommen hier die Lösungsmittel Toluol, Dichlormethan oder Cyclohexan zum Einsatz.

Nach der Extraktion werden die Proben am Rotationsverdampfer eingengt, um die Analyten aufzukonzentrieren. Für die Analyse mittels HPLC (**h**igh **p**erformance **l**iquid **c**hromatography) muss nun das Lösungsmittel gewechselt werden, da unpolare Lösungsmittel die chromatographische Trennung stören. Zum Umlösen wird die



Abb. 1: Probenahmesystem für mutagene Abgasbestandteile

Probe in einen Spitzkolben überführt und mithilfe der in Abb. 2 dargestellten Apparatur weiter eingengt.

Um ein schnelleres Verdampfen des Lösungsmittels zu gewährleisten, wird der Spitzkolben in ein Becherglas mit etwa 40 °C warmen Wasser gestellt. Zudem wird mit einer Kanüle Stickstoff an die Probenoberfläche geblasen. Durch das Einblasen des Stickstoffstroms wird das Gas an der Probenoberfläche stetig ausgetauscht. Dadurch wird vermieden, dass die Gasphase über der Probe mit Lösungsmittel gesättigt wird. Bei einer gesättigten Gasphase würde aufgrund des Phasengleichgewichts das weitere Verdampfen von Lösungsmittel verhindert werden.

Bei dem derzeit verwendeten Analyseverfahren wird die Probe nicht bis zur Trockene eingedampft, um einen möglichen Verlust an leichtflüchtigen Analyten zu vermeiden. Die Probe wird beim Lösungsmittelwechsel auf etwa 0,5 mL eingengt und anschließend werden etwa 2 mL Acetonitril zugegeben. Das Einengen mit anschließender Zugabe von Acetonitril wird dreimal wiederholt. Danach ist die Probe nahezu komplett in Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Probe erneut auf etwa 0,5 mL eingengt und nach einem Filtrationsschritt wird das Volumen auf 2 mL eingestellt.

Am TI können gleichzeitig 9 Proben umgelöst werden, die Arbeitsschritte hierfür nehmen etwa 5-6 Stunden in Anspruch. Während des Umlösens muss stets darauf geachtet werden, dass keine der Proben bis zur Trockene eingengt wird. Aufgrund des hohen Personalaufwands soll das Verfahren optimiert werden.

Abb. 3 zeigt Beispiele für PAK mit zwei und fünf Ringen.

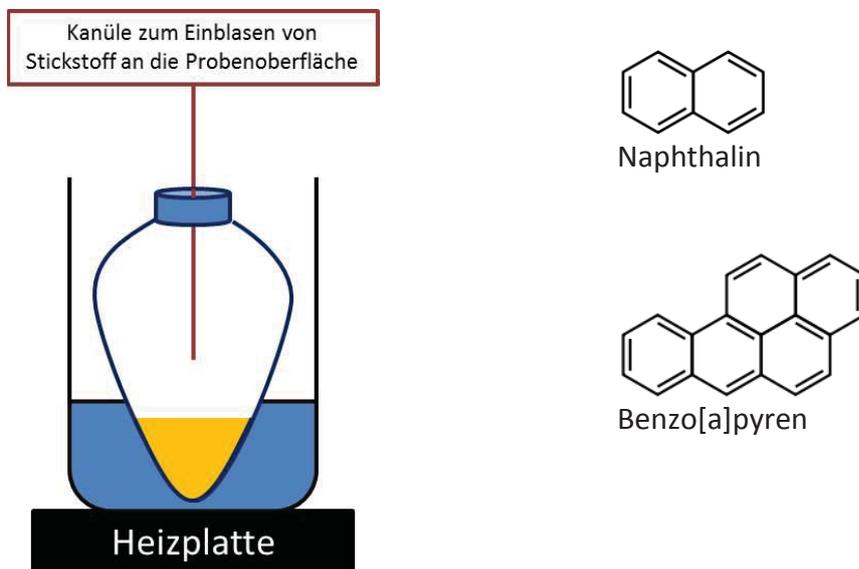


Abb. 2: Apparatur zum Umlösen von Proben Abb. 3: Beispiele für PAK

Messung der Proben mittels HPLC

Abb. 4 zeigt den Aufbau der verwendeten HPLC-Anlage. Die HPLC von VWR Hitachi Elite LaChrom ist mit einem online-Anreicherungs-system ausgestattet, bei dem die PAK auf einer Donor Acceptor Complex Chromatography-Säule (DACC) angereichert werden. Nach der Anreicherung werden die Analyten auf einer C18-Säule (Supelcosil LC-PAH, 250 x 4,6 mm, FA Supelco) mit den Laufmitteln Acetonitril und Wasser (Flussrate 1,5 mL/min) bei einer

Ofentemperatur von 24 °C getrennt. Die Detektion erfolgte mit einem Fluoreszenzdetektor (Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle 12 µL) mit den in Tabelle 1 aufgeführten Wellenlängenpaaren und Photomultiplier-Einstellungen.

