



LEUPHANA
UNIVERSITÄT LÜNEBURG

**Untersuchung der Wechselwirkungen von
Beimischkomponenten mit biogenen Kraftstoffen
zur Verlängerung des Ölwechselintervalls**

Der Fakultät Nachhaltigkeit
der Leuphana Universität Lüneburg zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation von Alexander Mäder

Geboren am 05.08.1979 in Würzburg

Eingereicht am: 10.10.2016

Mündliche Verteidigung (Disputation) am: 21.12.2017

Erstbetreuer und Erstgutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Ruck
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Jürgen Krahl
Drittgutachterin:	Prof. Dr. Brigitte Urban

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Danksagung	V
Glossar	VII
Zusammenfassung der Arbeit.....	1
1. Einleitung.....	8
1.1. Kraftstoffe zur Sicherung der Mobilität	10
1.2. Motorenöle und alternative Kraftstoffe.....	13
2. Hintergründe und Zielsetzung der Arbeit.....	17
2.1. Bekannte Voruntersuchungen	17
2.2. Ziele der vorliegenden Arbeit	20
3. Stand des Wissens	22
3.1. Kraftstoffe	22
3.1.1. Biodiesel – Sorten, Herstellung, Eigenschaften	22
3.1.2. Dieselmotorenkraftstoff	23
3.2. Motorenöle	24
3.3. Kraftstoffeintrag in das Motoröl und dessen Folgen.....	30
3.3.1. Öleindickung durch Biodieseleintrag	40
3.3.2. Oxidation von Biodiesel	41
3.3.3. Einfluss von Biodiesel auf die Motorölviskosität.....	48
3.4. Aktuelle Möglichkeiten zur Verlängerung des Ölwechselintervalls.....	51
3.4.1. Physikalische Methoden	51
3.4.2. Chemische Methoden	53
4. Theoretischer Hintergrund.....	55
4.1. Möglichkeiten der thermischen Stofftrennung.....	55
4.1.1. Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	55
4.1.2. Klassische Destillation	56
4.1.3. Extraktiv- und Azeotrop-Rektifikation.....	57
4.2. Gesetz von Dalton und Raoult	58
4.3. Gleichgewichtsdiagramme – Ideale und nicht idealen Gemische - Azeotropie.....	60
4.3.1. Ideale und nicht ideale Mischungen	61
4.3.2. Azeotropie	63
4.3.3. Der Aktivitätskoeffizient γ_i von idealen und nicht idealen Mischungen.....	64
4.4. Intermolekulare Wechselwirkungen	68
4.4.1. Ion-Dipol-Wechselwirkung	69
4.4.2. Dipol-Dipol-Wechselwirkung	70
4.4.3. Spontan Induzierte-Dipol-Dipol-Wechselwirkung.....	71
4.4.4. Wasserstoffbrückenbindungen	71
4.4.5. Kamlet-Taft-Wechselwirkungsparameter	73
4.5. Grundlagen der Headspace-Gaschromatographie	74
4.5.1. Statische Dampfdruckanalyse	75
4.5.2. Balanced Pressure Sampling	77
4.5.3. Pressure/Loop Sampling.....	78
4.5.4. Messung von Aktivitätskoeffizienten mittels HSGC	78
4.5.5. Exkurs: Ideales Verhalten von Gasphasen	82

4.6. Statistische Bewertung der Entrainer mittels Gretl	83
4.7. Simulation von Entrainer-Wechselwirkungen	86
4.7.1. Berechnung der Elektronenverteilung mittels Turbomole	86
4.7.2. Dichte-Funktional-Theorie (DFT)	86
4.7.3. Theorie von COSMOtherm	88
5. Geräte, Software und Materialien	93
5.1. Gaschromatographie mit Massenspektrometrie- sowie Headspace-Kopplung	93
5.2. Benutzte Software	94
5.3. Kleingeräte	94
5.4. Verwendete Öle und Kraftstoffe sowie weitere Chemikalien	94
6. Methoden- und Verfahrensentwicklung	96
6.1. Vorauswahl der Entrainer	96
6.2. Destillatives Screening	98
6.2.1. Aufbau der Destillationsapparatur	98
6.2.2. Probenvorbereitung und Durchführung der Destillationsversuche	99
6.2.3. Gaschromatographische Analyse der Destillate	100
6.3. Aktivitätsmessungen an Entrainern	101
6.3.1. Anpassung des Headspace-Samplers an den Gaschromatographen	103
6.3.2. Reproduzierbarkeit der gemessenen Peakflächen	104
6.3.3. Einfluss des Entrainervolumens	105
6.3.4. Probenvorbereitung für die Headspace-Analytik	107
6.3.5. Festlegung der Equilibrierungszeit	108
6.3.6. Nachweisbarkeit von RME in der Gasphase sowie oxidative Stabilität	110
6.3.7. Nachweis der Detektorlinearität und Nachweisgrenze	114
6.3.8. Vergleich gemessener Aktivitätskoeffizienten mit Literaturwerten	118
6.4. Parameter für die Signifikanzanalyse mittels des Softwarepakets Gretl	120
6.5. Simulation der Entrainer-Wechselwirkungen	121
7. Ergebnisse und Diskussion	124
7.1. Effizienzversuche zu Entrainern	124
7.1.1. Allgemeiner Einfluss des Dipolmoments auf den Biodieselaustrag	126
7.1.2. Einfluss der polaren Gruppen auf den Biodieselaustrag	129
7.1.3. Betrachtung des Einflusses der Kamlet-Taft-Wechselwirkungsparameter	131
7.2. Aktivitätsmessungen an Entrainern und Biodiesel	136
7.2.1. Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Carbonsäuren	138
7.2.2. Aktivitätskoeffizient der untersuchten Alkohole	141
7.2.3. Aktivitätskoeffizienten der untersuchten mehrwertigen Alkohole	147
7.2.4. Aktivitätskoeffizient der untersuchten Aldehyde und Ketone	149
7.2.5. Struktureinfluss der Entrainer auf den Aktivitätskoeffizienten	153
7.2.6. Untersuchung der Wechselwirkungsart zwischen Entrainer und Biodiesel	156
7.2.7. Azeotropbildung mit Biodiesel	161
7.2.8. Destillation von 1-Octanol	167
7.3. Simulation der Entrainer-Wechselwirkungen	171
7.3.1. Berechnung der σ -Profile und σ -Potenziale von Biodiesel	171
7.3.2. Betrachtung ausgewählter σ -Profile und Potenzial von Entrainern	175
7.3.3. Simulation des Aktivitätskoeffizienten γ_i	180
8. Fazit und Ausblick	193
8.1. Notwendige Wechselwirkungen von Biodiesel und Entrainer zur Azeotropbildung	193
8.2. Verlängerung des Ölwechselintervalls durch den Einsatz von Entrainern	194
8.3. Ausblick	195

Literaturverzeichnis	197
Abbildungsverzeichnis.....	216
Tabellenverzeichnis.....	224
Anhang.....	228



Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Urban und Prof. Dr. Wolfgang Ruck, die mir die Möglichkeit boten, an der Fakultät Nachhaltigkeit der Universität Lüneburg diese Dissertation durchzuführen.

Herzlichst danke ich Prof. Dr. Jürgen Krahl, der mich mit größter Expertise und Geduld fachlich sowie menschlich begleitete. Seine wertvollen Ratschläge erinnerten mich stets daran, dass mitunter sehr weit entfernte Ziel nicht aus den Augen zu verlieren.

Der Forschungsgruppe des TAC und allen Kollegen danke ich für die fachlichen Gespräche und die anregenden Diskussionen.

Nicht weniger danken möchte ich meiner Familie, für große Geduld und Verständnis sowie ständige Hilfe.

Meinen Freunden gilt der Dank für ihre Unterstützung und Nachsicht während dieser fordernden Zeit.

Gewidmet an Kathrin, danke für alles.



