



Markus Knorr, Jürgen Krahl und 14 weitere Autoren

8. Biokraftstoffsymposium am 27. und 28. Juli 2016 Forschung für zukünftige Mobilität

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





8. Biokraftstoffsymposium am 27. und 28. Juli 2016

Forschung für zukünftige Mobilität





Band 22

Markus Knorr, Jürgen Krahl und 14 weitere Autoren

8. Biokraftstoffsymposium am 27. und 28. Juli 2016 **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 bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2018

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2018

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, 2018

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9811-7

eISBN 978-3-7369-8811-8



Autoren

Fabian Ammer

Hochschule für angewandte
Wissenschaften Coburg

Kristin Hopf

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Ferdinand Bär

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Norbert Grope

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Andreas Betz

Hochschule für angewandte
Wissenschaften Coburg

Markus Knorr

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Mustafa Eskiner

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Jerome Kpan

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Zhu Fan

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Jürgen Krahl

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Johannes Feulner

Hochschule für angewandte
Wissenschaften Coburg

Alexander Mäder

Brose Fahrzeugteile, Coburg

Jennifer Frank

Fachhochschule Münster

Michael Rossner

Hochschule für angewandte
Wissenschaften Coburg



Autoren

Jens Staufenbiel

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)

Daniel Then

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)



Inhaltsverzeichnis

Autoren.....	1
Inhaltsverzeichnis.....	3
Vorwort	4
Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung	5
Kraftstoffe im Regulierungsumfeld und in der Praxis	6
Sensorik	19
Sensorgestützte in situ Fluid-Diagnose	20
Optische Messsysteme zur Kraftstoffqualitätserkennung.....	28
Klassifikation der Kraftstoffe mittels der Fluoreszenzmethode	34
Abgasanalytik	47
Emissionsanalytik für die Nase – Ab wann stinkt es?	48
Kraftstoffdesign.....	57
Wechselwirkungsuntersuchungen von ternären Kraftstoffmischungen bestehend aus Dieselkraftstoff, Altspeiseölmethylester und hydriertem Pflanzenöl in Kombination mit ausgewählten Additiven.....	58
Motoröl – Kraftstoffwechselwirkungen	67
Development of a process to selectively remove oligomers formed in motor oil	68
Untersuchungen zum Einfluss von Furanonen auf die Grundölalterung.....	85
Entwicklung eines simulierten Ölkreislaufs zur Simulation der Motorölalterung	95



Vorwort

Der vorliegende Tagungsband zum 8. Biokraftstoffsymposium des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg (TAC), das am 27. und 28. Juli 2016 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 am TAC seit etlichen Jahren erfolgreich gelebt. Studierende aus den Studiengängen Physikalische Technik, Technische Physik, Bioanalytik, Maschinenbau, Elektrotechnik und Analytical Instruments, Measurement- and Sensor Technology (AIMS) forschen gemeinsam 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.

Im Berufsleben spielen Tagungen und Kongresse in vielerlei Hinsicht eine bedeutende Rolle. Ein Studium bereitet auf diesen Aspekt jedoch in der Regel nicht vor. Um diese Lücke der Ausbildung zu schließen, richtet das TAC 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 Abendveranstaltung kennen und üben dabei den Dialog mit anderen Disziplinen und ausgewählten Gästen aus Wirtschaft und Gesellschaft.

Wie schon im Vorjahr nahmen Schülerinnen und Schüler, ein Fachlehrer und auch der Direktor des Coburger Gymnasiums Alexandrinum an der Tagung teil. Für die Schülerinnen und Schüler war das Biokraftstoffsymposium der Auftakt zum W-Seminar der 11. Jahrgangsstufe, das sie zu großen Teilen in unserem Arbeitskreis absolvierten.

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

Im Namen aller Autorinnen und Autoren

Jürgen Krahl



Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung



Kraftstoffe im Regulierungsumfeld und in der Praxis

Norbert Grope¹

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

Abstract

Termed „Fuels seen from regulatory and practical perspectives“, the following pages will provide an overview on some relevant topics of control, characterization and evaluation of fuels. It thus serves as an introduction, as did the corresponding talk presented at the 8th *Biofuel Symposium* held on July 27-28, 2016 in Coburg. With respect to the temporal and thematic framesetting of this symposium, main focus is on liquid fuels for road vehicle engines. Nevertheless, statements and relationships are applicable to other areas of traffic and to questions of mobility strategies, including technical issues of fuel properties and their supply and quality control.

This overview is subdivided in three sections:

- Regulatory fields for fuels (*Regulierungsbereiche für Kraftstoffe*)
- Fuels changing over time (*Kraftstoffe im Wandel der Zeit*)
- Some practical aspects (*Die Praxis*)

Einleitung

Als Einstieg zu den nachfolgenden Fachbeiträgen des 8. Biokraftstoffsymposiums 2016 wird hier ein kurzer Überblick über relevante Aspekte der Kontrolle, Beschreibung und Beurteilung von Kraftstoffen gegeben. Mit Blick auf den begrenzten zeitlichen Rahmen und die thematische Schwerpunktsetzung der Veranstaltungsreihe liegt der Fokus auf flüssigen Motorenkraftstoffen für Straßenfahrzeuge, viele Aussagen und Zusammenhänge sind jedoch auch auf andere Verkehrsträgerbereiche übertragbar. Dies gilt für Grundsätzliches zur Organisation von Mobilität ebenso wie für eher technische Fragen zu den Eigenschaften oder der Bereitstellung und Qualitätskontrolle von Kraftstoffen.

Der Überblick gliedert sich in drei Abschnitte:

- Regulierungsbereiche für Kraftstoffe
- Kraftstoffe im Wandel der Zeit
- Die Praxis



Regulierungsbereiche für Kraftstoffe

Die Regulierung von Kraftstoffen erstreckt sich auf drei Hauptfelder: Zum einen die gesetzlichen Rahmenbedingungen, die von der Politik über Richtlinien und Gesetze festgelegt werden und die den Stand des Wissens ebenso wie den gesellschaftlichen Konsens zur Gestaltung von Mobilität widerspiegeln (sollten). Zum anderen bestehen zwei Gruppen von technischen Regeln und Normen mit direktem Bezug zu den Eigenschaften von Kraftstoffen: Die technischen Spezifikationen der physikalischen und chemischen Eigenschaften, die wichtig für die Verwendbarkeit sind, und als Zweites die technischen Normen zur Ermittlung der besagten Eigenschaftswerte durch das Labor.

Übergeordnete Richtlinien und Gesetze

Im europäischen Raum steht an erster Stelle die Kraftstoffqualitätsrichtlinie (engl. *Fuel Quality Directive, FQD*) [1]. Die erste, mehrere thematisch relevante Vorgängerrichtlinien vereinigende Fassung von 1998 (98/70/EG) gibt in einem Anhang für Ottokraftstoffe Höchstwerte für Benzol, Schwefel und Blei als schädliche bzw. nachteilige Komponenten vor und nimmt an mehreren Stellen Bezug auf die Auswirkungen der Kraftstoffnutzung auf Gesundheit und Umwelt. Mit der Fassung von 2009 (2009/30/EG) wurde erstmals ein System zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgas--(THG-) Emissionen bei Bereitstellung und Nutzung von Kraftstoffen eingeführt. Neu war auch die Verwendungseinschränkung von metallischen Zusätzen, speziell Mangan, und das weitere Vorgehen zur Kontrolle und Bewertung entsprechender Emissionen. In der letzten Aktualisierung (2015/1513/EU) wird eine Reduktion des Ausstoßes von Treibhausgas-Äquivalenten (CO₂-eq) im Lebenszyklus eines Kraftstoffs um 6% bis 2020 festgeschrieben.

Vorgaben aus den Anhängen der Richtlinie sind Bestandteil von Kraftstoffnormen, wobei die Richtlinie die Aufnahme weiterer regulierter Parameter sowie die Entwicklung weiterer Normen empfiehlt.

Unmittelbare Auswirkungen auf die Verwendung von Kraftstoffen hat auch die Erneuerbare-Energien-Richtlinie (*Renewable Energy Directive, RED*) von 2009 (2009/28/EG) [2]. Vor dem Hintergrund der immer wichtiger werdenden Themen Nachhaltigkeit, Energieeinsparung, Klima- und Umweltschutz werden darin für den Transportsektor bis 2020 mindestens 10% Anteil erneuerbare Energien, maximal 7% Marktanteil für Biokraftstoffe aus Nahrungspflanzen und die Vermeidung von Land-nutzungs-änderungen festgelegt sowie Nachhaltigkeitskriterien und eine Methodik für THG-Berechnungen eingeführt. Den Anhängen dieser und der Kraftstoffqualitätsrichtlinie ist eine Zusammenstellung von in Frage kommenden Ausgangsstoffen (*feedstocks*) für die Erzeugung erneuerbarer Kraftstoffe und deren THG-Minderungs-potential zu entnehmen.

Weitere Regularien, die mittelbar Einfluss auf die Beschaffenheit oder Nutzung von Kraftstoffen haben können, sind die Richtlinie 2014/94/EU über den Aufbau der Infrastruktur für alternative Kraftstoffe (*Alternative Fuels Infrastructure Directive, AFID*) [3] und die Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa (*Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe, CAFE*) [4]. Hinzu kommen Gesetze zum Schutz von Boden und Wasser,



Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

die der Gefahr der Kontamination durch Kraftstoffe Rechnung tragen (siehe dazu das Beispiel MTBE im Abschnitt „Die Praxis“), worauf auch in der Kraftstoffqualitätsrichtlinie eingegangen wird (mögliche Verwendungsbeschränkungen bei eingetretenen oder drohenden Gesundheits- und Umweltgefahren). Angesichts der flächendeckenden Gegenwart von Kraftstoffen ist dieser Aspekt stets im Auge zu behalten.

Technische Normen: Spezifikationen

Die auf dem Markt befindlichen Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren müssen den nachfolgend zusammengestellten Spezifikationen („Anforderungen und Prüfverfahren für Kraftstoffe“) entsprechen, je nach Sorte bzw. Anwendungszweck. Die Forderung nach strikter Einhaltung von Spezifikationen ist vor dem Hintergrund der Stabilität bei Lagerung und Transport, des vom Betriebsstoff ausgehenden Gefährdungspotentials und natürlich des reibungslosen und emissionsarmen Betriebs des Kraftfahrzeugs zu sehen.

- DIN EN 590 – Dieselkraftstoff mit bis zu 7% Fettsäure-Methylester (FAME, fatty acid methyl ester; Biodiesel)
- DIN EN 14214 – Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl (rein oder als Blend gemäß DIN EN 590)
- DIN EN 228 – unverbleite Ottokraftstoffe mit bis zu 5% oder bis zu 10% Ethanol

neu:

- DIN EN 16709 – Dieselkraftstoffmischungen mit hohem FAME-Anteil (B20 und B30); gilt nur für Flottenfahrzeuge, d.h. solche mit eigener, nicht öffentlicher Kraftstoffversorgung und höherer Wartungsbetreuung
- E DIN EN 16734 – Dieselkraftstoff mit einem Gehalt an Fettsäuremethylester (FAME) von 10%
- E DIN EN 15940 – Paraffinischer Dieselkraftstoff aus Synthese oder Hydrierungsverfahren

(„E“ kennzeichnet eine Entwurfs- bzw. Prüfversion)

Für die Einhaltung der geforderten Spezifikation ist der Hersteller bzw. Vertreiber des Materials verantwortlich, wobei im Rahmen der Qualitätssicherung zusätzliche Kontrollen im Bereich der Verteilungslogistik und Abgabe an den Endkunden sinnvoll sind.

Technische Normen: Prüfverfahren (Labormethoden)

In den oben genannten Spezifikationen ist für jede regulierte Kraftstoffeigenschaft eine technische Norm angegeben, nach der bei Kraftstoffanalysen (Bestimmung der Parameter im Labor) vorzugehen ist. In der Regel handelt es sich dabei um europaweit (EN) oder weltweit (ISO) geltende Verfahrensvorschriften, für die langjährige Erfahrungswerte und Qualitätskontrollen vorliegen und die meist gleichlautend den deutschen DIN-Vorschriften entsprechen. Die beauftragten Labore müssen ein angemessenes Qualitätsmanagement einschließlich Ringversuchsteilnahmen nachweisen und je nach den rechtlichen Anforderungen akkreditiert und notifiziert sein.

Die nachfolgende Abbildung zeigt ein typisches Analysenergebnis für einen Forschungskraftstoff.

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 590:2010-05		Einheit
			min.	max.	
Cetanzahl (ACZ)	DIN EN 15195	60,5	51,0	-	-
Cetanindex	DIN EN ISO 4264	63,9	46,0	-	-
Dichte bei 15°C	DIN EN ISO 12185	821,4	820	845	kg/m ³
Polycycl. arom. KW (PAK)	DIN EN 12916	2,3	-	8,0	% (m/m)
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	<5 (1,8)	-	10	mg/kg
Flammpunkt P.-M.	DIN EN ISO 2719	89,0	über 55	-	°C
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	<0,10	-	0,30	% (m/m)
Oxidasche	DIN EN ISO 6245	<0,005	-	0,01	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	218	-	200	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	1	-	24	mg/kg
Korrosionswirkung auf Kupfer	DIN EN ISO 2160	1	Klasse 1		Korr.Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	4	-	25	q/m ³
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	53,7	20	-	h
HFRR [Schmierfähigkeit] bei 60°C	DIN EN ISO 12156-1	183	-	460	µm
Kin. Viskosität bei 40°C	DIN EN ISO 3104	2,976	2,0	4,5	mm ² /s
CFPP	DIN EN 116	-27	-	*	°C
% (V/V) aufgefangen bei 250°C	DIN EN ISO 3405	20,2	-	<65	% (V/V)
% (V/V) aufgefangen bei 350°C		-	85	-	% (V/V)
95 % Punkt		326,9	-	360	°C
Fettsäuremethylester-Gehalt	DIN EN 14078	9,0	-	7,0	% (V/V)

Abbildung 1: Beispiel für ein Analysenergebnis für einen Dieselmotorkraftstoff mit HVO- und Biodieselbeimischung aus der Kraftstoffforschung von TAC und vTI. Messungen durch ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Neuss.

Für besondere Fragestellungen etwa im F&E-Bereich steht es dem Anwender natürlich frei, andere Labore und andere Parameterbestimmungen zu beauftragen, auch wenn dafür keine etablierten Verfahren vorliegen.

Kraftstoffe im Wandel der Zeit

Die Benzin- oder Tankstellenwerbung früherer Zeiten entlockt uns heute ein Schmunzeln, liefert aber auch Hinweise auf einige der damals verwendeten Kraftstoffbestandteile. Die folgenden Bilder geben in der oberen Reihe Beispiele für pauschale Image-Werbung ohne Aussagen zu Inhaltsstoffen (Abb. 2), in der Reihe darunter wird mit der positiven Wirkung des Bestandteils Benzol bzw. Alkohol geworben (Abb. 3). Die zu Beginn des 20. Jahrhunderts verbreiteten Vergaserkraftstoffe mit bis zu 40% Benzolanteil, eingeführt wegen der hohen Klopfestigkeit des Benzols, wären heute wegen dessen Giftigkeit verboten. Die Kraftstoffqualitätsrichtlinie und die darauf fußenden Normen erlauben maximal 1 Vol.-% Benzol.

Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung



Abbildung 2: Beispiele für Kraftstoffwerbung früherer Zeiten ohne Aussagen zu Bestandteilen



Abbildung 3: Beispiele für Kraftstoffwerbung früherer Zeiten mit expliziter Nennung von Benzol bzw. Alkohol als Bestandteil. (hinter „B.V.“ verbirgt sich „Benzol-Verband“, ein damaliges Konsortium der Petrochemie)

Interessant sind die Erläuterungen der Vorteile von Alkohol (Ethanol) im „Aral Super“ auf dem Plakat, das aus den 1970er oder 1980er-Jahren stammt. Danach soll der Zusatz verstopfte Vergaser reinigen und sauber halten, die bei naßkaltem Übergangswetter drohende Vergaservereinerung verhindern und die unvermeidlich ins Kraftstoffsystem eindringende Feuchtigkeit unschädlich machen, insgesamt also einen wirksamen Korrosionsschutz bieten. Heutzutage wird die wasseranziehende Wirkung von Ethanol eher als mögliche Komplikation ins Kalkül gezogen. Bei den Werbestrategen stünde die Hervorhebung einer regenerativen Beimischung und vielleicht das Potential für verbesserte Abgaswerte im Mittelpunkt.

Die regenerativen Anteile auf dem Kraftstoffmarkt waren in der Frühzeit des Verbrennungsmotors bis etwa zur Mitte des 20. Jahrhunderts noch wesentlich höher als heute. Die damals verwendeten Energieträger kommen uns dabei bekannt vor: Pflanzenöle, Ethanol als sog. „Kartoffelsprit“ oder die auf dem Fahrzeug installierte Holzvergasung, die aus heutiger Sicht einen erschreckend geringen Wirkungsgrad besaß. Giftigkeit und Umweltschädlichkeit von Energieträgern und ihren Emissionen waren kaum bekannt oder untergeordnetes Thema.



Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Durch die billig und massenhaft in den Markt gebrachten fossilen Kraftstoffe, zunächst aus Kohle, dann aus Rohöl, hat sich bis zum Ende des 20. Jahrhunderts eine nahezu vollständige Abhängigkeit von fossilen Quellen eingestellt. Unter dem Eindruck des inzwischen als notwendig angesehenen Umsteuerns hin zu Ressourcenschonung, „Decarbonisierung“, Klima-, Gesundheits- und Umweltschutz werden etwa seit der Jahrtausendwende wieder verstärkt regenerative Brennstoffe entwickelt und bereitgestellt. Trotz der heute weitaus leistungsfähigeren Technik ist die verfügbare Menge an Bioethanol, Biodiesel und der ganzen Palette von Synthesekraftstoffen für eine Gesamtversorgung aber bei Weitem nicht ausreichend.

Als wesentlichen Fortschritt darf man die heute erreichte Qualität der Kraftstoffcharakterisierung ansehen. Zusammensetzung und physikalische Kenngrößen werden kontrolliert und garantiert, die Betriebssicherheit der Motoren ist gewährleistet. Für die Messung und Beschreibung des Abgas-verhaltens gibt es leistungsfähige Instrumente, die allerdings noch längst nicht alle Mechanismen zuverlässig erklären können.

Für die zukünftig marktfähigen Kraftstoffe rücken neben Verfügbarkeit, Quellensicherheit und geringstmöglichen Abgasemissionen die Faktoren Klimarelevanz und Nachhaltigkeit in den Fokus, um die ambitionierten Klimaziele erreichen zu können. Der Anteil fossiler Kraftstoffe muss stark zugunsten regenerativer und effektiv hergestellter Synthesekraftstoffe reduziert werden. In diesem Sinne gelten die folgenden Flüssigbrennstoffe derzeit als tragende Säulen des Umbaus des Kraftstoffmarktes:

- HVO (*hydrogenated vegetable oil*) bzw. HEFA (*hydrotreated esters and fatty acids*);
- Metathesekraftstoffe (aus katalytischem Umbau und Verkürzung der Kettenlängen von Biodiesel);
- Biodiesel und Ethanol aus Abfallstoffen oder Biomasse ohne Nahrungsmittelpotential;
- Dimethylether DME, Oxymethylenether OME, Alkohole, Glykole, Carbonatester, Ketone und weitere „Oxygenate“ aus Synthesegas (GtL) oder anderen Vorstufen;
- Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus hydrierend-thermochemischen Verfahren.

In allen Fällen ist der Einsatz regenerativ erzeugter Prozessenergie im Sinne der Vermeidung von Treibhausgasen anzustreben.

Bei den genannten Materialien bestehen gute Voraussetzungen für die Erfüllung der wichtigsten Kriterien für zukunftsfähige Kraftstoffe, als da wären:

- es werden regenerative Quellen verwendet (Kontrolle/Zertifizierung vorausgesetzt);
- die großtechnische Herstellung ist aus möglichst einfachen, gut verfügbaren Vorstufen möglich;
- die Mischbarkeit mit vorhandenen Kraftstoffen und Kompatibilität mit bestehender Technik ist gegeben;
- die gezielte Einstellung bestimmter Eigenschaften ist möglich;

- der Nachweis des Verbesserungspotentials bei Motoremissionen wurde bereits erbracht.

Die Praxis

In der praktischen Anwendung, sprich bei Lagerung, Transport und natürlich im Motorenbetrieb, wirken sich die spezifischen Kraftstoffeigenschaften in verschiedenster Weise aus. Physikalische Eigenschaften wie das Kälteverhalten, Siedebereiche und Flammpunkt, Viskosität und Dichte sind leicht einsehbar von Bedeutung für die Funktionalität von Motoren und anderen Aggregaten. Ebenso ist die Bedeutung der chemischen Zusammensetzung leicht nachvollziehbar. Eine umfassende Darstellung ist an dieser Stelle nicht möglich, stattdessen sollen einige Beispiele einen Einblick in die Thematik geben.

Oxidationsstabilität

Organische Stoffe, wozu auch Motorentreibstoffe zählen, unterliegen insbesondere in Anwesenheit von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Substanzen Veränderungen durch Um- und Abbaureaktionen. Dies gilt besonders für ungesättigte Verbindungen, also solche mit Mehrfachbindungen. Betroffen hiervon sind somit bereits mineralische (fossile) Brennstoffe, besonders aber mehrfach ungesättigte Ketten, wie sie in Pflanzenölen und Biodiesel vorkommen. Durch radikalische Prozesse bilden sich reaktive Intermediate, die sowohl zu Kettenspaltung und –verknüpfung als auch zur Bildung stärker sauerstoffhaltiger Produkte führen. Im Ergebnis wird nicht nur das enthaltene Substanzspektrum und damit das Verbrennungsverhalten nachteilig verändert, sondern es kann durch hochmolekulare, allgemein schlechter lösliche Bestandteile zu Verstopfungen und Schädigungen von Bauteilen des Kraftstoffsystems und des Motors kommen. Exemplarisch für das Problem und die angesprochenen Mechanismen seien hier einige Strukturformeln aus der bekannten Arbeit von Fang und McCormick [5] abgebildet, ohne diese im Detail erläutern zu wollen (Abb. 4).

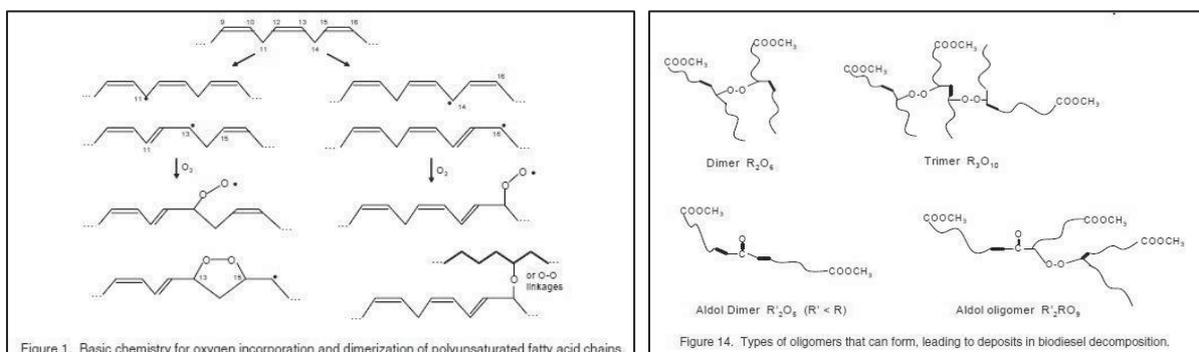


Abbildung 4: Strukturformeln zur Verdeutlichung der einsetzenden radikalischen Prozesse und möglicher höhermolekularer Produkte bei oxidativem Abbau von Biodieselmolekülen. Entnommen aus: Fang und McCormick [5]



Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Zur Verhinderung oder zumindest Verzögerung solcher Abbauprozesse werden den Kraftstoffen Oxidationsstabilisatoren zugesetzt, beispielsweise sterisch gehinderte Phenole. Diese hemmen die Abläufe der radikalischen Kettenreaktionen und werden dabei langsam verbraucht. Die Wirksamkeit des zugesetzten Stabilisators bzw. bei bereits gealterten Proben der verbliebene Abbauschutz wird durch eine simulierte Alterungsmethode, beispielsweise der DIN EN 15751 (Rancimatmethode) überprüft.

Beim Einsatz der Stabilisatoren kann man jedoch auch Überraschungen erleben: Zum Einen können einige Substanzen in zu großen Mengen oder in inkompatibler Umgebung statt anti-oxidativ auch pro-oxidativ wirken, also den unerwünschten Abbau beschleunigen. Zum anderen besteht laut Warnhinweisen in den Dieselnormen offenbar in Gegenwart der Stabilisatoren bei tiefen Temperaturen die Möglichkeit von Ausfällungen im Kraftstoffsystem. Die Warnhinweise lesen sich wie folgt:

DIN EN 590 (Dieselkraftstoff):

„WARNUNG — Es gibt bei niedrigen Temperaturen ein potentielles Risiko zur Bildung von Ausfällungen von Oxidationsinhibitoren in niedrig aromatischen arktischen Kraftstoffen. Daher sollten Oxidationsinhibitoren für den Einsatz in arktischen Kraftstoffen sorgfältig ausgesucht werden.“

DIN EN 14214 (reiner Biodiesel):

"WARNUNG — Additive zur Verbesserung der Oxidationsstabilität sollten bei FAME, welches in den arktischen Klimaklassen eingesetzt werden soll, nicht eingesetzt werden, weil dabei das Risiko besteht, dass in den Diesel/FAME-Mischungen unter diesen Bedingungen Ausfällungen auftreten."

In einer Untersuchung von Schober und Mittelbach [6] wurden allerdings keine nachteiligen Veränderungen der Kältefiltrierbarkeit, ausgedrückt durch den CFPP-Wert (*cold filter plugging point*), gefunden.

Antiklopfmittel - MTBE

Zur Erhöhung der Klopfestigkeit (Oktananzahl) von Ottokraftstoffen wird diesen häufig der unsymmetrische Ether MTBE (Methyl-tert.-butylether) zugesetzt. Typisch sind Gehalte von einigen Prozent, laut DIN EN 228 wären 22 Vol.-% erlaubt. Die sauerstoffhaltige Substanz ist vollständig mit Kohlenwasserstoffen mischbar, aber auch vergleichsweise gut wasserlöslich. Als Folge davon besteht durch unvermeidliche Leckagen und Freisetzungen das Risiko von Boden- und Grundwasser-Verunreinigungen. Solche Fälle sind in den USA recht bald nach der Einführung des Stoffs eingetreten [7], was als Folge schlechter Infrastruktur und laxer Umgangsformen angesehen wird. Pikant dabei: MTBE wurde nicht hauptsächlich zur Erhöhung der Oktananzahl beigemischt, sondern verpflichtend im Rahmen des *Clean Air Act* als sogenanntes Oxygenat. Mit der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Benzin und der dadurch verbesserten Verbrennung sollte die Smogentwicklung und Kohlenmonoxidbelastung durch den Autoverkehr reduziert werden. Die Konsequenz aus den vielen Verunreinigungen von Boden, Grund- und sogar Trinkwasser waren Verbote oder Verwendungsbeschränkungen in vielen US-Staaten.



Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Die Problematik der Wirkung als Lösungsvermittler zwischen Kohlenwasserstoffen und Wasser im Umweltbereich gilt ähnlich auch für andere Ether oder Alkohole. Für das weit verbreitete Ethanol stellt Niven [8] dazu entsprechende Überlegungen bezüglich Lösungseffekten und Schadstoffmigration im Bodenbereich an und diskutiert in dem Zusammenhang auch Anforderungen an saubere und umweltgerechte Kraftstoffe.

Antiklopfmittel - Metalloide

Nachdem die giftigen Organo-Bleiverbindungen, allen voran das Tetraethylblei, als Antiklopfmittel aus den Ottokraftstoffen verbannt worden war, wurden zwei andere Metalloide verstärkt für diese Zwecke beigemischt: Das Eisenpentacarbonyl (Ferrocen) und das Methylcyclopentadienyl-Mangan-Tricarbonyl (MMT). Obwohl toxikologisch sicher weniger bedenklich als Blei, wird auch der Einsatz dieser und anderer Metalle kontrovers bis kritisch gesehen.

Dem MMT werden im Wesentlichen vier Eigenschaften oder Funktionen zugeschrieben:

- Antiklopfmittel in Ottokraftstoffen (Erhöhung der Oktanzahl);
- Schmierung/Verschleißschutz an Ventilsitzen;
- Verringerung „schädlicher Emissionen“ (?);
- Abbrandbeschleuniger für Dieselpartikel

Die beiden letztgenannten Punkte scheinen in in einem gewissen Zusammenhang zu stehen und verdienen ein paar Bemerkungen: Abgesehen von der Antiklopfwirkung wurden für das MMT schon recht früh günstige Wirkungen auf die Partikelemissionen beschrieben, leider manchmal recht unscharf als „schädliche Motoremissionen“ oder „Rauchentwicklung“. Ähnlich wie Barium- oder Calciumsalze kam es deshalb als „Entrauchungsmittel“ oder „Rauchverminderer“ zum Einsatz, wobei eine Übertragung auf das heutige Verständnis von Partikelemissionen problematisch ist. Dies liegt auch an der früher üblichen Beurteilung von Partikelemissionen durch die Methode der *smoke opacity* (Sichttrübung), die eine recht grobe Messung darstellt und die bei modernen Motoren vorherrschenden Feinstpartikel nicht angemessen abbildet.

Immerhin ist die Möglichkeit der verbesserten Verbrennung von partikulärem Material nicht von der Hand zu weisen, da die katalytische Wirkung vieler Metalle in dieser Richtung bekannt ist. Dementsprechend werden Überlegungen angestellt, das Mangan als Abbrandbeschleuniger für die Regeneration von Dieselpartikelfiltern einzusetzen, und so findet sich das MMT in aktuellen Normen als erlaubter Bestandteil in Diesekraftstoffen.

Es darf die Frage gestellt werden, ob ein Metallzusatz zur Unterstützung der Partikelverbrennung, neuerdings auch mit dem Seltenerdmetall Cer [9], auf dem Weg zu Niedrigstmissionsfahrzeugen ein gutes Konzept ist. Vergleiche: In Zeiten der Verwendung von Tetraethylblei wurden niedere Halogenalkane (Dichlor-, Dibromethan) zur Verflüchtigung von Blei bzw. Verhinderung motorischer Bleiablagerungen beigemischt (Bleihalogenide sind leichtflüchtig). Heute, in Zeiten der verstopften Partikelfilter, werden Metalloide zur Verbrennung/Verflüchtigung von Ruß beigemischt. Es bedarf also wiederum eines weiteren



Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Zusatzstoffes zur Behebung eines Problems und die Produkte der Umsetzung werden durch den Auspuff in die Umwelt geblasen.

Speziell das MMT ist aus verschiedenen Gründen umstritten:

- Bildung von Ablagerungen in Motor und Abgasstrang (Mangan verbleibt überwiegend im Motor und anderen Bauteilen, vgl. in [10]);
- Schädigung von Abgasnachbehandlungssystemen;
- vergleichsweise geringe Antiklopf-Wirkung;
- Erhöhung der Schwermetallbelastung in der Umwelt;
- über toxikologische Risiken wurde berichtet (z.B. [11])

Umweltmediziner sowie Hersteller von Motoren und Fahrzeugen fordern eine Einschränkung oder ein Verbot der MMT-Verwendung, wogegen die Vermarkter der Substanz keine Risiken sehen und den Nutzen herausstellen. Auch umfangreiches Studien- und Gutachtenmaterial scheint in diesem Meinungsstreit keine Einigung herbeiführen zu können. Aufgrund der bekannten Bedenken ist in der Kraftstoffqualitätsrichtlinie für alle Kraftstoffe im europäischen Markt ein maximal erlaubter Gehalt von 2 mg/l MMT festgelegt und das weitere Monitoring der Substanz gefordert.

Zündverbesserer (cetane improvers)

In Dieselmotoren kommen neben der Verwendung geeigneter Blendbestandteile zur Einstellung der gewünschten Cetanzahl (Zündwilligkeit) zuweilen auch Zündverbesserer zum Einsatz. Verwendet werden Alkylnitrate, Azoverbindungen oder organische Peroxide. Diese Substanzen sind thermisch labil und bewirken durch die Freisetzung reaktiver Spezies eine frühere bzw. bessere Gemisch-zündung. Der Nachteil dieser Zusätze liegt in der Verringerung der Kraftstoffqualität bei längerer Lagerung, die sich natürlicherweise als Folge ihrer Kettenstart-Qualitäten ergibt, vgl. z.B. in [12]. Mit Zündverbesserern arbeitet man also gewissermaßen gegen die Schutzwirkung der häufig ebenfalls zugesetzten Oxidationsinhibitoren an.

Motoremissionen

Die „Nagelprobe“ für alle Kraftstoffe ist die Messung der Abgasparameter im Motorbetrieb. Überhöhte Emissionen regulierter Abgaskomponenten, die auf die Kraftstoffzusammensetzung zurückzuführen sind, bedeuten perspektivisch das Aus für diesen Brennstoff, auch weil die erlaubten Abgaswerte mit Blick auf den Gesundheits- und Umweltschutz immer stärker abgesenkt werden.