Tabelle 1: Einstellung des Fluoreszenzdetektors

Analyten	Anregungs- wellenlänge	Emissions- wellenlänge	PMT Verstärkung
Nap	219	335	medium
Ace/Flu	220	313	medium
Phe	247	364	low
Ant	247	394	medium
Fla	280	460	medium
Pyr	235	387	low
BaA/Chr	270	390	medium
BbFla/BkFla/BaPyr/DBAnt/BPe	295	420	medium
IPyr	296	500	high
pQ (IS)	285	409	high

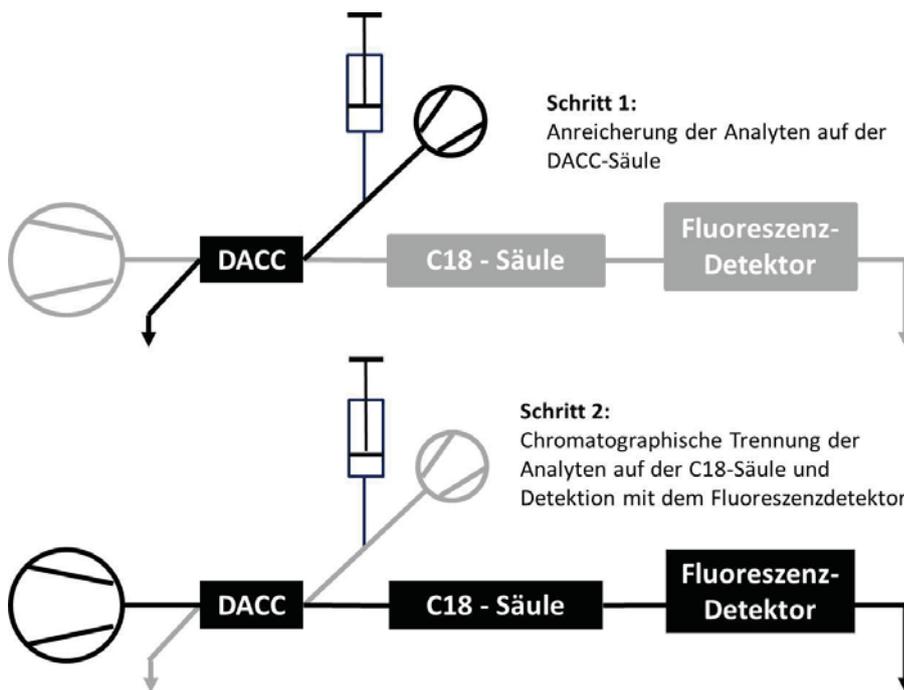


Abb. 4: Aufbau des verwendeten HPLC-Systems mit Fluoreszenzdetektor

Verwendete PAK-Standards

Für die Versuche wurde 1 mL des Kalibrierstandards PAH 16 Calibration Mix der Fa. LGC Standards mit Acetonitril auf 50 mL aufgefüllt, da die verdünnte Lösung leichter zu den Proben zugegeben werden kann. Um das Verhalten der PAK bei verschiedenen Konzentrationen zu untersuchen, wurden die Umlöseversuche jeweils mit einer Zugabe von 100 µL und 500 µL des



verdünnten Standards durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die PAK-Konzentration im Urstandard und im Arbeitsstandard und die daraus resultierende Masse der einzelnen PAK in der Probe.

Tabelle 1: Konzentrationen der Kalibrierstandards und Masse der einzelnen PAK in den Proben

	Konzentration Urstandard [µg/mL]	Konzentration Arbeitsstandard [ng/mL]	Masse PAK [ng] in der Probe bei Zugabe von	
			100 µL Arbeitsstandard.	500 µL Arbeitsstandard.
Naphtalin (Nap)	20	400	40	200
Acenaphten (Ace)	20	400	40	200
Fluoren (Flu)	5	100	10	50
Phenanthren (Phe)	3,5	70	7	35
Anthracen (Ant)	0,8	16	1,6	8
Fluoranthen (Fla)	8	160	16	80
Pyren (Pyr)	8,5	170	17	85
Benzo[a]anthracen (BaA)	4	80	8	40
Chrysen (Chr)	3,5	70	7	35
Benzo[b]fluoranthen (BbFla)	4	80	8	40
Benzo[k]fluoranthen (BkFla)	4,5	90	9	45
Benzo[a]pyren (BaPyr)	5	100	10	50
Dibenz[a,h]anthracen (DBAnt)	3,5	70	7	35
Benzo[g,h,i]perylen (BPer)	3,5	70	7	35
Indenol[1,2,3-cd]pyren (IPyr)	4,5	90	9	45

Alle Messungen wurden jeweils dreimal wiederholt damit die Standardabweichung berechnet werden kann.

Ergebnisse

Vergleich zwischen dem Umlösen nach dem Verfahren aus Schaak (2012) und dem Einengen bis zur Trockene

Bei dem Verfahren nach Schaak (2012) werden die Proben nie bis zur Trockene eingengt, um einen möglichen Verlust von leichtflüchtigen Analyten zu vermeiden. Der nachfolgende Versuch wurde durchgeführt, um zu ermitteln wie hoch der Verlust an leichtflüchtigen Analyten beim Einengen bis zur Trockene tatsächlich ist. Ausgehend von diesen Ergebnissen können die Ergebnisse von neuen Verfahren zum Lösungsmittelwechsel bewertet werden.

Bei den beiden gewählten PAK-Konzentrationen wurden je drei Proben nach dem Verfahren nach Schaak (2012) bearbeitet und 3 weitere Proben wurden bis zur Trockene eingengt. Zudem wurden drei Blindproben bis zur Trockene eingengt, um insbesondere bei der geringeren PAK-Konzentration mögliche Störungen durch Verunreinigungen sichtbar zu machen.