Glossar

Abkürzungsverzeichnis

API	American Petroleum Institute
B10	Dieselmotortreibstoff mit 10 Vol. % Biodieselmischung
B5	Dieselmotortreibstoff mit 5 Vol. % Biodieselmischung
Cm	Coloumb Meter
COSMOtherm	Programmpaket zur Berechnung thermodynamischer Daten
D	Debye
DFT	Dichte Funktional Theorie
DK	Dieselmotortreibstoff
DPF	Diesel Partikel Filter
GC-MSGaschromatographie-Massenspektrometrie	
HBA	Hydrogen Bond Acceptor
HBD	Hydrogen Bond Donor
HSGC	Headspace Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
kJ	Kilojoule
km	Kilometer
KOH	Kaliumhydroxid
kW	Kilowatt
LME	Methylolinoleat

mb/d	Megabarrel pro Tag
Mtoe	Megatonnen Öleinheiten
OEM	Original Equipment Manufacturer, Original Equipment Manufacturer
OME	Methyloleat
OSI	Oil Stability Index
PAO	Polyalphaolefine
PCD	Oberflächenladung
pH	pH-Wert
PIO	Polyinternalolefine
PME	Methylpalmitat
RT	Retentionszeit
SimDis	Simulierte Destillation
TAN	Total Acid Number
TIC	Total Ion Chromatogram
Turbomole	Programmpaket zur Berechnung von Elektronenverteilungen
VLE	Vapour liquid equilibrium
WCOME	Waste cooking oil methylester
δ	Partiellladung
σ	Oberflächenpotenzial

Formelverzeichnis

A_i	Peakfläche
C_i	Angabe einer Konzentration
C_0	Konzentration einer Probe
C_G	Konzentration der Gasphase
C_S	Konzentration der flüssigen Phase
E_{HB}	Energie der Wasserstoffbrückenbindung
E_{misfit}	Misfit-Energie
E_{vdw}	Energie der Van-der-Waals-Wechselwirkung
K	Fundamentaler Verteilungskoeffizient, Kelvin
l	Länge in Meter
$p(r^{-})$	Elektronendichte eines Ortes
$P(s)$	Häufigkeitsverteilung
p^{id}	Idealer Verlauf des Dampfdrucks
p_{oi}	Sättigungsdampfdruck
p_i	Partialdruck
$P_S(\sigma)$	Häufigkeitsverteilung eines Mischungssystems
P_{tot}	Totaler Dampfdruck

q	Elektrische Ladung
RF	Responsefaktor
V_0	Volumen der Probe
W_0	Ursprünglicher Anteil einer Probe
W_G	Anteil der Gasphase
W_S	Anteil der flüssigen Phase
x_i	Molanteil
β	Verteilungskoeffizient Flüssig/Gasförmig
γ^i	Aktivitätskoeffizient
$\gamma^{i\infty}$	Aktivitätskoeffizient für unendliche Verdünnung
μ	Dipolmoment
$\mu(\sigma)$	Chemisches Potenzial
μ_i	Chemisches Potenzial der Mischung
μ_i^g	Chemisches Potenzial in der Gasphase
μ_i^s	Chemisches Potenzial des Stoffgemischs



Zusammenfassung der Arbeit

Um gesetzlich vorgeschriebene Abgasanforderungen zu gewährleisten, sind moderne Verbrennungsmotoren mit umfangreichen Abgasnachbehandlungssystemen ausgestattet. Beispielsweise werden durch den Einsatz von Dieselpartikelfiltern (DPF) die dieselmotorischen Rußpartikelemissionen deutlich reduziert. Hierbei findet ein physikalischer Eintrag von Rußpartikeln in den DPF statt, man spricht hierbei von einer Beladung des DPF. Mit zunehmender Beladung wird dem Abgasstrom ein steigender DPF-Gegendruck entgegengesetzt. Um den Motorbetrieb nicht durch mangelnde Abgasführung zu behindern, werden bei Erreichen eines motorspezifischen DPF-Gegendrucks die eingelagerten Partikel durch Erhöhung der Abgastemperatur abgebrannt.

Der Vorgang des Abbrandes wird als DPF-Regeneration bezeichnet und durch eine späte Nacheinspritzung von Kraftstoff in den Zylinder erreicht. Thermodynamisch betrachtet besitzt die späte Nacheinspritzung einen verringerten Wirkungsgrad, wodurch sich die Abgastemperatur auf ca. 600 °C erhöht. Hierdurch wird die Zündtemperatur des DPF erreicht (= benötigte Temperatur zur Einleitung der sich selbstständig erhaltenen Regeneration) und es kommt zu einem exothermen Abbrand der abgelagerten Rußpartikel. Die Dauer der DPF-Regeneration liegt in einem Zeitfenster von ca. 15 bis 45 Minuten. Die Häufigkeit der Regeneration wird zudem durch das jeweilige Fahrprofil des Nutzers stark beeinflusst. Überwiegender Kurzstreckenbetrieb oder Stadtverkehr, mit niedrigen Katalysatortemperaturen, erhöht beispielsweise den Eintrag von Rußpartikeln, da die benötigten Regenerationszyklen nicht eingeleitet werden können.

Physikalisch lässt es sich bedingt verhindern, dass im Zuge der späten Nacheinspritzung unverbrannter Kraftstoff an den kälteren Zylinderwänden angelagert und durch die Abstreifringe in das Motoröl verschleppt wird. In das Motoröl verschleppter Dieselkraftstoff wird durch Verdampfung während des regulären Motorbetriebs bei höheren Öltemperaturen zu großen Teilen sukzessiv aus dem Motoröl entfernt. Enthält der eingetragene Kraftstoff hochsiedende biogene Anteile, wie beispielsweise Biodiesel, findet aufgrund der höheren Siedelage eine parallele und unerwünschte Anreicherung dieser hochsiedenden Komponenten im Motoröl statt. Das Motoröl wird dadurch verdünnt und verliert zunehmend an Viskosität, was einhergeht mit einem Verlust der Schmierleistung. Zudem steigt durch die höhere Reaktivität des eingetragenen Biodiesels das Risiko einer Versauerung oder Ölschlamm-Bildung des Motoröls

mit zusätzlichem Verlust der Schmiereigenschaften. Insgesamt gesehen steigt durch den Eintrag von hochsiedenden Biodieselskomponenten die Wahrscheinlichkeit, durch verstopfte ÖlfILTER, unzureichende Schmierung oder unzureichende Additivwirkung den Dieselmotor langfristig zu schädigen.

Zielsetzung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit liefert die Grundlagen zur chemischen Entfernung von Biodiesel aus dem Motoröl, um eine Minderung der geschilderten Problematiken beim Einsatz von biogenen Kraftstoffen zu erzielen. Im Gegensatz zu physikalischen Trennmethoden wie beispielsweise Filter, Zentrifugen oder herkömmlicher Destillation beruht das untersuchte Prinzip auf einer wechselwirkenden Beimischkomponenten (auch als Entrainer bezeichnet), die eine Azeotropbildung mit Biodiesel einleitet. In einem nachgeführten Destillationsschritt kann durch die Destillation des gebildeten azeotropen Gemischs die Entfernung von Biodiesel aus dem Motoröl bei niedrigen Temperaturen von ca. 180 °C bis 190 °C realisiert werden.

Voruntersuchungen

Im ersten Schritt wurde eine Auswahl von 19 Beimischkomponenten orientierenden Labor-Destillationen unterzogen. Die Labordestillationen erfolgten an Mischungen aus Biodiesel, Motoröl und Beimischkomponenten, wobei die erhaltenen Destillate mittels einer entwickelten gaschromatographischen Methode auf Biodieselbestandteile untersucht wurden. Aus den Destillationsergebnissen wurden erste Erkenntnisse über die grundlegende Eignung der jeweiligen Beimischkomponenten erwartet. Hauptkriterium hierbei war das Auffinden von Biodieselbestandteilen in den erhaltenen Destillaten. In weiterführenden Analysen bzgl. Aktivitätskoeffizient und Wechselwirkungsstärke sollten die Ergebnisse dann weiter ausgebaut werden.

Auswertung der Voruntersuchungen

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit erfolgreich getesteten Beimischkomponenten. Die Destillationstemperaturen lagen deutlich unter dem Siedebereich von Biodiesel von ca. 310°C bis 330 °C (siehe auch Abbildung 17, Seite 32). Es deutete sich an, dass bestimmte Stoffgruppen ungeeignet als Entrainer für Biodiesel waren. Beispielsweise zeigte sich ein Austrag von Biodiesel beim Einsatz von Carbonsäuren und Alkoholen; Aldehyde und Ketone versagten hingegen im Laborversuch (siehe Kapitel 6.2.3 sowie Kapitel 7.1).

Tabelle 1: Übersicht der erfolgreich getesteten Beimischkomponenten zur Entfernung von Biodiesel aus Motoröl.

Entrainer	Temperatur	Biodiesel-Entfernung [% (m/m)]
Ameisensäure	160 °C	2,3 %
Essigsäure	180 °C	1,7 %
Propionsäure	180 °C	0,03 %
1-Octanol	190 °C	0,003 %
1,2,3-Propantriol	180 °C	0,2 %
Cyclohexanhexol	180 °C	0,3 %

Durch eine umfangreiche Entrainer-Vorauswahl hinsichtlich der Ausprägungen

- Wasserstoffbrücken
- Van-der-Waals-Kräfte
- tabellierte Kamlet-Taft-Parameter (Hydrogen-Bond-Donatoren/Akzeptoren)

konnten aus den Destillationsergebnissen erste Schlussfolgerungen zu notwendigen Entrainerausprägungen und Wechselwirkungen gezogen werden. Es zeigte sich beispielsweise, dass die erfolgreich getesteten Carbonsäuren ausgeprägte Hydrogen-Bond-Donatoren (HBD) darstellten, jedoch Ketone und Aldehyde diese Eigenschaft nur schwach ausgeprägt besaßen. Alkohole erwiesen sich als schwächere Hydrogen-Bond-Donatoren, zeigten jedoch zusätzlich Wechselwirkungen als Hydrogen-Bond-Akzeptoren (HBA). Insgesamt wurde deutlich, dass die entsprechenden Wechselwirkungseigenschaften der Entrainer detaillierter berücksichtigt werden mussten, um belastbare Resultate zu erzielen.