Angesichts der Vielzahl der Einflußgrößen, die Auswirkungen auf die Abgas-zusammensetzung haben, ist für einen systematischen Vergleich von Kraftstoffen untereinander zunächst die Prüfung in standardisierten Messzyklen erforderlich. Nach Durchlaufen genau definierter Zeiten mit bestimmten Last- und Drehzahlzuständen wird die Menge an emittiertem Schadstoff für den gesamten Zyklus in g/kWh oder g/km berechnet. Vorrangig geht es dabei um die gesetzlich limitierten Parameter Kohlenmonoxid (CO),

Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Gesamtkohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und Partikelmasse (PM). Mit Einführung der Euro-VI-Abgasnorm unterliegen auch die Partikelzahlen (PN) und das Treibhausgas Kohlendioxid (CO₂) einer Beschränkung.

Die Vielzahl weiterer schädlicher Bestandteile kann bei Abgasmessungen nur mit erheblichem Aufwand bestimmt werden und ist auch deshalb (noch) nicht mit Grenzwerten belegt. Einige typische, stets vorhandene Bestandteile werden aber aufgrund ihrer bekannten toxikologischen Risiken häufiger gemessen und zum Teil auch bei Immissionsmessungen berücksichtigt. Dazu gehören Ozonvorläufer (flüchtige Kohlenwasserstoffe, Carbonyle), Schwefeldioxid (SO₂) bzw. Schwefeloxide (SO_x), PAK und Nitro-PAK, Partikelgrößenverteilungen sowie Mutagenität, Carcinogenität und seltener Gentoxizität. Die letztgenannten Wirkungen sind eng an die Partikelfraktion des Abgases geknüpft.

Das Ergebnis vieler zusammengetragener Abgasmessungen von verschiedenen Kraftstoffen, bezogen auf den zu Referenzzwecken mit gemessenen Standardkraftstoff, bildet eine Punktwolke mit einem Schwerpunkt ober- oder unterhalb der Referenzlinie, je nachdem, ob die Emissionen mit alternativen Kraftstoffen im Mittel eher geringer oder höher ausfallen als mit einem Referenzkraftstoff. Eine solche Darstellung ist zum Abschluss dieses Kapitels hier eingefügt (Abb. 5).

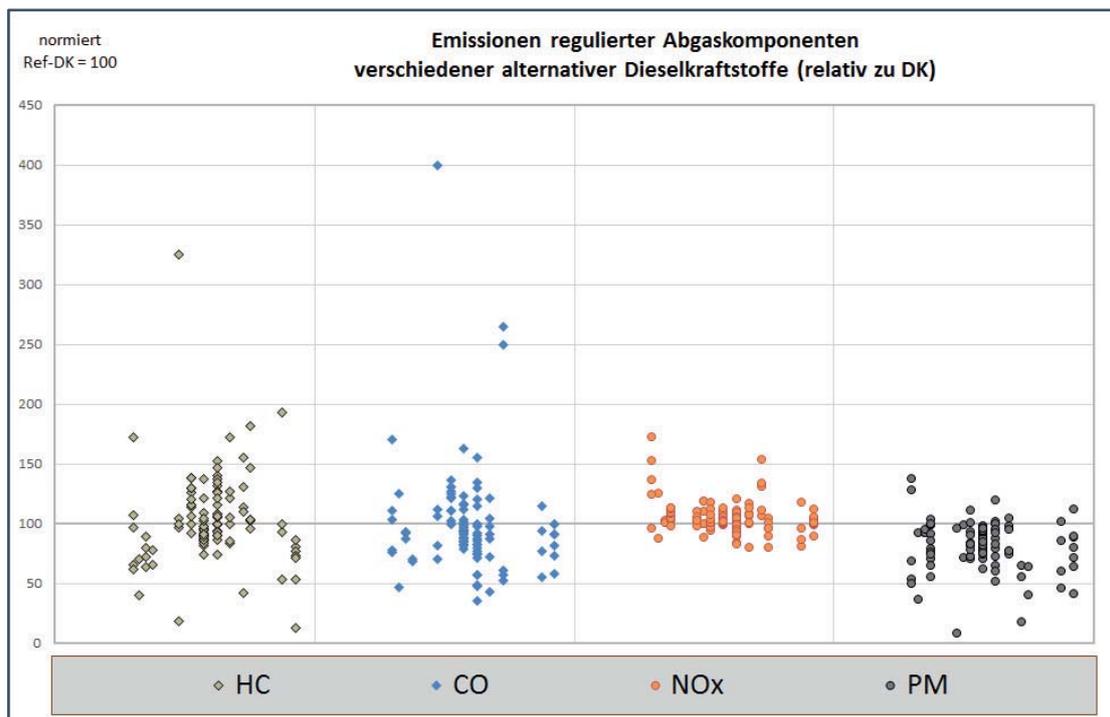


Abbildung 5: Messpunkte von Schadstoffemissionen für die vier gesetzlich regulierten Abgasparameter HC, CO, NO_x und PM in Dieselmotorenabgas, jeweils bezogen auf den Abgaswert für Referenzdiesel (=100)



Literaturverzeichnis

- [1] Richtlinie 98/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 1998 über die Qualität von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EWG des Rates;
URL:<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0070&rid=1>

Aktualisierungen zu [1]:

Richtlinie 2009/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates im Hinblick auf die Spezifikationen für von Binnenschiffen gebrauchte Kraftstoffe und zur Aufhebung der Richtlinie 93/12/EWG;

URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0030&rid=12>

Richtlinie (EU) 2015/1513 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. September 2015 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen und zur Änderung der Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen;

URL: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L1513&rid=13>

- [2] 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;
URL:<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&rid=1>

- [3] Richtlinie 2014/94/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Oktober 2014 über den Aufbau der Infrastruktur für alternative Kraftstoffe
URL:<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0094&rid=1>

- [4] Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa;
URL:<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&rid=4>

- [5] Fang und McCormick 2006, Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways; SAE Technical Paper 2006-01-3300

- [6] Schober und Mittelbach 2004, The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106, 382-389



- [7] Weaver, Exum und Prieto 2010, Gasoline Composition Regulations Affecting LUST Sites; EPA/600/R-10/001 (LUST steht für *Leaking Underground Storage Tanks*)
- [8] Niven 2005, Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9, 535-555
- [9] Jung, Kittelson und Zachariah 2005, The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation; *Combustion and Flame* 142, 276-288
- [10] ACEA Worldwide Fuel Charter, 5th edition, September 2013
URL: http://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide_Fuel_Charter_5ed_2013.pdf
- [11] Michalke und Fernsebner 2014, Neue Einsichten in die Toxizität und die Speziation von Mangan; *Perspectives in Medicine* 2014 (2), 109-124
- [12] Ribeiro et al. 2007, The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review; *Energy & Fuels* 21, 2433-2445



Sensorik

Sensorgestützte in situ Fluid-Diagnose

Mustafa Eskiner¹, Fabian Ammer², Daniel Then¹, Zhu Fan¹, Ferdinand Bär¹, Michael Rossner², Jürgen Krahl^{1,2}

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

² Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg

Abstract

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 der Oxidationsprodukte wird ein dielektrisches Verfahren vorgestellt, das langfristig als Onboard Option in Plug-in Hybridfahrzeugen zum Einsatz kommen kann.

Einleitung

Die im Zusammenhang mit der zunehmenden Mobilität entstehenden Umweltbelastungen müssen reduziert werden. Die Gesetzgebung westlicher Länder sieht vor, Themen wie Minderung der Schadstoffemissionen, Beschränkung der CO₂-Emission und Einführung emissionsfreier Gebiete anzugehen. Meistens möchte auch der Kunde seinem ökologischen Bewusstsein folgen und umweltfreundlich fahren. Solche Faktoren forcieren die Einführung und (Weiter-)Entwicklung alternativer Antriebe. Politisch und medial sehr oft propagiert sind Elektrofahrzeuge, die zunehmend Marktanteile gewinnen konnten. Die Reichweiten von rein elektrisch betriebenen Fahrzeugen sind derzeit noch begrenzt. Die Kombination aus Verbrennungsmotor und Elektromotor, die im Plug-in Hybridfahrzeugen Einzug finden, scheinen eine zielführende Entwicklung zu sein, weil beide Antriebsvarianten kombiniert werden. Der Verbrennungsmotor wird nur unterstützend zugeschaltet, wenn hohe

Leistungsreserven benötigt werden. Da der überwiegende Anteil (ca. 80%) aller gefahrenen Kilometer Kurzstrecken sind (<50 km) (Wallentowitz et al., 2010) – beispielsweise die Fahrt zur Arbeit oder Einkauf, ist für diesen Fall der alleinige Elektrobetrieb ausreichend. Nur bei höheren Geschwindigkeiten (Autobahn, Überholmanöver) wird der Verbrennungsmotor zugeschaltet. Die kurzen Fahrtzyklen im Alltag genügen, um den Akkumulator stationär am Stromnetz aufzuladen. Die Folge ist aber eine erhöhte Verweilzeit des Kraftstoffes im Tank, die zur Degradation des Kraftstoffes führen kann. Im Labor nachstellbar ist die thermooxidative Alterung des Kraftstoffes, bei der entstehende Präzipitate den Kraftstofffilter verstopfen oder Injektoren verschmutzen können. Alterungsbedingte Veränderungen der Kraftstoffeigenschaften können sich gerade während kritischer Überholmanöver negativ auf das Beschleunigungsverhalten des Fahrzeugs auswirken.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Betrieb von Plug-in Hybridfahrzeugen gefährdet ist, sofern nicht eine geeignete Sensorik die Kraftzusammensetzung und deren Alterungsgrad erkennt und das Motormanagement zu Optimierungsstrategien zwingt. Im Detail sollte die Sensorik leichte Änderungen der Kraftstoffzusammensetzung erkennen und durch eine Anpassung von Einspritzdauer, -zeitpunkt und -masse, kompensieren. Bei schwerwiegenderen Änderungen der Kraftstoffeigenschaften – z.B. Vorstufen von Präzipitaten – müsste in das Motormanagement eingegriffen werden, indem trotz vorhandener Batterieleistung der Verbrennungsmotor gestartet werden muss, um eine weitere Alterung zu verhindern.

Mögliche Risiken, die im Plug-in Hybridfahrzeugen zu erwarten sind, müssen minimiert werden. Eine kostengünstige Sensorik soll dabei alterungsbedingte Ablagerungen des Kraftstoffes im Tank durch Erkennung der Kraftstoffqualität verhindern.

Theoretische Grundlagen

Die Bestimmung von dielektrischen Systemeigenschaften wird in der Frequenzdomäne durchgeführt. In Abhängigkeit der Frequenz werden dabei die dielektrischen Größen wie Kapazität und Verlustfaktor mit einem Impedanz Analyzer 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).

Materialien und Methoden

Zur Erfassung des real- und imaginär Anteils der Permittivität sind kapazitive Sensoren notwendig. Zur Integration des Sensors als Onboard Systems, 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 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 unten links), bei einer Leiterbahnhöhe von 17,5 μm . Der Abstand zweier Elektroden beträgt 200 μm (Abbildung unten rechts). Die Leerkapazität beträgt ca. 50 pF.

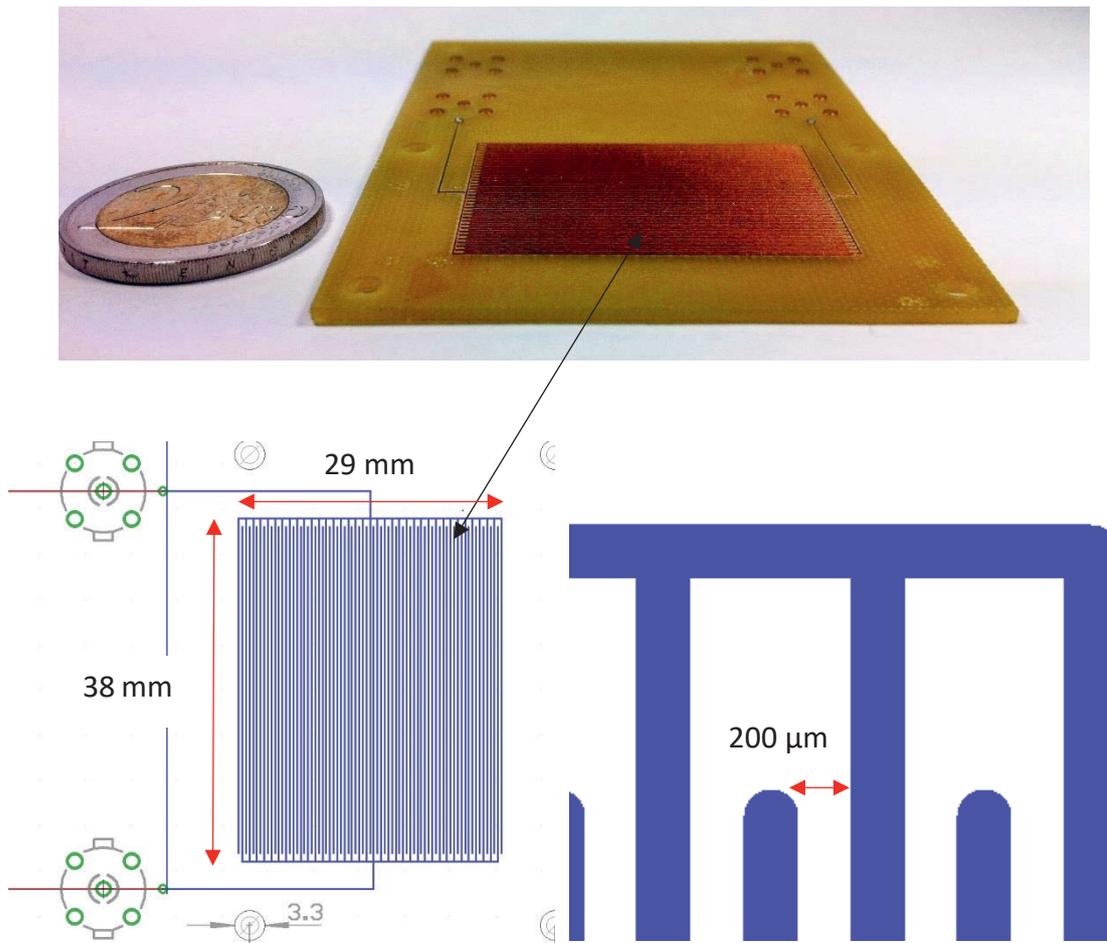


Abbildung 1: (oben) Interdigital Kondensator (unten links) Draufsicht (unten rechts) Abstand zweier Elektroden

Abbildung 2 zeigt die Laborapparatur zur Erfassung der Alterungsprodukte in Kraftstoffen mit dem in Abbildung vorgestellten Interdigital Kondensator zur Bestimmung der Qualität von Kraftstoffen. Da real- und imaginär Anteil der Permittivität temperaturabhängige Größen sind, musste für die Laboranwendung eine konstante Temperatur gewährleistet sein. Hierzu befindet sich unterhalb der Leiterplatine 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 verbunden.

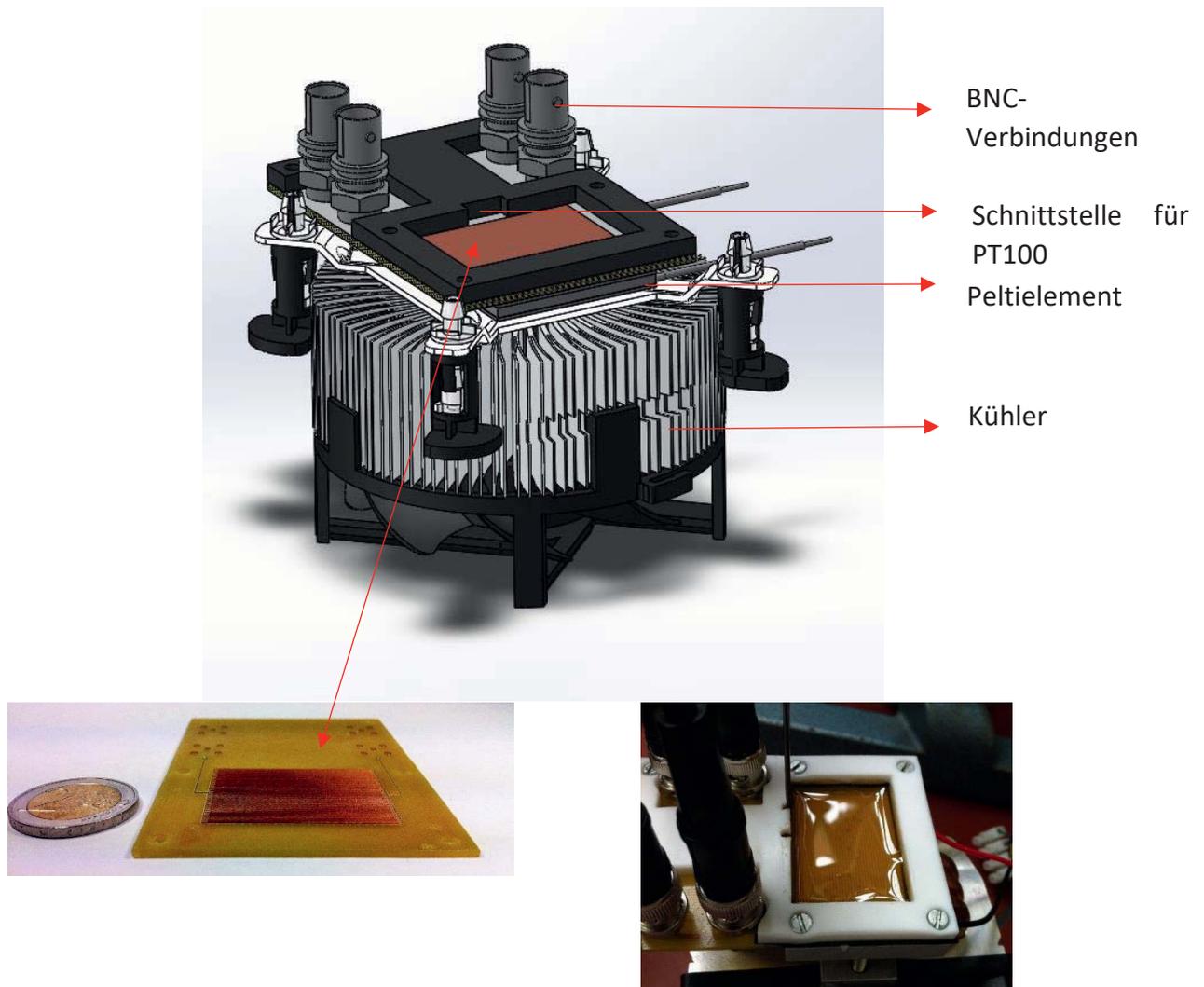


Abbildung 2: (oben) Laborapparatur zur Erfassung des real- und imaginär Anteils der Permittivität von Kraftstoffen (unten links) mit einem Interdigital Kondensator. (Unten rechts) Notwendige Probenvolumen betragen 2-3 mL.

Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion

Verschiedene Biodieselqualitäten wurden mittels der Rancimat Methode nach Norm (DIN EN 15751) gealtert. Insgesamt wurden pro Biodieselsorte 23 Kraftstoffproben zur Alterung angesetzt und bis zu 64 Stunden gealtert (Künstlich erzeugte Alterungsstufen: 0, 1, 2, ..., 12, 16, ..., 40, 48, ..., 64 Stunden).

Verwendet wurden Rapsölmethylester (RME), Palmölmethylester (PME) und Sojaölmethylester (SME). Um die Kraftstoffmatrix noch weiter auszubauen, wurden weitere Proben mit RME, PME und SME mit zusätzlich 200 ppm Butylhydroxytoluol (BHT) dotiert und untersucht. BHT ist ein synthetisches Antioxidans, das üblicherweise dem Kraftstoff zugegeben wird, um die Oxidationsstabilität zu erhöhen. Die Permittivität der Proben wurden dann mittels der Laborapparatur bei einer Messtemperatur von 25 °C bestimmt.

In Abbildung 3 ist der sprunghafte Anstieg des Sensorsignals (Imaginärteil der Permittivität) bei 2 kHz in Abhängigkeit der Alterungsdauer am Beispiel von RME dargestellt. Der sprunghafte Anstieg im niederfrequenten Bereich ist im Wesentlichen auf die Bildung von leitfähigen Oxidationsprodukten zurückzuführen. 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 (Hoffman und Smyth, 1949; Kakiuchi et al., 1951). Diese können sowohl in kurzkettigen Oxidationsprodukten (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren) als auch in höhermolekularen Oxidationsprodukten (Peroxide, Hydroperoxide, Epoxide, Oligomere) vorkommen.

Die Kurvenauswertung ist an die Rancimat Methode angelehnt, in der an die Messpunkte zwei Tangenten angelegt werden, deren Schnittpunkt die Induktionszeit markieren. Die Induktionszeiten dazu sind in Abbildung 4 für alle Kraftstoffe zusammengefasst und zur Referenzmethode, der Rancimat Methode, gegenübergestellt:

Eine geringfügige Abweichung bei der zur Rancimat Methode ermittelten Induktionszeit besteht und ist methodenbedingt nicht vermeidbar: Nach der Rancimat Methode sollen leichtflüchtige Säuren in eine mit entionisiertem Wasser befüllte Leitfähigkeitsmesszelle gelangen. Demzufolge konnten mittels der Permittivitätsmessungen nur solche Oxidationsprodukte gemessen werden, die der Urprobe nicht entweichen konnten. Dennoch weist die Differenz aus dem Sensorsignal und der Rancimat Methode erlangten Induktionszeiten für alle Proben nur einen mittleren Fehler von 0,5 Stunden auf. Damit zeigen die Ergebnisse, dass das sensorisch erfasste Signal eine sehr gute Korrelation zur Rancimat Methode aufweist.

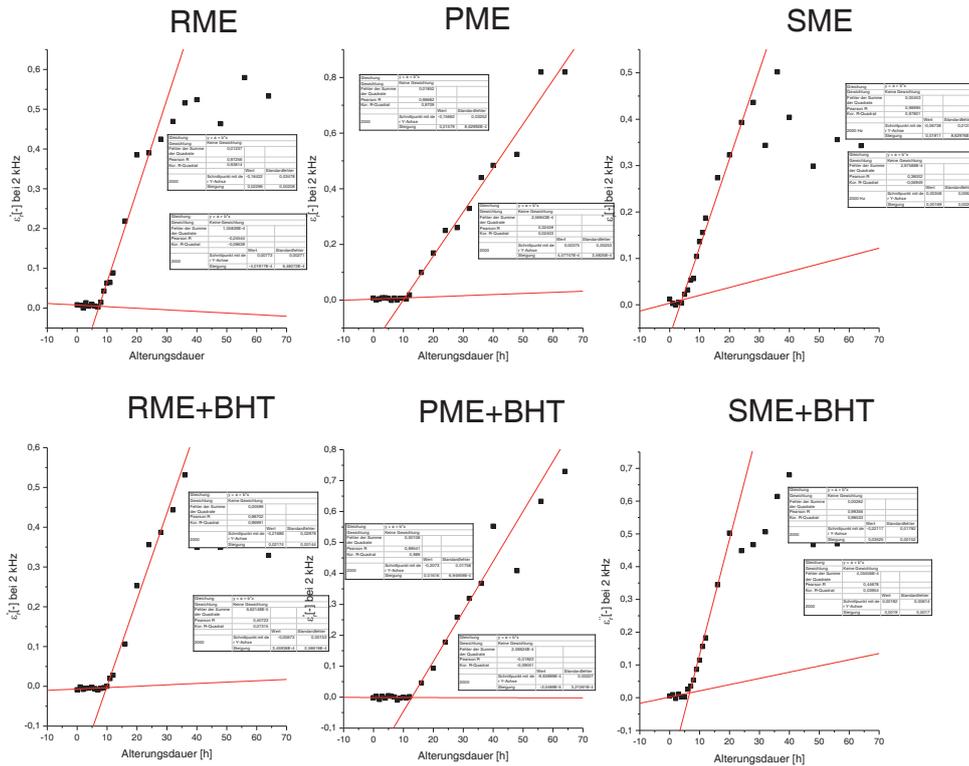


Abbildung 3: Bestimmung der Induktionszeit verschiedener Biodieselqualitäten im Niederfrequenzbereich (2 kHz)

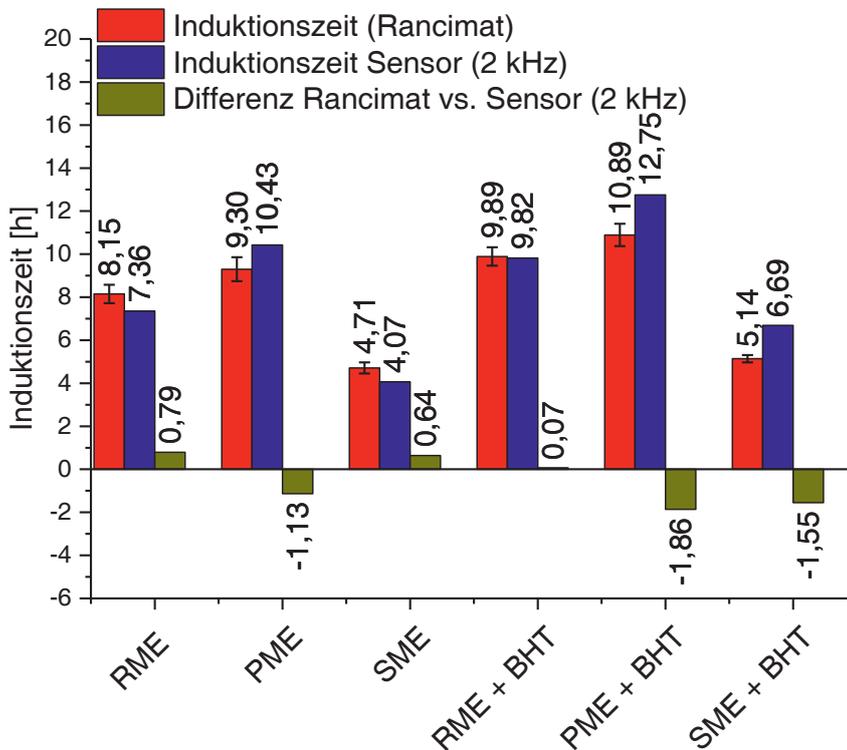


Abbildung 4: Sensorische Leitfähigkeitserfassung im Niederfrequenzbereich (2 kHz) – Überblick aller Induktionszeiten



Zusammenfassung und Ausblick

Das hier vorgestellte Messverfahren ist in der Lage, die Oxidationsstabilität und damit den Beginn einer Alterung von Biokraftstoffen, zu erkennen. Permittivitätsmessungen in einem spezifischen Frequenzbereich sind ausreichend, um die Qualität des Kraftstoffes zu bewerten. Der Niederfrequenzbereich eignet sich 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. Besonders in Plug-in Hybridfahrzeugen, wo alterungsbedingte Veränderungen im Kraftstoff nicht unwahrscheinlich sind, könnte die vorgestellte Sensorik als Qualitätssensor Einzug finden.

Literaturverzeichnis

Wallentowitz et al.; Strategien zur Elektrifizierung des Antriebstranges; Technologien, Märkte und Implikationen; Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden; Wiesbaden, (2010)

A. R. von Hippel, Dielectric materials and applications, Artech House, Boston, ISBN: 978-1580531238, (1995)

M. Golio, The RF and Microwave Handbook, ISBN: 978-0849385926, (2001)

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

J. D. Hoffman, C. P. Smyth, Molecular Rotation in the Solid Forms of Some Long-Chain Alcohols, Journal of the American Chemical Society, Vol. 71, (1949)

Y. Kakiuchi, H. Komatsu, S. Kyoya, Spectroscopic Evidence for the Proton Conductivity through Solid Alcohols, Journal of Chemical Physics, Vol. 19, (1951)

Optische Messsysteme zur Kraftstoffqualitätserkennung

Jens Staufenbiel¹

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

Abstract

Die Qualität eines Kraftstoffes wird in Zukunft eine immer wichtigere Rolle in der Automobilebranche hinsichtlich der Abgasgrenzwerte spielen. Das Projekt zur Entwicklung eines Handsensors zur Kraftstoffqualitätserkennung verbindet unter anderem die Nahinfrarotspektroskopie mit der Fluoreszenzspektroskopie. Beide Spektroskopiearten sind unabhängig voneinander etablierte System der chemischen Analytik. Zum besseren Verständnis und zum Herausstellen der relevanten Kriterien wurden Voruntersuchungen an beiden Systemen durchgeführt. Hierfür wurden mehrere FAME sowie Diesekraftstoffe gealtert und die chemischen Unterschiede im Hinblick der Fluorophore und des Absorptionsvermögens untersucht.

Ein besonderes Augenmerk fiel auf die Kraftstofferkennung. Mittels der Nahinfrarotspektroskopie wurden Absorptionsbanden herausgearbeitet, die Rückschlüsse auf wichtige Kraftstoffeigenschaften geben, wie zum Beispiel den Isomerisierungsgrad oder auch dem Schwefelgehalt.

Bei den Untersuchungen von Schwefel in den Fluiden konnte mittels der Fluoreszenzspektroskopie Unterschied im Bezug zum Gehalt detektiert werden. Leider war es nicht möglich diese Ergebnisse mit der Nahinfrarotspektroskopie zu stützen aufgrund des zu geringen Schwefelanteils in den Proben. Die Untersuchung bezüglich dem Verzweigungsgrad der Moleküle des Kraftstoffs verlief mit der Nahinfrarotspektroskopie positive. Es konnte deutliche Absorptionsbanden herausgearbeitet werden.

Nachfolgend fließt der Erkenntnisgewinn in die Entwicklung eines Prototyps, bei dem Messungen der Absorption und Fluoreszenz in Kombination durchgeführt werden können. Abschließend werden die Systeme auf die Mindestanforderung zur Kraftstoffqualitätserkennung vermindert um Baugröße, Energiebedarf und Produktionskosten eines finanziell erschwinglichen Handgeräts zu ermöglichen.

Einleitung

Abgasgrenzwerte die Europaweit gesetzlich umgesetzt werden sollen, stellen eine immer größere Herausforderung an die Automobilhersteller da (Europäischen Parlaments und des Rates 20.06.2007). Die Fahrzeughersteller streben eine möglichst schadstoffarme Emission



nach der motorischen Verbrennung an und optimieren ihre Maschinen zwischen Effizienz mit niedrigem Verbrauch und mit der Umweltverträglichkeit des Abgases. Der Fahrzeughersteller hat hierbei nur die Möglichkeiten die motorische Gestaltung und die Anpassung des Aufbaues und der softwaretechnischen Ansteuerung des Motors zu verbessern. Die Überwachung der Betriebsstoffe im Bezug zu deren Qualität wurde aufgrund des erheblichen Arbeitsaufwand und dessen Kosten gemieden, obwohl deren Einfluss auf die ökologische Bilanz maßgeblich ist. Mit diesen experimentellen Vorversuchen soll die Machbarkeit der schnellen und günstigen Analyse gegeben werden, die Qualität von Kraftstoffe erkennbar zu machen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass dieses einfache Messverfahren nicht die Qualität einer vollständigen analytischen Kontrolle nach DIN EN590 der Dieselmotorenkraftstoffe füllen möchte.

Theoretische Grundlagen

Bei bestrahlen von Materie mit Photonen können die Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand kommen, der je nach Energiegehalt des Photons zu unterschiedlichen Auswirkungen führen kann.

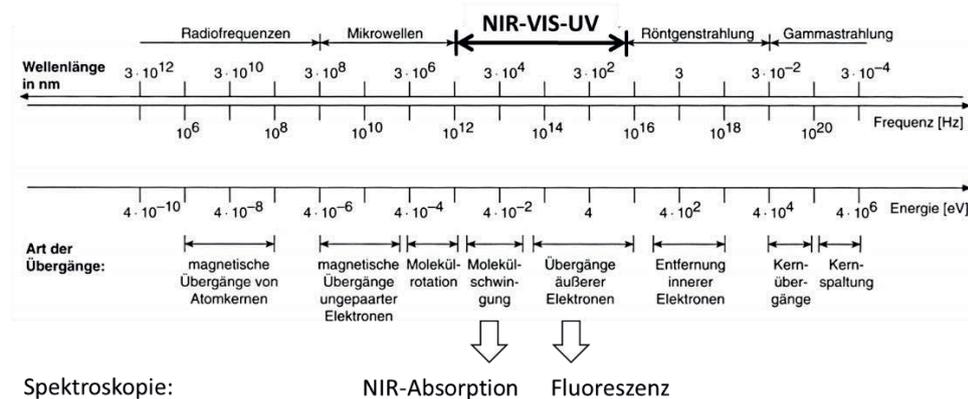


Abbildung 1: Energiestrahle der Photonen und ihrer Auswirkungen auf Materie

Die in dieser Arbeit verwendeten Anregungswellenlängen befassen sich von 2500nm, im infraroten Bereich, bis hin zur ultravioletten Strahlung von 250nm. Generell muss zwischen dem Bereich der Molekülschwingung und den Übergängen der äußeren Elektronen durch die einwirkende Strahlung differenziert werden.

Die Absorption von Photonen im Infrarot-Bereich führt zu Molekülschwingungen beziehungsweise zu Schwingungen in bestimmten Teilen eines Moleküls. Diese wiederum sind charakteristisch in Bezug auf die absorbierende Wellenlänge. Es können somit bestimmte Absorptionsbanden bestimmten Molekülstrukturen zugeordnet werden. Es gibt hierzu Datenbanken, um zum einen Moleküle wiederzuerkennen und Spektren von unbekanntem Proben interpretieren zu.