Bei Vorversuchen wurde festgestellt, dass bei sofortiger Zugabe von Acetonitril nach dem Einengen bis zur Trockene keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden. Manchmal bleiben die Analyten nahezu vollständig erhalten, manchmal treten erhebliche Verluste der leichtflüchtigeren PAK auf.

Um sicherzustellen, dass das neu entwickelte Verfahren auch bei einer kurzen Unaufmerksamkeit des Analytikers sicher funktioniert, wurden die Proben nach dem Einengen bis zur Trockene zunächst für 30 Minuten bei eingeschaltetem Stickstoffstrom in der Apparatur belassen. Danach wurden die Proben aus der Apparatur entnommen und mit einer Vollpipette wurden 2 mL Acetonitril zugegeben.

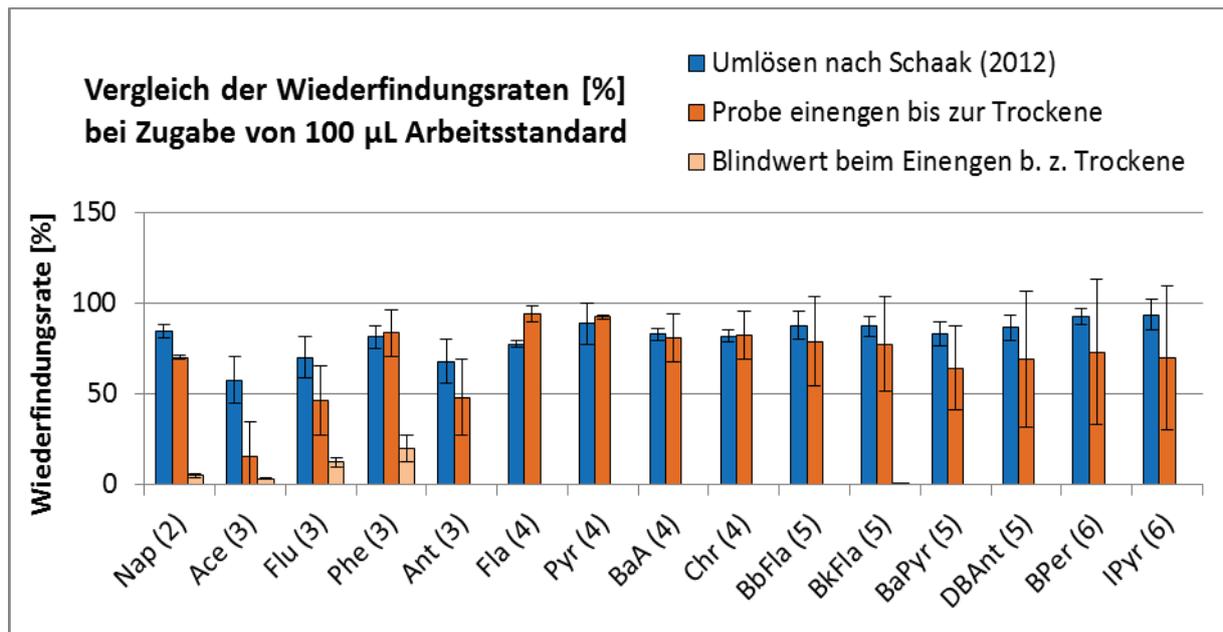


Abb. 5: Vergleich der Wiederfindungsraten bei geringerer PAK-Konzentration in der Probe. Dargestellt ist ein Vergleich zwischen dem Umlösen nach Schaak (2012) und dem Umlösen durch Einengen der Probe bis zur Trockene und anschließender Zugabe von 2 mL Acetonitril.