Statistische Auswertung der Voruntersuchung

Um weitere statistisch signifikante Einflüsse der Entrainerausprägungen HBA-, HBD- sowie Van-Der-Waals-Fähigkeit, Dipolmoment und Anzahl von polaren Gruppen sichtbar zu machen, war es nötig, eine binär logistische Regression durchzuführen. Im Falle der Carbonsäuren gelang eine Korrelation mit den erhaltenen Biodieselanteilen im Destillat und dem Siedepunkt der jeweiligen Carbonsäure. Es ließen sich somit erste Hinweise auf einen sterischen Effekt bzw. einen Einfluss der Molekülstruktur auf die erhaltenen Biodieselanteile im Destillat finden (Kapitel 7.1.1 und 7.1.2). Eine Korrelation zwischen dem Dipolmoment bzw. der Anzahl von polaren Gruppen und einem qualitativen Austrag von Biodiesel schlug fehl. Auch war es nicht möglich, eine Korrelation zwischen den quantitativen Austrägen von Biodiesel und dem Dipolmoment eines Entrainers herzustellen.

In weiteren statistischen Berechnungen konnte eine statistische Signifikanz der HBD- sowie HBA-Parameter und dem qualitativen Austrag von Biodiesel nachgewiesen werden. Hierbei

zeigte sich auch, dass sinkende HBD-Wechselwirkungen zu steigenden HBA-Wechselwirkungen der Entrainer führen können (Kapitel 7.1.3). Insgesamt verdichteten sich damit die Hinweise, dass der Entrainerstruktur, insbesondere deren Einfluss auf die intermolekularen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken, erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden musste.

Entwicklung einer Messmethode und erste Schlussfolgerungen

Zur Klärung des Einflusses der Molekülstruktur und der HBD- und HBA-Parameter der Entrainer auf die Wechselwirkung mit Biodiesel wurden Aktivitätsmessungen mittels Headspace-Gaschromatographie (HSGC) durchgeführt. Hierfür wurde eine HSGC-Methode entwickelt, um die Aktivitätskoeffizienten von Entrainern in Gegenwart von Biodiesel belastbar zu messen. Ferner musste die oxidative Stabilität von Biodiesel untersucht werden, um Messfehler durch entstehende Abbauprodukte während der Messung zu vermeiden. Die Messmethode wurde anhand von Referenzsubstanzen mit bekannten Aktivitätskoeffizienten auf ihre Robustheit geprüft und validiert (siehe Kapitel 6.3.8).

Aus den HSGC-Analysen konnte belastbar abgeleitet werden, dass Biodiesel vor allem als HBA in Wechselwirkung tritt, wobei die Wechselwirkung des Entrainers mit Biodiesel stark von dessen Molekülstruktur abhängig ist (Kapitel 7.2.6). Sterische Effekte schienen sich hierbei direkt auf die HBD- und HBA-Wechselwirkungen auszuwirken und somit auch auf die Wahrscheinlichkeit eines Entrainers, Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen. Zusätzlich wurde für Alkohole und Carbonsäuren eine Korrelation der Wechselwirkungsstärke zur Kettenlänge gefunden (siehe Kapitel 7.2.5). Carbonsäuren verlieren demnach an Wechselwirkung mit steigender Kettenlänge, wohingegen Alkohole steigende Wechselwirkungen erfahren. Im Falle der Alkohole konnte dieser Effekt auf die zunehmende Molekülgröße und die damit ansteigenden Van-Der-Waal-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Die Carbonsäuren büßten aufgrund steigender sterischer Hinderung durch die Alkylgruppe an Wechselwirkung ein.

Es zeigte sich auch, dass die tabellierten Kamlet-Taft-Parameter nicht dazu geeignet waren, die Auswirkungen der Entrainerstruktur auf die Wechselwirkung zwischen Entrainer und Biodiesel ausreichend abzubilden. Qualitativ korrelierten jedoch die Ergebnisse der Aktivitätsuntersuchungen mit den Kamlet-Taft-Parametern, und es konnten die stärkeren Wechselwirkungen der Carbonsäuren sowie die schwächeren Wechselwirkungen der Alkohole anhand der Kamlet-Taft-Parameter abgebildet werden.

Die Daten der Aktivitätsmessungen und der Destillationsergebnisse zeichneten ein konkreteres Bild der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Entrainer ab. Es zeigte sich, dass sich die getesteten Entrainer in drei Wechselwirkungsgruppen einteilen lassen konnten. Aldehyde und Ketone, Alkohole und Diöle sowie Carbonsäuren, wobei die Wechselwirkung mit Biodiesel zu den Carbonsäuren hin ansteigt. Die Tatsache das alle getesteten Carbonsäuren im Destillationsversuch einen Austrag von Biodiesel zeigten, bestätigte zudem, dass Biodiesel überwiegend als HBA in Erscheinung tritt. Auch führte diese Erkenntnis zu der Annahme, dass eine Azeotropbildung mit vorrangig stark wechselwirkenden Entrainern auftrat (Kapitel 7.2.6).

Nachweis der Azeotropbildung

Es blieb noch der Beweis einer Azeotropbildung offen, der durch die Analyse der Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdiagramme von Biodiesel und ausgewählten Entrainern (Ameisensäure, Butansäure, Ethanol, Phenol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol) geführt werden sollte. Hierbei konnte die Bildung von Minimum-Azeotropen durch vorrangig stark wechselwirkende Entrainer sowie die Bildung von Maximum-Azeotrope durch schwächer wechselwirkende Entrainer nachgewiesen werden. Auch zeigte sich hierbei die Bildung eines Maximum-Azeotrops mit 1-Octanol, das in früheren Untersuchungen als nicht tauglich klassifiziert wurde, jedoch anhand der vorliegenden Daten als potenzieller Entrainer geeignet sein sollte. Es konnten die Lage der azeotropen Punkte und damit auch die Zusammensetzung des azeotropen Gemischs bestimmt werden. Beispielsweise wurde für Ameisensäure die Lage des azeotropen Punkts mit ca. $x = 0,2$ und für 1-Octanol mit ca. $x = 0,4$ nachgewiesen. Es zeigte sich zudem, dass ein quantitativer Austrag von Biodiesel vorrangig stattfand, wenn ein Azeotrop vorlag, womit die Ergebnisse zu Azeotropbildung insgesamt sehr gut mit den durchgeführten Destillationsuntersuchungen korrelierten (Kapitel 7.2.7).

Aufgrund der neuen Erkenntnisse zu den azeotropen Punkten wurde eine optimierte Destillation von 1-Octanol direkt im vorhergesagten azeotropen Punkt durchgeführt. Hierbei konnte ein Austrag von $3\mu\text{L}$ Biodiesel erzielt werden (siehe Kapitel 7.2.8). Der geringe Austrag von Biodiesel erschien nicht tauglich, um den Einsatz unter realen Bedingungen zu testen, bestätigte jedoch die Richtigkeit der durchgeführten Messungen bzgl. azeotroper Punkte bzw. der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte.

Zusammenfassung der bisherigen Untersuchungen

Die Analysen bzgl. Aktivitätskoeffizienten, Dampf-Flüssig-Gleichgewichte bzw. Azeotropie führten zu dem Ergebnis, dass geeignete Entrainer für Biodiesel Substanzen sind, die eine starke Wechselwirkung mit Biodiesel ausbilden – insbesondere über Wasserstoffbrücken – und dabei HBD darstellen (siehe Kapitel 7.1.2). Dies sind vorrangig Moleküle mit stark elektronegativen Atomen (Chlor, Fluor, Sauerstoff), an denen Wasserstoff gebunden ist [Jeffrey, 1997]. Die Wahrscheinlichkeit einer Azeotropbildung mit Biodiesel ist unter Beachtung der Untersuchungsergebnisse am höchsten.

Simulation von Entrainerwechselwirkungen

Im nächsten Schritt wurden Simulationsrechnungen mit dem Ziel durchgeführt, die Wechselwirkungen von Entrainern mit Biodiesel vorherzusagen, um damit die Vorauswahl potenzieller Entrainer zu beschleunigen. Hierfür wurden Berechnungen der σ -Profile und σ -Potenziale sowie PCD von ausgewählten Entrainern (Phenol, 1-Octanol, Ameisensäure, 1-Butanol, Cyclohexanhexol, Glycerin) sowie relevanter Fettsäuremethylester vorgenommen.

Um eine möglichst genaue Simulationen durchführen zu können, war es notwendig, nicht nur die Molekülstrukturen der verwendeten Entrainer und Fettsäuremethylester, sondern auch aller relevanten Konformere dieser zu berechnen. Die Konformerstrukturen wurden empirisch ermittelt und mittels des Programms Turbomole berechnet. Anschließend erfolgte die Überführung in das Programm COSMOtherm zur Simulation der Aktivitätskoeffizienten und der σ -Profile sowie σ -Potenziale. Auch wurden die bekannten Molekülstrukturen der im Biodiesel enthaltenen Fettsäuremethylester mittels Turbomole modelliert und mit Daten aus ähnlichen Berechnungen verglichen. Hierbei konnte eine sehr gute Übereinstimmung zu den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen gefunden werden.