Die Abgrenzung in dieser Arbeit auf dem Bereich des nahen Infrarots ist eine Folge aus Voruntersuchungen (Masutin und Schröder 2015) sowie Literaturwerten (Alves und Poppi 2016), die aufzeigten das eine fehlerfreie Detektion von Kraftstoffarten, durch deren

vorhandenen Kohlenstoffverbindungen möglich ist. Systeme im nahen Infrarot sind außerdem deutlich preiswerter wie Vergleichssysteme im Infrarotbereich, da diese zum Teil teure Komponenten wie Laser benötigen, wie zum Beispiel ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR).

Im sichtbaren Bereich ändert sich das Verhalten der Moleküle bei der Absorption von Photonen durch den Übergang der äußeren Elektronen. Hierfür gibt es keine einfach analytische Formel, was folglich zur qualitativen Betrachtung führt. Dazu kommt, dass das elektronische Spektrum der Schwingungsstruktur nur bei gasförmigen Proben aufgelöst werden kann. Bei festen und flüssigen Proben hingegen werden die Banden breit und undifferenziert (Peter W. Atkins, Julio de Paula 2013). Die Fluoreszenz ergibt sich aus der Absorption als Folgereaktion und beschreibt den Rückfall aus dem angeregten Molekülzustand zum Ursprünglichen. Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren und veränderlichen Größen kann die Fluoreszenz als Finger-Print-Verfahren gute Anwendung finden (Fan 2016), bei möglichen Rückschlüssen von Strukturen sollten allerdings noch weitere Analysemethoden hinzugezogen werden.

Materialien und Methoden

Für die Voruntersuchungen wurden ein Nahinfrarot- und ein Fluoreszenzspektrometer verwendet, sowie eine Vielzahl von analytischen Standardverfahren zur strukturellen Analyse und Klärung der Messergebnisse. Unter anderem wurden Massenspektren mittels eines Gaschromatographen mit angehängtem Massenspektrometer der Firma Agilent aufgenommen.

Das verwendete Nahinfrarotspektrometer ist der NIRS XDS RapidLiquid Analyser der Schweizer Firma Metrohm. Der Arbeitsbereich des verbauten Doppeldetektors reicht vom sichtbaren Licht mit 400nm bis zum Ende des Nahinfrarots mit 2500nm. Die Messkammer ist temperierbar und wurde für alle Messungen auf 35°C eingestellt. Der Strahlengang wurde durch eine 8mm Rundküvette geführt, welche die Proben enthält. Die Proben wurden jeweils für eine Verweildauer von 30 Sekunden in der Messkammer aufgeheizt. Das System hat automatisch 32 Messungen durchgeführt und den Messwert gemittelt. Das Messergebnis wurde im Anschluss um wiederum 32 Referenzmessungen korrigiert. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sind kleiner ein Promille. Allerdings liegt die untere Bestimmungsgrenze bei einer Extinktion von 3 und kann aufgrund des geringen Lichts auf dem Detektor weder verwertbare noch reproduzierbare Ergebnisse liefern.

Das zweite optische Reverenzsystem ist das Fluorimeter f4500 der Firma Hitachi. Mit diesem Gerät ist es möglich, Proben im Wellenlängenbereich von 200nm bis 900nm anzuregen und im selben Bereich zu vermessen. Da die Fluoreszenz energetisch nicht höher liegen kann wie die Anregung, wurden die Proben nur im Bereich 250nm bis 600nm angeregt. Detektiert wurde die Emissionsstrahlung der Probe zwischen 250nm bis 900nm ebenfalls in 10nm Schritten. Die Scangeschwindigkeit betrug 30.000 nm/min bei einer Response von 0.004 sec. Die Betriebsspannung der Xenonlampe betrug 700V. Es wurden immer händisch

Dreifachmessungen durchgeführt. Eine Temperierung der Probe vor und während der Messung war nicht möglich. Die Zusammenführung wurde mittels externer Kalkulationsprogramme ausgeführt. Die Reproduzierbarkeit hat teilweise den einstelligen Prozentbereich überschritten.

Die untersuchten Proben wurden im frischen Zustand bei namhaften Herstellern biogener und fossiler Kraftstoffe geliefert. Die Bezeichnung „frisch“ steht hierbei für den weitgehenden unveränderten Zustand der ursprünglichen Probe inklusive der verstrichenen Lagerzeit im Kühlschrank. Die in den Versuchen verwendeten Kraftstoffe sind alle fossilen Ursprungs und enthalten unterschiedliche Gehälter vom Isomerisierungsgrad der Alkanketten sowie des Aromaten- und Schwefelgehalts. Alle gezeigten Messungen wurden an „frischen“ Proben durchgeführt.

Tabelle 1: Überblick der definierten Kraftstoffproben

Kurzbezeichnung	Verzweigungsgrad	Monoaromaten- anteil	Schwefelgehalt
Ref-0I0A	0%	0%	<10ppm
Ref-0I0AmS	0%	0%	>10ppm
Ref-30I0A	30%	0%	<10ppm
Ref-30I0AmS	30%	0%	>10ppm
Ref-0I30A	0%	30%	<10ppm
Ref-0I30AmS	0%	30%	>10ppm
Ref-30I30A	30%	30%	<10ppm
Ref-30I30AmS	30%	30%	>10ppm

Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der schlechteren Reproduzierbarkeit und der Fülle an äußeren Einflüssen beim Fluorimeter werden in dieser Arbeit vorrangig die Adsorptionsspektren der Nahinfrarotspektroskopie ausgewertet. Die in der Tabelle aufgeführten Kraftstoffproben führen im Spektrum zu einer erhöhten Absorption ab 2250nm. Da ab einer Absorption von über 3 keine Reproduzierbarkeit möglich ist, wurde dieser Bereich von 2250-2500nm ausgespart.

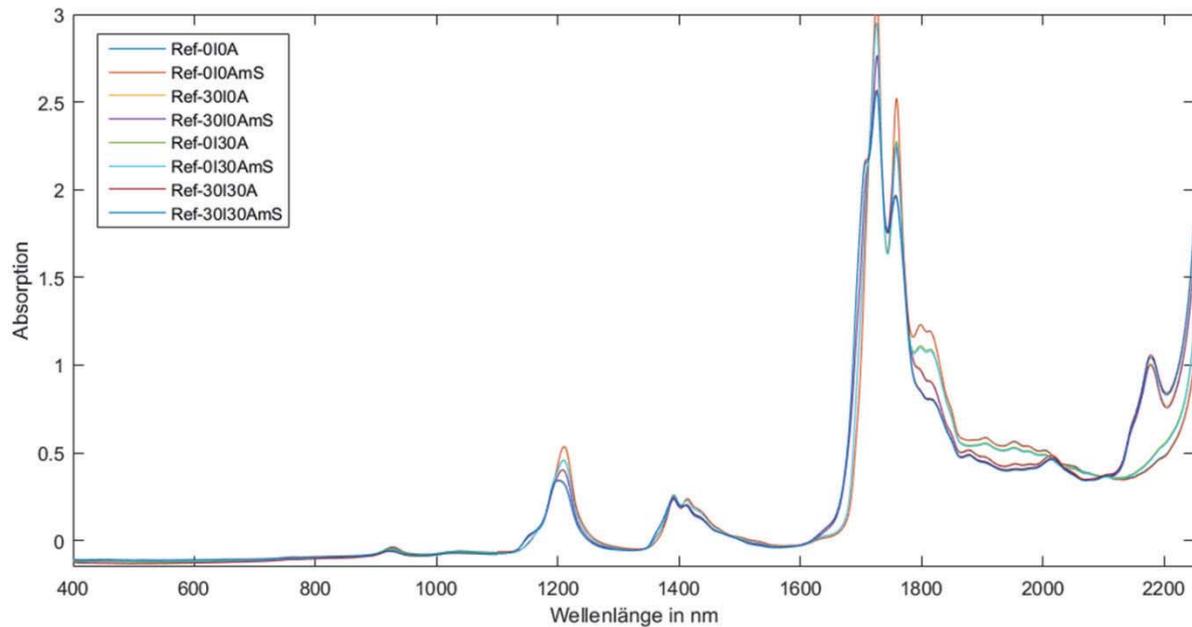


Abbildung 2: Untersuchung von fossilen Kraftstoffproben mittels NIR

Auf den ersten Blick wird ersichtlich, dass trotz der acht gezeigten Spektren nur vier erkennbar sind. Hierbei wird deutlich, wo die Grenzen der Nahinfrarotspektroskopie sind. Molekülgruppen die in sehr geringer Konzentration enthalten sind, wie in diesem Fall der Schwefel mit 10ppm, können nicht detektiert werden.

Werden im Gegensatz die Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie verglichen, sind auch bei den Proben mit einem Schwefelgehalt von 10ppm Unterschiede sichtbar. Leider können diese nicht zweifelsfrei dem Schwefel zugeordnet werden, sondern machen nur einen Repräsentanten der im Kraftstoff vorkommenden Schwefelmoleküle sichtbar. Die Hoffnung besteht darin, durch die Kombination verschiedener Sensoren eine gesicherte Aussage treffen zu können. Bis dahin müssen allerdings noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Die nachfolgende Untersuchung beschäftigt sich damit, die Alkanstruktur der Kohlenstoffketten am Spektrum zu deuten. Dazu wurden Referenzmessungen mit Reinstoffen durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass sich eine starke Absorptionsbande bei ca. 2170nm in Iso-Oktan ausbildet, im Gegensatz zum n-Oktan. Gleiches ist auch im Absorptionsspektrum der fossilen Diesel zu erkennen, sowie die Wiederholung bei den zugehörigen Obertönen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Nahinfrarotspektroskopie ist eine gute Analysemethode zur Detektion von Molekülgruppen und Hauptbestandteilen von Kraftstoffen. Geringere Konzentrationen bestimmter Stoffe gestalten sich jedoch schwierig. Hierbei wird die Fluoreszenzspektroskopie unterstützen. Mit dem Aufbau eines Prototyps sollen die Messsysteme verbunden werden und äußere Einflussfaktoren wie Temperatur minimiert werden.



Literaturverzeichnis

Europäischen Parlaments und des Rates (20.06.2007): Verordnung (EG) Nr. 715/2007. Fundstelle: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32007R0715&from=DE> 2007. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32007R0715&from=DE>, zuletzt geprüft am 03.11.2016.

Masutin, Viktor; Schröder, Olaf (2015): NIR/VIS spektroskopische Untersuchung an biogenen und fossilen Kraftstoffen. In: Markus Knorr und Jürgen Krahl (Hg.): Forschung für zukünftige Mobilität. 7. Biokraftstoffsymposium am 26. und 27. Februar 2015. 1. Auflage (Fuels Joint Research Group), S. 112–122.

Alves, Julio Cesar Laurentino; Poppi, Ronei Jesus (2016): Quantification of conventional and advanced biofuels contents in diesel fuel blends using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. In: Fuel 165, S. 379–388. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.079.

Peter W. Atkins, Julio de Paula (2013): Physikalische Chemie. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verl.

Fan, Zhu (2016): Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors. 1. Auflage (Fuels Joint Research Group)

Klassifikation der Kraftstoffe mittels der Fluoreszenzmethode

Zhu Fan ¹, Jürgen Krahl ^{1, 2}

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

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

Abstract

In dieser Arbeit wurde die Methode zur Unterscheidung der frischen und gealterten Kraftstoffe auf Basis der statischen Fluoreszenzspektren mittels der linearen Klassifikation (Partielle kleinste Quadrate-Diskriminanzanalyse, PLS-DA) entwickelt. Dazu wurden zehn Kraftstoffe im Rancimat nach DIN EN 15751 jeweils bei den 23 Zeitpunkten gealtert. Diese 230 Kraftstoffproben wurde als Training-Proben verwendet. Die statische Fluoreszenzspektroskopie wurde zur Messung der Fluoreszenzspektren (Anregungs- und Emissions-Matrix, EEM) und das Rancimat sowie die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) zur Bestimmung der realen Kraftstoffklasse eingesetzt. Die Korrelation zwischen der Fluoreszenzmessung und der realen Kraftstoffklasse wurde mittels der PLS-DA bestimmt. Zur Überprüfung der Klassifikationsfähigkeit wurden weiterhin die 200 zufällig ausgewählten Kraftstoffproben mit der statischen Fluoreszenzspektroskopie gemessen und mittels der PLS-DA klassifiziert. Die Ergebnisse zeigten, dass ca. 96 % dieser Kraftstoffproben mit der statischen Fluoreszenzmessung unterschieden werden können.

Einleitung

Es wurde festgestellt, dass die oxidative Alterung von Kraftstoff zu einer deutlichen Änderung der Kraftstoffqualität führt. Diese Änderungen der Kraftstoffeigenschaften werden vermutlich durch die Bildung von Oligomeren und die Zunahme der Säurezahl verursacht (Terry et al., 2006; Krahl et al., 2008; Fang und McCormick, 2006). Mögliche Schäden und Probleme durch diesen gealterten Kraftstoff können z. B. an Kraftstoffpumpen, Einspritzsystemen, dem Motorölkreislauf und der Abgasnachbehandlung von den Kraftfahrzeugen entstehen. Daher ist eine Methode zur Online-Bestimmung der Kraftstoffqualität nötig. Viele Forschungen zeigten, dass die auf der Fluoreszenzspektroskopie basierenden Analysen schnell und genau sind. Das Ziel dieser Arbeit war es dabei, durch Entwicklung einer Auswertungsmethode die Kraftstoffe in gewünschten Klassen mittels der Fluoreszenzmessung zuzuordnen.



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 (Jabłoński, 1933). Daher sind die Fluoreszenzspektren zu längeren Wellenlängen hin verschoben (Stokes-Verschiebung).

Die Fluorophore, die in Kraftstoffgemischen existieren und durch ihre Fluoreszenzeigenschaften identifiziert werden können, können als Leitsubstanzen zur Identifizierung und Charakterisierung der Kraftstoffgemische verwendet werden. In vielen Literaturstellen wurde gezeigt, dass Vitamin E eine deutliche Fluoreszenz bei der Emissionswellenlänge von 311 nm, 317 nm, 320 nm und 525 nm (Aranda et al., 1989; Sayago et al., 2004; Kyriakidis und Skarkalis, 2000), Carotinoide Fluoreszenz bei der Emissionswellenlänge zwischen 530 nm und 560 nm (Riel et al., 1983; Bondarev et al., 2000; Kleinegris et al., 2010) sowie Chlorophyll bei der Emissionswellenlänge von ca. 670 nm aufweist (Niewiadomski et al., 1965; Paavoh und Sandro, 1973; Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2005; Kleinegris et al., 2010; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Cert et al., 2000). In einem bereits erfolgreich abgeschlossenen Projekt vom TAC wurde nachgewiesen, dass Butylhydroxytoluol (BHT), das häufig als synthetisierte Antioxidantien in Biodiesel verwendet werden, hat eine deutliche Fluoreszenz bei ca. 320 nm (Fan et al., 2013). In veröffentlichten Studien wurde auch berichtet, dass für gealtertes FAME diese Oxidationsprodukte, die bei der Alterung entstandenen Hydroperoxide, Epoxide und Oligomere mit mit konjugierten Doppelbindungen sind, die aktiven Fluorophore sind (Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2005; Magalhães et al., 2014; Fan, 2016).

In dieser Arbeit wurde untersucht, wie die Kraftstoffe in zwei Klasse (frisch und gealtert) mit ihrer charakteristischen Fluoreszenz unterschieden werden können.

Materialien und Methoden

Kraftstoffe

Die untersuchten Kraftstoffe können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- RME, RME + BHT (200 ppm)
- SME, SME + BHT (200 ppm)
- PME, PME + BHT (200 ppm)
- B7, B7 + BHT (200 ppm)
- Aral Diesel, Aral Ultimate Diesel

Hier ist B7 Biodieselblend aus 93 % Referenz CEC Dieselkraftstoffe und 7 % RME.

Ein Rancimat (873 Biodiesel Rancimat von der Firma Deutsche METROHM GmbH & Co. KG), welcher in der DIN EN 15751 spezifiziert ist, wurde zur Quantifizierung der Oxidationsstabilität verwendet (Handbuch 873 Biodiesel Rancimat 2009).

Weiterhin wurden in dieser Arbeit wurden jede Kraftstoffe jeweils bei 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 48, 56 und 64 h aus den Rancimat-Tests bei 110 °C entnommen. Damit wurden insgesamt 230 Kraftstoffproben als Referenz für gealterte Kraftstoffe gesammelt, die zur Kalibration der Zusammenhang zwischen der realen Kraftstoffklasse und Fluoreszenzmessung als Trainingsproben verwendet wurden.

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).

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Gelpermeations-Chromatographie (GPC) ist eine Form der Flüssigkeitschromatographie und findet bei der Analyse von Substanzen mit großen Molekülmassen, wie den bei der Alterung von Kraftstoffen entstehenden Polymeren Verwendung. Die Trennung in der stationären Phase erfolgt dabei über die Größe der Moleküle. Kleine Moleküle können in alle Poren der stationären Phase eindringen und werden daher als später eluiert. Größeren Molekülen steht nur ein Teil der Poren zur Verfügung und sie durchwandern die Säule daher schneller (Schwedt, 2004; Otto, 2006).

In dieser Forschungsarbeit wurde ein GPC-System des Typs Agilent 1260 Infinity eingesetzt. Als Detektoren kam der Brechungsindexdetektor (engl. Refractive Index Detector, RI-Detektor) Agilent G1362A 1260RID zum Einsatz. Bei diesem Detektor steigt die Peakfläche proportional mit der Konzentration, was eine quantitative Analyse von Analyten ermöglicht. Vor der Messung wird das GPC-Gerät zur Ermittlung der Molmassen mit Standardsubstanzen kalibriert.

Die GPC-Methode ist geeignet zur Analyse von großen Molekülen, deren Molmasse zwischen 100 und 3.000 g/mol liegt. Die GPC wurde mit einem Polyethylenglycol (PEG) Standard kalibriert. Damit sind alle gemessenen Molmassen keine realen, sondern auf den Standard (PEG) bezogene relative Molmassen.

Eigene Forschungsarbeit zeigt, dass die relative Molmasse der gebildeten Oligomere (Epoxyde, Dimere und Trimere) ca. 440 g/mol, 700 g/mol und 920 g/mol sind (Fan, 2016). So entspricht die Oligomere den gesamten Messsignale von GPC im Bereich von relativen Molmassen größer als 500 g/mol.

Analog zur Rancimat Methode wurden die steigende Messsignale der Oligomere graphisch über der Alterungsdauer aufgetragen. Zur gewonnenen Auswertung werden Tangenten an den

zeitlichen Verlauf des GPC-Messsignals angelegt. Der Schnittpunkt der Tangenten stellt die ermittelte Induktionszeit in Stunden dar.

In dieser Arbeit ist die minimale Induktionszeit von Kraftstoff zwischen der Rancimat- und der GPC-Messung als die Zeitgrenze (t_G) definiert, die zur Unterscheidung der Kraftstoffklasse verwendet wird. Die realen Kraftstoffklassen wurden nach der Zeitgrenze wie folgt bestimmt: Wenn die Alterungsdauer von Kraftstoff weniger oder gleich die Zeitgrenze ist, gehört dieser Kraftstoff zur Klasse 1 (frisch). Im entgegengesetzten Fall, gehört der Kraftstoff zur Klasse 2 (gealtert).

Lineare Klassifikation (Partielle kleinste Quadrate-Diskriminanzanalyse, PLS-DA)

Zur Klassifikation der Kraftstoffe anhand der Fluoreszenzeigenschaften wurde in dieser Arbeit die lineare Klassifikationstechnik (PLS-DA) eingesetzt, die die am häufigsten angewendeten Klassifikationsmethoden in Chemometrie ist (Barker und Rayens, 2003; Guimet, 2005; Sikorska et al., 2005; Schmid, 2009; Bullabio und Consonni, 2013).

Die Klassifikation mit PLS-DA wird durch die Verwendung einer „Partial least squares“ Regression (PLS-Regression) erreicht. Dabei wird zur Kalibration der Methode zuerst ein Trainingsmodell aufgebaut, das eine Indikator Matrix $\underline{Y} \in \mathbb{R}^{I \times K}$ und eine Matrix $\underline{X} \in \mathbb{R}^{I \times J}$ der Trainingsobjekte enthält. Hier ist I die Anzahl der Trainingsobjekte, J die Anzahl der Variable und K die Anzahl der Klasse. \underline{Y} sind die Klassenindizes der Trainingsobjekte und besteht nur aus den Werten Null und Eins. Z. B., wenn ein Objekt x_i zur k-ten Klasse gehört, ist $y_{i,k}$ den Wert Eins und sind alle anderen Werte in Zeile i Null (Wold, 1980; Schmid, 2009; Ballabio und Consonni, 2013). Dabei wird ein lineares Modell mit der folgenden Gleichung gebildet:

$$\underline{Y} = \underline{X} \cdot \underline{B} + \underline{E} \quad \text{Gl. 1}$$

Dabei entspricht \underline{B} der Matrix der Regressionskoeffizienten und \underline{E} der Fehlermatrix.

Die PLS ist eng verwandt mit der Hauptkomponentenanalyse PCA (Guimet, 2005; Schmid, 2009; Ballabio und Consonni, 2013). Während bei der PCA nur latente Variable für die Datenmatrix \underline{X} gebildet werden, basiert die Berechnung der PLS-Komponenten sowohl auf den unabhängigen Variablen \underline{X} , als auch auf den abhängigen Variablen \underline{Y} . Zwischen den Scores (\underline{T}) der latenten Variablen von \underline{X} und den Scores (\underline{U}) der latenten Variablen von \underline{Y} wird ein Regressionsmodell erstellt:

$$\underline{U} = \underline{T} \cdot \hat{\underline{B}} \quad \text{Gl. 2}$$

$\hat{\underline{B}}$ ist eine Diagonalmatrix und enthält die Regressionskoeffiziente \hat{b}_j . Die Scores \underline{T} und \underline{U} werden iterativ so bestimmt, dass sie maximal miteinander korrelieren. Die entsprechenden X- und Y- Faktorladungen sind durch Matrizen \underline{P} und \underline{Q} wie die folgenden Beziehungen dargestellt:



$$\begin{aligned}\underline{T} &= \underline{X} \cdot \underline{P} + \underline{E}' \\ \underline{U} &= \underline{Y} \cdot \underline{Q} + \underline{E}''\end{aligned}\quad \text{Gl. 3}$$

\underline{E}' und \underline{E}'' sind Fehlermatrizen.

Für die Klassifizierung ein PLS-Regressionsmodell zwischen den Daten \underline{X} und \underline{Y} erstellt (Schmid, 2009):

$$\underline{Y} = \underline{X} \cdot \underline{B}_{\text{PLS}} + \underline{E}_{\text{PLS}} \quad \text{Gl. 4}$$

Die Koeffizientenmatrix $\underline{B}_{\text{PLS}}$, die der Korrelation zwischen der realen Klasse und der Fluoreszenzmessung entspricht, wird geschätzt durch (Schmid, 2009):

$$\hat{\underline{B}}_{\text{PLS}} = \underline{W} \cdot (\underline{P}^T \cdot \underline{W})^{-1} \cdot \hat{\underline{B}} \cdot \underline{C}^T \quad \text{Gl. 5}$$

Wobei sind \underline{W} und \underline{C} die gewichtete Faktorladung („Loadings“) von \underline{X} und \underline{Y} . Dabei wurden \underline{X} und \underline{Y} durch Score und Faktorladung des PLS-Modells ersetzt.

Für das neue Objekt x_{neu} wird \hat{y} folgendermaßen berechnet:

$$\hat{y} = \bar{y} + (x_{\text{neu}} - \bar{x}) \cdot \hat{\underline{B}}_{\text{PLS}} \quad \text{Gl. 6}$$

x_{neu} wird anschließend derjenigen Klassen zugeordnet, für die der entsprechende Wert in \hat{y} maximal ist (der Wert, der eins am nächsten ist).

Zur Validierung der Klassifikation wurden 200 unbekanntes Proben als Testproben verwendet. Die Klassifikation dieser unbekanntes Proben wurde auf der Basis der mit den 230 Referenzproben bestimmten Korrelation durchgeführt. In Tabelle zeigt die Menge der zum Training und zum Test Kraftstoffproben.

Tabelle 1: Menge der zum Training und zum Test Kraftstoffproben

	Klasse		Total
	1	2	
Training	108	122	230
Test	95	105	200



Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Oxidationsstabilität dieser Kraftstoffe mit Rancimat sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Induktionszeiten aus den Rancimat-Tests werden in Abbildung 3 dargestellt.

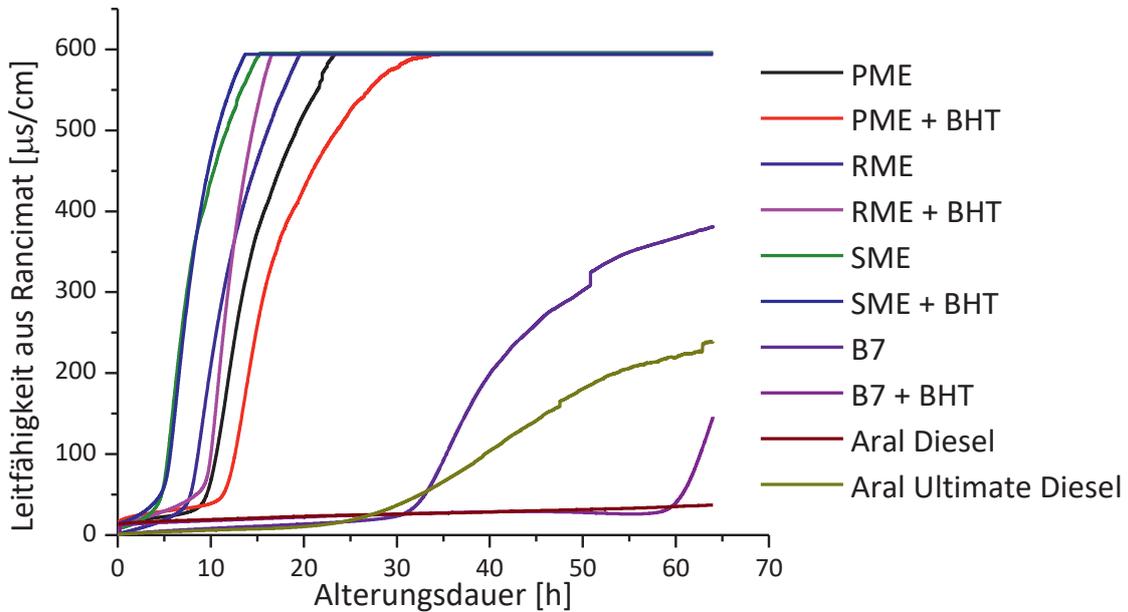


Abbildung 1: Rancimat-Tests zur Bestimmung der Oxidationsstabilität der verschiedenen Kraftstoffe

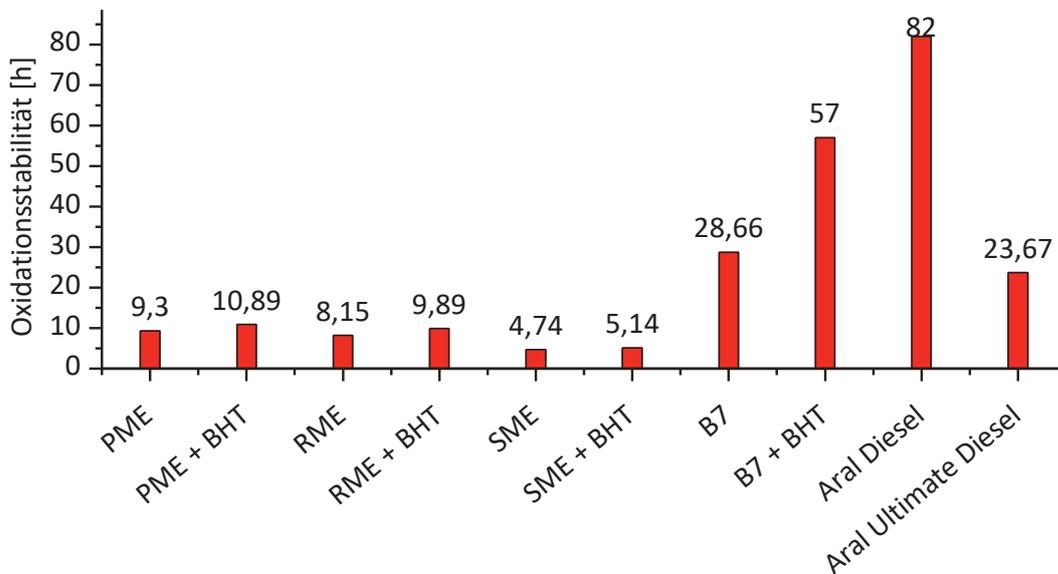


Abbildung 2: Oxidationsstabilität der verschiedenen Kraftstoffe nach Rancimat-Tests

Es ist zu sehen, dass sich die Oxidationsstabilität der Biodiesel und Biodieselblends durch Addition der Antioxidant BHT erhöht. Im Vergleich mit anderen Biodieselblends hat Aral



Diesel die größte Oxidationsstabilität mit einer Induktionszeit von 82 h. Dagegen hat Aral Ultimate Diesel eine relative schwache Oxidationsstabilität. Die Ursache ist vermutlich die Unstabilität der beinhalteten Additiven.

In Abbildung 3 sind beispielhaft die Massenverteilung von RME bei Alterungszeiten von 0 bis 64 Stunden gezeigt. Die Gewichte von Oligomeren können durch Integration der GPC-Messsignale über den Bereich von relativen Molmassen größer als 500 g/mol übergeschlagen werden.

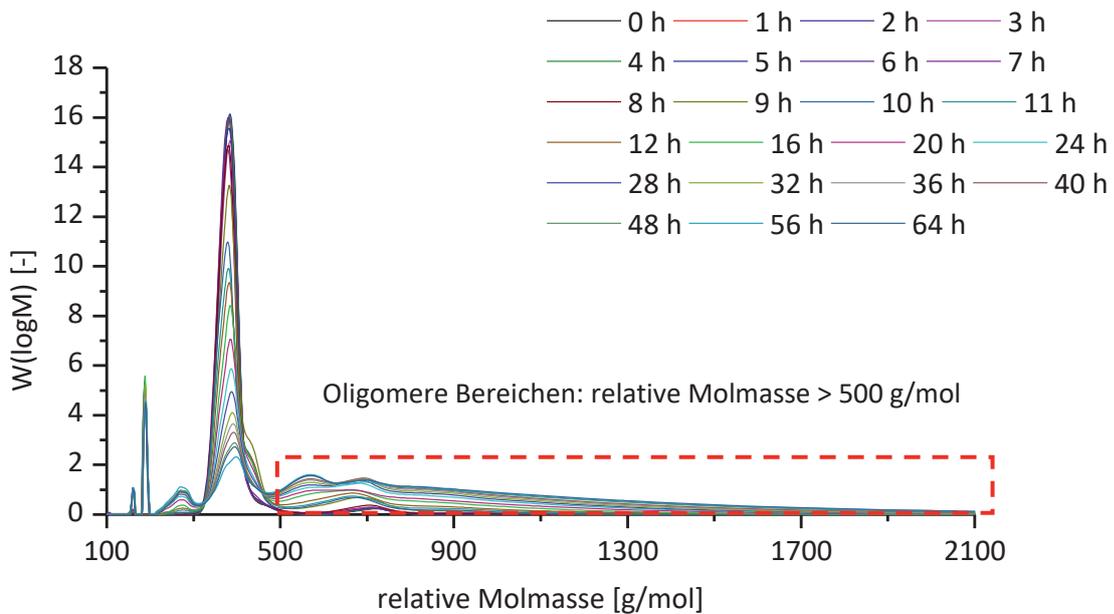


Abbildung 3: Massenverteilung von gealterten RME mittels GPC

Die alterungszeitabhängigen Verläufe für die übergeschlagenen Gewichte der Oligomere werden in Abbildung 4 dargestellt.

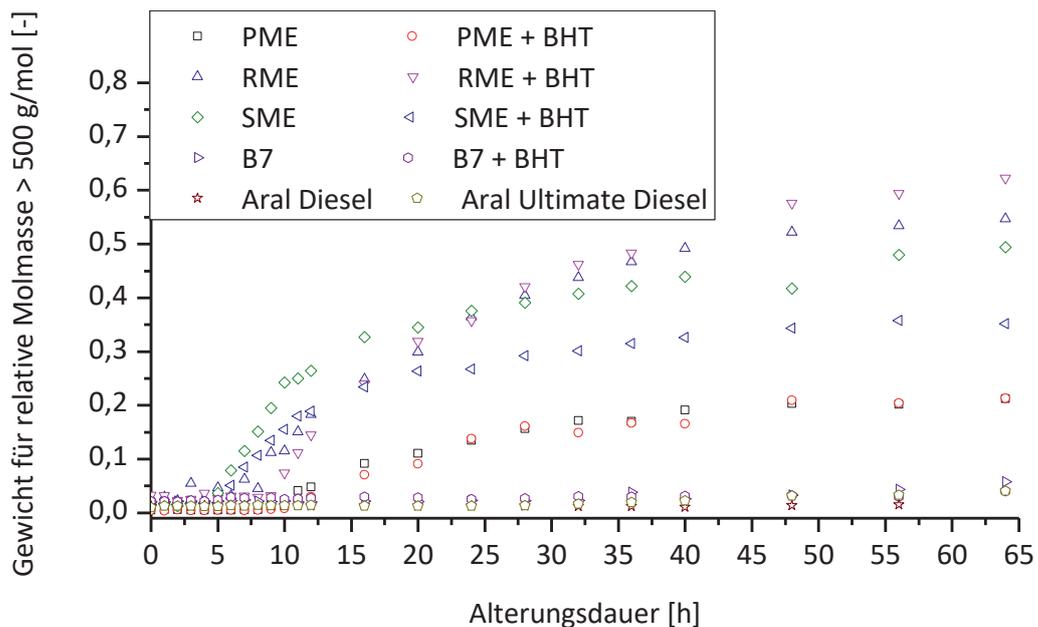


Abbildung 4: Alterungszeitabhängige GPC-Messsignale der Oligomere von Referenzproben für die gealterten Kraftstoffe aus Rancimat-Tests



Analog zur Rancimat Methode konnten die Induktionszeit in Stunden bestimmt werden. In Tabelle 2 werden die Induktionszeit aus Rancimat- und GPC-Messung sowie die damit kalkulierten Zeitgrenze dargestellt.