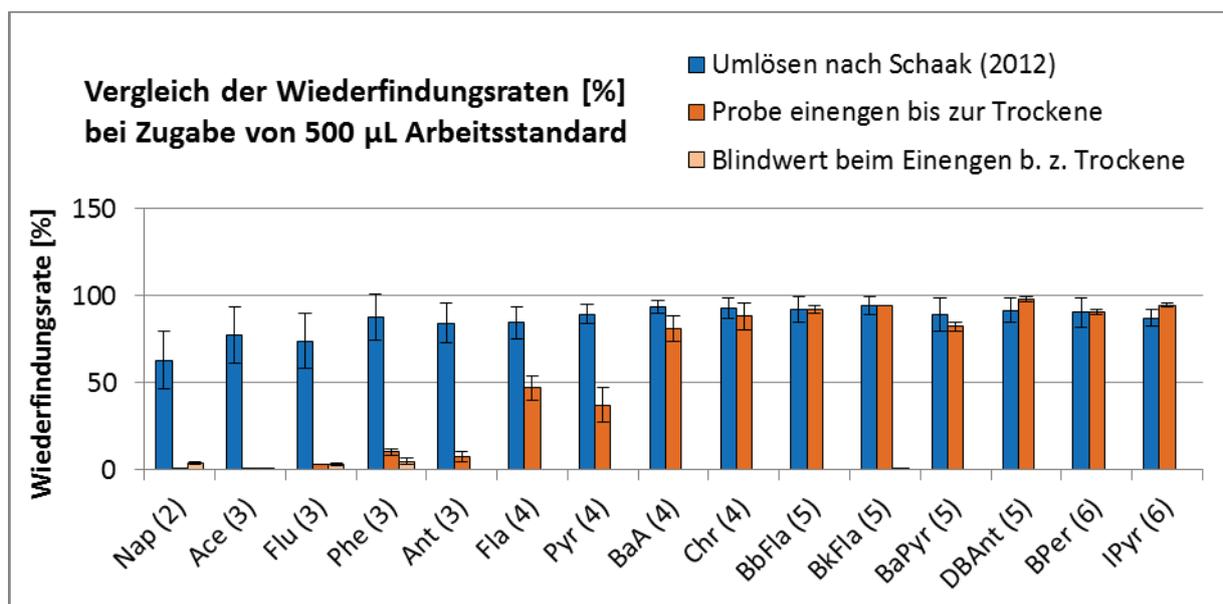




Abb. 6: Vergleich der Wiederfindungsraten bei höherer PAK-Konzentration in der Probe. Dargestellt ist ein Vergleich zwischen dem Umlösen nach Schaak 2012 und dem Umlösen durch Einengen der Probe bis zur Trockene und anschließender Zugabe von 2 mL Acetonitril.

Auf Abb. 6 ist zu erkennen, dass bei der höheren PAK-Konzentration erhebliche Verluste an leichtflüchtigen PAK (Naphthalin bis Fluoranthen) auftraten, als die Proben bis zur Trockene eingengt wurden. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen.

Auffällig ist, dass bei den auf Abb. 5 dargestellten Versuchen mit der geringeren PAK-Konzentration nur sehr geringe Minderbefunde an leichtflüchtigen PAK beim Einengen bis zur Trockene auftraten. Des Weiteren fällt die große Standardabweichung bei den Wiederfindungsraten der schwerflüchtigeren PAK ab Benzo[b]fluoranthen auf. Bei Betrachtung der Rohwerte wurde festgestellt, dass bei einer der drei Proben erhebliche Minderbefunde an schwerflüchtigen PAK auftraten, und gleichzeitig weist diese Probe jedoch von den drei Proben die größte Masse an leichtflüchtigen PAK auf. Zur Klärung dieser Befunde sollte der Versuch mit der geringeren PAK-Konzentration wiederholt werden.

Vergleich zwischen dem Umlösen nach dem Verfahren aus Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von Rapsölmethylester (RME) als Keeper

Durch das Einengen der Proben bis zur Trockenheit treten deutliche Verluste von leichtflüchtigen Analyten auf. Deshalb soll ein Verfahren entwickelt werden, dass ein beschleunigtes Umlösen der Proben gewährleistet, ohne dass die Proben komplett bis zur Trockene eingengt werden. Gleichzeitig sollen die Proben nach dem Umlösen möglichst nahezu vollständig in Acetonitril gelöst sein, da unpolare Substanzen die chromatographische Trennung der unpolaren Analyten auf der C18-Säule stören.

Bei dem Verfahren aus Schaak (2012) werden die Proben jeweils dreimal bis zu einem Volumen von 0,5 mL eingengt und anschließend werden jeweils zwei mL Acetonitril zugegeben. Durch die dreimalige Wiederholung des Vorganges wird das unpolare Lösemittel so stark verdünnt, dass eine Analyse der Proben mittels HPLC möglich ist.

Wünschenswert wäre es, das Lösungsmittelvolumen beim ersten Einengen so stark zu reduzieren, sodass die Probe nach der Zugabe von zwei mL Acetonitril nahezu vollständig in Acetonitril gelöst ist. Aus praktischen Gründen ist dies im Laboralltag jedoch nicht durchführbar.

Deshalb wurde die Idee entwickelt, vor dem Einengen einen Tropfen einer schwerflüchtigen Substanz zu der Probe zuzugeben. Diese Substanz soll auf der Apparatur nicht verdampfen, sodass stets ein Tropfen in dem Spitzkolben zurückbleibt. In der Literatur werden solche Substanzen als Keeper bezeichnet (Schimmel et al. 1992).

Die Substanz darf keine Schäden an den in der HPLC verbauten Säulen hervorrufen. In der Arbeitsgruppe wurden schon häufiger Abgasproben untersucht, in denen durch eine unvollständige Verbrennung etwa 1-2 Tropfen Biodiesel enthalten waren. Da hierdurch bisher keine Schäden an der HPLC aufgetreten sind, wurde für die ersten Versuche Rapsölmethylester (RME) ausgewählt. RME ist schwerflüchtig, deshalb verdampft die Substanz unter den in der Apparatur vorliegenden Bedingungen nicht.



Bei beiden gewählten PAK-Konzentrationen wurden je drei Proben bearbeitet, zudem wurden noch drei Blindproben analysiert. Zu jeder Probe wurde vor dem Einengen mit einer Eppendorfpipette 20 µL RME zugegeben. Anschließend wurden die Proben eingengt sodass nur noch der RME im Spitzkolben enthalten war. Danach wurden die Proben noch für 30 min auf der eingeschalteten Apparatur belassen und anschließend wurden die Proben entnommen und mit einer Vollpipette wurden 2 mL Acetonitril zugegeben.