Es wurde eine steigende Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung über HBA mit abnehmender Anzahl der Doppelbindungen des Fettsäuremethylesters nachgewiesen, was auf die zunehmenden Linearitäten der Molekülstrukturen (linearer Alkylrest) mit abnehmender Anzahl der Doppelbindungen zurückzuführen ist. Anhand der Vergleiche der σ -Profile und σ -Potenziale wurde eine hohe HBD- und schwache HBA-Affinität von Fettsäuremethylestern (C18:1) nachgewiesen. Analog dazu weisen beispielsweise Carbonsäuren ausgeprägte HBA- und schwache HBD-Affinitäten auf, was deren starke Wechselwirkungen mit Biodiesel bestätigten. Im Falle der Alkohole waren die Ergebnisse analog und bildeten die schwachen bis

mittleren HBD-Affinitäten sehr gut ab. Es zeigte sich damit, dass die HBD- sowie HBA-Wechselwirkungen anhand der σ -Profile/Potenziale robust vorhersagbar waren (Kapitel 7.3.1 sowie Kapitel 7.3.2) und Rückschlüsse auf die Wechselwirkungsfähigkeit der Entrainer gezogen werden konnten.

Vergleich der Simulationsergebnisse mit HSGC-Messungen

Im letzten Schritt wurden die Aktivitätskoeffizienten von ausgewählten Entrainern mittels COSMOtherm berechnet und mit den experimentell ermittelten Aktivitätskoeffizienten verglichen. Es zeigte sich hierbei eine sehr gute Korrelation zu den mittel bis schwach wechselwirkenden Entrainern (Alkohole, Diole, Aldehyde und Ketone). Stärker wechselwirkende Entrainer (Carbonsäuren) wiesen schlechtere Korrelationen zu den experimentellen Daten auf. Als Grund konnte die Anwesenheit von stark exponierten HBD und HBA angeführt werden, die durch die Simulationen nur mit stärkeren Abweichungen wiedergegeben werden (Kapitel 7.3.3). Die verwendete Simulationsmethode lieferte jedoch im Vergleich mit den experimentellen Daten für die Mehrzahl der Aktivitätskoeffizienten sowie für die σ -Profile/Potenziale sehr gute Übereinstimmungen.

Bewertung und Praxistauglichkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden taugliche Beimischkomponenten gefunden, um Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen. Es konnten die chemischen Mechanismen sowie die notwendigen Wechselwirkungen mit Biodiesel aufgezeigt und die Vorhersage von potenziell tauglichen Beimischkomponenten anhand tabellierter Kamlet-Taft-Parameter und zusätzlicher Aktivitätsmessungen durchgeführt werden. Auch zeigte sich eine sehr gute Korrelation zwischen den durchgeführten COSMO-Simulationen und den experimentell ermittelten Aktivitätskoeffizienten von Biodiesel und Beimischkomponente. Realistisch betrachtet sind die ausgetragenen Anteile von Biodiesel, von maximal 2,3 % (v/v) noch nicht praxistauglich. Das erklärte Ziel, eine umfassende Wissensbasis zu schaffen, um die Tauglichkeit der in dieser Arbeit untersuchten chemischen Methode weiter zu fördern, wurde erreicht.

1. Einleitung

Im Report zum Weltenergieverbrauch, dem „World Energy Outlook, November 2013“ der Internationalen Energie Agentur (IEA), wird bis zum Jahre 2035 ein steigender Trend des Energiemehrbedarfs prognostiziert. Abbildung 1 verdeutlicht den zunehmenden Energieverbrauch in Megatonnen Erdöleinheiten (Mtoe) bis zum Jahre 2035.

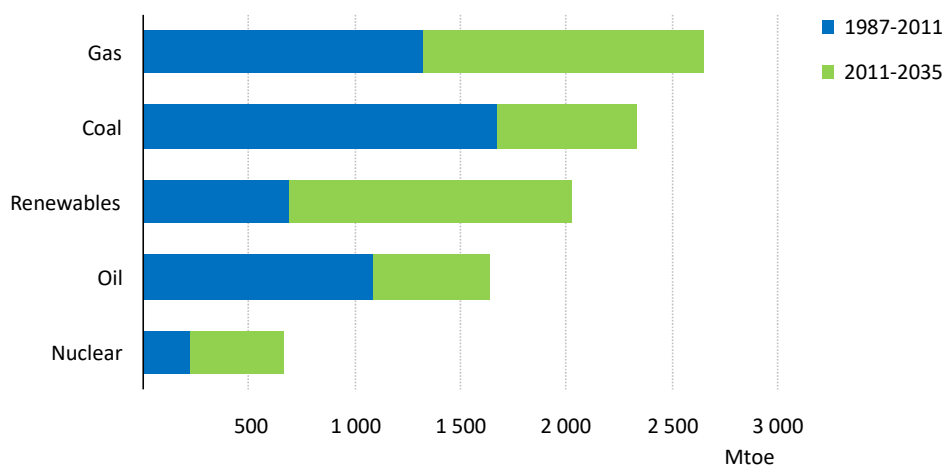


Abbildung 1: Szenario des Weltenergieverbrauchs bis zum Jahre 2035 [IEA, 2013].

Weltweit gesehen bedeutet dies ein Ansteigen des Primärenergieverbrauchs bis zum Jahre 2035 um ca. 36 %, ausgehend von den optimistischen Schätzungen [IEA, 2013] wobei Asien, aufgrund der schnell aufstrebenden Industrie und des steigenden Konsumverhaltens, relativ mit 65 % den größten Teil des weltweiten Energiebedarfs benötigen wird, siehe Abbildung 2. Es ist zudem abzusehen, dass China zum größten Energieverbraucher weltweit aufsteigen wird, noch vor den USA mit einem ca. doppelt so hohen Energiebedarf.

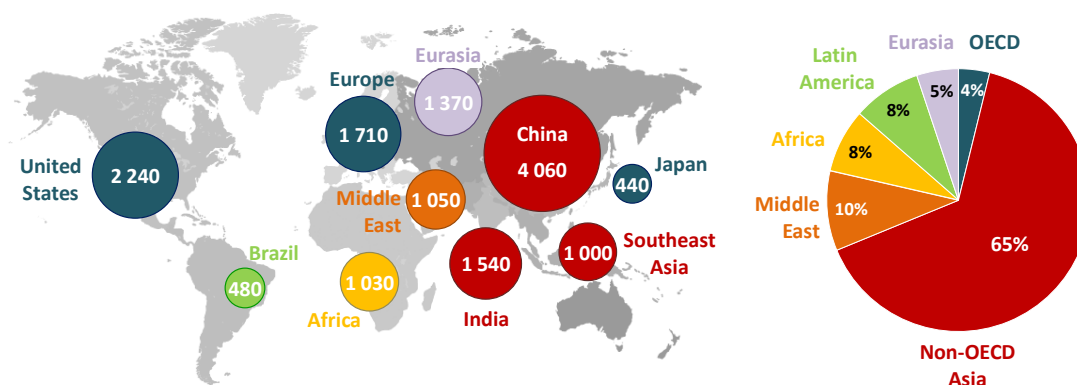


Abbildung 2: Bedarf in Mtoe und prozentualer Anteil am Weltenergieverbrauch nach Ländern bis zum Jahre 2035 [IEA, 2013].

Dem insgesamt steigenden Energieverbrauch steht die Endlichkeit der fossilen Energieträger Erdöl, Kohle und Erdgas gegenüber [Geitmann, 2010]. Diese stellen nach wie vor Hauptenergieträger dar und decken mit insgesamt ca. 82 % den größten Teil des weltweiten Energiebedarfs von ca. 13.500 Megatonnen Öleinheiten [IEA, 2014]. Abbildung 3 zeigt die prozentuale Zusammensetzung der Hauptenergieträger im weltweiten Energiemix. Die regenerativen Energieträger wie Sonne, Geothermie und Wind sind unter „Erneuerbare“ zusammengefasst.

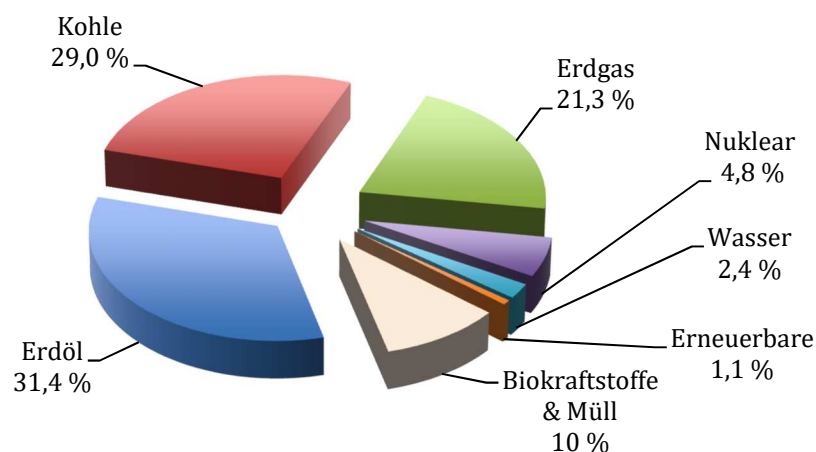


Abbildung 3: Anteil der Hauptenergieträger im weltweiten Energiemix. Die fossilen Energieträger Erdöl, Kohle und Erdgas decken mit 81,7% den totalen Energiebedarf von 13.371 Mtoe [IEA, 2014].