Tabelle 2: Die nach Rancimat- und GPC-Messung bestimmten Zeitgrenze (t_G) für Kraftstoffe

	Induktionszeit		Zeitgrenze t_G [h]
	Rancimat	GPC	
PME	9,3	10	9,3
PME + BHT	10,9	11	10,9
RME	8,1	8,3	8,1
RME + BHT	9,9	10	9,9
SME	4,7	5	4,7
SME + BHT	5,1	6	5,1
B7	28,7	42	28,7
B7 + BHT	57,0	>64	57,0
Aral Diesel	82,0	> 64	82
Aral Ultimate Diesel	23,7	24	23,7

Damit wurden die entsprechenden realen Klassen der 230 Referenz-Kraftstoffproben für die gealterten Kraftstoffe in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: Reale Kraftstoffklasse der aus Rancimat-Tests entnommenen Referenzproben für gealterte Kraftstoffe



Alterungsdauer [h]	PME		RME		SME		B7		Aral	
	PME	+ BHT	RME	+ BHT	SME	+ BHT	B7	+ BHT	Diesel	Ultimate Diesel
0 h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1 h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2 h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3 h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4 h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5 h	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1
6 h	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
7 h	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
8 h	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
9 h	1	1	2	1	2	2	1	1	1	1
10 h	2	1	2	2	2	2	1	1	1	1
11 h	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
12 h	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
16 h	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
20 h	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
24 h	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2
28 h	2	2	2	2	2	2	1	1	1	2
32 h	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
36 h	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
40 h	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
48 h	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
56 h	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
64 h	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2

Weiterhin wurden diese Referenzproben mit der statischen Fluoreszenzspektroskopie gemessen. Beispielhaft wurden die Fluoreszenz-Messungen vom gealtertem RME bei 0, 5, 10, 20, 40, 64h in Abbildung 5 gezeigt.

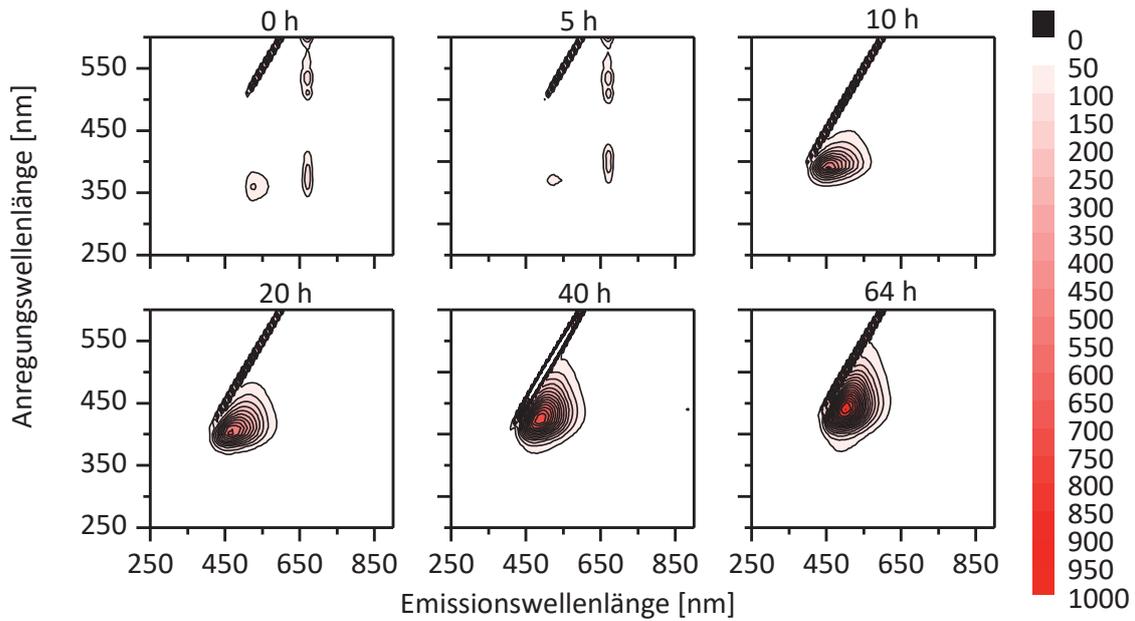


Abbildung 5: Statische Fluoreszenzspektren von gealtertem RME bei 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h aus Rancimat-Tests

Die Explorative Datenanalyse mit der Hauptkomponentenanalyse (PCA) der statischen Fluoreszenzspektren wird in Abbildung 6 dargestellt, in der die Score-Werte der Kraftstoffe in der ersten Hauptkomponente (PC1) und der zweiten Hauptkomponente (PC2) gezeigt werden. In der Abbildung wird auch die reale Klasse der Referenzproben für die gealterten Kraftstoffe gekennzeichnet. Es ist zu sehen, dass diese Score-Cluster aufgrund ihrer Lage gut zu unterscheiden sind.

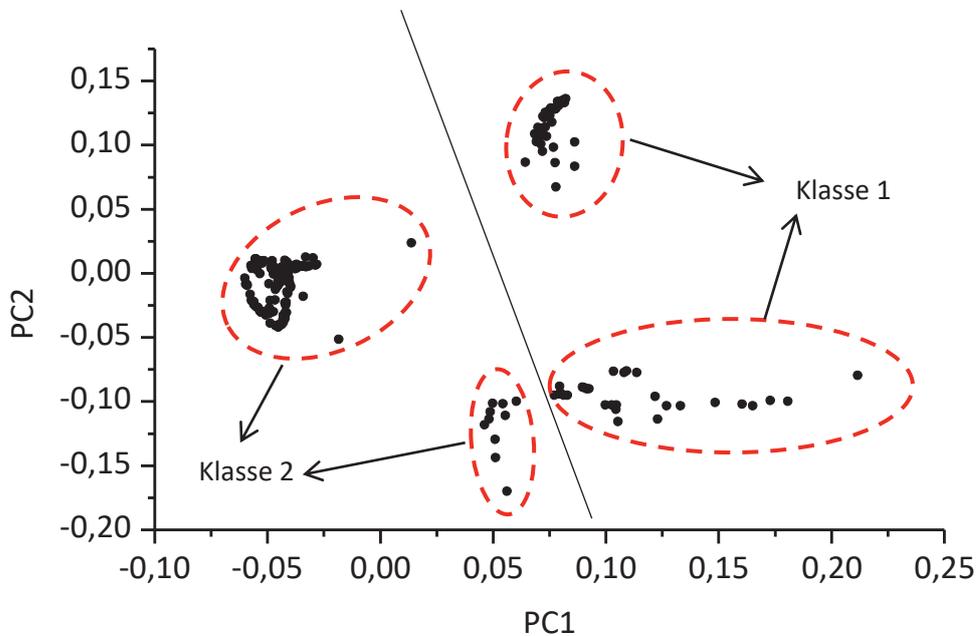


Abbildung 6: Oxidationsstabilität der verschiedenen Kraftstoffe nach Rancimat-Tests



Mit den realen Klassen und den Fluoreszenzmessungen der Kraftstoffe wird durch Gl. 5 die Koeffizientenmatrix \underline{B}_{PLS} bestimmt, die der Korrelation zwischen der realen Kraftstoffklasse und der Fluoreszenz-Messung der gealterten Kraftstoffe entspricht.

Zur Validierung der Klassifikation wurden die 200 Kraftstoffe, die zufällig aus den 230 Referenzproben ausgewählt wurden, mit der statischen Fluoreszenzspektroskopie gemessen und ihre Klassen wurden dann durch Gl. 6 vorhergesagt. Die abgeschätzten Kraftstoffklassen wurden mit den realen Klassen verglichen und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 4: Vorhersagefähigkeit der Kraftstoffklasse der zu testenden Kraftstoffproben mit der Statischen Fluoreszenzspektroskopie mittels der PLS-Regression

	Klasse		Total
	1	2	
Test	95	105	200
Falsch	3	5	8
Vorhersagefähigkeit [%]	97	95	96

Es ist eine gute Klassifikation mit der linearen PLS-DA zu sehen: Ungefähr 96 % von den 200 Kraftstoffen konnten richtig klassifiziert werden. Die Erhöhung der Klassifikation-Vorhersagefähigkeit des PLS-DA-Modells könnte durch Zunahme der Anzahl der Referenzproben erreicht werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Es gibt einen starken Zusammenhang zwischen der Kraftstoffqualität (Alterungsgrad) und der Fluoreszenzmessung. Die Kraftstoffe können mit den Fluoreszenz-Messungen mit Hilfe vom PLS-DA-Modell gut in zwei Klassen (frisch, gealtert) klassifiziert werden. Dazu ist eine online Bestimmung der Kraftstoffklasse möglich.

In Zukunft können mehr Messmethode verwendet werden, um die Klasse der Kraftstoffe zu definieren und um Kraftstoffqualität zu bestimmen.

Die Methode wird zur Klassifikation der Motoröle verwendet.



Literaturverzeichnis

- Aranda F. J., Coutinho A., Berberan-Santos M. N., Prieto M. J. E., Gomez-Fernandez J. C. (1989) Fluorescence study of the location and dynamics of β -Tocopherol in phospholipid vesicles. *Biochim Biophys Acta*. 985, 26-32
- Barker M., Rayrens W. (2003) Partial least squares for discrimination, *J. Chemom.*, 17, 166-173
- Bondarev S. L., Knyukshto V. N., Bachilo S. M. (2000) Polarized fluorescence of β -Carotene and related polyenes. *J. Appl. Spectrosc.* 67(1), 88-94
- Bullabio D., Consonni V. (2013) Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. *Anal. Methods*, 5, 3790-3798
- Cert A., Moreda W., Pe´rez-Camino M. C. (2000) Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *J. of Chromatography A*, 881, 131–148
- DIN EN 15751: 2012-12 (2012) Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Kraftstoff Fettsäuremethyl-ester (FAME) und Mischungen mit Dieselmotortreibstoff - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigtes Oxidationsverfahren)
- Fan, Z., Schröder, O., Bär, F., Eskiner, M., Schaper, K., Krahl, J. (2013) Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors (TRLFS). Abschlussbericht aus dem TAC der Hochschule Coburg, FNR-Förderkennzeichen: 22004710, Coburg
- Fan, Z. Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors. Dissertation, Technischen Universität Braunschweig. Hrsg.:Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J., Band 15; Cuviller Verlag, Göttingen (2016). ISBN: 978-3-7369-9301-3
- Fang H., McCormick R. (2006) Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE Technical Paper 2006-01-3300; doi: 10.4271/2006-01-3300
- Gazdaru D. M., Iorga B. (2001) Characterization of the quenching of chlorophyll fluorescence by carotene using the non-linear analysis. *Photosynthetica* 39(4), 607-609
- Guimet, F. (2005) Olive oil characterization using excitation-emission fluorescence spectroscopy and three-way methods of analysis. Dissertation, Universitat Rovira i Virgili
- Hammond E. W. (1998) Analyses Tocopherols and Tocotrienols. *Lipid Tech*, 10, 86-88
- Hitachi Manual (2001) Instruction manual Hitachi fluorescence spectrophotometer FL SOLUTIONS Program. Hitachi High-Technologies Corporation
- Jabłoński A. (1933) Efficiency of Anti - Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* 131, 839-840; doi: 10.1038/131839b0
- Kleinegris D. M. M., van Es M. A., Janssen M., Brandenburg W. A., Wijffels R. H. (2010) Carotenoid fluorescence in *Dunaliella salina*. *J Appl Phycol* 22, 645-649
- Krahl J., Munack A., Ruschel Y., Schröder O., und Bünger J. (2008) Exhaust gas emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. SAE Technical Paper 2008-01-2508
- Kyriakidis N. B., Skarkalis P. (2000) Fluorescence spectra measurement of olive oil and other vegetable oils. *J AOAC Int.* 83(6), 1435-1439.
- Magalhães K F, Caires A R L, Silva M S, Alcantara G B, Oliveira S L. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for this effect. *Fuel* 2014; 119: 120-128



- Niewiadomski H., Bratkowska I., Mossakowska E. (1965) Content of chlorophylls and carotenes in rapeseed oil. *Journal of Oil & Fat Industries* 42 (8):731-734; doi:10.1007/BF02540050
- Otto, M. (2006) *Analytische Chemie*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Paavoh H, Sandro A. (1973) Chlorophylls II. Allomerization of chlorophylls a and b. *Acta Chem. Scand.* 27 (5), 1478-1486
- Rancimat (2009) *Handbuch 873 Biodiesel Rancimat*. Handbuch 8.873.8003DE, Metrohm AG, 198 S
- Riel M. V., Hammans J. K., Van De Ven M., Verwer W., Levine Y. K. (1983) Fluorescence excitation profiles of beta-Carotene in solution and in lipid/water mixtures. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 113 (1), 102-107
- Sayago A., Morales M. T., Aparicio R. (2004) Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by a spectrofluorimetric method. *European Food Research and Technology* 218 (5), 480-483
- Schmid U. (2009) *Entwicklung chemometrischer Methoden für die Klassifikation von Bakterien mittels Mikro-Raman-Spektroskopie*. Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- Schwedt G. (2004) *Analytische Chemie, Grundlagen, Methoden und Praxis*, WILEY-VCH- Verlag, Weinheim
- Sikorska, E., Romaniuk, A., Khmelinskii, I. V., Herance, R., Bourdelande, J. L., Sikorski, M., und Koziol, J. (2003) Characterization of edible oils using total luminescence spectroscopy. *Journal of Fluorescence*, 14, 25–35.
- Sikorska E., Gorecki T., Khmelinskii I. V., Sikorski M., Koziol J. (2005) Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Food Chem.* 89, 217-225; doi: 10.1016/j.foodchem.2004.02.028
- Syvöja E. L., Piironen V., Varo P., Koivistoinen P., Salminen K. (1986) Tocopherols and tocotrienols in finish foods: oils and fats. *J Am Oil Chem Soc.*, 63, 328-329
- Terry B., McCormick R.L., und Natarajan M. (2006) Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability. SAE Technical Paper 2006-01-3279
- Wold H. (1980) Model Construction and Evaluation When Theoretical Knowledge Is Scarce: Theory and Application of Partial Least Squares. In J. Kmenta und J. B. Ramsey (Hrsg.), *Evaluation of Econometric Models*, Academic Press, New York, 47-74



Abgasanalytik



Emissionsanalytik für die Nase – Ab wann stinkt es?

Alexander Mäder¹, Jennifer Frank²

¹ Brose Fahrzeugteile, 96450 Coburg

² Fachhochschule Münster, 48565 Steinfurt

Abstract

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Minimierung von Kalibrierunsicherheiten der VDA278-Routine-Analytik, mit Hilfe einer Autosampler-gestützten automatischen Kalibriermethode. Für diesen Zweck wurden drei normierte Kalibriermethoden entwickelt (Manuell, halbautomatisch, automatisch), eingehend untersucht und hinsichtlich ihrer Routinetauglichkeit miteinander verglichen. Die Beurteilung der untersuchten Methoden erfolgte anhand der erhaltenen Peakflächen von Toluol und Hexadecan, nach Thermodesorption und gaschromatographischer Messung. Durch den Einsatz der automatischen Kalibrierung konnte im Falle von Toluol die bisherige relative Standardabweichung (RSD) von ca. 18 %RSD auf 3 %RSD verbessert werden. Für Hexadecan wurde eine Verbesserung von bisher ca. 46 %RSD auf 4 %RSD erzielt. Gleichzeitig konnte der Analysen-Durchsatz erhöht und die benötigte Kalibrierzeit deutlich gesenkt werden. Die automatische Autosampler-gestützte Kalibrierung hat sich als taugliche Verbesserung der Routineanalytik erwiesen und ist der händischen Kalibrierung vorzuziehen.

Einleitung

Für den Fahrzeuginnenraum bestehen OEM spezifische Bauteil-Emissionsanforderungen. Diese dienen dazu unangenehm riechende Emissionen aus Kunststoffbauteilen zu minimieren und damit auch die Qualität der entsprechenden Premium-Marke zu definieren.

Für die Beurteilung der Emissionen haben sich mehrere Standards etabliert. Hierunter sind die VDA 277 (Bestimmung der Gesamtkohlenstoff Emission) und VDA 278 (Bestimmung der leicht- bis mittelflüchtigen Gesamtemissionen) die verbreiteten quantitativen Testmethoden für organische Emissionen aus Kunststoffen. Beide Testmethoden beruhen auf einer Gaschromatographischen-Methode mit Kopplung eines Flammenionisationsdetektors (GC/FID) oder eines Massenspektrometers (GC/MS). Methodenabhängig wird zusätzlich ein Thermodesorber oder ein Headspace-Sampler zur Probenaufgabe eingesetzt. Die Bedienung der umfangreichen Analytik ist komplex und zeitaufwändig. Zusätzlich sind die Durchlaufzeiten der VDA 277 und VDA 278 hoch. Im Falle der VDA 278 können beispielsweise bis zu 8 Stunden für eine normkonforme Messung veranschlagt werden. Dementsprechend

hoch sind die Einzelkosten einer Analyse. Vordergründig ist daher möglichst fehlerfrei und zeitsparend zu Arbeiten. Hierfür bietet es sich an, einen hohen Grad an Automatisierung anzuwenden um Zeit und damit Analysekosten zu sparen.

Im Falle der VDA 278 muss der Kalibrierung besondere Aufmerksamkeit eingeräumt werden. Laut Norm wird eine 1-Punkt-Kalibrierung mit einem Leicht- und Mittelsieder auf Tenax gefüllte Desorptionsrohre gefordert. Da hierfür keine Ausgleichsgerade erstellt wird wirken sich Fehler während der Kalibrierung direkt auf das Messergebnis aus. Erschwerend ist die vorrangig manuell durchgeführte Kalibrierung, welche zudem noch äußerst Zeitaufwändig ist und Kalibrierfehler erst nach mehreren Stunden Messzeit erkannt werden können.

Für die VDA 278 wird im Folgenden eine automatische Kalibrier-Methode vorgestellt, mit deren Hilfe Kalibrierfehler auf ein Minimum reduziert werden können. Die entsprechenden Hardware-Komponenten wie Injektoren oder Schaltelemente sind nicht ohne umfangreiche Umbaumaßnahmen verwendbar. Dementsprechend fand eine eigenständige Entwicklung der Kalibriervorrichtung statt, angepasst auf die spezielle Gerätekombination des verwendeten GC/MS.

Theoretische Grundlagen

Die VDA 278 ist ein Verfahren entwickelt zur Bestimmung organischen Emissionen von nichtmetallischen Kfz-Werkstoffen mittels Thermodesorption. Sie dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der VOC- und FOG-Werte. Dabei werden die freigesetzten Substanzen eines erhitzten Bauteils gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch detektiert (GC/MS).

Der VOC-Wert nach VDA 278 ist die Summe der leicht- bis mittelflüchtigen Substanzen. Er wird als Toluoläquivalent berechnet. Es werden die Substanzen im Siede- bzw. Eluationsbereich bis n-Pentacosan (C_{25}) erfasst und ausgewertet [2]. Der FOG-Wert ist die Summe der schwer flüchtigen Substanzen, die ab der Retentionszeit von n-Tetradecan eluieren. Er wird als Hexadecan-Äquivalent berechnet. Es werden Substanzen im Siedebereich der n-Alkane (C_{14} bis C_{32}) erfasst und ausgewertet [2]. Zur Berechnung der Konzentrationen der Emissionen [$\mu\text{g/g}$] werden die Peakflächen mit dem Responsefaktor von Toluol(VOC-Analyse) und von Hexadecan (FOG-Analyse) multipliziert und durch die Probeneinwaage dividiert [2].

Die Kalibrierung des Systems erfolgt mittels einer Einpunktkalibrierung, ohne die Berechnung von Ausgleichsgeraden. Die Analyse nach VDA 278 wird durch diese Kalibrierung erschwert, da sich Fehler innerhalb der Kalibrierung signifikant auf die Messergebnisse auswirken. Wie man anhand der folgenden Formeln erkennen kann, besitzt die Kalibrierung einen linearen Einfluss auf die Messergebnisse [1], mit RF: Response Factor:

$$Rf = \frac{\mu g \text{ Toluol}}{\text{Peakfläche}} * 1000000$$

$$\text{Emission}[\mu g/g] = Rf(\text{Toluol}) * \frac{\text{Peakfläche}}{1000 * \text{Einwaage Probe}[mg]}$$

Eine Einpunktkalibrierung kann unter der Voraussetzung einer linearen Proportionalität zwischen Messsignal und Konzentration angewandt werden. In der Praxis wird bei einer Einpunktkalibrierung eine Kalibrierlösung mit genauer Analytkonzentration angesetzt und deren Messsignal (im Falle der VDA 278 die Peakfläche) gemessen.

Materialien und Methode

In dieser Arbeit werden drei Kalibriermethoden auf Ihre Präzision und Genauigkeit hin untersucht. Das Ziel ist die Entwicklung einer vollautomatischen samplergestützten Kalibriermethode für die Emissions-Routineanalytik. Der Vorteil dieses automatisierten Verfahrens ist die Minimierung von Messunsicherheiten, welche bei der manuellen Injektion nicht ausgeschlossen werden können.

Die Untersuchungsgrundlage der Arbeit ist die Bewertung der erhaltenen Peakflächen für Toluol und Hexadecan, sowie die Retentionszeit der Analyten nach Thermodesorption. Die Untersuchungen erfolgen anhand einer Thermodesorptionsanalyse in Verbindung mit einem Gaschromatograph mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS). Die Gerätekombination besteht aus dem Thermodesorber Perkin Elmer Turbomatrix ATD650 (TD) sowie dem Gaschromatograph Trace 1310 (GC) und dem Massenspektrometer TSQ 8000 (MS), beide der Marke Thermo Scientific.

Tabelle 1 zeigt die Übersicht der untersuchten Kalibriermethoden, deren Aufbau, die verwendeten Materialien als auch die Beaufschlagung der Standardlösungen auf das Tenax. Die genaue Durchführung der Kalibriermethoden wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Tabelle 1: Übersicht der Kalibriermethoden

Methode	Aufbau	Materialien	Durchführung der Beaufschlagung
Manuell(MK)		<ol style="list-style-type: none"> 1. 10 µl Spritze 2. Desoptionsrohr mit Tenax 3. Gasflussmessgerät 4. Inertgas Zufuhr 	Mit 10µl Spritze durch Schlauch



<p>CSLR</p>		<ol style="list-style-type: none"> 1. Septum 2. Kippventil 3. Feindosierventil 4. Verbindungsschläuche für Inertgas 5. Desorptionsrohr in der speziellen Halterung 	<p>Mit 10µl Spritze durch Septum</p>
<p>Vollautomatisch (VK)</p>		<ol style="list-style-type: none"> 1. Septum 2. T-Stück 3. Aufschraubadapter 4. Klemmverschraubung 	<p>Mit Triplus RSH Spritze</p>

Die manuelle Kalibrierung ist jeweils für Toluol und Hexadecan auf separaten Desorptionsrohren durchzuführen. Für die manuelle Kalibrierung erfolgt ein Aufbau wie er in Tabelle 1-MK zu sehen ist. Die Injektion von 4 µl Standardlösung in das Desorptionsrohr erfolgt mit einer 10 µl Spritze durch den Schlauch hindurch. Sodass möglichst kein Verlust an Analyten entsteht und eine direkte Absorption am Tenax erfolgt wird ca. 1,5cm tief injiziert. Um einen Gesamtdurchfluss von ca. 2,5-3 Litern zu gewährleisten, erfolgt die Spülung mit Inertgas für ca. zwölf Minuten. Dieser Inertgasstrom dient zur Entfernung des Methanols, das zum Ansetzen der Standardlösungen verwendet wird, wohingegen Toluol und Hexadecan auf dem Tenax verbleiben. Der Gasstrom wird über die GC gesteuert. Zur Überprüfung des Volumenstroms in mL/min wird ein Gasflussmessgerät nachgeschaltet.

Eine weitere Kalibrieremethode wird mit Hilfe des CSLR (Calibration solution loading rig) der Marke Markes International durchgeführt. Die Injektion erfolgt in diesem Fall durch ein Septum in das Desorptionsrohr unter Verwendung einer 10 µl Spritze. Der Volumenstrom des Inertgases kann über das Kippventil und Feindosierventil präzise eingestellt werden. Das Gasflussmessgerät wird auch bei dieser Methode zur Überprüfung nachgeschaltet. Die Spülung des Desorptionsrohrs erfolgt sechs Minuten lang durch einen Gasfluss von 500 mL/min.

Für die vollautomatische Kalibrierung (Tabelle 1-VK) wird der Autosampler TriPlus RSH (Abbildung 1A) zur Hilfe genommen. Des Weiteren wird aus SwageLok-Verschraubungen eine Injektionsvorrichtung (Abbildung 1 B) entwickelt und an die TD-GC/MS integriert. Der Inertgasstrom wird hierbei mittels zwei Magnetventilen (Abbildung 1 C) gesteuert.

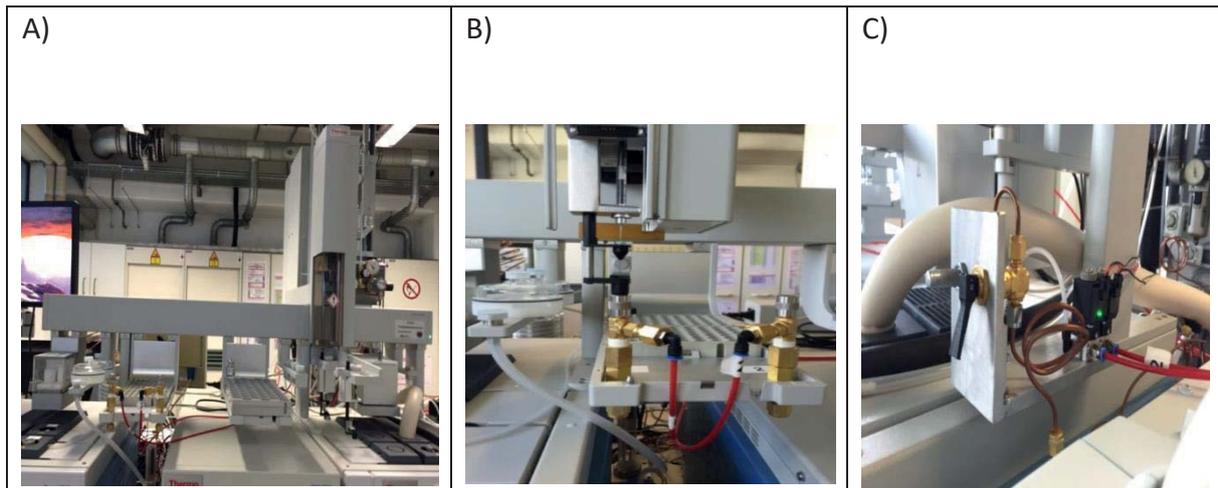


Abbildung 1: Darstellung der vollautomatischen Kalibrierung; A) Autosampler TriPlus RSH; B) Injektionsvorrichtung; C) Steuerventile des Inertgases

Die Injektionsvorrichtung ist eine Weiterentwicklung des CSLR (Abbildung 2, B), in diese ist der Autosampler direkt injiziert. Es müssen daher spezifische Einstellungen am Autosampler erfolgen. Zuerst muss die Position programmiert werden, an der sich die Injektionsvorrichtung befindet. Anschließend müssen Injektionstiefe, Injektionsgeschwindigkeit und die einzelnen Spülschritte der Spritze angepasst und die Positionen der Standardlösungen hinterlegt werden.

Nach der Programmierung erfolgt die Injektion der Standardlösungen durch das Septum des CSLR. Der Inertgasstrom wird durch die seitliche Öffnung des T-Stücks geleitet. Die Klemmverschraubung am unteren Ende der Vorrichtung ermöglicht ein Befestigen des Desorptionsrohrs, welches von unten in die Injektionsvorrichtung gesteckt wird (Abbildung 2, A).

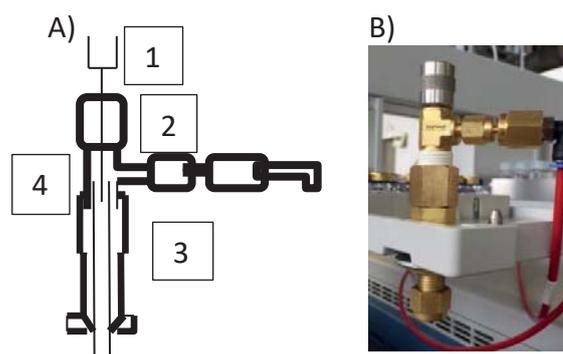


Abbildung 2: A: Querschnitt der Injektionsvorrichtung; 1: Spritze, 2: Septumverschraubung, 3: Desorptionsrohr, 4: Swagelok T-Stück; B: Eingebaut im Sampler



Ergebnisse und Diskussion

Es wurde jeweils eine Dreifachbestimmung der drei Kalibrierverfahren durchgeführt und deren Peakflächen und ihre Standardabweichung miteinander verglichen. Dafür wurden jeweils drei separate Desorptionsrohre mit derselben Kalibrierung beaufschlagt. Die Ergebnisse wurden in einem Diagramm dargestellt (Abbildung 3). Auf der Abszisse ist die Retentionszeit, auf der Ordinate ist die Peakfläche aufgetragen, anhand derer die folgende Auswertung erfolgt. Die Abszisse dient der Beurteilung der Injektions-Reproduzierbarkeit (Retentionszeit) der Methode. Im Vergleich der Retentionszeiten weist die manuelle Kalibrierung eine Verschiebung von ca. einer halben Minute auf. Diese Verschiebung ist bedingt durch Änderungen am System(kürzen der Säule) und ist für die folgenden Auswertungen nicht relevant.

Es wird jeweils die Bandbreite der einzelnen Kalibrierverfahren ermittelt, indem eine Subtraktion der Maximalen und der Minimalen erhaltenen Peakfläche durchgeführt wird. Des Weiteren wird die Standardabweichung berechnet sowie die relative Standardabweichung in Prozent. Die manuelle Kalibrierung (MK) mit Toluol (Tabelle 2) erreicht eine Bandbreite von $1,2 \cdot 10^9$ und eine relative Standardabweichung von 17,8 %. Die Kalibriermethode mittels CSLR erzielt deutlich bessere Ergebnisse. Bei dieser Kalibriermethode wird eine Bandbreite von $9,2 \cdot 10^8$ und eine relative Standardabweichung von 9,9 % erzielt. Die Ergebnisse der vollautomatischen Kalibrierung weisen im Vergleich die geringste Bandbreite $3,0 \cdot 10^8$ von allen drei Kalibriermethoden auf und damit die niedrigste relative Standardabweichung von 2,9 %.

Die Ergebnisse für den Hexadecanstandard zeigen im Wesentlichen dasselbe Ergebnis (Abbildung 4). Die Bandbreite und relative Standardabweichung der einzelnen Messungen ist jedoch größer (Tabelle 3). Die größte Standardabweichung und Bandbreite besitzt die manuelle Kalibrierung des Hexadecanstandards. Die Bandbreite liegt bei $2,98 \cdot 10^9$ und die relative Standardabweichung bei 45,6 %. Wie bereits die Ergebnisse des Toluolstandards zeigen, wird eine deutliche Verbesserung der Kalibrierung unter Verwendung des CSLR erzielt. Eine nochmalige Verbesserung wird durch die vollautomatische Kalibrierung erreicht. Hierbei beträgt die Bandbreite $3,9 \cdot 10^8$ mit einer RSD von 4 %.

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich erkennen, dass durch die Vermeidung von manuellen Kalibrierschritten die Unsicherheiten auf ein Minimum reduziert werden können. Durch die Entwicklung der vollautomatischen Kalibriermethode wird eine Steigerung der Präzision und somit auch der Standardabweichung erzielt. Die Standardabweichung des Toluolstandards wird von MK 17,8% auf VK 2,9% verbessert, bei dem Hexadecanstandard von 45,6% auf 4%.

Durch die erhöhte Präzision während der VK erhält man auch verbesserte Mittelwerte die auch deutlich höhere Peakflächen liefern. Beispielsweise wird eine um ca. 38 % höhere Toluol-Peakfläche von VK zu MK erzielt, für die Hexadecan-Peakfläche um ca. 28 %, (Tabelle



2, Tabelle 3). Dies zeigt deutlich, dass bei der Manuellen Kalibrierungsmethode ein Analytverlust eintreten kann. Beispielsweise wenn nicht tief genug in das Desorptionsrohr injiziert wurde oder bei ungenauem Aufziehen der Kalibrierlösung.