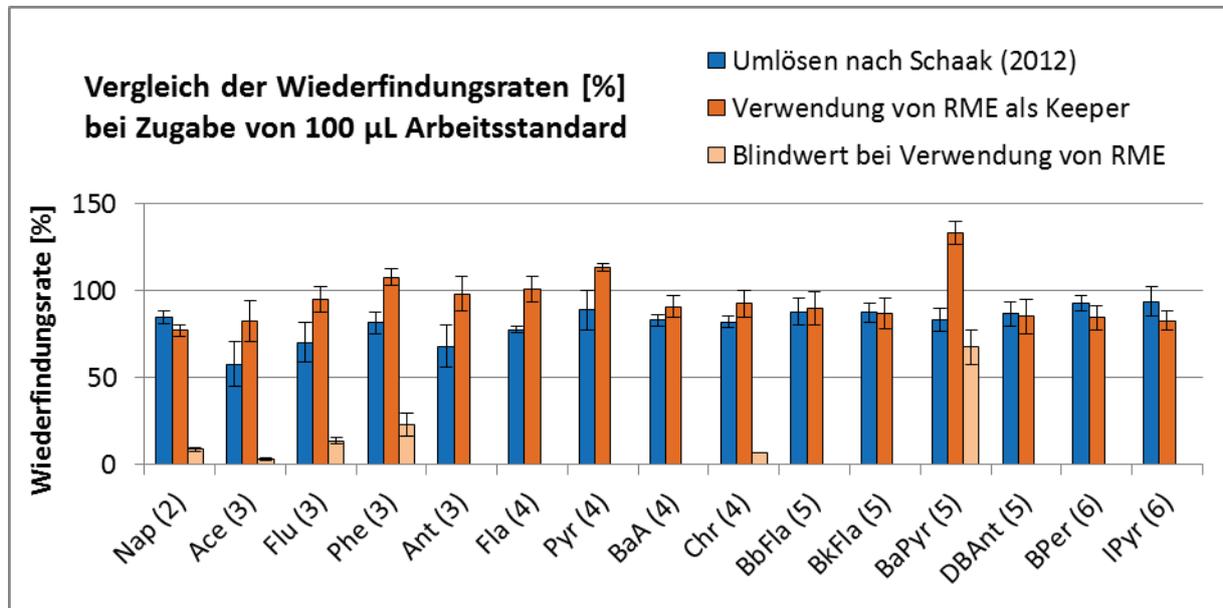


Abb. 7: Vergleich der Wiederfindungsraten bei geringerer PAK-Konzentration in der Probe. Dargestellt ist ein Vergleich zwischen dem Umlösen nach Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von 20 µL RME als Keeper.

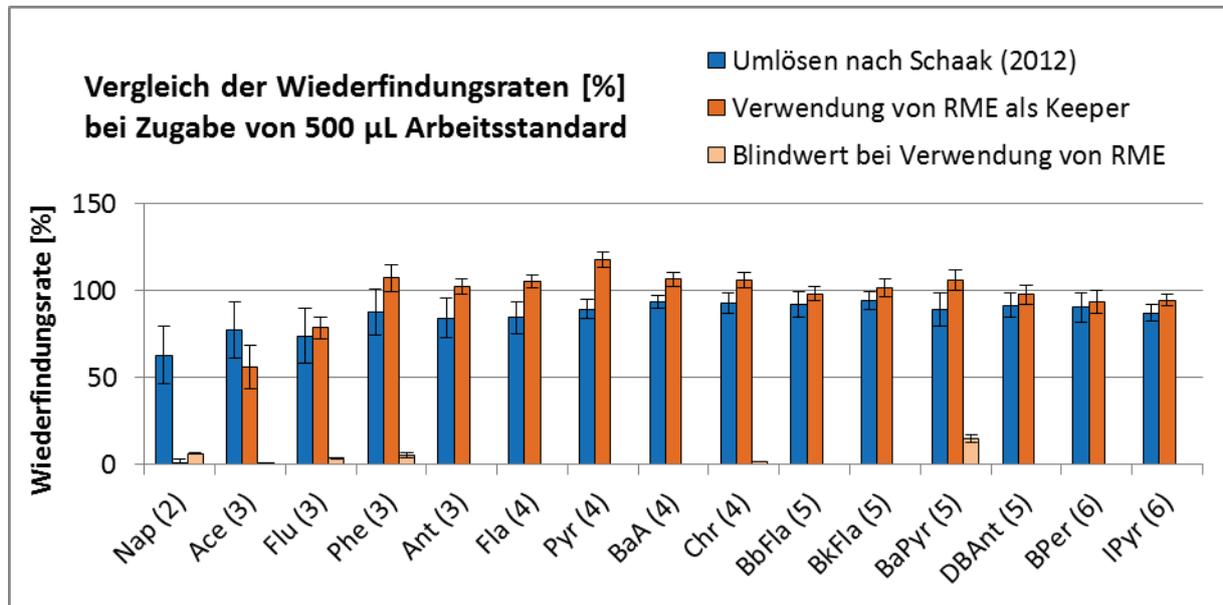


Abb. 8: Vergleich der Wiederfindungsraten bei höherer PAK-Konzentration in der Probe. Dargestellt ist ein Vergleich zwischen dem Umlösen nach Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von 20 µL RME als Keeper.