Es wird deutlich, dass unter den fossilen Energieträgern Erdöl mit 31,4 % den wichtigsten Teil zur Deckung des Energiebedarfs liefert, gefolgt von Kohle mit 29 % und Erdgas mit 21,3 %. Dieser Umstand wird sich auch in den nächsten Jahren nicht drastisch ändern. Der „Peak Oil“ ist in diesem Zusammenhang das Schlagwort, das in Presse und Fachmedien häufig diskutiert wird. Der „Peak Oil“ beschreibt den Zeitpunkt des Rückgangs der weltweiten Ölförderung. Abbildung 4 zeigt ein Szenario der weltweiten Ölförderung bis zum Jahre 2035 in Megabarrel/Tag (mb/d) [IEA, 2010].

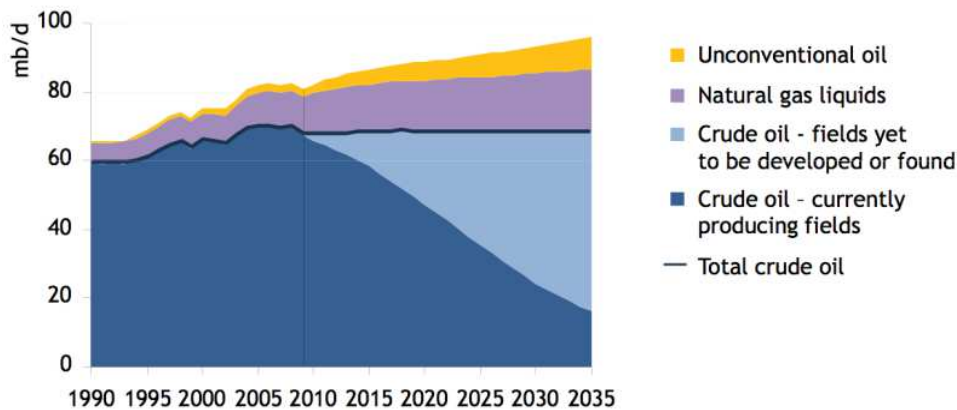


Abbildung 4: Prognose der Weltölförderung bis zum Jahre 2035 [IEA, 2010].

Hierbei ist erkennbar, dass die Rohölförderung (crude oil) aus aktuellen Quellen rückläufig ist. Neu erschlossene Quellen könnten optimistisch betrachtet den Rückgang der totalen Rohölförderung (total crude oil) bestenfalls ausgleichen. Eine klare Prognose über den Zeitpunkt des Erliegens der Ölförderung gestaltet sich nach wie vor schwierig und es existieren zahlreiche konträre Prognosen. Sauer mann geht von ca. 20 bis 40 Jahren bis zum Erliegen des Rohöls aus [Sauer mann, 2007], wohingegen schon im Jahre 1956 der baldige Rückgang der Fördermengen vorhergesagt wurde [Hubbert, 1956].

Diese Diskrepanz zwischen steigendem Weltenergieverbrauch, hauptsächlichlicher Deckung der benötigten Energie aus fossilen Energieträgern und bestenfalls gleichbleibender Förderung des wichtigsten fossilen Energieträgers Erdöl deutet auf Wichtigkeit der Einsparung fossiler Energieträger und auf die notwendige Förderung alternativer Energien hin. Hierunter fallen neben den klassischen regenerativen Energien wie Wasser, Wind und Sonne auch die nachwachsenden Rohstoffe (Zuckerrüben, Mais, Raps) zur Herstellung von biogenen Kraftstoffen wie Bioethanol oder Biodiesel.

1.1. Kraftstoffe zur Sicherung der Mobilität

Der Betrieb moderner Verbrennungskraftmaschinen ist ohne den Einsatz von fossilen Kraftstoffen als mobile Energieträger nur schwer denkbar. Neben den fossilen Kraftstoffen Dieselmotorkraftstoff und Benzin gewinnen biogene Kraftstoffe wie Biodiesel und Bioethanol immer mehr an Bedeutung. Durch die anhaltende Forderung nach Mobilität wird die Nachfrage an Kraftstoffen weiter ansteigen. Abbildung 5 zeigt den Verlauf des Personenverkehrs in Deutschland im Rückblick der Jahre 1960 bis 2010.

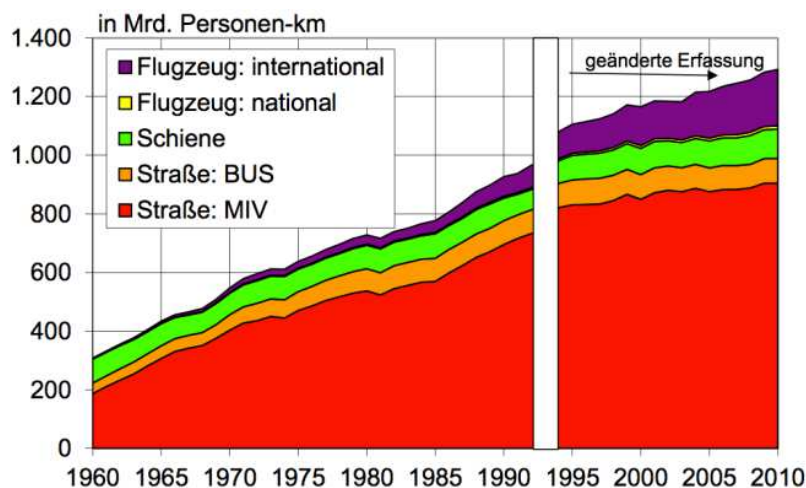


Abbildung 5: Übersicht der Zunahme des Personenverkehrs in Deutschland [Knörr et al., 2012].

Die Personenverkehrsleistungen in Deutschland haben sich zwischen 1960 und 2010 nahezu vervierfacht. Der motorisierte Individualverkehr (MIV) hat sich fast verfünffacht und stellt den größten Anteil am Personenverkehr dar. Die Verkehrsmittel Bus und Schiene tragen annähernd gleich zum gesamten Verkehrsaufkommen bei. Ausgehend von den erhobenen Daten wird in einem Szenario bis zum Jahre 2030 von einer weiter steigenden Personenverkehrsleistung ausgegangen. Abbildung 6 zeigt den angenommenen Verlauf der Personenverkehrsleistung bis zum Jahre 2030, wobei der MIV den größten Anteil ausmachen wird. Interessant ist hierbei, dass der größte Teil des Individualverkehrs von Privatfahrten verursacht wird, und nicht, wie vielleicht angenommen, durch berufsbedingte Fahrten [BVU, 2007]. Dies verdeutlicht den Stellenwert des Automobils als wichtigen Bestandteil der Gesellschaft zur Befriedigung des Drangs nach persönlicher Freiheit und Mobilität und zeigt gleichzeitig die Wichtigkeit von Kraftstoffen für die Industrienationen.

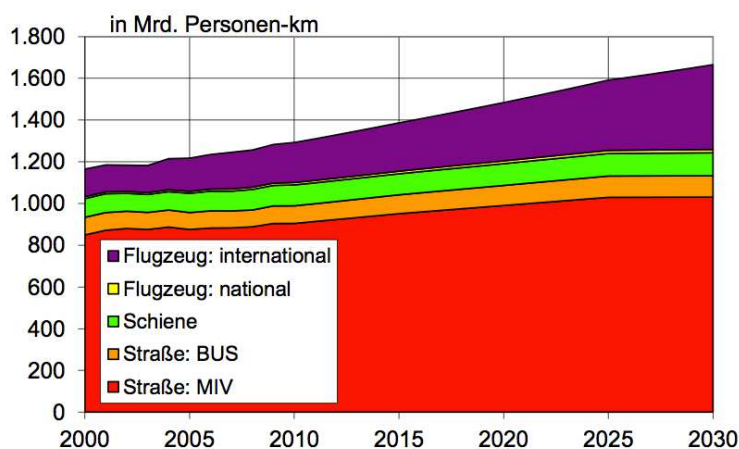


Abbildung 6: Entwicklung des Personenverkehrs bis zum Jahre 2030 in Deutschland [BVU, 2007].

Betrachtet man zudem den zeitlichen Verlauf des Kraftstoffverbrauchs in Deutschland, so fällt auf, dass sich der Fokus mit einem deutlich zunehmenden Anteil weg von Ottokraftstoffen hin zu Dieseldieselkraftstoff verschiebt [BVU, 2007]. Abbildung 7 zeigt den Verlauf des Verbrauchs (Absatz) an Ottokraftstoff und Dieseldieselkraftstoff in den Jahren 1995 bis 2013 für Deutschland. Der Verbrauch von Ottokraftstoff ist rückläufig, während der Absatz an Dieseldieselkraftstoff deutlich zunimmt.