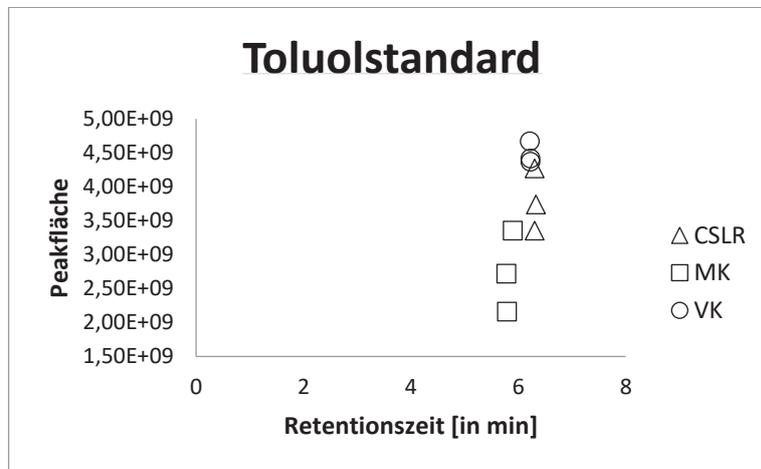


Abbildung 3: Ergebnisse Toluolstandard

Tabelle 2: Messergebnisse Toluolstandard.

Verfahren	SD	RSD[%]	Max. Peakfläche	Min. Peakfläche	Bandbreite der Peakflächen	Mittelwerte
Manuell	4,88E+08	17,8	3,36E+09	2,16E+09	1,20E+09	2,75E+09
CSLR	3,76E+08	9,9	4,27E+09	3,35E+09	9,20E+08	3,79E+09
Vollautomatisch	1,32E+08	2,9	4,67E+09	4,37E+09	3,00E+08	4,49E+09

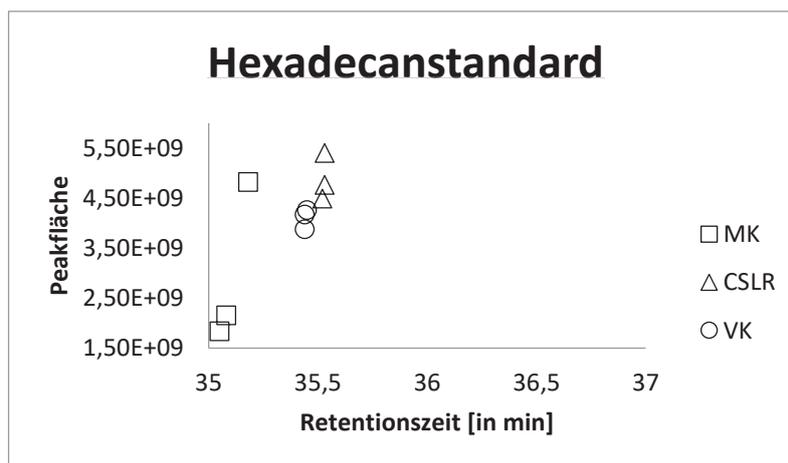


Abbildung 4: Ergebnisse Hexadecanstandard



Tabelle 3: Messergebnisse Hexadecanstandard

Verfahren	SD	RSD[%]	Max. Peakfläche	Min. Peakfläche	Bandbreite der Peakflächen	Mittelwerte
Manuell	1,34E+09	45,6	4,82E+09	1,84E+09	2,98E+09	2,94E+09
CSLR	3,81E+08	7,8	5,40E+09	4,49E+09	9,10E+08	4,89E+09
vollautomatisch	1,64E+08	4,0	4,26E+09	3,87E+09	3,90E+08	4,10E+09

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend ist zu sagen, dass durch die Vermeidung von manuellen Kalibrierschritten die Unsicherheiten auf ein Minimum reduziert werden können. Daher eignet sich die vollautomatische Kalibrierung hervorragend für die Routine-Analytik bei hohen Probendurchsätzen. Durch die vollautomatische Kalibrierung wird die Präzision deutlich gesteigert und Analytverluste auf ein Minimum reduziert. Ein ebenso wichtiger Aspekt ist der deutlich verringerte Arbeitsaufwand aufgrund des unbeaufsichtigten Autosampler-Betriebs.

Literaturverzeichnis

- [1] Wolf Rainer Less et al., Qualifizierung analytischer Daten, Laborpraxis Vogel, Vogel-Buchverlag, 2011.
- [2] VDA- Verband der Automobilindustrie, VDA 278 - Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe, VDA-Empfehlung , 2011.





Kraftstoffdesign



Wechselwirkungsuntersuchungen von ternären Kraftstoffmischungen bestehend aus Dieselkraftstoff, Altspeiseölmethylester und hydriertem Pflanzenöl in Kombination mit ausgewählten Additiven

Andreas Betz¹, Kristin Hopf²

¹Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg

²Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

Abstract

Von 2013 bis 2015 wurde an der Hochschule Coburg erfolgreich ein 33%-iger regenerativer Dieselkraftstoff im Flottenbetrieb getestet [1]. Diese neue Kraftstoffformulierung, namens Diesel R33, wurde in rund 280 Fahrzeugen unterschiedlicher Hersteller genutzt. Bereits in einer ersten Alterungsstudie zu Diesel R33 könnten thermo-oxidative Alterungseffekte beobachtet werden. Diese Effekte konnten nicht abschließend geklärt werden sowie der Effekte der verwendeten Additive. Daher wurde in dieser Studie Wechselwirkungen von ternären Kraftstoffmischungen in Kombination mit ausgewählten Additiven untersucht. Als Additive wurden hierbei ein Fließverbesserer, ein Korrosionsinhibitor und ein Schmierfähigkeitsverbesserer, die von einem namhaften Additivhersteller bereitgestellt wurden, verwendet. In acht verschiedene Probenreihen wurde der Einfluss der Additive auf die thermo-oxidative Alterung untersucht. Dabei wurden die Proben thermo-oxidativ nach der Rancimat-Methode für 100 Stunden belastet. Anschließend fanden Analysen mittels Fourier-transformierten Infrarotspektrometer, Biodiesel Rancimat und der Gaschromatograph mit Massenspektrometerkopplung statt. Die Ergebnisse zeigen, dass die binäre Mischung mit Korrosionsinhibitoren und Schmierfähigkeitsverbesserer, sowie die ternäre Mischung mit allen drei Additiven, vergleichbare oder sogar bessere Ergebnisse in der Oxidationsstabilität erzielen, als die Probenreihe ohne Additive.

Einleitung

Im Jahr 2013 wurde das Projekt *Diesel R33* an der Hochschule Coburg mit 19 Kooperationspartnern gestartet. 2015 wurde das Projektvorhaben, das einen Großflottenversuch sowie Abgasuntersuchungen und Treibhausgasbilanzierung beinhaltete, erfolgreich abgeschlossen. Der gleichnamige Dieselkraftstoff, bestehend aus 67 % hochwertig additiviertem Dieselkraftstoff, 26 % hydriertem Pflanzenöl (HVO, engl. Hydrotreated Vegetable Oil) und 7 % Altspeiseölmethylester (UCOME, engl. Used Cooking Oil Methyl Ester) wurde in einem Großflottenversuch von rund 280 Fahrzeugen in Coburg getestet. Mit dieser



Kraftstoffmischung, namens Diesel R33, war ein störungsfreier Flottenbetrieb möglich. In der Flotte wurden Fahrzeuge unterschiedlicher Hersteller mit Abgasklassen Euro 0 bis Euro 6 betrieben. 2015 wurde Diesel R33 erstmalig an einer Tankstelle im Raum Coburg auf dem Markt eingeführt [1].

Mit Diesel R33 konnten rund 18 % Treibhausgase eingespart werden, sowie Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid gemindert werden. Allerdings steigen die Stickoxidemissionen leicht an. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Carbonylmissionen können mit ebenfalls mit Diesel R33 gesenkt werden.

Begleitend zum Flottenversuch fanden erste Untersuchungen zur Kraftstoffalterung statt. Dies wurde zum Anlass genommen weitere Untersuchungen mit einzelnen Additivkomponenten durchzuführen, da der Einfluss der Additive auf die Dieselmischung Diesel R33 nicht abschließend geklärt werden konnte.

Materialien und Methoden

In selbst formulierten Kraftstoffmischungen im Diesel R33-Mischungsverhältnis bestehend aus 67 % Dieselmischung (DK), 26 % hydriertes Pflanzenöl (HVO) der Firma Neste und 7 % Altspeiseölmethylester (UCOME) der Firma TECOSOL wurden Fließverbesserer (250 mg/kg), Korrosionsinhibitoren (100 mg/kg) und Schmierfähigkeitsverbesserer (150 mg/kg) beigefügt. Weiterhin wurden binäre und ternäre Additivmischungen zur Diesel R33-Mischung beigefügt. Die Mischungen sind in Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1: Probenmatrix von selbstformulierten Diesel R33-Mischungen

Probenbezeichnung	DK	HVO	UCOME	Additive
Diesel R33	67 %	26 %	7 %	keine
Diesel R33_Fließ	67 %	26 %	7 %	Fließverbesserer (250 mg/kg)
Diesel R33_Korro	67 %	26 %	7 %	Korrosionsinhibitoren (100 mg/kg)
Diesel R33_Schmier	67 %	26 %	7 %	Schmierfähigkeitsverbesserer (150 mg/kg)
Diesel R33_Fließ_Korro	67 %	26 %	7 %	Fließverbesserer (250 mg/kg) Korrosionsinhibitoren (100 mg/kg)
Diesel R33_Korro_Schmier	67 %	26 %	7 %	Korrosionsinhibitoren (100 mg/kg) Schmierfähigkeitsverbesserer (150 mg/kg)
Diesel R33_Fließ_Schmier	67 %	26 %	7 %	Fließverbesserer (250 mg/kg) Schmierfähigkeitsverbesserer (150 mg/kg)
Diesel R33_Fließ_Korro_Schmier	67 %	26 %	7 %	Fließverbesserer (250 mg/kg) Korrosionsinhibitoren (100 mg/kg) Schmierfähigkeitsverbesserer (150 mg/kg)

Der Fließverbesserer 00-276 setzt sich aus Kohlenwasserstoffen mit C11-C14 Ketten sowie Aromaten (2-25 %) zusammen. Der Gewichtsanteil für die Kohlenwasserstoffe liegt zwischen 25 % und 50 % in der Lösung vor. DK enthält Paraffine, die bei niedrigen Temperaturen gefrieren können. Dies würde wiederum zu einer Blockierung des Kraftstofffilters führen. Bei Dieselmotorkraftstoff liegt der Cloud Point bei -22 Grad Celsius. Der Fließverbesserer wird verwendet um den Cloud Point auf -31 Grad Celsius zu erhöhen [2].

Des Weiteren wurde ein 50 % Korrosionsinhibitor (00-192) von ERC GmbH mit der gefahrbestimmenden Komponente Naphtha (hydrosulfurierte Schwere) (Gewichtsanteil: ≥ 50 - < 75 %) (CAS: 64742-82-1) verwendet. Dieses Additiv verhindert die Korrosion des Tanks und der Leitungen durch die Anlagerung eines Schutzfilms auf dem Metall. Somit kann der Filter nicht durch Korrosionspartikel blockiert werden und der Motor geschützt [3].

Als drittes wurde der Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity Improver (00-276)) von ERC GmbH verwendet. Dieser wird benötigt, da zur Erreichung einer höheren Dieselmotorkraftstoffqualität eine Entschwefelung stattfindet. Durch diese Entschwefelung nimmt die Schmierfähigkeit des Dieselmotorkraftstoffes ab, so dass die ursprüngliche Schmierfähigkeit mittels diesem Additives wiederhergestellt werden kann [4]. Auch in HVO wird dieses Additiv zur Steigerung der Schmierfähigkeit verwendet.

Die in Tabelle dargestellte Probenmatrix wurde anschließend mit einer Alterungsapparatur, die in Abbildung dargestellt ist, thermo-oxidativ belastet. Diese Methode ist an die Rancimat-Methode angelehnt. Dabei werden 200 mL der Kraftstoffmischung mit einem konstanten Luftfluss von 300 mL/min und einer Temperatur von 110 °C beansprucht. Dem Probengefäß ist über einem Silikonschlauch ein Auffanggefäß mit Wasser nachgeschaltet, um die bei der thermo-oxidativen Belastung austretenden leichtflüchtigen Stoffe werden in diesem aufzufangen [1].

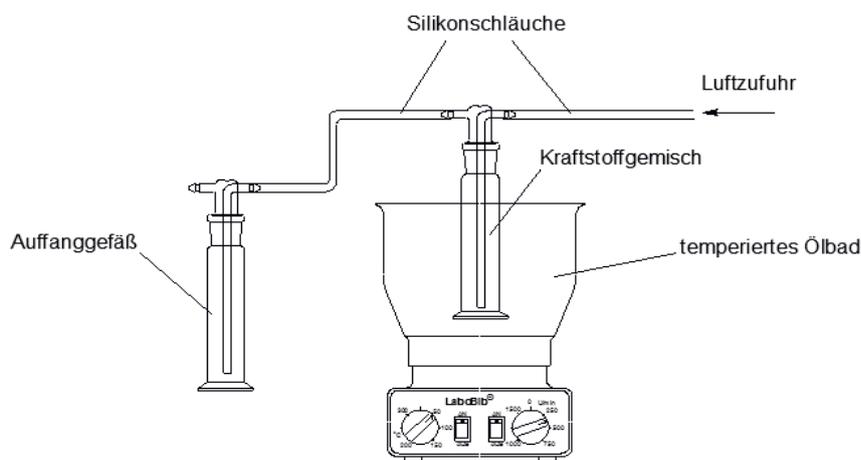


Abbildung 1: Alterungsapparatur

Anschließend wurden die Proben mittels Fourier-Transformierter Infrarotspektroskopie vom Typ Nicolet 6700 von ThermoFisher Scientific analysiert. Weiterhin wurde zusätzlich zur Alterungsapparatur die Induktionszeit der Proben mittels des Biodiesel Rancimat Type 873 von Metrohm normgerecht bestimmt. Zur Bestimmung wurde die DIN EN 15751 [5] verwendet. Dabei wird eine Biodieselmotorkraftstoffprobe von 7,5 g einem Luftstrom von 10 L/h bei einer konstanten Temperatur von 110 °C ausgesetzt. Sekundäre Oxidationsprodukte werden mittels des Luftstroms in die Messzelle transferiert und in 60 mL destilliertem Wasser absorbiert. Durch die Erhöhung der Leitfähigkeit, die hier registriert wird, können organische

Säuren detektiert werden. Als Induktionszeit oder Induktionsperiode wird die Zeit bis zum Auftreten der sekundären Reaktionsprodukte bezeichnet, die eine gute Kenngröße für die Oxidationsstabilität darstellt [6].

Ergebnisse und Diskussion

Folgend ist ein visueller Vergleich zwischen Diesel R33 ohne eine Additivbeimischung (Abbildung 2) zu einer Diesel R33-Formulierung mit 100 mg/kg Korrosionsinhibitor und 150 mg/kg Schmierfähigkeitsverbesserer (Abbildung 3) sowie zu einer Diesel R33-Formulierung mit 250 mg/kg Fließverbesserer, 100 mg/kg Korrosionsinhibitor und 15 mg/kg Schmierfähigkeitsverbesserer (Abbildung 4) dargestellt. Die Bildung der ersten Präzipitate bei Diesel R33 ohne Additive (Abbildung 2) begann nach 20 Stunden. Vergleichbare Ergebnisse erzielte die binäre Mischung mit Korrosionsinhibitoren und Schmierfähigkeitsverbesserer (Abbildung 3), sowie die ternäre Mischung mit allen Additiven (Abbildung 4). Alle anderen Probenreihen zeigten bereits nach 10 Stunden eine Präzipitatbildung (Probenreihen sind nicht dargestellt).



Abbildung 2: Visuelle Darstellung der Alterungsreihe von Diesel R33 ohne Additivbeimischung von 0 Stunden bis 100 Stunden



Abbildung 3: Visuelle Darstellung der Alterungsreihe von Diesel R33 mit 100 mg/kg Korrosionsinhibitoren und 150 mg/kg Schmierfähigkeitsverbesserer von 0 Stunden bis 100 Stunden



Abbildung 4: Visuelle Darstellung der Alterungsreihe von Diesel R33 mit 250 mg/kg Fließverbesserer, 100 mg/kg Korrosionsinhibitoren und 150 mg/kg Schmierfähigkeitsverbesserer von 0 Stunden bis 100 Stunden

Die Messung mit dem Rancimat (s. Abbildung 5) nach DIN EN 15751 ergab für den reinen Diesel R33 eine Induktionszeit von 6,43 h. Die Probenreihe, die ansatzweise eine vergleichbare Induktionszeit erreichte, war Diesel R33 mit Korrosionsinhibitor. Diese Probe erreichte eine Induktionszeit von 5,86 h.

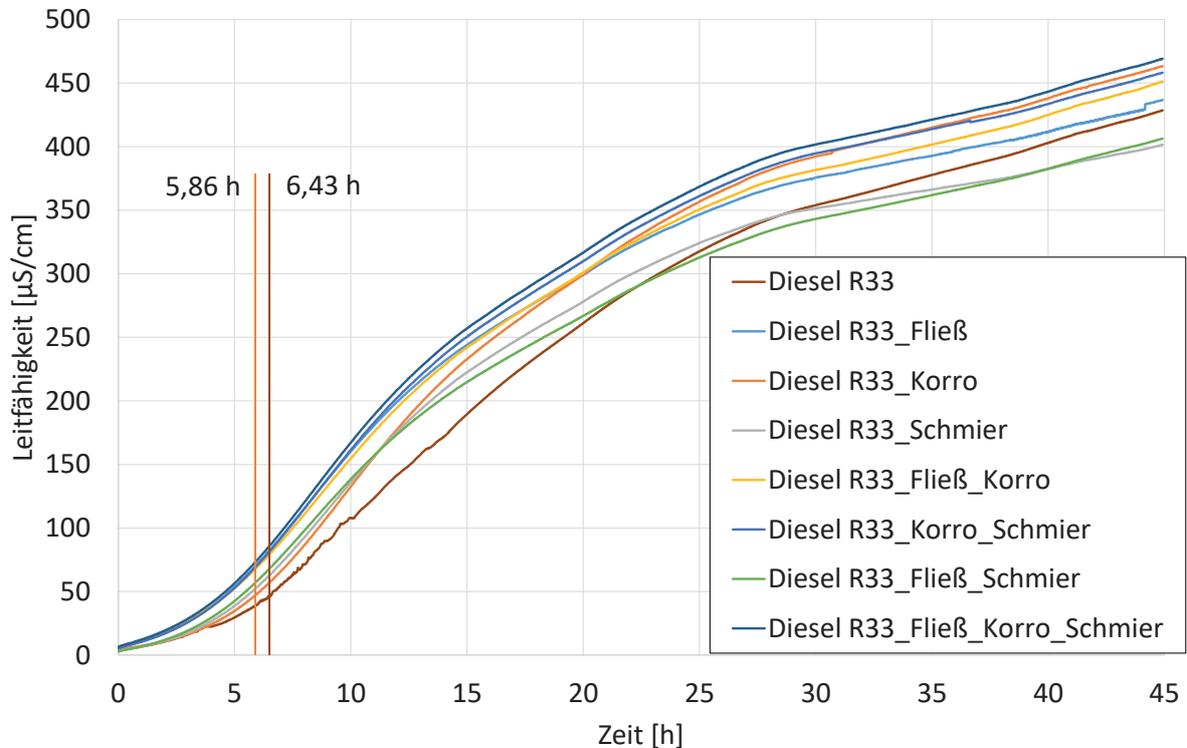


Abbildung 5: Vergleich der Induktionszeiten der verwendeten Kraftstoffproben

Mittels FTIR wurde die obere und untere Phase (vgl. Abbildung 2 bis Abbildung 4) ausgewählter Proben untersucht. Abbildung 6 zeigt für alle Proben nach 100 Stunden Alterung eine Bildung der OH-Valenzschwingung ($3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) und eine intensivere Transmission für eine CO-Valenzschwingung ($1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) für die obere Phase der Kraftstoffproben. Dabei hatten Diesel R33 mit Fließverbesserer sowie Diesel R33 mit Fließverbesserer, Korrosionsinhibitor und Schmierfähigkeitsverbesserer den gleichen Verlauf wie die 100 Stundenprobe des reinen Diesel R33. Dies würde bedeuten, dass die genannten Probenmischungen ein ähnliches Alterungsverhalten besitzen. Genaue Aussagen über eine Struktur kann jedoch nicht getroffen werden. Die Probe Diesel R33 mit Korrosionsinhibitor und Schmierfähigkeitsverbesserer zeigt eine minimal stärkere Ausbildung der OH-Valenzschwingung, jedoch eine schwächere Transmission bei der CO-Valenzschwingung. Eine OH-Valenzschwingung entsteht aufgrund der gebildeten Alkohole, Ketone, Aldehyde Säuren während der Alterung. Zusätzlich zu den genannten Schwingungen weist dieses Spektrum eine Bande bei $2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ auf. Dies entspricht einer CO_2 -Bande. Diese Bande entsteht durch das vorhandene CO_2 in der Raumluft oder des ausgeatmeten CO_2 durch die Messperson oder das Laborpersonal.

In Abbildung 2 bis Abbildung 4 dargestellten Proben konnte eine zwei Phasenbildung beobachtet werden. Beide Phasen wurden einzeln mit Hilfe des FTIR untersucht. In Abbildung 7 ist die obere Phase von ausgewählten Diesel R33-Blends mit Additiven sowie ohne Additive dargestellt. Dabei erzielten die Probenreihen Diesel R33 mit Fließverbesserer nach 100 h Alterung und Diesel R33 mit Fließverbesserer, Korrosionsinhibitor und Schmierfähigkeitsverbesserer nach 100 h Alterung die geringste Ausprägung der OH-Valenzschwingung ($3400-3600\text{ cm}^{-1}$). Im Vergleich zu diesen Proben besitzt die 100-Stundenprobe des Diesel R33-Blends ohne Additive und Diesel R33 mit Korrosionsinhibitor und Schmierfähigkeitsverbesserer eine stärker ausgeprägte OH-Valenzschwingung ($3400-3600\text{ cm}^{-1}$).

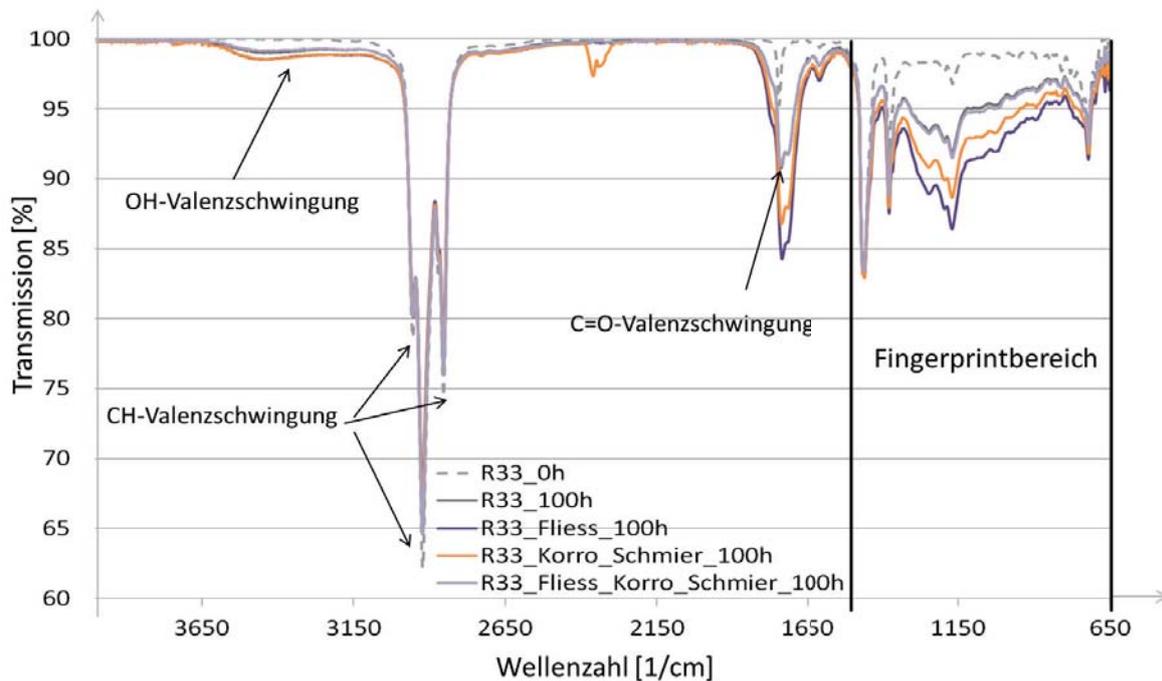


Abbildung 6: FTIR Spektren Vergleich von Diesel R33 mit Diesel R33 und verschiedenen Additiven der oberen Phase

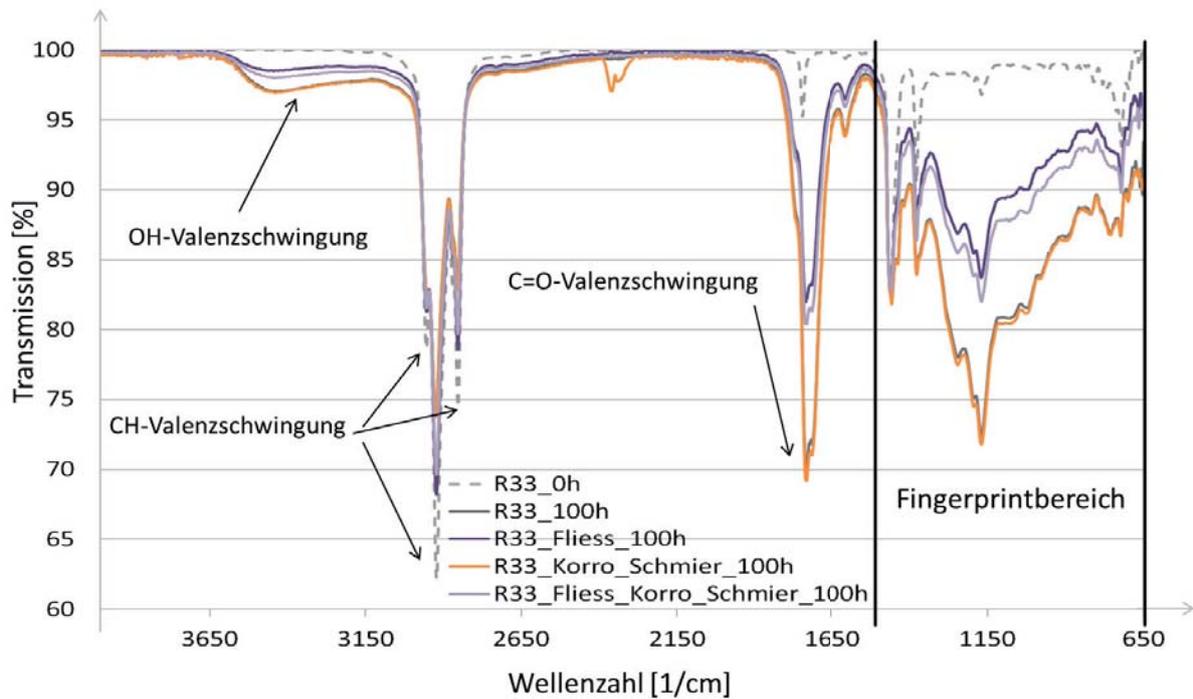


Abbildung 7: FTIR Spektren Vergleich von Diesel R33 mit Diesel R33 und verschiedenen Additiven der *unteren* Phase

Mit der GC/MS wurde der Abbau der Biodieselcharakteristischen GC-Peaks im Diesel R33 Blend untersucht. Für den verwendeten Biodiesel sind die C16:0, C18:1, C18:2 und C18:3 markant. Dabei steht C für die Kohlenstoffkette, die nächste Zahl für die Kettenlänge und die Zahl nach dem Doppelpunkt für die in der Kohlenstoffkette enthaltenen Doppelbindungen. Für die flächenspezifische Betrachtung des Abbaus der Doppelbindungen wurde der im Biodiesel vorhandene C16:0-Peak als Standard gewählt. Abbildung 8 zeigt die Auswertung, dass beim reinen „Diesel R33“ der Restgehalt des C18:1 nach 100 h bei 21 % lag. Die Dreifachbindung (C18:3) war bereits nach 20 h abgebaut worden. Die Doppelbindung einer C18-Kette (C18:2) war nach 40 h nicht mehr messbar. Der C18:1 wurde auf 20 % vom Ausgangswert reduziert.

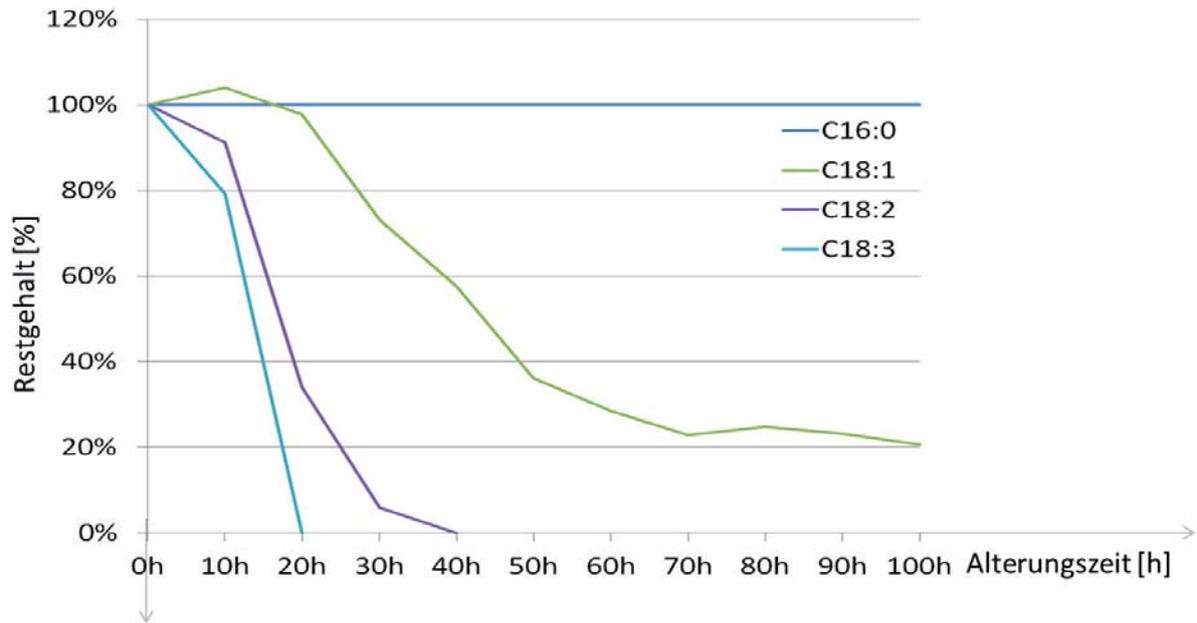


Abbildung 8: Abbaubetrachtung der Biodieselspezifischen GC-Peaks in Diesel R33

Ein vergleichbares Ergebnis konnte nur die Probe Diesel R33 mit Korrosionsinhibitor und Schmierfähigkeitsverbesserer erzielen (Abbildung 9). Auch dort lag der Restgehalt des C18:1 nach 100 h bei 21 % und der C18:3 war ebenfalls nach 20 h komplett abgebaut. C18:2 war bereits nach 30 h abgebaut.

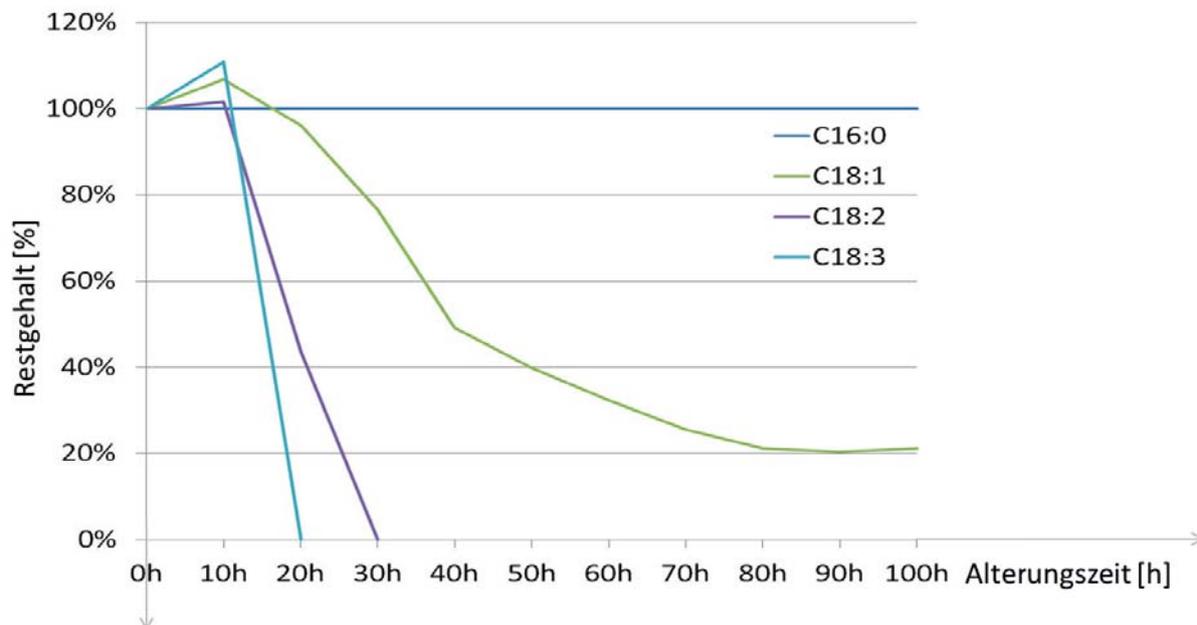


Abbildung 9: Abbaubetrachtung der Biodieselspezifischen GC-Peaks in Diesel R33+Korrosionsinhibitoren+Schmierfähigkeitsverbesserer.