Auf Abb. 7 und 8 ist zu sehen, dass bei der Verwendung von RME als Keeper die Verluste von leichtflüchtigen PAK deutlich reduziert werden können. Lediglich bei der Bestimmung der leichtflüchtigsten Substanz, dem Naphthalin, treten bei der höheren PAK-Konzentration deutliche Verluste auf.

Insbesondere bei der geringeren PAK-Konzentration fällt ein hoher Blindwert bei Benzo[a]pyren auf. Es ist unwahrscheinlich, dass im RME Benzo[a]pyren enthalten ist. Vermutlich handelt es sich um eine andere Substanz, die zufällig zur selben Retentionszeit eluiert wie das Benzo[a]pyren. Da bei unterschiedlichen Chargen von RME verschiedene Störpeaks auftreten können, sollten für weiterführende Untersuchungen Substanzen eingesetzt werden die in ausreichender Reinheit zu beziehen sind.

Trotzdem zeigt der Versuch, dass es grundsätzlich möglich ist, das Umlösen durch einen Keeper zu vereinfachen.

Vergleich zwischen dem Umlösen nach dem Verfahren aus Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von n-Nonan als Keeper

Schimmel et al. (1992) verwendeten für die Analytik von Furanen und Dioxinen 50 µL Nonan als Keeper bei Analytik der Substanzen mittels GC-MS. Für die HPLC-Analytik sind möglichst geringe Konzentrationen an unpolaren Substanzen in der Probe wünschenswert, um die chromatographische Trennung nicht zu stören. Deshalb wurde der Versuch analog zu dem Versuch mit RME mit 20 µL n-Nonan als Keeper durchgeführt.

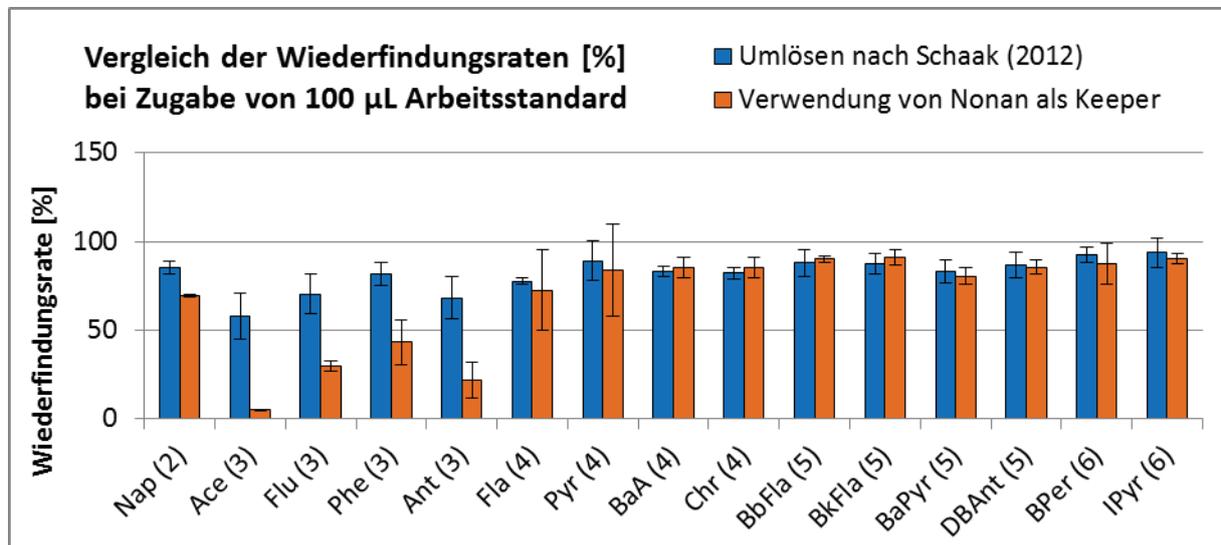


Abb. 9: Vergleich der Wiederfindungsraten bei geringerer PAK-Konzentration in der Probe. Dargestellt ist ein Vergleich zwischen dem Umlösen nach Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von 20 µL n-Nonan als Keeper.