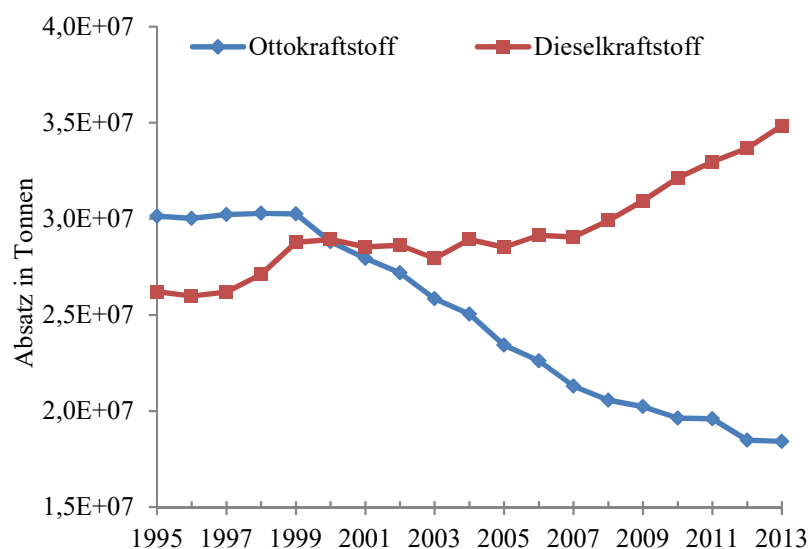


Abbildung 7: Zeitlicher Verbrauch (Absatz) an Kraftstoffen, für Deutschland, Daten nach [Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle – BAFA, 2013; Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle – BAFA, 2014].

Der Primärenergieverbrauch für den gesamten Verkehr bis zum Jahre 2030 setzt diesen Trend fort und zeigt eine rückläufige Entwicklung von Ottokraftstoffen. Dieseldieselkraftstoffe und Schweröle werden zukünftig eine dominierenden Rolle als Primärenergieträger im Verkehrssektor spielen (siehe Abbildung 8) [Knörr et al., 2012].

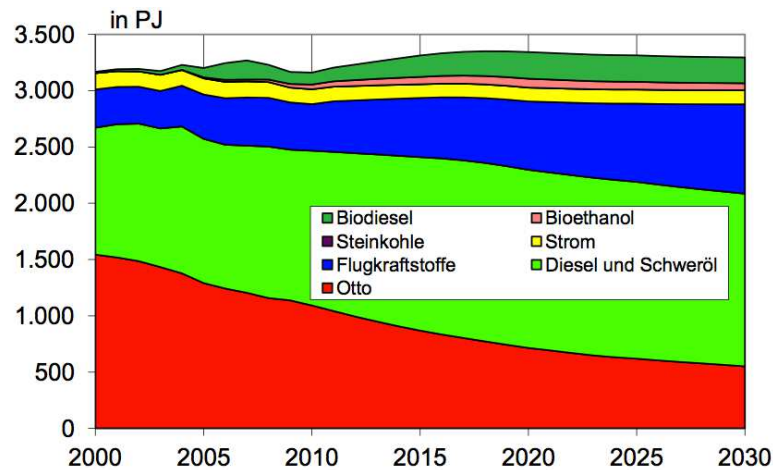


Abbildung 8: Entwicklung des Primärenergieverbrauchs des Gesamtverkehrs in Deutschland bis zum Jahre 2030 in Petajoule (PJ) [Knörr et al., 2012].

Ausgehend von diesen Trends ist abzusehen, dass Dieselkraftstoff (inkl. Biodiesel) zukünftig einen entscheidenden Beitrag in Deutschland zur Sicherung der Mobilität leisten wird. Dies bedeutet auch, dass der Dieselmotor weiter an Popularität gewinnen wird und anzunehmen ist, dass die Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren mit Fokus auf den Dieselmotor erfolgen wird.

1.2. Motorenöle und alternative Kraftstoffe

Das Europäische Parlament hat mit der Förderung alternativer Kraftstoffe im Verkehrssektor begonnen, die einleitend durch die Richtlinie 2003/30/EG im Jahre 2003 und im Folgenden durch Richtlinie 2009/28/EG im Jahre 2009 abgedeckt wurde [Deutscher Bundestag, 2009]. Die Förderung sah vor, dass eine Mindestquote von biogenen Kraftstoffen in Reinform oder als Beimischungen zu fossilen Kraftstoffen auf den Markt gebracht werden musste. Die Quote für das Jahr 2010 lag bei 6,25 % und sollte bis 2020 auf 10 % ansteigen [UFOP, 2010].

Erneuert wurde die Gesetzeslage durch die am 09.10.2014 verabschiedete Erneuerbare-Energien-Richtlinie der EU. Diese sieht vor, dass der Energieverbrauch im Verkehrssektor bis zum Jahre 2020 zu 10 % aus erneuerbaren Energien gedeckt wird. Ab dem Jahr 2015 entfallen damit die bisherigen steigenden Beimischungsquoten und werden durch eine feste Quote von 6,25 % ersetzt. Es greift zudem eine sogenannte Dekarbonisierungsstrategie, die jährlich 3 % der durch den Kraftstoffverbrauch emittierten Treibhausgase einsparen soll. Die Einsparung soll bis zum Jahre 2020 graduell auf 7 % gesteigert werden [UFOP, 2014].

Eine Möglichkeit zur Erfüllung der geplanten Einsparungen ist der Einsatz biogener Kraftstoffe aus regenerativen Quellen wie Biodiesel oder auch Bioethanol. Biodiesel wurde schon 2007 ein großes Potenzial im Verkehrssektor als biogener Kraftstoff zugesprochen [Mollenhauer et al., 2007]. Dies ist zum einem dadurch begründet, dass Biodiesel eine hohe Materialkompatibilität mit Einspritzsystemen und Abgasnachbehandlungssystemen besitzt [Thornton et al., 2009], und zum anderen belegen die rückläufigen Zulassungszahlen von Fahrzeugen mit Benzinmotor im Vergleich zu den steigenden Zulassungen von PKW mit Dieselmotor, dass der Dieselmotor zunehmend an Popularität gewinnt, siehe Abbildung 9, vgl. auch Abbildung 7.

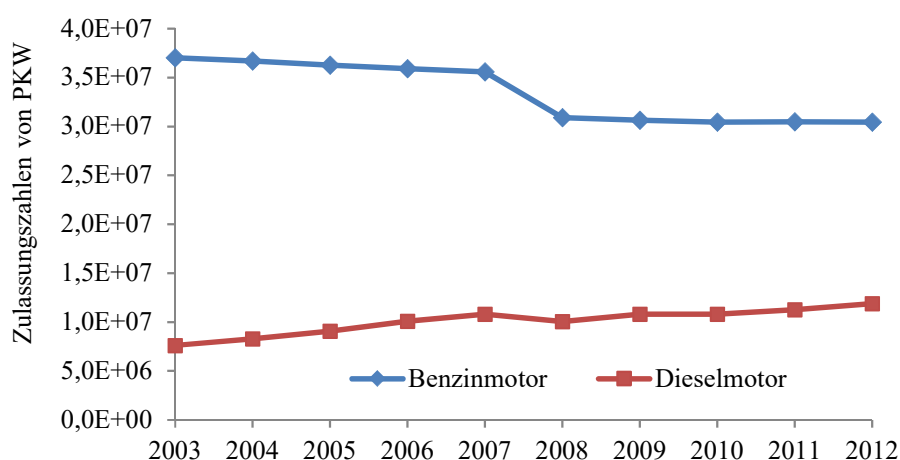


Abbildung 9: Zulassungszahlen von Personenkraftwagen von 2003 bis 2012 gelistet nach Benzin- und Dieselmotor [Kraftfahrtbundesamt, 2005; Kraftfahrtbundesamt, 2013].

Biodiesel kann jedoch nicht ohne zusätzlichen Entwicklungsbedarf fossilen Dieselmotor als Energieträger substituieren. Hintergrund ist der Einsatz von Dieselpartikelfiltern (DPF) in Abgasnachbehandlungssystemen von PKW mit Dieselmotor zur Erfüllung der Euro 4, 5 und 6 Normen, durch deren Einsatz verstärkt Kraftstoff in das Motoröl gelangt. Hervorgerufen wird dieser Kraftstoffeintrag unter anderem durch die motorinterne Nacheinspritzung von Blends aus Biodiesel und Dieselmotor. Erwünscht ist hierbei die Emissionsminderung durch die Nacheinspritzung, unerwünscht jedoch der Verbleib des hochsiedenden Biodiesels im Motoröl. In Kapitel 3.3 wird auf die Problematik des Kraftstoffeintrags und dessen Auswirkungen für den Dieselmotor ausführlich eingegangen.

Offensichtlichstes Problem beim Motorbetrieb, mit Biodiesel oder dessen Blends, ist die Ölverdünnung, die beim Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl stattfindet und zu einem erhöhten Verschleiß und Motorschäden führen kann [Luther, 2008; Yükses et al., 2009; Belloir et al.

2007]. Hierbei können Motorölverdünnungen im Realbetrieb von bis zu 10 % (v/v) beobachtet werden [Devlin et al., 2008]. Des Weiteren ist Biodiesel in der Lage, Reaktionen mit dem Motoröl einzugehen [Howard et al., 2006] und so die Motoröleigenschaften zu verschlechtern, was zu einer Ölverschlammung führt – dies bezeichnet eine starke Viskositätszunahme des Motoröls mit einhergehendem erhöhten Verschleiß [Fang et al., 2007] oder kapitalen Motorschäden. Man geht davon aus, dass moderne Motoren zur Zeit mit einer Obergrenze von 7 % (v/v) Biodiesel betankt werden können, ohne Schaden davonzutragen [Weiskirch et al., 2008].