Bei allen anderen Probenreihen (nicht in diesem Paper gezeigt) lag der Restgehalt des C18:1 deutlich unter 20 %.



Zusammenfassung

Zusammenfassend ist Diesel R33 ein 33%-iger biogener Dieselmotorkraftstoff, der bereits im Flottenbetrieb erprobt wurde. Die Wechselwirkungen von Diesel R33 mit einem Fließverbesserer, Korrosionsinhibitor und einem Schmierfähigkeitsverbesserer wurden analysiert. Dabei traten erste Präzipitate bei einer Diesel R33-Mischung erst nach 20 h auf, wenn die Additive Korrosionsinhibitoren und Schmierfähigkeitsverbesserer enthalten sind. Weiterhin zeigten Diesel R33 mit allen drei Additiven in der oberen Phase im FTIR Spektrum den gleichen Verlauf, wie die 100-Stundenprobe von Diesel R33. Diesel R33 mit Fließverbesserer und Diesel R33 mit allen drei Additiven haben in der unteren Phase wiederum einen besseren Verlauf als die 100-Stundenprobe von Diesel R33. Bei der Untersuchung des Abbaus von Biodiesel konnten vergleichbare Ergebnisse mit einer Diesel R33-Mischung mit einer Additivkombination aus Korrosionsinhibitoren und Schmierfähigkeitsverbesserer erzielt werden.

Literaturverzeichnis

[1] Kristin Götz, Stefan Zickmann, et al., Diesel R33, Band 15 der Fuels Joint Research Group, Hrsg.: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger, Cuvillier Verlag Göttingen, 2015.

[2] LIQUI MOLY, Diesel-Kraftstoff fit für den Winter machen, http://www.liquimoly.de/liquimoly/web.nsf/id/li_domb8zzk8s.html, 13. November 2012, [Zitat vom: 25. März 2016.].

[3] Aral, Additive, <http://www.aral.de/de/forschung/kraftstoffe/dieselmotorkraftstoffe/additive.html>, 2016 [Zitat vom: 25. März 2016.]

[4] Afton Chemical Corporation, Schmierfähigkeitsverbesserer-Additive für Diesel-Afton Chemical, https://de.aftonchemical.com/Solutions/FülAdd/Specification_Distribution/Diesel/Pages/LubrictyImprovers.aspx, [Zitat vom: 25. März 2016.].

[5] DIN EN 15751:2014, "Automotive fuels – Fatty acid methyl ester (Fame) fuel and blends with diesel fuel – Determination of oxidation stability by accelerated oxidation method", Beuth-Verlag, 2014.

[6] Metrohm. 873 Biodiesel Rancimat. Herisau : s.n., 2009.



Motoröl – Kraftstoffwechselwirkungen



Development of a process to selectively remove oligomers formed in motor oil

Jerome D. A. Kpan¹

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

Abstract

The presence of biodiesel in motor oil not only bring about oil dilution but also hasten the degradation of the oil. The level of unsaturation in the biodiesel makes it more susceptible to autoxidation in the presence of high temperature and atmospheric oxygen. The underlying effect is an autoxidation reaction known as oil ageing. Deactivated adsorbents, silica gel and alumina were used for the removal of oligomers formed in ageing motor oil. The adsorption experiments were carried out as a function of initial and final concentration of the adsorbate, adsorbent dosage and temperature. The experimental data were analyzed using the pseudo second order kinetic model. The equilibrium data satisfied Freundlich Isotherm model best. The change in standard free energy (ΔG^\ominus) was calculated. The thermodynamic study showed that oligomer adsorption was favorable and spontaneous.

Keywords

Oligomers, Motor oil, Adsorption isotherm, Kinetics, Equilibrium.

INTRODUCTION

Biodiesel has shown significant promise as a potential renewable automotive fuel but it comes with some associated problems. This is with respect to the formation of deposits and sludge which lead to speedy degradation of the motor oil. This study focused on the selective removal of oligomers formed as a result of the influence of biodiesel presence in motor oil.

Currently we have commercial blending of diesel fuel up to 7 % with biodiesel [1] and this leads to problems with engine oil in cars. The regeneration of the particle filter lead to an increase entry of unburnt fuel into the engine oil. The immediate effect of this fuel entry is engine oil dilution which can be observed in all diesel fueled engines. Again, the unburnt fuel migrates down the wall of the cylinder of the piston assembly. This area is lubricated to ensure smooth operation of the piston due to the fact that the friction in this area is the main contributor to overall mechanical power loss [2]. Due to the continuous reciprocal motion of the piston, the lubricant is exposed to heavy wear from the friction surfaces as well as contamination from exhaust gases and other combustion products such as unburnt fuel which



migrates down the wall and when combined with heat generated through friction contributes significantly to the degradation of the lubricant [2].

Unlike biodiesel, the commercial diesel fuel can evaporate out of the engine oil because it has a lower boiling point. Biodiesel on the other hand, has a boiling point of about 360 °C. The temperature of the sump of the engine is much less than this temperature and this explains why it accumulates in the engine oil. Also due to the level of unsaturation in the biodiesel and hence its susceptibility to autoxidation in the presence of high temperature and atmospheric oxygen, it has a big influence on the motor oil stability. The underlying effect is an autoxidation reaction known as oil ageing. Apart from the engine oil dilution, the autoxidation of the oil and biodiesel leads to the ageing process which eventually lead to the formation of oligomers. [3, 4, 5].

The adsorption techniques has been found to be an efficient process to remove oligomers. Deactivated adsorbents have been extensively used in this project. The aim of this study is to selectively remove the oligomers from the ageing motor oil without affecting its chemistry so that the motor oil can cover its normal intended millage before been changed.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals and reagent

All the solvents used were of UV-grade purchased from Carl Roth GmbH Co. KG and Sigma Aldrich (Darmstadt, Germany). Silica gel 60, 0.2-0.5 mm and molar mass of 60,09 g/mol and Aluminium oxide 90 neutral, 0.063-0.2 mm mesh (70 %), with molar mass of 101,94 g/mol were bought from Carl Roth GmbH Co. KG-Germany. 3-Aminopropyltrimethoxysilane was purchased from Sigma Aldrich Chemical Company, Germany.

Preparation of adsorbents

Since the active sites on Silica gel or Alumina adsorbents do not possess the same energy of interaction with a given solute and in order not to adsorb the additives, the energetic sites were occupied controllably by the use of Dimethyldichlorosilane (DMDCS), 3-Aminopropyltrimethylsilane and Water in a process of deactivation. The degree of deactivation is specified by the weight present of the deactivation solvent added to the adsorbent. This was done with respect to the composition of the ageing oil.

Preparation of deactivated Silica gel using Dimethyldichlorosilane

20% of DMDCS solution was prepared in a bottle by taking 100 mL of the DMDCS solution and diluting it to 500 mL with Toluene. 50 g of Silica gel was soaked in the deactivation solution for about 30minutes. After rinsing it twice with pure toluene, it was again soaked in Methanol for about 30minutes and rinsed with methanol before been dried under Nitrogen atmosphere.

Preparation of 3-aminopropyl silica gel

Silica gel (50 g) was deaerated under vacuum for 30 min and then shaken at 50°C for 20 hr with 3-aminopropyltrimethoxysilane in various percentages in toluene, 100 ml. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered and successively washed with 200 ml

each of toluene and methanol. The gel was stored at room temperature after drying under vacuum at 50°C for 24hr [12].

Oil and fuel mixtures

For the purposes of the ageing experiments, a mixture of pure neat base oil with a viscosity of 30.97 mm²/s at a temperature of 40 °C (5.91 mm²/s at 100 °C) with Rapeseed oil Methyl Ester (RME) was used. RME is considered to be one of the best biodiesel fuels as an alternative fuel which can be used in diesel engines. It consists of fatty acid methyl ester (FAME) from different vegetable oils. For this study, only rapeseed oil methyl ester (RME) was used. The analysis of RME used in this study showed a viscosity at 40 °C of 4.52 mm²/s and a density at 15 °C of 0.88 g/cm. The mixing ratios of the mixtures were 20% RME and 80% Motor oil. This was due to the fact that the average amount of biodiesel that accumulates in the engine after burning a full tank of fuel stands between 20-30%. [5] This mixing ratio even falls in line with Fang and McCormick [6] definition of worse-case scenario of biodiesel admixtures that has ever been used in laboratory ageing tests. They have postulated that mixtures containing 20 % to 30 % biodiesel in diesel fuel have the highest tendency for deposit formation. Therefore, a mixture of 80 % base oil and 20 % biogenic fuel was aged [2]. The ageing apparatus consisted of a gas wash bottle with an inlet channel. Air flow at a rate of 300 mL/min was used as the reaction gas at a reaction temperature of 100°C. The samples were aged for different time durations of 60hours, 100hours, 140hours and 180hours. The volatile decomposition products formed during the ageing process were passed out through a collection vessel filled with distilled water.

Column chromatographic method of separation

A column chromatography experiments were carried out to investigate the effect of adsorbent dose, contact time on the adsorption of oligomers on the deactivated adsorbents and their pure counter parts by varying the parameters under study and keeping other parameters constant. The aged oil mixture had 20 mL of fresh Universal motor oil added to it. This was done to ensure that the additives in the Universal oil were intact before the separation with the adsorbents. In each experiment, 10g weighed amount of adsorbent was fed into the chromatographic column and 30 mL of the aged oil mixture was added onto it.

The percentage removal of oligomers and amount of oligomers adsorbed on the adsorbent was calculated by equations 1 and 2 respectively [7].

$$\% \text{ removal} = \frac{100[C_o - C_e]}{C_e} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{[C_i - C_e]V}{W} \quad (2)$$

where q_e is the quantity of oligomers adsorbed on the adsorbent at the time of equilibrium [mg/g], C_i and C_e are the initial and equilibrium concentrations [mgL⁻¹] of the oligomers in solution respectively; V is the volume [L] of solution and W is the weight of adsorbent [g]. All adsorption experiments were performed in triplicate and the mean values were used in data analysis.



Kinetic Studies

The kinetic study experiments were basically identical to these of adsorption equilibrium method. The amount of adsorption q_t [mg/g] at time t , was calculated by,

$$q_t = [C_i - C_t]V/W \quad (3)$$

where C_t [mg/L] is the liquid phase concentration of oligomers at any time.

THEORY OF ADSORPTION ISOTHERM

Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms were adopted to quantify the adsorption capacity of the adsorbent for the removal of oligomers.

Langmuir Isotherm

Langmuir isotherm is modelled based on the assumption that maximum adsorption corresponds to a saturated monolayer of solute molecules on the adsorbent surface. The linear form of the Langmuir isotherm equation is given by

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_i K_L} + \frac{C_e}{q_i} \quad (4)$$

where C_e [mg/L] is the equilibrium concentration of the adsorbate, q_e [mg/g] is the amount of adsorbate adsorbed per unit mass of adsorbent, q_i and K_L are Langmuir constants related to adsorption capacity and rate of adsorption respectively. q_i is the amount of adsorbate at complete monolayer coverage [mg/g] which gives the maximum adsorption capacity of the adsorbent and K_L [L/mg] is the Langmuir isotherm constant that relates to the free energy of adsorption. The linear plot of specific adsorption capacity C_e/q_e against the equilibrium concentration C_e shows that the adsorption obeys the Langmuir model. The Langmuir constant q_i and K_L were determined from the slope and intercept of the plot and are presented in table 2.

Freundlich Isotherm

The Freundlich isotherm can be applied to non ideal adsorption on heterogeneous surfaces as well as multilayer adsorption and its linear form is represented by the equation.

$$\log q_e = \log k_f + 1/n \log C_e \quad [5]$$

where q_e is the amount of oligomers absorbed per unit weight of the adsorbent, [mg/L], k_f is [mg/g [L/mg]] is a measure of adsorption capacity and $1/n$ is the adsorption intensity. In general, the value of k_f increases as the adsorption capacity of a given adsorbate increases. Therefore, the magnitude of the exponent $1/n$ gives an indication of the favorability of adsorption. The value of $n > 1$ signals a favorable adsorption condition [8,10] while the value of $1/n$ lying in the range of 1 to 10 confirms the favorable condition for adsorption. A linear plot of $\log q_e$ against $\log C_e$ shows that the adsorption follows the Freundlich model. See Table 3.



Temkin isotherm

Temkin isotherm is but one of the best adsorption isotherms. It comes with a factor that explicitly takes into account adsorbing species-adsorbate interactions. This isotherm makes use of simple assumptions: (1). That the heat of adsorption of all the molecules in the layer decreases linearly with coverage due to the adsorbate-adsorbate interactions, and (2) Adsorption is characterized by a uniform distribution of binding energies up to some maximum binding energy [9]. Temkin isotherm therefore describes the behavior of adsorption systems on heterogeneous surfaces and is represented by the following equation:

$$q_e = RT/b \ln[AC_e] \quad [6]$$

in the linear form, equation [6] can be expressed as:

$$q_e = RT/b \ln A + RT/b \ln C_e$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad [7]$$

where $B = RT/b$

The adsorption data can therefore be analyzed according to equation 7. A plot of q_e against $\ln C_e$ enables the determination of the isotherm constants A and B. A is the equilibrium binding constant [1/mol] corresponding to the maximum binding energy and constant B is related to the heat of adsorption. The oligomers adsorption by adsorbents and the values of the parameters are given in Table 4.

Adsorption kinetics

The kinetics of adsorption describes the rate of the solute uptake and consequently this rate controls the residence time of the adsorbate uptake at a solid-liquid interface [11]. The kinetics of oligomers adsorption by the adsorbents were analyzed using the Pseudo first-order, Pseudo second-order and intra-particle diffusion model. The correlation between experimental data and the kinetic models was expressed by the correlation coefficient (R^2) value close or equal to 1. Therefore, a relatively high R^2 value indicates that the model indeed describes the kinetics of oligomer adsorption by the adsorbents as been successful.

Pseudo first order kinetic model

The Langergren's first order rate equation in a linear form is as follows [7],

$$\ln [q_e - q_t] = \ln q_e - K_1 t \quad [8]$$

Whereas q_e is the amount of oligomers adsorbed onto the adsorbent at equilibrium [mg/g], q_t is the amount of oligomers adsorbed onto the adsorbent at any given time t [mg/g] and K_1 [min^{-1}] is the rate constant of the pseudo first order adsorption which can be calculated from the slope of the linear plot of $\ln[q_e - q_t]$ against t, with slope = K_1 , and $q_e =$ intercept. The pseudo first order rate constant and correlation coefficient (R^2) values are given in Table 5.



Pseudo second order kinetic model

The linear form of pseudo second order model is given as

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad [9]$$

where K_2 [$\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$] is the rate constant of the pseudo second order adsorption, q_e is the amount of oligomers adsorbed onto the adsorbent at equilibrium [mg/g], and q_t is the amount of oligomers adsorbed onto the adsorbent at any given time, t [mg/g]. Therefore, a plot of t/q_t against t should give a linear relationship from which q_e and K_2 can be calculated from the slope and intercept of the plot [11]. In table 6 are the values of pseudo second order rate constant K_2 , and the correlation coefficient (R^2).

Intra-particle diffusion model

The Weber and Morris model of intra-particle diffusion was used based on the equation for the rate constant as stated below

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad [10]$$

Where K_{id} is the intra-particle diffusion rate constant [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$] and C is constant. Hence if the intra-particle diffusion is the rate limiting step, it brings to the fore that the graphical representation of adsorbed oligomers q_t [mg g^{-1}], the square root of the contact time [$t^{1/2}$] should therefore yield a straight line which passes through the origin [9]. The plot of q_t against $t^{1/2}$ will yield the value of the intra-particle diffusion rate constant [K_{id}] and correlation coefficient (R^2) can be determined from the slope and intercept respectively. The intra-particle diffusion rate constant K_{id} , the correlation co-efficient (R^2) values are reported in table 7.

THERMODYNAMIC TREATMENT OF THE ADSORPTION PROCESS

The effect of temperature on the adsorption of oligomers by deactivated adsorbents were investigated at two different temperatures of 298, and 398K. The Van't Hoff equation which relates the free energy of an adsorption to its equilibrium constant was used in this analysis, equation 11

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_D \quad [11]$$

K_D – single point or linear adsorption distribution coefficient

$$K_D = C_a/C_e \quad [12]$$

C_a - equilibrium adsorbate concentration on adsorbent

C_e - equilibrium adsorbate concentration in solution

With the adsorption distribution coefficient known from the determinations at the two different temperatures, the free energy change of the adsorption can be determined. The adsorption of oligomers will occur spontaneously at given temperature should the free energy change, ΔG^0 be negative. The values of the free energy change are presented in table 8.



INSTRUMENTATION

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

For FTIR analysis, a Nicolet 6700 FTIR from Thermo Scientific Company was used. This instrument had been equipped with an ATR-crystal for ATR spectroscopy. The Thermo Scientific Omnic Software was used for the evaluation of the measurements. The crystal needed just a drop of the sample and it's sufficient for analysis. A DTGS detector was in use in the machine. It has an XT-KBr beam splitter.

Size exclusion chromatograph (SEC)

SEC measurements were done with Agilent Technologies 1260 Infinity SEC Systems. 10 mg of the sample was mixed with 1000 μ L THF. Table 1 shows the method parameters of the SEC System.

Table 1: Parameters of the SEC System

Column 1	PSS SDV 50 Å 3 μ l
Column 2	PSS SDV 100 Å 3 μ l
Column 3	PSS SDV 1000 Å 3 μ l
Column temperature	30°C
Injection volume	100 μ l
Eluent	THF
Flow rate	0,7 mL/ min
Calibration standard	Agilent PL 2070-100

RESULTS AND DISCUSSIONS

Effect of adsorbent dosage

Figure .1.shows the removal of oligomers by the adsorbent at different dosages, 5 g, 10 g, 15 g, and 20 g /30mL. The adsorption increases as adsorbent concentration also increases. This is due to the increase in surface area and by that the availability of more adsorption site.

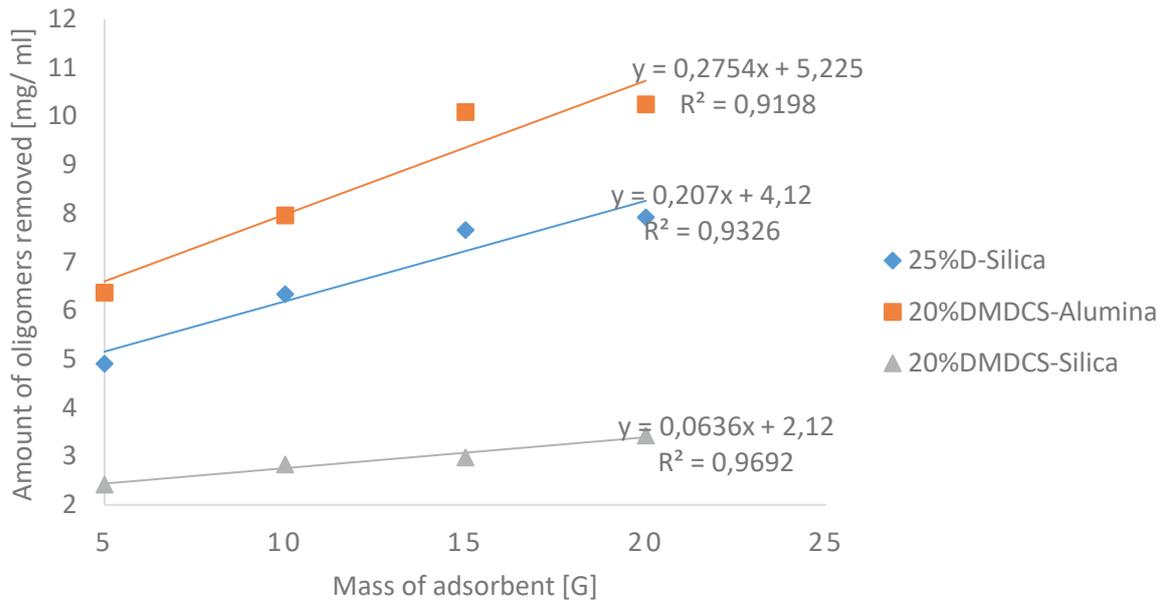


Fig. 1 Removal of oligomers by adsorbent at different dosages

Adsorption isotherms

Three different isotherm models were used to fit the experimental data, the Langmuir, Freundlich and Temkin models as given in Figures 2, 3 and 4 and the parameter values are given in the tables 3, 4, and 5.

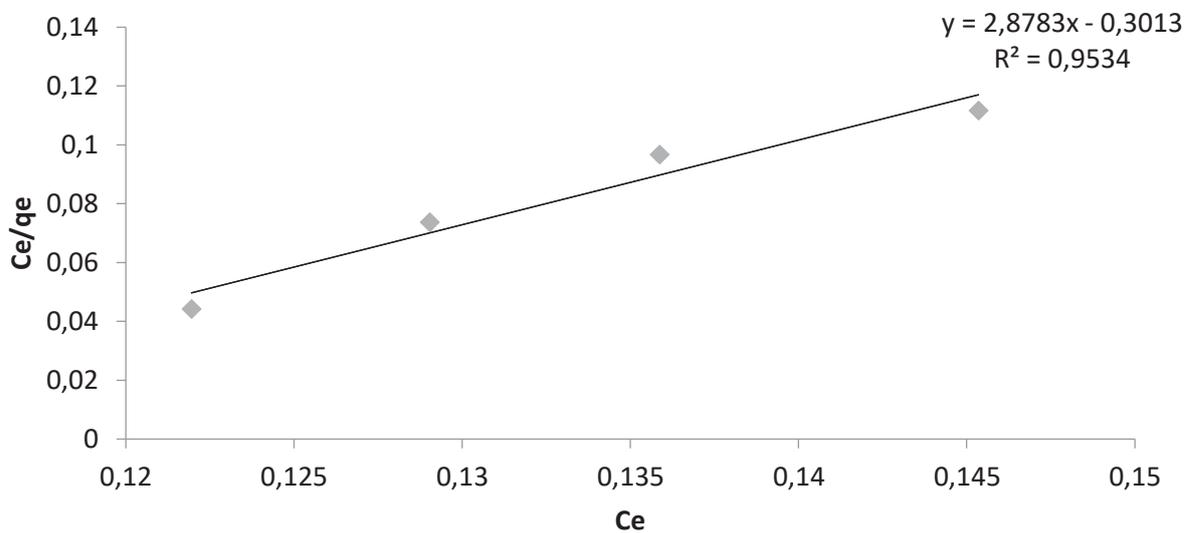


Figure 2 Langmuir isotherm for adsorption of oligomers onto 20%DMDCS-Silica adsorbent

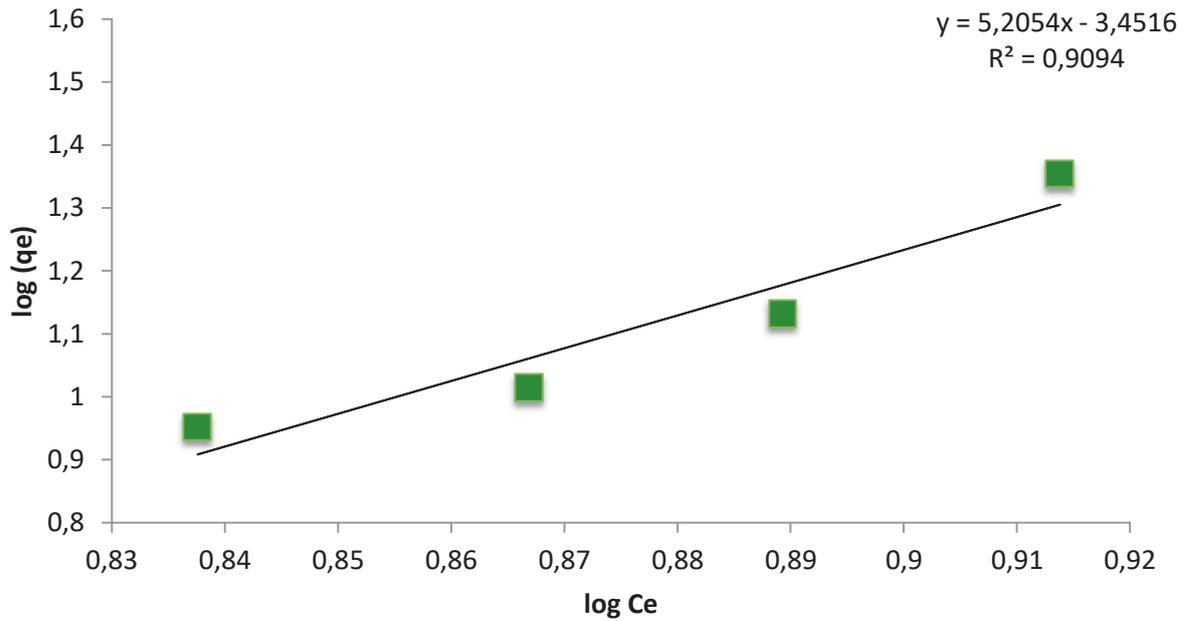


Figure 3 Freundlich isotherm for adsorption of oligomers onto 20%DMDCS-Silica adsorbent

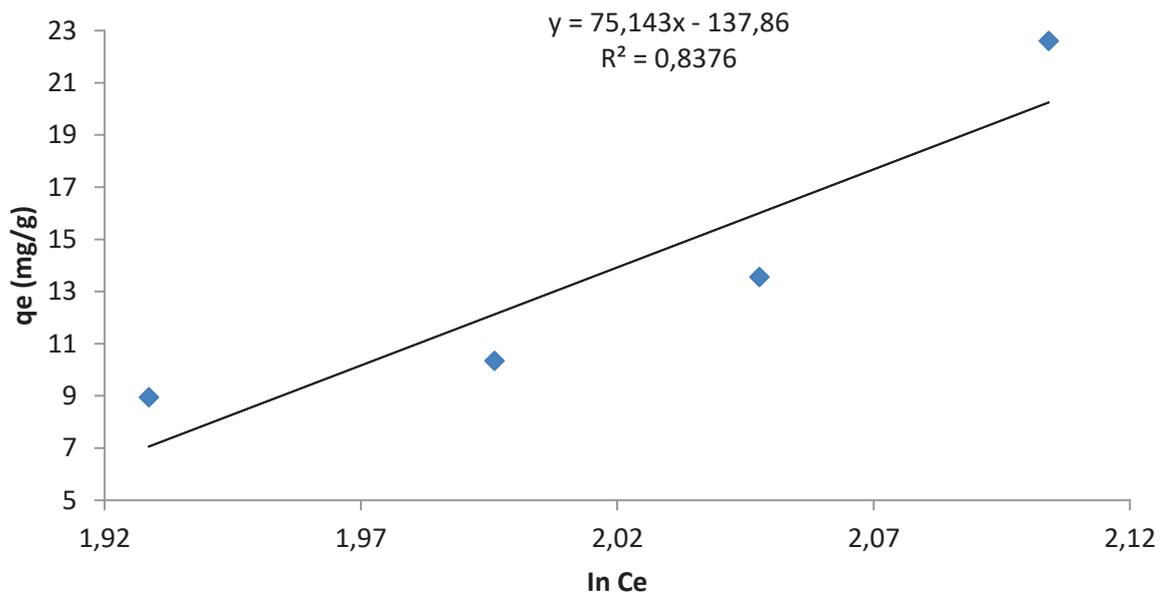


Figure 4 Temkin isotherm for adsorption of oligomers onto 20%DMDCS-Silica adsorbent

Table 3 Langmuir isotherm constants

Adsorbent	q_{max}	K_L	R^2
20%DMDCS-Silica gel	0.3474	-9.55	0.9534
20%DMDCS-Alumina	1.9885	-7.063	0.8664
25%D-Silica gel	1.8315	-5.1461	0.8214



Table 4 Freundlich isotherm constants

Adsorbent	K_F	n	R^2
20%DMDCS-Silica gel	-2.24	0.192	0.9094
20%DMDCS-Alumina	21.30	1.56	0.9433
25%D-Silica gel	17.38	1.35	0.9906

Table 5 Temkin isotherm constants

Adsorbent	A (L/g)	B	R^2
20%DMDCS-Silica gel	-1.64	75.14	0.8376
20%DMDCS-Alumina	9.41	19.62	0.9657
25%D-Silica gel	2.55	27.46	0.9884

The Langmuir isotherm constant value gives maximum adsorption of 0.3474, 1.9885, 1.8315 mg g^{-1} for 20%DMDCS-Silica gel, 20%DMDCS-Alumina and 25%D-Silica gel respectively.

From the table 4, it is clear that the Freundlich isotherm constant value $1/n$ [or] n is the adsorption intensity. The 'n' values lie in between 1 to 10 confirms the favorable condition for adsorption using 20% DMDCS-Silica gel and 25%D-Silica gel adsorbents.

From the table.5, it is clear that the Temkin isotherm constant value indicating maximum binding energy $B= 75.14$ and relating to the heat of adsorption didn't give a good correlation coefficient as compared to the other adsorbents.

All the three models gave good correlation co-efficient (R^2) but considering results from the tables for oligomers on adsorbents, the adsorption process fits more to Freundlich model. This indicates a multilayer adsorption.

Adsorption Kinetics

The kinetics of oligomers adsorption by adsorbents was studied with respect to different initial and final concentration after adsorption process. For evaluating the adsorption kinetics, the Pseudo first order, the pseudo second order, and intra-particle diffusion models were used to fit the experimental data by using linear regression analysis method and it is given in Figures 5, 6, and 7. The parameters of these models are summarized in tables.6, 7, and 8. The high correlation coefficient (R^2) values indicate the fitness of the model and describe the kinetics of oligomer adsorption by the adsorbents as been successful.

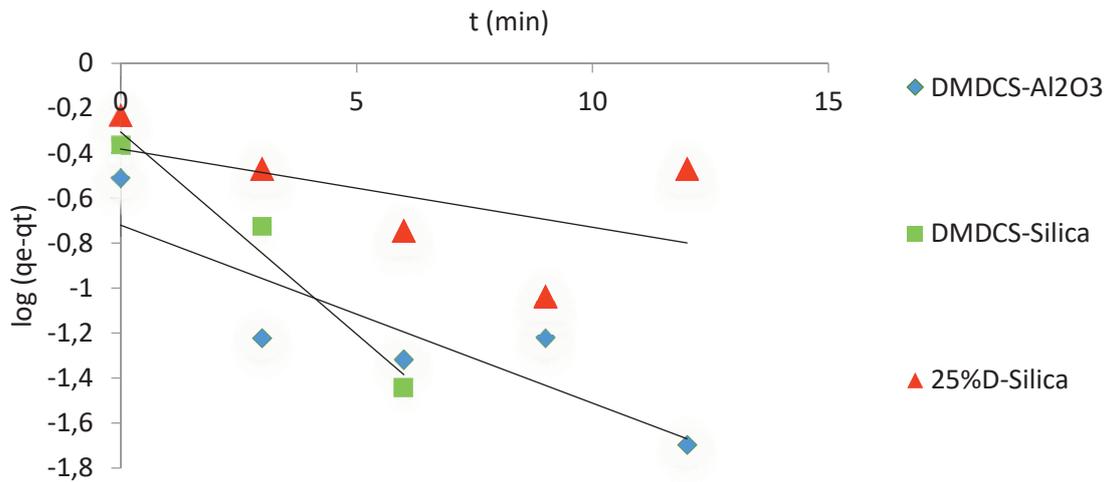


Figure 5 Pseudo First Order Kinetic Model

Table 6. The parameters of Pseudo First Order Kinetic Model

Adsorbent	Q^{expt}	Q^{cal}	K_1	R^2
20%DMDCS-Silica gel	1.256	0.465	0.1552	0.8422
20%DMDCS-Alumina	2.333	0.174	-0.0996	0.8422
25%D-Silica gel	2.231	0.416	-0.0348	0.2853

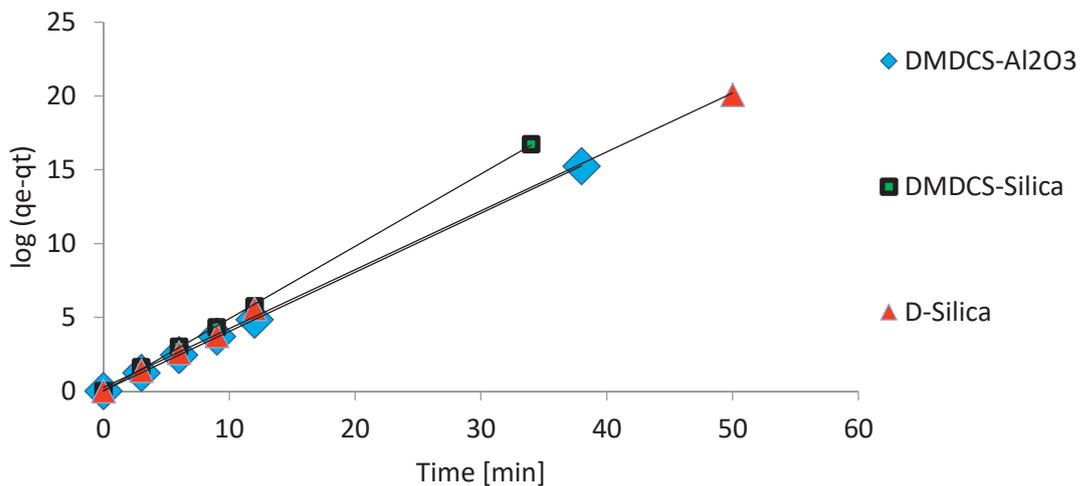


Figure 6 Pseudo Second Order Kinetic Model



Table 7. The parameters of Pseudo Second Order Kinetic Model

Adsorbent	Q_{expt}	Q_{cal}	K_1	R^2
20%DMDCS-Silica gel	1.256	1.308	0.655	0.9774
20%DMDCS-Alumina	2.333	2.2379	14.978	0.9998
25%D-Silica gel	2.231	2.506	0.63	0.9986

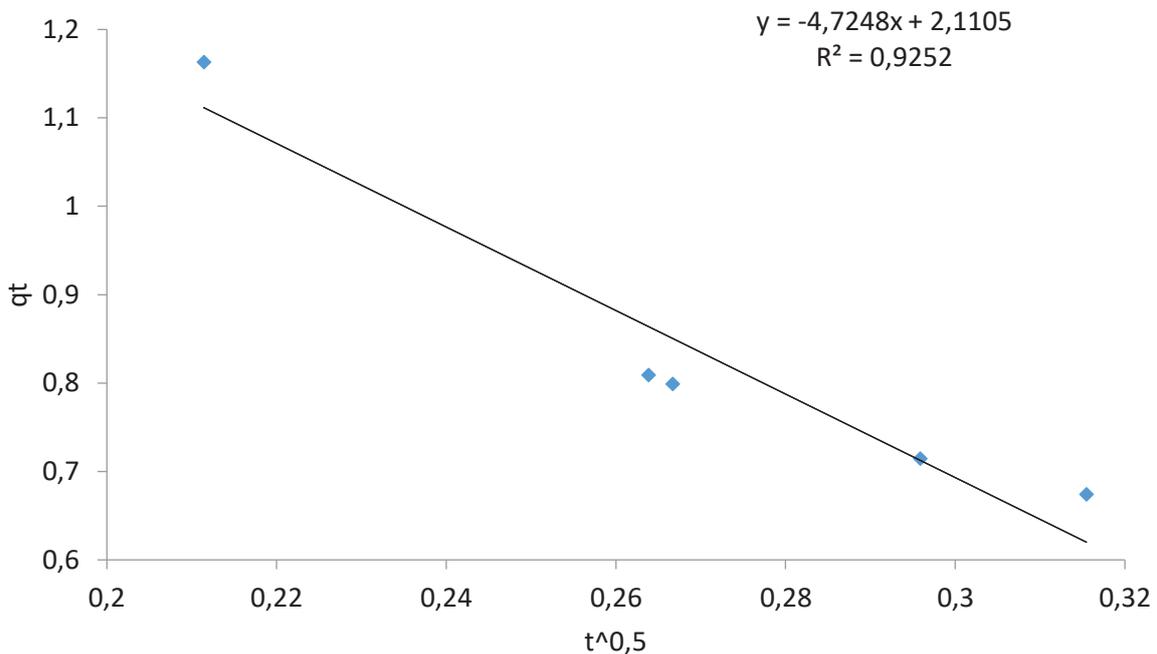


Figure 7 Intra-particle diffusion model for 20%DMDCS-Silica gel

Table 8 The parameters of Intraparticle diffusion model

Adsorbent	C	K_{id}	R^2
20%DMDCS-Silica gel	2.1105	-4.7248	0.9252
20%DMDCS-Alumina	2.1359	0.0887	0.8938
25%D-Silica gel	2.0112	0.0745	0.6912

From the kinetic data, the q_e value calculated from the pseudo first order model is less than that of the experimental value. But the q_e values calculated from the pseudo second order model are nearly equal to the experimental value. The correlation co-efficient (R^2) is higher for pseudo second order and thus shows that the adsorption of oligomers by deactivated adsorbent follows the pseudo second order kinetic model.