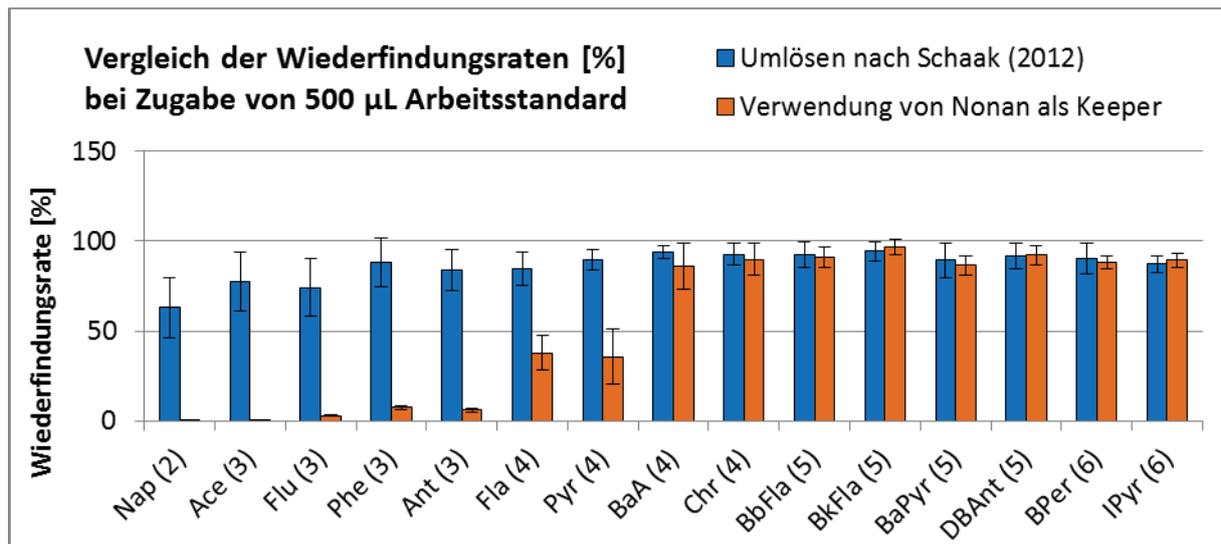


Abb. 10: Vergleich der Wiederfindungsraten bei höherer PAK-Konzentration in der Probe. Dargestellt ist ein Vergleich zwischen dem Umlösen nach Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von 20 µL n-Nonan als Keeper.

Für die HPLC-Analytik ist n-Nonan als Keeper ungeeignet, da analog zum Einengen der Proben bis zur Trockene erhebliche Verluste von leichtflüchtigen PAK auftreten. Deshalb wurde auf die Bestimmung der Blindwerte beim Umlösen mit n-Nonan als Keeper verzichtet.

Vergleich zwischen dem Umlösen nach dem Verfahren aus Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von Methyloleat als Keeper

Aufgrund der hohen Wiederfindungsraten bei der Verwendung von RME als Keeper wurde Methyloleat (Fa. Fluka, Bezugssubstanz) getestet. Methyloleat (Ölsäuremethylester) ist der Hauptbestandteil von RME. Analog zu dem Versuch mit RME wurde zu den Proben vor dem Einengen jeweils 20 µL Methyloleat zugegeben.

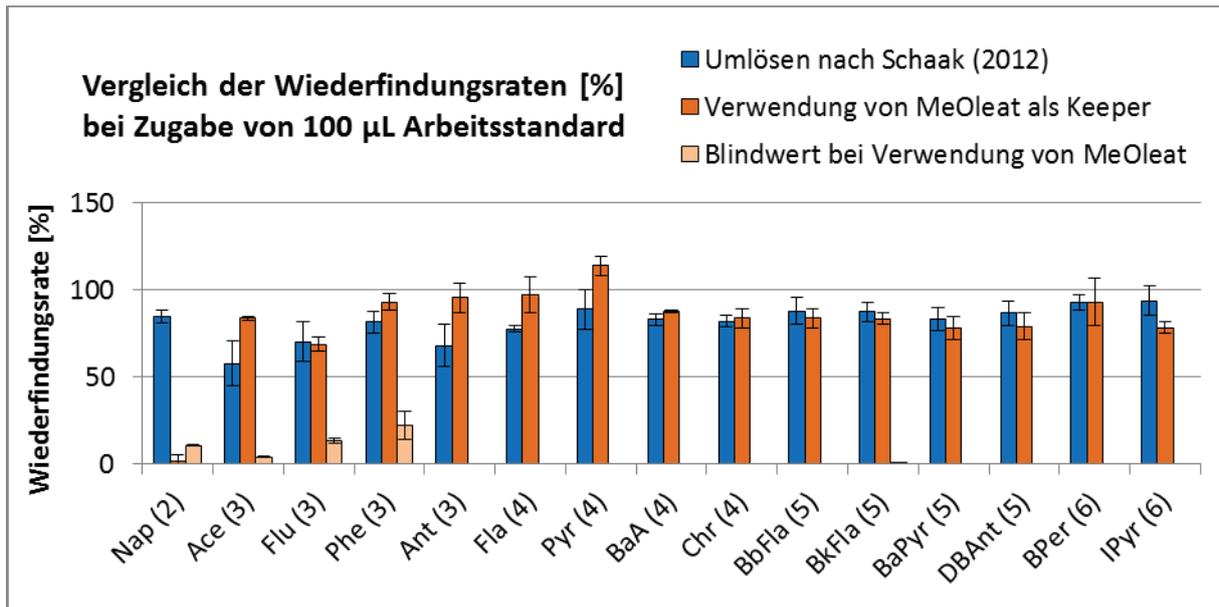


Abb. 11: Vergleich der Wiederfindungsraten bei geringerer PAK-Konzentration in der Probe. Dargestellt ist ein Vergleich zwischen dem Umlösen nach Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von 20 µL Methyloleat als Keeper.