Um Ölverdünnung, Ölverschlammung und die damit verbundenen Risiken weitgehend abzuwenden, begegnen die Motorenhersteller dieser Problematik mit dem Verkürzen des Ölwechselintervalls [Schümann et al., 2011]. Langfristig gesehen bedeutet dies jedoch eine Erhöhung des Motorölverbrauchs über die Lebensspanne eines PKW, mit den damit verbundenen höheren Umweltbelastungen für Recycling oder Entsorgung des Altöls.

Die Kraftstoff- sowie Schmierstoffhersteller müssen demnach mit der Motorentwicklung und deren modernen Abgasnachbehandlungssystemen Schritt halten und ihre Produkte an die steigenden Anforderungen anpassen. Das Motoröl ist damit ein integrales Konstruktionselement und sollte dem technischen Stand des Motors entsprechen. Zudem muss es die hohen Anforderungen, die weit über reine Reibungsverminderung hinausgehen, auch unter extremsten Bedingungen voll erfüllen [Schenk, 2008].

Abbildung 10 zeigt den prozentualen, weltweiten Verbrauch von Schmierstoffen [Murrenhoff, 2010]. Hierbei wird zwischen Industrieöle (Hydrauliköle, Schmierpasten, Schneidöle), Prozessöle (Trägeröle in der Farbverarbeitenden Industrie), Öle und Schmierstoffe für die Schifffahrt (maritime Schmieröle) und Schmierstoffe für die Automobilindustrie (Getriebeöle, Motorenöle) unterschieden [Mang et al., 2007]. Der globale Bedarf an Schmierstoffen betrug im Jahr 2011 ca. 36 Megatonnen. Dem gegenüber steht eine Produktionskapazität von ca. 52 Megatonnen weltweit (Stand 2010). Es wird davon ausgegangen, dass der Bedarf für 2015 auf ca. 40 Megatonnen ansteigt und somit die weltweiten Kapazitäten nachhaltig stärker belastet werden [Wadle, 2013]. Über die Hälfte der weltweit hergestellten Schmierstoffe werden im Automobilssektor eingesetzt. Dies verdeutlicht die hohe Wichtigkeit von Schmierölen sowie den Stellenwert von angepassten Schmierstoffen für die Automobilindustrie, siehe Abbildung 10.

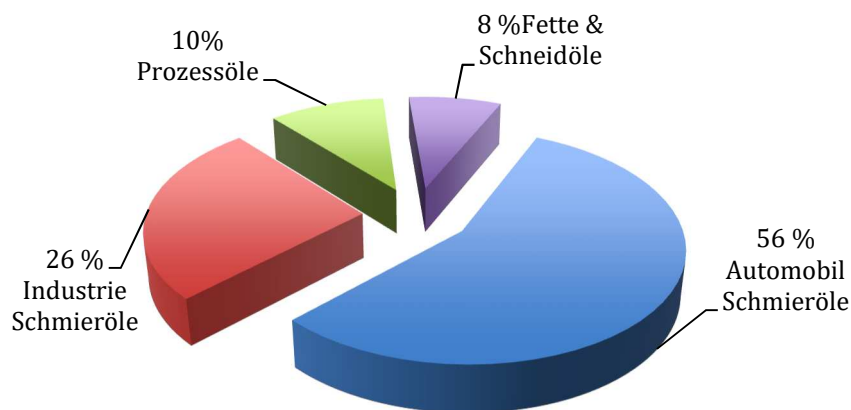


Abbildung 10: Übersicht des weltweiten Verbrauchs von ca. 36 Megatonnen Schmierstoffen aufgeschlüsselt nach Anwendungsgebiet [Gosalia, 2013].

Das Einsparpotenzial ist daher besonders für den Automobilbereich gegeben. Eine aktuelle Berechnung ergibt, dass allein in Deutschland über eine Million Liter an Motoröl jährlich eingespart werden können, wenn eine Verlängerung des Ölwechselintervalls um ca. 1 % erreicht werden würde [Mäder, 2013]. Die Berechnung erfolgte unter Einbeziehung der aktuellen Zulassungszahlen von PKW mit Dieselmotoren ab Euro 4 [Kraftfahrtbundesamt, 2005; Kraftfahrtbundesamt, 2013], einer durchschnittlichen Fahrleistung von 18.500 km/Jahr [Fehrentz, 2010] und einem Ölbedarf von sechs Litern pro Ölwechsel.

Das mögliche Einsparpotenzial an CO_{2eq} wäre somit ca. 2,8 Millionen kg/Jahr, unter der Annahme eines thermischen Recyclings des Altöls [Gricet et al., 2014]. Eine Einsparung an Motoröl ist somit auch der erwähnten Dekarbonisierungsstrategie der Bundesregierung in weitem Maße zuträglich.

2. Hintergründe und Zielsetzung der Arbeit

In Anbetracht des diskutierten Einsparpotenzials von Motoröl sollen die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dazu beitragen, eine Methode weiterzuentwickeln, mit Hilfe derer das Ölwechselintervall auf chemischer Basis verlängert werden kann. Die Arbeit baut auf Voruntersuchungen auf, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden. Anschließend werden die aus den Vorarbeiten abgeleiteten Untersuchungen aufgezeigt und die Ziele der Arbeit definiert.

2.1. Bekannte Voruntersuchungen

Von Krahl et al. [2009] wurde eine chemische Methode getestet, um hochsiedende Biodieselskomponenten aus dem Motoröl mittels einer Beimischkomponente zu entfernen oder in unschädliche Produkte umzuwandeln. Hierbei wurden verzweigte und unverzweigte Monoalkohole mit drei bis zehn Kohlenstoffatomen als Beimischkomponente dem Motoröl beigegeben und auf den Austrag von Biodiesel erprobt. Als Kraftstoff kam Dieselkraftstoff nach [DIN EN 590, 2002] mit einem Grundgehalt von 4,6 % Rapsölmethylester (RME) (v/v) zum Einsatz, der auf einen Gehalt von 10 % RME (v/v) angereichert wurde. Als Motoröl kam ein Öl der Klasse SAE 15W40 zum Einsatz.

Zu Beginn der Untersuchung wurden Labordestillationen in einem Destillationsaufbau durchgeführt und die Vorlage wurde gaschromatographisch auf die verbleibenden RME-Anteile untersucht. Auf einem 250 mL Weithalskolben wurde eine Destillierkolone mit einem Liebigkühler aufgesetzt und eine Mischung aus 100 mL Motoröl mit 10 % (v/v) RME und 30 mL der Beimischkomponente als Vorlage verwendet. Als Beimischkomponenten kamen Ethanol, 1- und 2-Propanol sowie Butanol zum Einsatz. Die Sumpftemperaturen der Destillation lagen je eine Stunde bei 100 °C und 140 °C. Abbildung 11 zeigt die Resultate der durchgeführten Labordestillationen. Die qualitative gaschromatographische Analyse ergab veränderliche RME Anteile durch die eingesetzten Beimischkomponenten in einem Zeitbereich von 12 Minuten bis 14 Minuten (markiert als RME). Es finden sich noch gebildete Abbauprodukte im Zeitbereich von 15 bis 16 Minuten (markiert mit Fragezeichen, ?), die nicht näher identifiziert worden sind. Auch ist der nicht vollständig getrennte Zeitbereich des Motoröls zu erkennen, der sich ab ca. 15 Minuten anschließt und teilweise die gefundenen Signale der Abbauprodukte überlagert.

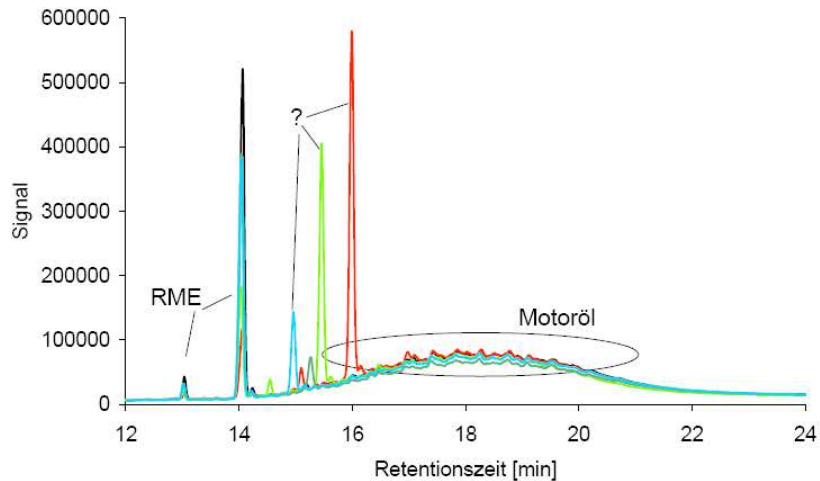


Abbildung 11: Überblick des Schleppeffekts der eingesetzten Beimischkomponenten im Laborversuch. Das Chromatogramm stellt die gefundenen Anteile von RME und die Abbauprodukte im Motoröl dar [Krahl et al., 2009].