The same experimental data were used for the intra-particle diffusion model and the intra-particle diffusion constant [K_{id}], intercept and the correlation co-efficient (R^2) are thus



calculated. From the data, the intercept value gives an indication as to the lines are not passing through origin. Therefore some other process could have affected the adsorption. Hence the value of the correlation co-efficient [R^2] is less than that of pseudo second order model.

From the above tables, 4, 5, and 6 of all the four kinetic models, the adsorption of oligomers points to the pseudo second order kinetic model.

Thermodynamic parameter

The thermodynamic parameter, the changes in standard free energy change [ΔG^0] for the adsorption process of oligomers by the adsorbent was calculated based on the adsorptions at two different temperatures. The values of these calculated parameters are shown in table 9

Table 9. Thermodynamic parameters

Adsorbent	Temperature/K	ΔG^0 [KJ.mol ⁻¹]
20%DMDCS-Silica gel	298	1.6185
20%DMDCS-Silica gel	393	2.8402
20%DMDCS-Alumina	298	-3.3208
20%DMDCS-Alumina	393	-7.2351
25%D-Silica gel	298	-2.9086
25%D-Silica gel	393	-5.8653

The adsorption data indicates that ΔG^0 values for all the adsorbents except 20%DMDCS-Silica gel were negative at all temperatures. The negative ΔG^0 confirms the spontaneous nature of adsorption. The magnitude of ΔG^0 suggests that the adsorption is a physical adsorption process.

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

The SEC analysis was performed to detect the changing trend of the molar masses of the oligomer molecules built up during the ageing process and after the separation using the adsorbents. In Figure 8 the chromatograms of the neat base oil mixed with RME before and after ageing for 60 h at a temperature of 150°C are shown. As further shown in figure 9 the analysis with SEC presents a brighter picture of the neat base oil mixture with RME. This is an indication that the adsorbent has great potential in removing the bigger built molecules formed during the ageing process. The polarity of the adsorbent and that of the oligomers therefore play a key role in this adsorption process.

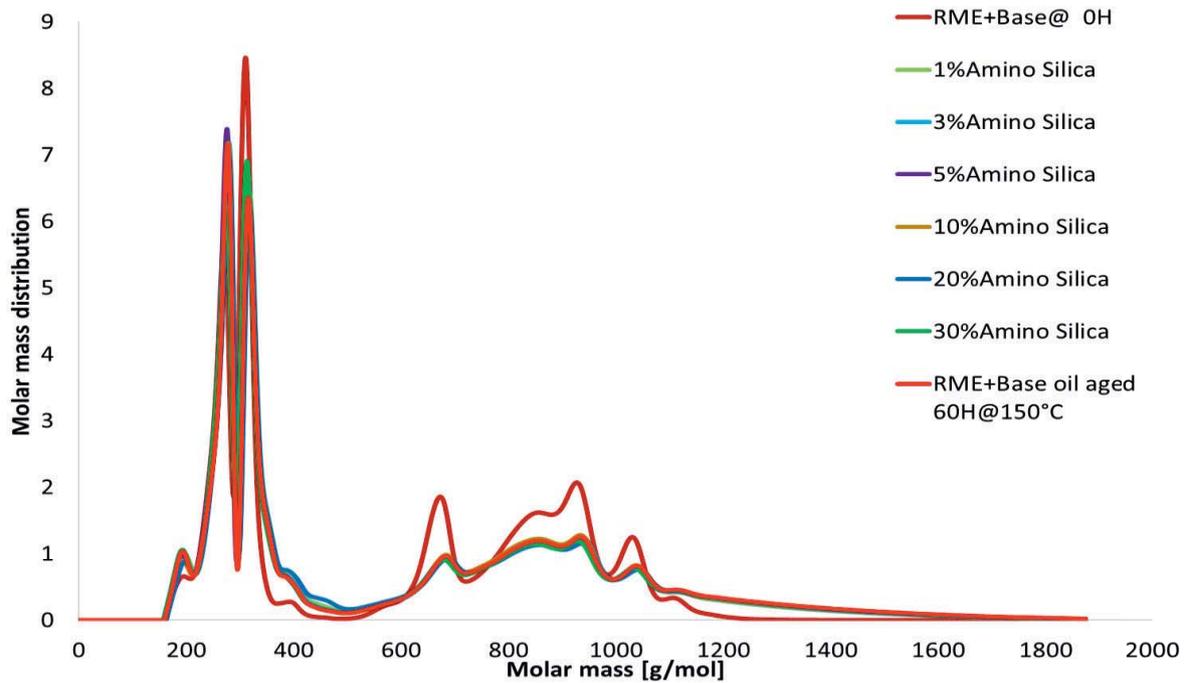


Figure 8: SEC of aged neat base oil mixed with RME before and after separation with adsorbents

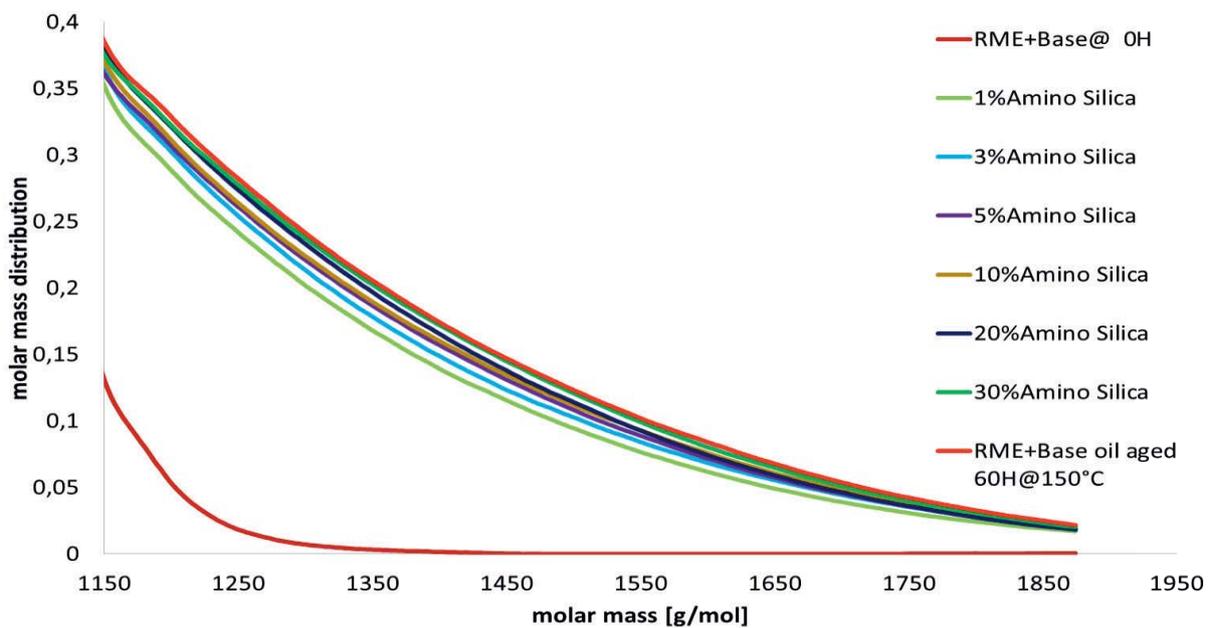


Figure 9: Zoomed SEC of aged neat base oil mixed with RME before and after separation with adsorbents

Total acid number (TAN) of the aged mixtures

The degradation products of biodiesel include the likes of epoxides, ketones, formic acid, alcohols, saturated aldehydes and unsaturated trans aldehydes. These are acidic volatile decomposition products formed during the aging and the changes in their level of the total acid number also indicate the effectiveness of the adsorbent in excluding some of the



oligomers. As shown in figure 10 there is a decrease in the total acid number and indeed this confirms that the adsorption did remove some of the oligomers from the aged motor oil.

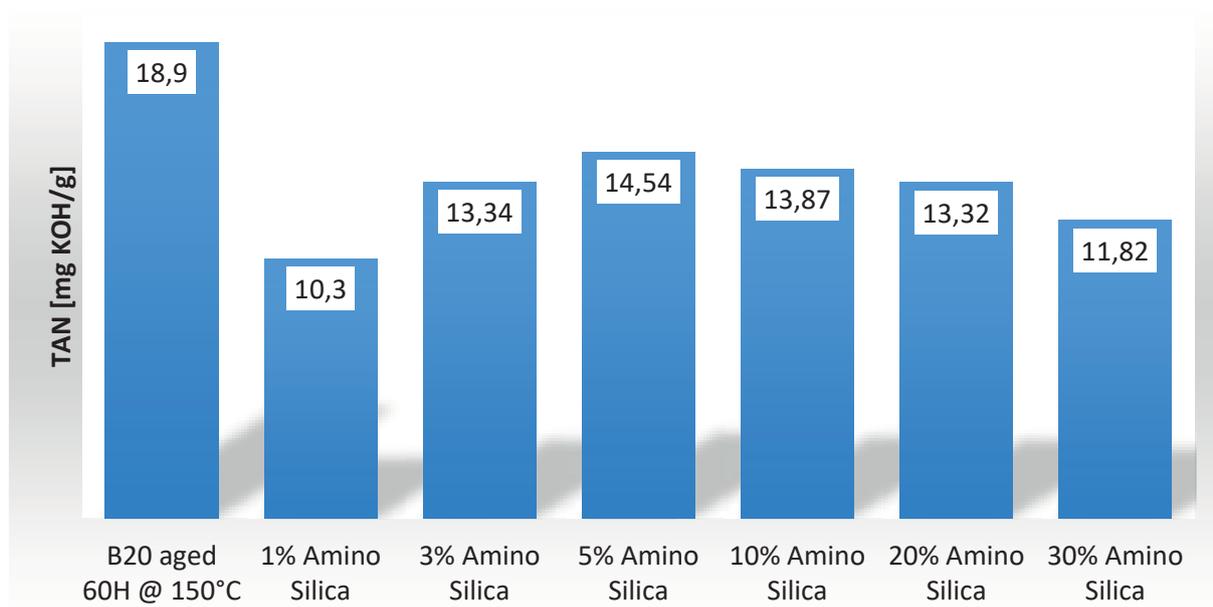


Figure 10 Total acid numbers before and after separation with deactivated adsorbents

Impact of adsorbent on additives

The impact of the adsorption process on the additives of the motor oil is felt in the concentrations of some selected ions before and after the adsorption process. Zinc and Phosphorus were selected and their concentrations were determined using the AAS and the results indicated in the figures 11 and 12 respectively. However, the results points to the fact that the adsorbents extracted some of the ions and hence impacted negatively on the additives. There was a gradual decrease in the amount of the ions adsorbed with increase in the level of deactivation of the adsorbent. The increase in the level of deactivation makes the adsorbent less polar and therefore registers a decrease in its affinity for the more polar additives in the oil.

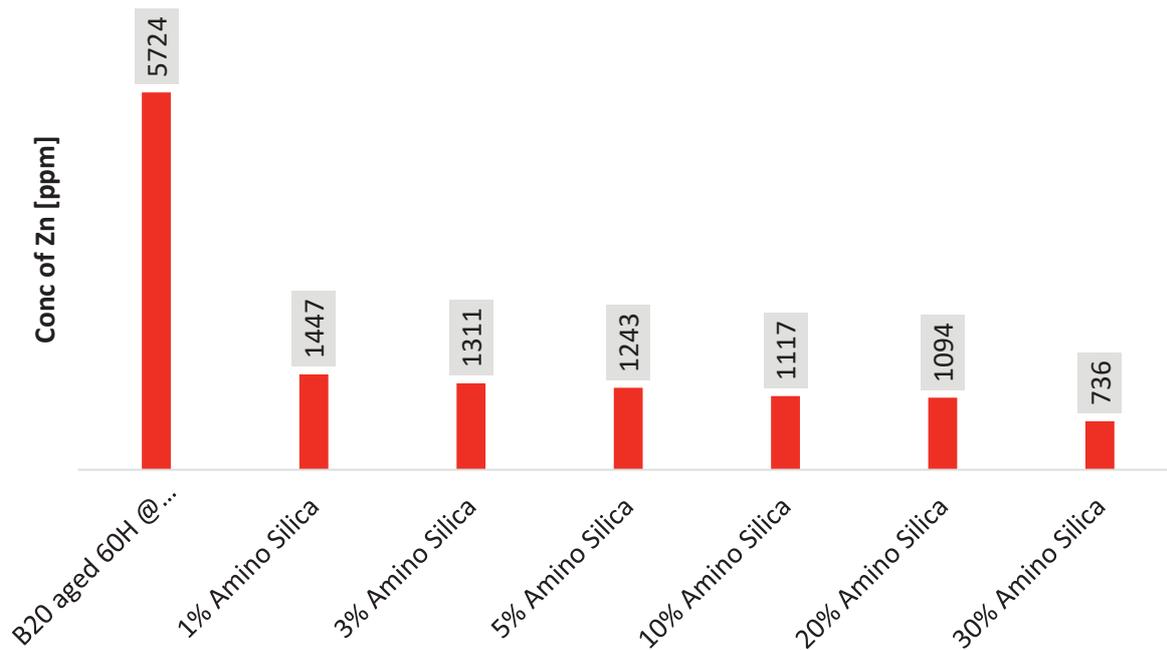


Figure 11: Concentration of Zn ion before and after adsorption with deactivated adsorbents

CONCLUSIONS

The present study shows that 20%DMDCS deactivated Alumina is an effective adsorbent for the removal of oligomers from ageing motor oil. The adsorption followed the Freundlich isotherms. The adsorption capacity was found to be 21.30 mgg^{-1} . The thermodynamic parameters were found to favour physical adsorption process. The negative value of the free energy change of adsorption showed the process as spontaneous. The kinetic parameters also fitted very well for Pseudo second order model.

There was a gradual decrease in the amount of the ions adsorbed with increase in the level of deactivation of the adsorbent using 3-aminopropyltrimethoxysilane. This is due to the fact that the deactivated adsorbent is less polar and therefore reduced affinity for the more polar additives in the oil.

The kinetics and thermodynamic data would be further explored for the design of an adsorbent for the selective removal of only oligomers without distorting the chemistry of the motor oil as shown with the concentration of the ions. This study has given rise to encouraging results indicating that deactivated adsorbent is a potentially useful adsorbent for oligomers removal.



References

1. The EU regulation to reduce CO₂ - emissions from passenger cars, (2008)
2. Thomas Iain James Dugmore, The Autoxidation of Biodiesel and its Effects on Engine Lubricants, A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, The University of York
3. Singer, A., Ruck, W., and Krahl, J., "Influence of Different Biogenic Fuels on Base Oil Aging," SAE Technical Paper 2014-01-2788, 2014, doi:10.4271/2014-01-2788.,
4. Sharma, Y.C. Singh, B. Development of Biodiesel: Current Scenario, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(6-7), 1646-1651.
5. S. Ghosh, D. Dutta, A Comparative Study of the Performance & Emission Characteristics of a Diesel Engine Operated on Soybean Oil Methyl Ester(SOME), Pongamia Pinata Methyl Ester(PME) and Diesel, International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES) 2319-1821 Vol 1 (4) December 2012, PP.22-27
6. Fang, H., McCormick, R. (2006); Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways; SAE paper 2006-01-3300
7. Moussa Abbasa and Mohamed Trarib, Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo Red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone, Process Safety and Environmental Protection Volume 98, November 2015, (424–436)
8. Treybal, R.E., Mass transfer operations, second ed., McGraw Hill, NewYork[1968]
9. Santhi M., Kumar P.E. Adsorption of Rhodamine B from an Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 4(2) February 2015
10. Ho, Y.S., McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chemical Engineering Journal, vol, 70, pp,115, 1998.
11. Salwa M. Al-Rashed and Amani A. Al-Gaid, Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin, Journal of Saudi Chemical Society, Volume 16, Issue 2, April 2012, (209–215)
12. Samar K. Kundu' and Swapan K. Roy, Aminopropyl silica gel as a solid support for preparation of glycolipid immunoabsorbent and purification of antibodies, Journal of Lipid Research Volume 20, 1979 <http://www.jlr.org/content/20/7/825.full.pdf> (25:08:2016)



Untersuchungen zum Einfluss von Furanonen auf die Grundölalterung

Markus Knorr¹,

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

Abstract

Durch die Regeneration eines Dieselpartikelfilters (DPF) kommt es zu einem Kraftstoffeintrag in das Motoröl. Dieser eingetragene Kraftstoff kann zu einer Verschlämmung des Motoröls führen und dies hat eine Verkürzung des Ölwechselintervalls zur Folge. Für ein besseres Verständnis der bei der Motorölschlammabildung ablaufenden Prozesse wurden Versuche mit Grundöl durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen wurden Furanone als Reaktionsprodukte der Grundölalterung identifiziert. Dieser Reaktionsprodukte sind bereits aus der Arbeit von Schumacher (2013) bekannt. Da der Einfluss der Furanone auf die Grundölalterung noch nicht untersucht wurde, wurden Versuche mit ausgewählten Furanonen durchgeführt. Die ausgewählten Furanone waren 5-Pentyldihydrofuran-2-on und 5-Octyldihydrofuran-2-on. Ebenfalls wurde RME als ein möglicher Vertreter für Biodiesel in die Versuche mit einbezogen. Bei allen Untersuchungen konnte kein Einfluss der Furanone auf die Grundölalterungsversuchen festgestellt werden.

Einleitung

In modernen Dieselfahrzeugen ist der Einsatz eines Dieselpartikelfilters (DPF) zum Erreichen der aktuell gültigen Abgasnormen unerlässlich (Europäisches Parlament, 2007). Bei übermäßiger Partikelbeladung 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 Dieselkraftstoff besteht aus fossilem Dieselkraftstoff mit bis zu 7 % Biodiesel (DIN EN 590). Biodiesel, der je nach Rohstoffquelle aus unterschiedlichen Fettsäuremethylestern (FAME) besteht, zeigt aufgrund seiner chemischen Struktur ein schlechteres Siedeverhalten als mineralischer Dieselkraftstoff. 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 Schlammabildung. Diese schädigt den Motor erheblich und hat eine Verkürzung des Ölwechselintervalls zur Folge (Luther, 2008).

Neben organischen Säuren, Aldehyden, Alkoholen oder Ketonen konnten auch Furanone als Reaktionsprodukte bei der Biodieselalterung oder Motorölschlammabbildung nachgewiesen werden. Die Bildung der Furanone ist beispielsweise aus Untersuchungen mit Linolensäuremethylester (Frankel et al., 1988), gebrauchtem Frittierfett (Takeoka et al., 1996) oder Proben aus Grundöl (unadditiviertes Motoröl) und Biokraftstoffen bekannt (Schumacher, 2013). In den bisherigen Untersuchungen ist die Bildung der Furanone auf die Anwesenheit von Fettsäuren oder Fettsäuremethylestern zurückgeführt worden, wobei der Bildungsmechanismus noch nicht abschließend geklärt werden konnte (Takeoka et al., 1996) (Frankel et al., 1988) (Schumacher, 2013). In Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedenen Furanone, die Schumacher (2013) in seiner Arbeit beschreibt, ebenfalls in reinen Grundölproben, also ohne die Anwesenheit von Biodiesel, nachgewiesen werden. Welchen Einfluss die Furanone auf die Schlammabbildung haben, wurde bisher noch nicht untersucht. Im Folgenden sollen Versuchsreihen mit 5-Pentylidihydrofuran-2-on und 5-Octylidihydrofuran-2-on gezeigt werden und welchen Einfluss sie auf die Ölschlammabbildung haben.

Materialien und Methoden

Für die Alterungsversuche wurde ein Biodieselrancimat der Firma Methrom eingesetzt. Die Untersuchungen wurden bei 110 °C und 170 °C Alterungstemperatur durchgeführt. Die Temperatur von 110 °C wurde gewählt, da diese die Norm Alterungstemperatur (DIN EN 15751) für Biodiesel ist. Die Temperatur von 170 °C wurde aus der Arbeit von Singer et. al (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 drei Messverfahren herangezogen. Mit einem Stabinger Viskosimeter SVM3000 der Firma Anton Paar wurde die kinematische Viskosität bei 40 °C bestimmt. Die Fourier-Transformations-Infrarotspektren (FTIR Spektren) wurden mit einem Smart iTR 6700 mit ATR (attenuated total reflexion) Einheit der Firma Nicolet aufgenommen. 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 RI-Detektor wurde konstant auf 45 °C / min gehalten.

Für die Untersuchungen wurden die Furanone 5-Pentylidihydrofuran-2-on (CAS Nr.: 104-61-0) und 5-Octylidihydrofuran-2-on (CAS Nr.: 2305-05-7) eingesetzt. Zusätzlich wurde Rapsölmethylester (RME) als ein möglicher Vertreter für Biodiesel in die Versuche mit

einbezogen. Zur Bestimmung des Einflusses der Furanone auf die Untersuchungen wurde zusätzlich eine Probe mit reinem Grundöl und eine Probe mit Grundöl und 20 % RME untersucht. In Tabelle 1 sind die Versuchsreihen aus Grundöl, Furanon und RME dargestellt.

Tabelle 1 Probenzusammensetzung der Versuchsreihen mit Grundöl, Furanon und RME

Grundöl	RME	5-Pentyldihydrofuran-2-on	5-Octyldihydrofuran-2-on
100 %			
99 %		1 %	
99 %			1 %
80 %	20 %		
79 %	20 %	1 %	
79 %	20 %		1 %

Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen mit Grundöl, RME und 5-Pentyldihydrofuran-2-on

In der ersten Versuchsreihe wurden Untersuchungen mit Grundöl, RME und 5-Pentyldihydrofuran-2-on durchgeführt. In Abbildung 1 sind die FTIR-Spektren der Ausgangsproben mit Grundöl oder Grundöl mit 5-Pentyldihydrofuran-2-on und der bei 110 °C über 24 Stunden gealterten Proben dargestellt. Im schwarz markierten Bereich lässt sich ein kleiner Peak der C=O-Bande der Probe mit dem Furanon erkennen. Dieser Peak ist in der gealterten Probe nicht mehr vorhanden. Dies könnte auf Reaktionen des 5-Pentyldihydrofuran-2-on hinweisen. Allgemein lassen sich, bis auf den Abbau der Carbonylbande der gealterten Furanonprobe, keine Änderungen in den Spektren der bei 110 °C gealterten Proben im Vergleich zu den Ausgangsproben beobachten.

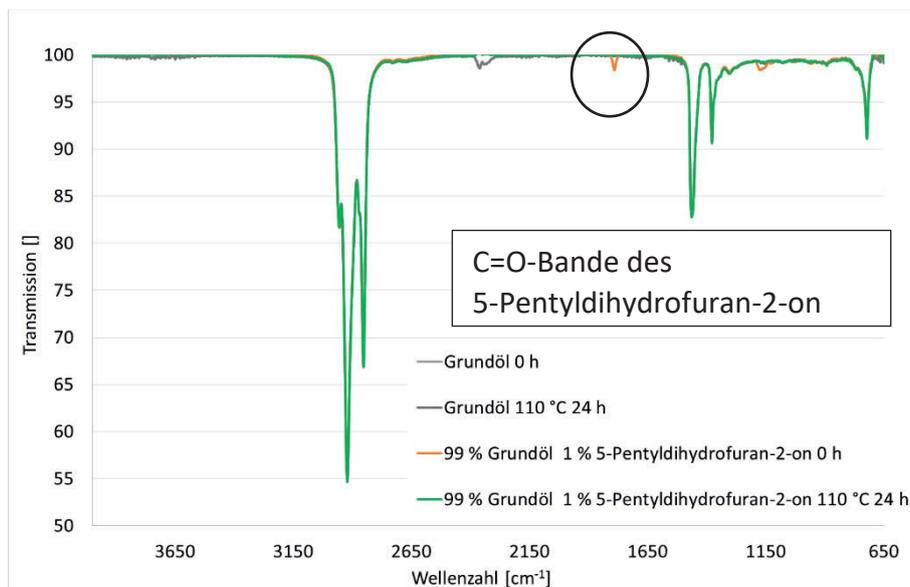


Abbildung 1 Vergleich der FTIR-Spektren der Versuchsreihen mit Grundöl und 5-Pentyldihydrofuran-2-on bei 110 °C Alterungstemperatur

Betrachtet man im Vergleich dazu die Proben, die bei 170 °C gealtert wurden (Abbildung 2), kann ein deutlicher Aufbau der C=O-Bande und der OH-Bande detektiert werden. Es lässt sich in den Spektren allerdings kein Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Furanonzugabe erkennen. Es scheint auch bei den Proben mit 170 °C Alterungstemperatur keinen erkennbaren Einfluss der Furanone auf die Banden der FTIR-Spektren und damit auf die funktionellen Gruppen der gebildeten Reaktionsprodukte zu geben.

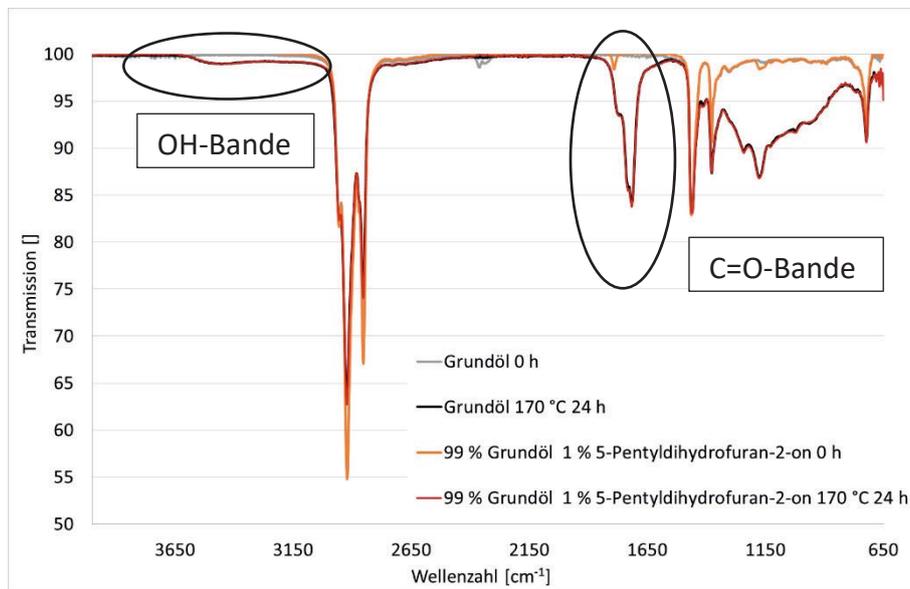


Abbildung 2 Vergleich der FTIR-Spektren der Versuchsreihen mit Grundöl und 5-Pentylidihydrofuran-2-on bei 170 °C Alterungstemperatur

In Abbildung 3 und Abbildung 4 zeigt sich für die Proben aus Grundöl, Furanon und RME das gleiche Bild. Auch hier lässt sich kein Einfluss des 5-Pentylidihydrofuran-2-on auf die Alterung bestimmen.

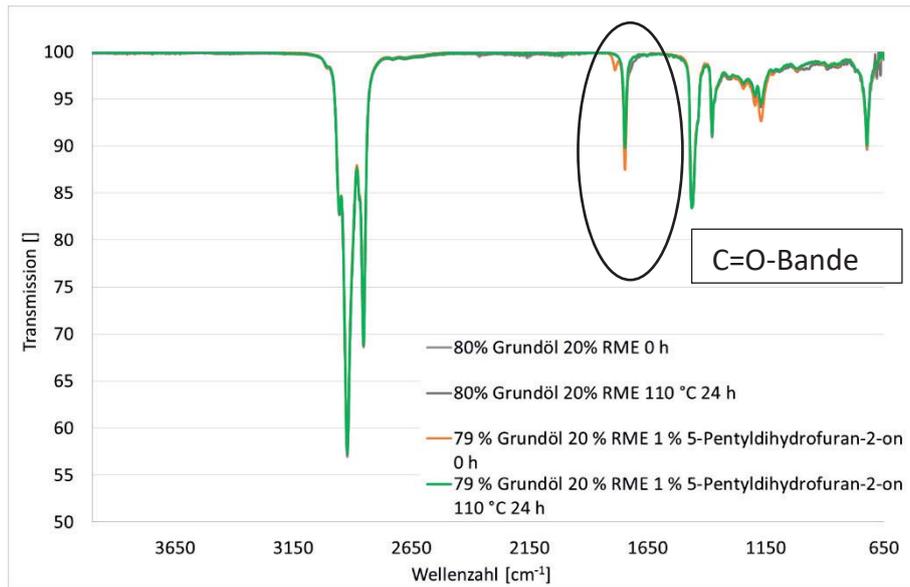


Abbildung 3 Vergleich der FTIR-Spektren der Versuchsreihen mit Grundöl, RME und 5-Pentylidihydrofuran-2-on bei 110 °C Alterungstemperatur

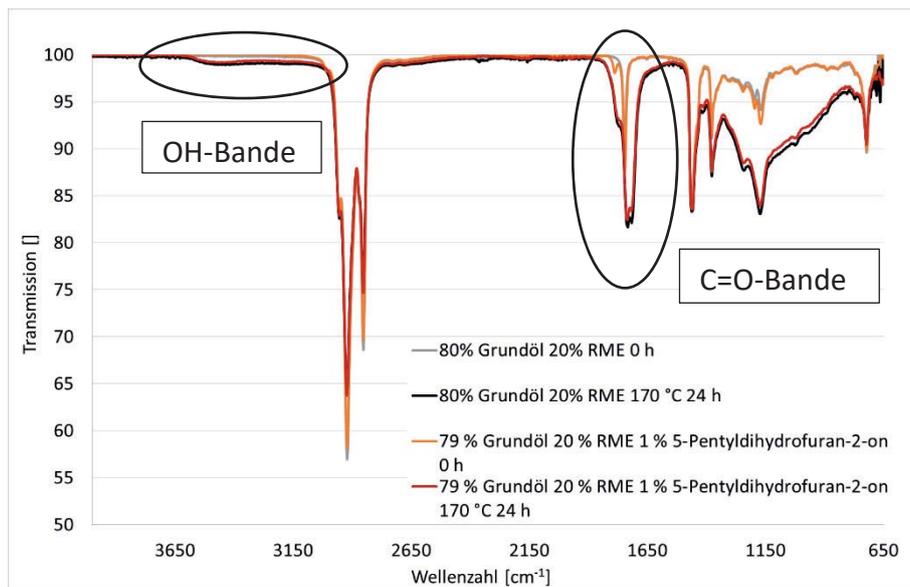


Abbildung 4 Vergleich der FTIR-Spektren der Versuchsreihen mit Grundöl, RME und 5-Pentylidihydrofuran-2-on bei 170 °C Alterungstemperatur

Bei den Viskositätsmessungen der gealterten Proben scheint ein Einfluss der Furanone erkennbar zu sein. Die Proben mit 5-Pentyldihydrofuran-2-on zeigen für die Alterungstemperatur von 170 °C einen geringeren Anstieg der kinematischen Viskosität nach der Alterung als die Proben ohne Furanon. In Tabelle 2 sind die Werte der Viskositätsuntersuchungen übersichtlich dargestellt. Die Probe mit 99 % Grundöl und 1 % 5-Pentyldihydrofuran-2-on zeigt einen Anstieg der Viskosität um 288,3 mm² / s. Die reine Grundölprobe zeigt einen Anstieg um 353,4 mm² / s was einen um 65,1 mm² / s größeren Anstieg darstellt. Für die Proben mit RME zeigt die Probe mit 5-Pentyldihydrofuran-2-on bei 170 °C Alterungstemperatur einen Anstieg der Viskosität um 348,9 mm² / s und für die Probe ohne das Furanon um 393,1 mm² / s. Die Probe aus Grundöl und RME aber ohne die Zugabe des Furanon hat damit einen um 44,2 mm² / s größeren Anstieg der Viskosität nach der Alterung. Diese Ergebnisse der Viskositätsmessungen lassen sich zum Teil durch die GPC-Untersuchungen dieser Proben bestätigen.