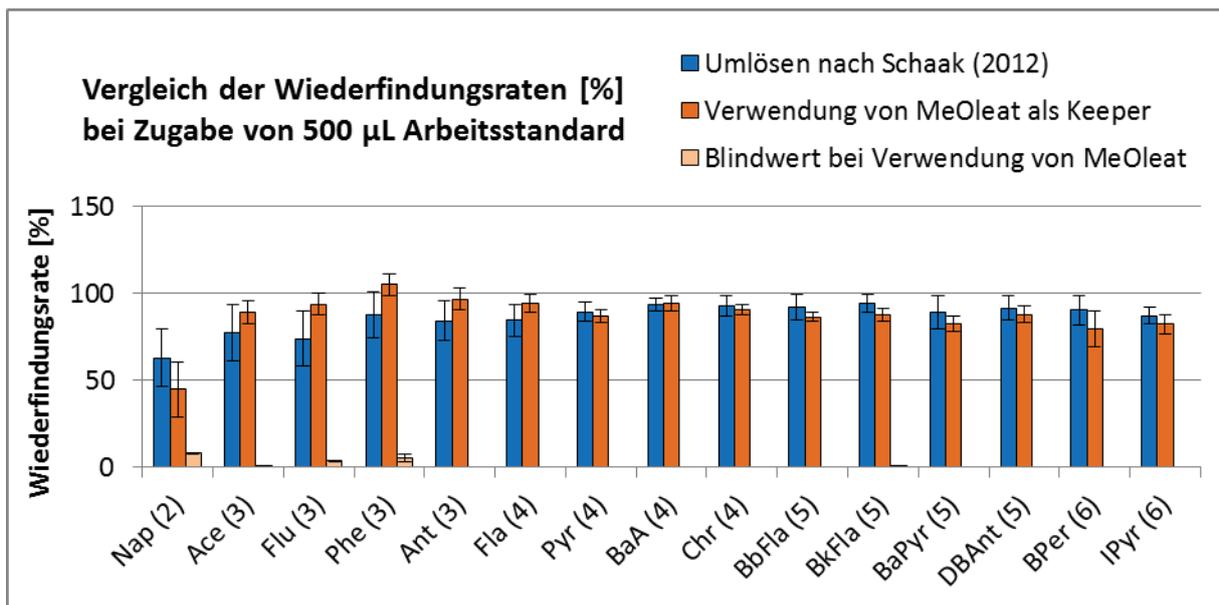


Abb. 12: Vergleich der Wiederfindungsraten bei höherer PAK-Konzentration in der Probe. Dargestellt ist ein Vergleich zwischen dem Umlösen nach Schaak (2012) und dem Umlösen bei Verwendung von 20 µL Methyloleat als Keeper.

Ähnlich wie bei den Tests mit RME wurde bei der Verwendung von Methyloleat eine hohe Wiederfindungsrate für die PAK mit drei und mehr Ringen ermittelt. Lediglich bei der Bestimmung von Naphthalin traten erhebliche Verluste auf.

Die Blindwerte liegen in derselben Größenordnung wie beim Einengen bis zur Trockene ohne Keeper. Methyloleat eignet sich somit als Keeper, wenn auf die Bestimmung von Naphthalin verzichtet werden kann.



Zusammenfassung und Ausblick

Einsparpotential an Arbeitszeit

Durch die Verwendung eines geeigneten Keepers kann der Personalaufwand deutlich reduziert werden. Es ist nicht mehr erforderlich, ständig darauf zu achten, dass rechtzeitig Acetonitril zugegeben wird, bevor die Proben bis zur Trockene eingeeengt sind. Außerdem müssen die Proben nicht mehr dreimal eingeeengt werden wie bei dem bisherigen Verfahren, sondern lediglich einmal.

Vor der Analyse wird das Volumen bei dem bisherigen Verfahren mittels eines Messkolbens eingestellt. Bei dem Umlösen mit einem Keeper wird eine definierte Lösungsmittelmenge mit einer Vollpipette in den bereits genutzten Spitzkolben zugegeben, dadurch wird ein Überführungsschritt eingespart. Die Volumeneinstellung ist erforderlich, um mit Hilfe des internen Standards die Wiederfindungsrate berechnen zu können, somit können Proben mit einer zu geringen Wiederfindungsrate von der Analyse ausgeschlossen werden.

Am TI können bis zu neun Proben gleichzeitig bearbeitet werden. Nach dem bisherigen Verfahren sind hierfür etwa fünf bis sechs Stunden erforderlich. Mit einem geeigneten Keeper dauert das Umlösen etwa zwei bis drei Stunden.

Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Keepers

Ein geeigneter Keeper für die HPLC-Analytik sollte als Reinsubstanz zu beziehen sein, um Störpeaks zu vermeiden.

Um die chromatografische Trennung möglichst wenig zu beeinträchtigen sollte ein Keeper gewählt werden, von dem nur eine sehr geringe Masse erforderlich ist.

Erkenntnisse aus den Versuchen und Vorschläge für weitere Untersuchungen

Bei den Versuchen wurde festgestellt, dass deutlich mehr Analyten bei der Verwendung von RME oder Methyloleat als Keeper erhalten bleiben als bei der Verwendung von n-Nonan. Die Ursache hierfür soll weiter erforscht werden.

Trotzdem treten bei RME und Methyloleat Minderbefunde an Naphthalin auf. Es wäre wünschenswert, einen Keeper zu finden, der die vollständige Analyse von allen 15 fluoreszierenden EPA-PAK gewährleisten kann.

In einer Projektarbeit werden derzeit an der Hochschule Coburg weitere aus der Literatur bekannte Substanzen getestet. Hierfür kommt abweichend von den bisherigen Versuchen statt der HPLC ein Fluorimeter zum Einsatz, dadurch können die Kosten für die Versuche deutlich reduziert werden.



Quellen

EPA (1996): Appendix A to part 136 methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. Method 610—polynuclear aromatic hydrocarbons. US Environmental Protection Agency, Washington DC.

Schaak 2012: Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe, 1. Aufl. Cuvillier Verlag Göttingen, 2012