Tabelle 2 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen der Proben mit Grundöl, RME und 5-Pentyldihydrofuran-2-on

	0h [mm ² /s]	110 °C 24h [mm ² /s]	Δ kin. Visk. (110 °C - 0h) [mm ² /s]	170 °C 24h [mm ² /s]	Δ kin. Visk. (170 °C - 0h) [mm ² /s]
100 % Grundöl	29,8	31,7	1,9	383,2	353,4
80 % Grundöl 20 % RME	18,0	26,7	8,7	411,1	393,1
99 % Grundöl 1 % 5-Pentyldihydrofuran-2-on	29,8	31,7	1,9	318,1	288,3
79 % Grundöl 20 % RME 1 % 5-Pentyldihydrofuran-2-on	17,0	20,5	3,5	365,9	348,9

In Abbildung 5 sind die GPC-Untersuchungen der bei 170 °C gealterten Proben dargestellt. Die Proben, die bei einer Alterungstemperatur von 110 °C thermooxidativ belastet wurden, zeigten keine Änderung in den Chromatogrammen. Aus diesem Grund wurde hier auf eine Darstellung der Ergebnisse verzichtet. In Abbildung 6 ist der schwarz markierte Bereich aus Abbildung 5 noch einmal vergrößert dargestellt. Die gealterten Proben mit dem Furanon zeigen bis etwa 3000 g / mol ein niedrigeres Signal für die relative molare Masse der gebildeten Reaktionsprodukte (Abbildung 6). Ab einer Masse von 3000 g / mol steigt das Signal für die Probe aus 79 % Grundöl, 20 % RME und 1 % 5-Pentyldihydrofuran-2-on an und deckt sich ab 5000 g / mol mit der Probe aus 80 % Grundöl und 20 % RME (Abbildung 6). Es scheint, als hätten die Furanone einen Einfluss auf den kleineren Massenbereich der Reaktionsprodukte. Wie sich dieser Einfluss in den Strukturen der Reaktionsprodukte bemerkbar macht, konnte noch nicht geklärt werden und wird noch weiter untersucht. Ein Versuch, die Beobachtungen mit 5-Pentyldihydrofuran-2-on zu erklären war eine weitere Versuchsreihe mit 5-Octyldihydrofuran-2-on auf die im folgenden Kapitel kurz eingegangen werden soll.

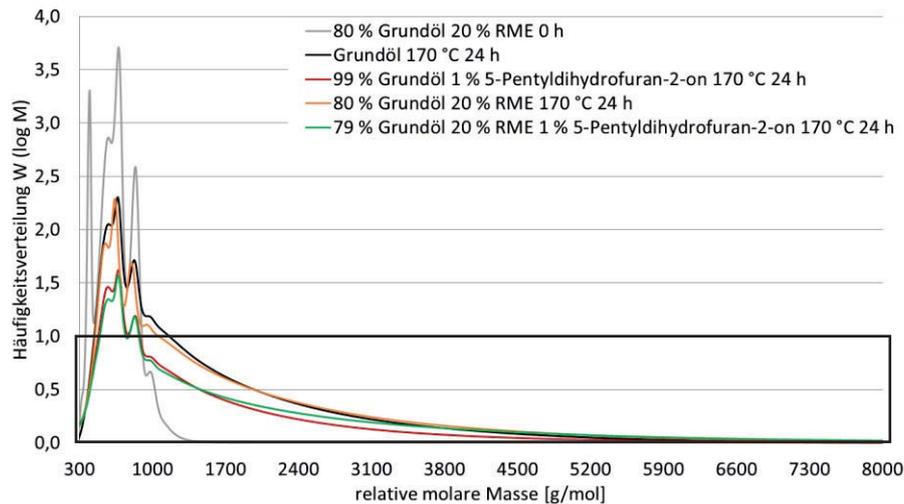


Abbildung 5 Vergleich der GPC-Untersuchungen von Grundöl, RME und 5-Pentylidihydrofuran-2-on bei 170 °C Alterungstemperatur

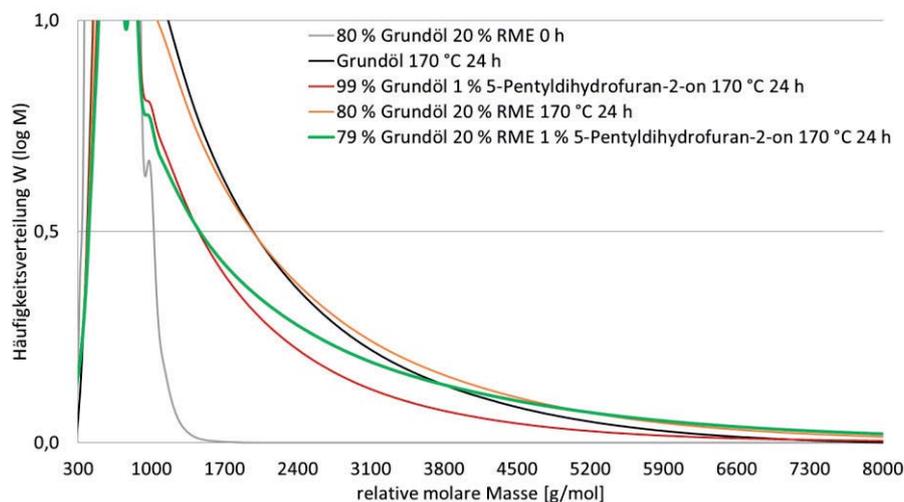


Abbildung 6 Vergleich der GPC-Untersuchungen von Grundöl, RME und 5-Pentylidihydrofuran-2-on bei 170 °C Alterungstemperatur (vergrößerte Darstellung)

Untersuchungen mit Grundöl, RME und 5-Octylidihydrofuran-2-on

Bei den Untersuchungen mit 5-Octylidihydrofuran-2-on konnte in den FTIR-Spektren der gleich Verlauf wie bei den Untersuchungen mit 5-Pentylidihydrofuran-2-on beobachtet werden. Für die Proben, die bei 110 °C gealtert wurden, konnten keine Änderungen in den Spektren der Proben im Vergleich zu den Ausgangsproben beobachtet werden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das 5-Octylidihydrofuran-2-on keinen Einfluss auf die Alterung bei 110 °C hat. Bei den Proben, die bei 170 °C gealtert wurden, konnte ein Aufbau der OH-Bande und der C=O-Bande detektiert werden. Es gibt auch hier keinen markanten Unterschied in den Spektren der auf einen Einfluss des 5-Octylidihydrofuran-2-on hinweist. Da die FTIR-Spektren keine neuen Erkenntnisse über das Verhalten der Furanone bei der Alterung der untersuchten Proben liefern, soll auf eine Darstellung verzichtet werden.

Für die Viskositätsmessungen zeigt sich bei den Proben mit 5-Octylidihydrofuran-2-on, bei einer Alterungstemperatur von 170 °C, ein anderer Verlauf der Messwerte, als bei den Proben

mit 5-Pentylidihydrofuran-2-on. In Tabelle 3 sind die Werte der Viskositätsuntersuchungen dargestellt. Die Probe mit 99 % Grundöl und 1 % 5-Octyldihydrofuran-2-on zeigt einen Anstieg der Viskosität um 374,9 mm² / s. Die reine Grundölprobe zeigt einen Anstieg um 353,4 mm² / s was einen um 21,5 mm² / s geringeren Anstieg darstellt. Für die Proben mit RME zeigt die Probe mit 5-Octyldihydrofuran-2-on bei 170 °C Alterungstemperatur einen Anstieg der Viskosität um 406,5 mm² / s und für die Probe ohne das Furanon um 393,1 mm² / s. Die Probe aus Grundöl und RME aber ohne die Zugabe des Furanon hat damit einen um 13,4 mm² / s geringeren Anstieg der Viskosität nach der Alterung. Diese Ergebnisse der Viskositätsmessungen lassen sich zum Teil durch die GPC-Untersuchungen dieser Proben bestätigen.

Tabelle 3 Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen der Proben mit Grundöl, RME und 5-Octyldihydrofuran-2-on

	0h [mm ² /s]	110 °C 24h [mm ² /s]	Δ kin. Visk. (110 °C - 0h) [mm ² /s]	170 °C 24h [mm ² /s]	Δ kin. Visk. (170 °C - 0h) [mm ² /s]
100 % Grundöl	29,8	31,7	1,9	383,2	353,4
80 % Grundöl 20 % RME	18,0	26,7	8,7	411,1	393,1
99 % Grundöl 1 % 5-Octyldihydrofuran-2-on	29,3	29,5	0,2	404,2	374,9
79 % Grundöl 20 % RME 1 % 5-Octyldihydrofuran-2-on	17,6	22,0	4,4	424,1	406,5

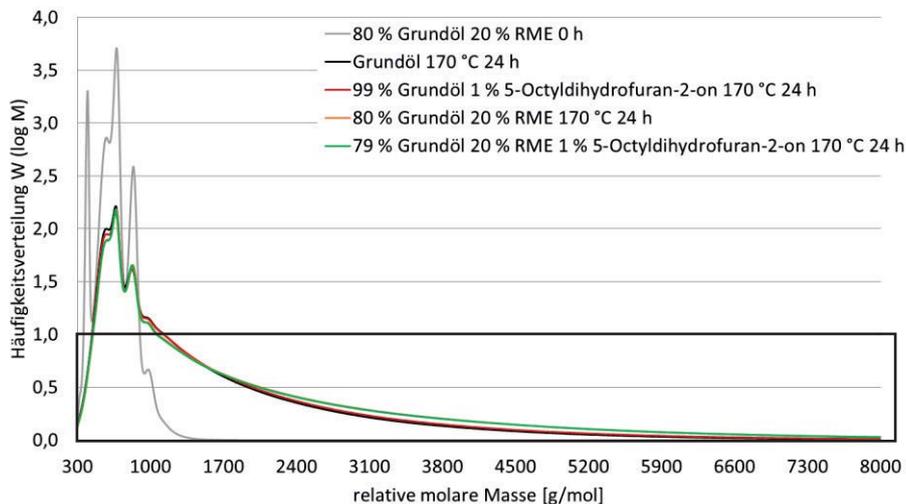


Abbildung 7 Vergleich der GPC-Untersuchungen von Grundöl, RME und 5-Octyldihydrofuran-2-on bei 170 °C Alterungstemperatur

In Abbildung 7 sind die GPC-Untersuchungen der bei 170 °C gealterten Proben dargestellt. In Abbildung 8 ist der schwarz markierte Bereich aus Abbildung 7 noch einmal vergrößert dargestellt. In Abbildung 8 ist zu sehen, dass die detektierte Menge an hochmolekularen Reaktionsprodukten für die Probe mit 5-Octyldihydrofuran-2-on und ohne RME leicht größer ist als bei der reinen Grundölprobe. Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen der Viskositätsmessungen. Die beiden Proben mit RME zeigen einen fast gleichen Verlauf für die

detektierte Menge an hochmolekularen Reaktionsprodukten. Diese Ergebnisse decken sich nicht mit den Ergebnissen aus den Viskositätsmessungen. Die Probe mit 79 % Grundöl, 20 % RME und 1 % Octyldihydrofuran-2-on hat einen um $13,4 \text{ mm}^2 / \text{s}$ größeren Wert für die Viskosität als die Probe mit 80 % Grundöl und 20 % RME aufweist. Somit müsste die grüne Kurve in Abbildung 8 auch leicht über der orangenen Kurve liegen. Wie sich diese unerwarteten Ergebnisse erklären lassen, muss noch geklärt werden.

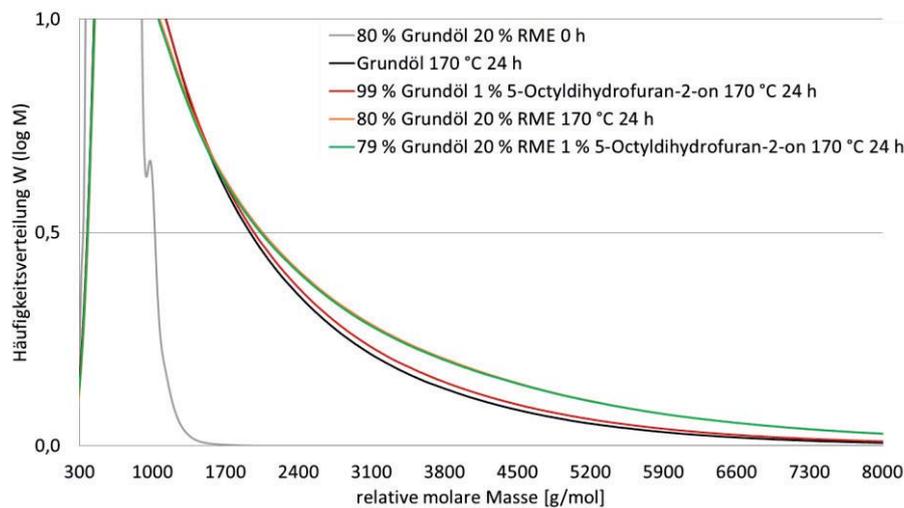


Abbildung 8 Vergleich der GPC-Untersuchungen von Grundöl, RME und 5-Octyldihydrofuran-2-on bei 170 °C Alterungstemperatur (vergrößerte Darstellung)

Zusammenfassende Diskussion

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in den FTIR-Untersuchungen kein Einfluss der Furanone auf das Alterungsverhalten der Proben nachzuweisen ist. Für die Proben, die bei 110 °C gealtert wurden, zeigten sich keine furanonbedingten Veränderungen in den Spektren (Abbildung 2 und Abbildung 3). Lediglich der Peak der C=O-Bande der Proben aus 99 % Grundöl und 1 % Pentyldihydrofuran-2-on und 79 % Grundöl, 20 % RME und 1 % Pentyldihydrofuran-2-on konnte nach der Alterung nicht mehr detektiert werden (Abbildung 3). In Abbildung 2 und Abbildung 4 konnten alterungsbedingte Änderungen in der Ausprägung der OH-Bande und der C=O-Bande detektiert werden, allerdings konnte kein Einfluss der Furanone auf die Alterung der Proben bei 170 °C nachgewiesen werden. Für die Messungen der Viskosität der 170 °C Proben wurde für die Proben mit 5-Pentyldihydrofuran-2-on eine niedrigere Viskosität als für die Proben ohne das Furanon festgestellt (Tabelle 2). Im Gegensatz dazu zeigten die bei 170 °C gealterten Proben mit 5-Octyldihydrofuran-2-on einen größeren Wert für die Viskosität als die Proben ohne 5-Octyldihydrofuran-2-on (Tabelle 3). Dieser gegensätzliche Einfluss der Furanone auf die Viskosität konnte bisher noch nicht abschließend geklärt werden und wird weiter untersucht. Bei den GPC-Untersuchungen konnten die Ergebnisse der Viskositätsmessungen bestätigt werden. Die Proben mit 5-Pentyldihydrofuran-2-on zeigten eine geringere Ausprägung des Messsignals für die relativen molaren Massen der Reaktionsprodukte. Die Probe mit 79 % Grundöl, 20 % RME und 1 % Pentyldihydrofuran-2-on



zeigt ab einer relativen Masse von 3000 g / mol einen unerwarteten Anstieg der detektierten relativen molaren Massen. Ab einer relativen molaren Masse von 5000 g / mol gleicht sich die Kurve dem Signal der Probe mit 80 % Grundöl und 20 % RME an. Es macht den Anschein als hat das 5-Pentyldihydrofuran-2-on einen Einfluss auf die kleineren Reaktionsprodukte. Dieser Einfluss konnte bisher noch nicht abschließend geklärt werden und wird weiter untersucht.

Literaturverzeichnis

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

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

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

Frankel, E. N., Neff, W. E., Selke, E., Brooks, D. D., Analysis of Autoxidized Fats by Gas Chromatography-Mass Spectrometry: X. Volatile Thermal Decomposition Products of Me-thyl Linolenate Dimers, Lipids, 23 (4), pp. 295-298, 1988

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

Takeoka, G., Perrino, c., Buttery, J., Volatile Constituents of Used Frying Oils. Journal of Agriculture Food Chemistry, 44 (3), pp. 654-660, 1996



Entwicklung eines simulierten Ölkreislaufs zur Simulation der Motoröralterung

Fabian Ammer¹, Johannes Feulner¹, Markus Knorr²

¹ Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg

² Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

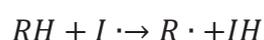
Einleitung

Eine gute Schmierung ist für Motoren aller Art wichtig um einen optimalen Wirkungsgrad zu erreichen. Dabei ist das Schmiermittel unterschiedlichsten Belastungen ausgesetzt. Bei Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotor wird das Motoröl neben der mechanischen Belastung, die es durch seine Funktion erfährt, auch thermooxidativ belastet. Im Laufe der Zeit wird es während des Betriebs seine chemischen und physikalischen Eigenschaften ändern (Pullen et al., 2002). Um den Vorgang der Alterung zu verstehen, müssen die verschiedenen Belastungen des Motoröls im Motor untersucht und analysiert werden. Hauptverantwortlich für Geschwindigkeit und Endprodukte der Alterung ist die zugeführte Energie, die chemische Zusammensetzung und die Atmosphäre des Motoröls in der Ölwanne.

Im Rahmen einer Projektarbeit wurde ein erster Versuch eines Laboraufbaus entwickelt, mit dem die rein mechanische Belastung von Motoröl im Verbrennungsmotor näherungsweise nachgebildet werden soll.

Theoretische Grundlagen

Thermooxidative Belastung: In einer Ölwanne befindet sich neben Motoröl auch sauerstoffhaltige Umgebungsluft. Wärmeenergie wird dem System durch den Verbrennungsvorgang im Zylinder zugeführt. Eine Durchmischung von Motoröl und Umgebungsluft sorgt letztendlich für eine optimale Bedingung zum Start einer radikalischen Kettenreaktion. Zunächst reagiert ein Startradikal ($I \cdot$) mit einem Molekül aus dem Motoröl (RH). Dabei entzieht es der Kohlenwasserstoffverbindung ein Wasserstoffatom und erzeugt somit ein neues Radikal ($R \cdot$).

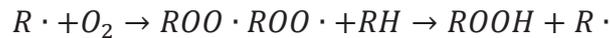


Startradikale entstehen durch thermische Dissoziation und metallisch katalysierten Zerfall. Die Fortpflanzung der Kettenreaktion geschieht durch Reaktion von Radikalen ($R \cdot$) mit molekularem Sauerstoff. Dabei entstehen instabile Peroxidradikale ($ROO \cdot$) welche wiederum

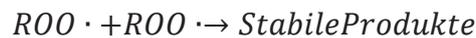
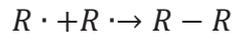


Motoröl – Kraftstoffwechselwirkungen

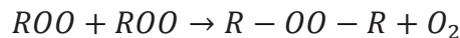
mit Kohlenwasserstoffketten (RH) reagieren und so Hydroperoxide ($ROOH$) und weitere Radikale ($R \cdot$) bilden. Somit kann die Reaktion von vorne beginnen.



Die Schlussreaktion findet ausschließlich statt, wenn die Konzentration freier Radikale so groß ist, dass diese miteinander reagieren und somit keine neuen Radikale entstehen.



Bei niedrigen Temperaturen können unter Freiwerden von molekularem Sauerstoff Peroxidradikale ($ROO \cdot$) rekombinieren.



Primäre Oxidationsprodukte lassen sich also zu Hydroperoxiden ($ROOH$), Peroxylen ($R - OO - C$) und höherwertigen Molekülen ($R - R$) zusammenfassen.

Nachdem Hydroperoxide entstanden sind, beginnen diese, auch bei Umgebungstemperatur, weiter zu zerfallen und bilden eine Großzahl an sekundären Oxidationsprodukten wie Aldehyde, Alkohole, kurzkettigere Karbonsäuren und hochmolekulare Oligomere (Pullen et al., 2002).

Mechanische Belastung: Neben der Wärme aus dem Verbrennungsvorgang wird dem Motoröl auch Energie aus der mechanischen Beanspruchung zugeführt. Das Motoröl soll während des Betriebs die Reibung zwischen Kolben und Zylinderwand verringern und den Lauf von Lagern auf einer Welle optimieren. Dabei erfährt das Motoröl zwischen Kolben und Zylinderwand eine innere Reibungskraft F_R

$F_R = \eta A \frac{\Delta v}{\Delta d}$ wobei η die dynamische Viskosität des Motoröls, A die Reibungsfläche zwischen Kolben und Zylinderwand (hier konstant), Δd der infinitesimale Abstand zweier Flüssigkeitsschichten und Δv der infinitesimale Geschwindigkeitsunterschied dieser Schichten ist. Die innere Reibungskraft ist also abhängig von Viskosität und der Geschwindigkeit, mit der Kolben und Zylinder gegeneinander verfahren werden. Sei Δv die Geschwindigkeit des Kolbens im Zylinder, Δd der Abstand zwischen Kolben und Zylinder und s der Weg, welchen der Kolben im Zylinder zurücklegt, so ist die innere Reibungsenergie $E_R = F_R \cdot s$. Die innere Energie des Motoröls nimmt um den Betrag der inneren Reibungsenergie bei Zurücklegen des Weges s zu. Dies kann sich durch Zunahme der Temperatur oder auch durch das Entstehen von Radikalen im Motoröl äußern (Kuchling, 2011).

Zwischen Lager und Welle erfährt das Motoröl zusätzlich eine Druckbelastung. Die Moleküle des Motoröls werden je nach Lagerart zwischen Kugel oder Nadel und mit der Kraft F belastet. Werden große Moleküle geometrisch verformt, nimmt ihre innere Energie zu. Durch den zusätzlichen Energieeintrag wird die Radikalbildung begünstigt.



Ziel der Projektarbeit

Schub- und Druckbelastung auf das Motoröl sollen in einem Laboraufbau simuliert werden. Dabei wird die Temperatur während des Versuchs dokumentiert. Außerdem soll nach einem ersten Testlauf das gealterte Motoröl mit Standardanalyseverfahren untersucht werden. Zur Vereinfachung wird der Laboraufbau als „Mechanical Oil Grinder“, kurz MOG, bezeichnet.

Materialien und Methoden

Eine Scherbeanspruchung auf eine Flüssigkeit zwischen zwei ebenen Platten findet statt, wenn diese gegeneinander verschoben werden. Eine Druckbelastung für diese Flüssigkeit kann durch Einbringen von Kugeln oder Walzen zwischen diesen Platten erreicht werden, wobei die Scherung abnimmt. Für den Aufbau des MOG wurden diese beiden Prinzipien kombiniert. Zwei Axial-Nadellager (1) liegen zwischen Außenzylinder (2) und Innenzylinder (3) und zwischen Innenzylinder und Deckel (4). Während Außenzylinder und Deckel starr fixiert sind, kann der Innenzylinder rotieren und so das Laufen eines Getriebes simulieren. Mittels einer Heizmanschette kann die Temperatur des Öls in der Alterungsapparatur

auf die Betriebstemperatur eines Motors gebracht werden. Die Apparatur soll schließlich mit Polon-Dichtungen (5) versiegelt werden, um ein Ausdringen der Probenflüssigkeit zu verhindern.

Als Werkstoff für den MOG wurde aus Kostengründen und Aufwand bei der Fertigung Aluminium gewählt, neben Ölwanne werden mittlerweile vereinzelt Zylinderlaufbuchsen und Kolben aus aluminiumhaltigen AlSi-Legierungen hergestellt (<http://www.ingenieur.de/Themen/Werkstoffe/Motorguss-an-Grenze-Materials> 04.10.2016). Die Rotation des Innenzylinders wird mit einem Elektromotor gewährleistet. Das Motoröl soll nun durch eine Bohrung im Innenzylinder in die Axial-Nadellager gelangen und dort beansprucht werden. Durch Bohrungen an den Rändern des Innenzylinders läuft die Ölprobe durch das zweite Axial-Nadellager und schließlich in ein Reservoir im Boden des Außenzylinders. Dort wird mit einem Typ-K Sensor die Temperatur des Motoröls während der Alterung gemessen.

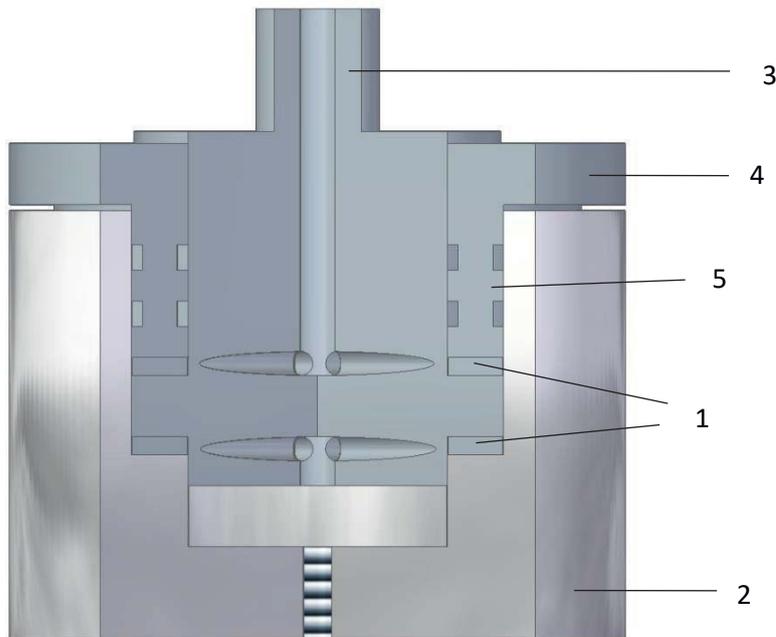


Abbildung 1 Schnitt durch den MOG

Die elektronische Steuerung und Dokumentation der Temperatur übernimmt ein Raspberry Pi Model 3B. Alle verwendeten elektronischen Bauteile sind in Tabelle 1 zu finden. Mittels Pulsweitenmodulation (PWM) und eines MOSFETs wird die Spannung, die am Motor anliegt, und damit die Drehzahl kontrolliert. Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, wurden der Stromkreis des Motors und der Stromkreis des Raspberry Pi durch einen Optokoppler galvanisch getrennt, um den Mikrocomputer vor Überspannungen bei Einschalten des Motors zu schützen. Das Ausgangssignal der Temperatursensoren wird mit einem Adafruit Thermocouple-to-digital-Converter bewerkstelligt, welcher direkt mit dem Raspberry Pi verbunden werden kann. Herzstück des Adafruit Bauteils ist ein MAX31855 Thermocouple-to-Digital Converter.

Für die Ansteuerung des Motors und der beiden Thermoverstärker wird ein, von den Autoren entwickeltes, Python Programm verwendet. Das Programm besteht aus drei Teilen. Das Hauptmenü stellt den ersten Teil dar. In diesem hat der Nutzer zwei Auswahlmöglichkeiten. Er kann eine Frequenz für den Motor angeben, oder das Programm beenden. Nachdem eine Frequenz angegeben und bestätigt wurde, beginnt der Motor und die Temperaturaufnahme zu laufen. Falls Programm beenden gewählt wurde, wird der Motor gestoppt, die bisher erhaltenen Temperaturdaten werden in eine Textdatei geschrieben und das Programm wird beendet.

Die Temperaturaufnahme stellt den zweiten Teil des Programms dar. Dieser stellt eine Endlosschleife zur Verfügung, die kontinuierlich die Messwerte der beiden Temperatursensoren entgegen nehmen. Die Messwerte werden auf dem Bildschirm ausgegeben und in den Outputstream der Textdatei geschrieben. Für die Ansteuerung der beiden „Adafruit“ Thermoverstärker wurde das „Adafruit Modul“ in das Programm eingebunden (<https://github.com/adafruit/AdafruitpythonMAX31855> 12.10.2016). Dieses



Motoröl – Kraftstoffwechselwirkungen

vom Hersteller der Thermoverstärker entwickelte Modul beinhaltet alle wichtigen Funktionen die für den Einsatz der Verstärker notwendig sind.

Der dritte Teil ist für die Motorsteuerung zuständig. Hier wird der Motor über einen festgelegten GPIO-Ausgang des Raspberry Pi, mit der im ersten Teil des Programms festgelegten Frequenz, betrieben. Durch das Starten eines zweiten Threads, der die Temperaturaufnahme regelt, wird es ermöglicht ins Hauptmenü zurückzukehren. Hier stehen die bereits erwähnten Menüpunkte zur Verfügung. Die Temperaturaufnahme läuft solange weiter, bis der Nutzer eine neue Frequenz eingeben möchte oder das Programm beendet wird.

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine Apparatur entworfen, in welcher Motoröl auf Scherung und Druck belastet wird. Der MOG wurde für Durchflussalterungen konzipiert um auch größere Ölmengen untersuchen zu können. Wird der Auslass auf der Unterseite des MOG verschlossen, sind auch Alterungen mit kleinen, genau definierten Probenmengen möglich. Während einer Alterung wird die Temperatur im Mantel des MOG und die Temperatur des Öls in der Apparatur dokumentiert. Gesteuert und überwacht wird der Aufbau mittels eines Raspberry Pi.

Aufgrund einer langen Wartezeit auf die verschiedenen Bauteile lag ein erster Testlauf des Aufbaus nicht mehr im Zeitrahmen der Projektarbeit. Zukünftig muss eine erste Alterung vorgenommen und das gealterte Motoröl mit Standardanalyseverfahren untersucht werden. Schließlich kann ein Vergleich mit herkömmlichen Alterungsmechanismen gewagt werden.

Anhang

Tabelle 1 Elektrische Bauteile des MOG

Bauteil	Funktion
Raspberry Pi 3B	Steuerung und Überwachung
2x Adafruit Thermocouple Amplifier MAX31855	Messung der Temperatur
Kingsbright Optokoppler KB817	Galvanische Trennung und Ansteuerung Motor
MOSFET STP20NE06L	Verstärkung des Ausgangssignals des Optokopplers
2x Typ-K Thermoelement	Temperaturfühler
Elektromotor	Antrieb des MOG

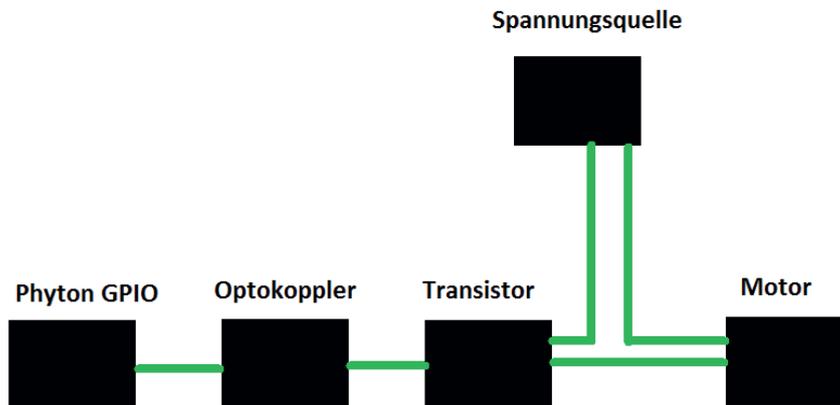


Abbildung 2 Schaltplan der Motoransteuerung

Danksagung

Dank der großzügigen Bereitschaft der Ausbildungswerkstatt Mechatronik der Firma Brose konnten die Drehteile gefertigt und der Projektgruppe zur Verfügung gestellt werden.

Literaturverzeichnis

DIN EN 15751:2014 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieseldieselkraftstoff – Anforderungen und Mischung von Dieseldieselkraftstoff – Bestimmung der Oxidationsstabilität

<http://www.ingenieur.de/Themen/Werkstoffe/Motorguss-an-Grenze-Materials> 04.10.2016

<https://github.com/adafruit/AdafruitpythonMAX31855> 12.10.2016

Kuchling H; Taschenbuch der Physik; Hanser; 168-169; 2011

Pullen J, Saeed, Khizer; An Overview of Biodiesel Oxidation Stability; Renewable and Sustainable Energy Reviews; Elsevier ;5924–5950; 2012