Abbildung 12 stellt die qualitative Auswertung der gefundenen Signale von RME und Abbauprodukten aus Abbildung 11 dar. Ohne Beimischung findet sich eine RME Signalintensität von ca. $1,58E+05$. Auffällig ist die proportional steigende Signalintensität für RME durch den Einsatz der Beimischkomponenten in der Reihe 1-Butanol < 2-Propanol < 1-Propanol < Ethanol. Mit Ausnahme von Ethanol verhält sich die Signalintensität für das korrespondierende Abbauprodukt umgekehrt proportional.

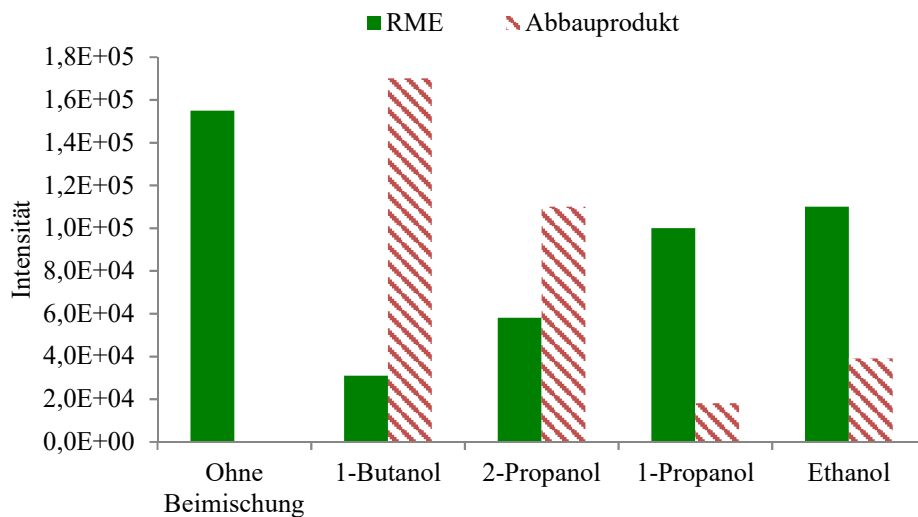


Abbildung 12: Qualitative Auswertung der gefundenen Signale von RME und Abbauprodukt aus Abbildung 11, nach Krahl et al. [2009].

1-Butanol erzielt im Versuch die geringste Signalintensität für RME mit ca. $3E+04$ und es wird die höchste Signalintensität von ca. $1,6E+05$ für ein auftretendes Abbauprodukt regis-

triert. Dies bedeutet, dass 1-Butanol qualitativ den größten Anteil von RME aus dem Motoröl entfernt bzw. den größten Anteil eines Abbauprodukts liefert. Interessanterweise findet die Entfernung bzw. Umwandlung bei motoröltypischen Temperaturen von 100 °C bis 140 °C statt. Dieser Temperaturbereich liegt deutlich unter dem Siedebereich von RME mit ca. 330 °C (siehe auch Abbildung 17). Es sollte auch erwähnt werden, dass die gemessenen Signalintensitäten der gefundenen Abbauprodukte nicht direkt vergleichbar sind. Im Vergleich mit Abbildung 11 wird ersichtlich, dass sich die Retentionszeiten der gefundenen Abbauprodukte unterscheiden und folglich nicht von einem gemeinsamen Abbauprodukt mit konstantem Detektor Response ausgegangen werden kann. Es handelt sich um unterschiedliche Analyten, die nicht notwendigerweise die gleichen Response-Faktoren liefern. Aus den Signalintensitäten der Abbauprodukte in Abbildung 12 kann damit keine weitere Information abgeleitet werden.

Die anschließenden Motorläufe wurden mit der Beimischkomponente 1-Butanol an einem 1-Zylinder-Industriekleinmotor vom Typ Farymann 18D durchgeführt. Als Testmischung wurden 3,6 L Motoröl versetzt mit 0,4 L RME und 100 mL 1-Butanol verwendet. Als Referenz diente eine 1-Butanol-freie RME/Motorölmischung. Ein Testlauf dauerte sieben Stunden und wurde bei einer Drehzahl von 2.500 min^{-1} und einer Leistungsabgabe von 3 kW durchgeführt. Nach einer Abkühlphase von zwölf Stunden wurde das Motoröl entnommen und der Testmotor mit frischem Motoröl gespült. Der verbleibende RME-Gehalt im Motoröl wurde qualitativ gaschromatographisch bestimmt.

Die Analysen zeigen eine vergleichbare RME-Signalintensität der 1-Butanol-freien Mischung. Die 1-Butanol versetzte Mischung zeigt geringere Signalintensitäten als die 1-Butanol-freie Mischung. Zudem wird das Signal eines Abbauprodukts registriert. Daraus lässt sich folgern, dass RME durch den Einsatz der Beimischkomponente 1-Butanol wieder ausgezogen wird oder eine Umwandlung von RME in den entsprechenden Butylester stattfindet [Krahl et al., 2009]. Angaben bzgl. quantitativ gemessener RME-Signalintensitäten bzw. des gebildeten Abbauprodukts liegen nicht vor.

2.2. Ziele der vorliegenden Arbeit

Aufbauend auf den diskutierten Voruntersuchungen aus Kapitel 2.1 untersucht die vorliegende Arbeit eine chemische Methode, die durch den Einsatz einer Beimischkomponente (Entrainer) hochsiedende Biodieselanteile bei motoröltypischen Temperaturen von ca. 120 °C bis 160 °C aus dem Motoröl entfernt.

Aus den Voruntersuchungen ergeben sich folgende weiterführende Fragen, sortiert nach Priorität:

- Welche notwendigen Wechselwirkungen zwischen RME und Beimischkomponente müssen vorhanden sein, um einen Austrag zu erreichen?
- Welche chemischen und physikalischen Merkmale müssen geeignete Entrainer aufweisen, um Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen?
- Welcher Anteil von Biodiesel kann aus dem Motoröl entfernt werden?

Zur Klärung der offenen Fragen wurde im ersten Schritt ein destillatives Screening ausgewählter Entrainer durchgeführt, um eine Basis für weiterführende Untersuchungen zu erhalten. Im Gegensatz zu den Voruntersuchungen wurde der Fokus auf die erhaltenen Biodieselbestandteile im Destillat gelegt, um den quantitativen Anteil des entfernten Biodiesels zu bestimmen. Hierfür wurde eine Mischung aus Biodiesel, Motoröl und Entrainer unter Laborbedingungen, analog den Voruntersuchungen, destilliert und das erhaltene Destillat gaschromatographisch auf Biodieselanteile untersucht. Als Entrainer wurden Stoffe unterschiedlicher Molekülstruktur aus der Klasse der Mono- und Di-Alkohole sowie Ketone, Aldehyde und Carbonsäuren ausgewählt. Die Grundlage der Stoffauswahl bildeten die Wechselwirkungseigenschaften der einzelnen Stoffklassen.

Beispielsweise stellen Carbonsäuren ausgeprägte Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken zur Verfügung, wohingegen Aldehyde und Ketone diese Wechselwirkung in einem begrenzteren Umfang bieten. Durch Variation der Molekülstruktur innerhalb der Stoffklassen, und damit auch der damit gekoppelten Wechselwirkungseigenschaften, wurde eine zusätzliche Informationstiefe generiert.

Im zweiten Schritt wurden die Entrainer, die im Laborversuch einen Austrag von Biodiesel zeigten, weiterführenden Analysen hinsichtlich Wechselwirkung zwischen Entrainer und Biodiesel unterzogen. Hierbei wurden die spezifischen Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoff-

brücken oder Van-der-Waal-Kräfte) in Form des Aktivitätskoeffizienten mittels einer gaschromatographischen Methode gemessen. Für diesen Zweck war es notwendig, eine belastbare Analytik auf Grundlage der Headspace-Gaschromatographie aufzubauen und mit bekannten Literaturdaten auf Robustheit zu prüfen. Mit dieser entwickelten Analytik wurde auch untersucht, ob sich durch Nutzung in der Literatur vorhandener Wechselwirkungsparameter wie Kamlet-Taft, bzw. des in dieser Arbeit gemessenen Aktivitätskoeffizienten die Eignung von Stoffen als Entrainer für Biodiesel im Vorfeld bewerten lässt.

Die Ergebnisse der ersten beiden Untersuchungsblöcke bildeten die Grundlage für Simulationsrechnungen bezgl. der vorhandenen Wechselwirkungen zwischen Entrainer und Biodiesel. Die Simulationsrechnungen verfolgten den Zweck, zum einen die Gültigkeit der gewonnenen Messdaten zu untermauern und zum anderen die zugrundeliegenden Wechselwirkungen zwischen Entrainer und Biodiesel vorherzusagen. Eine entsprechende Vorhersage durch eine taugliche Simulation führt im Erfolgsfall zu einer deutlich beschleunigten Vorauswahl für Entrainer durch Einsparung der zeitaufwändigen Headspace-Gaschromatographie-Analyse.

Zusätzlich verfolgte die Arbeit das Ziel, eine Bewertung der chemischen Methode zur Entfernung von Biodiesel aus Motoröl zu erstellen, um damit die technische Umsetzbarkeit zu fördern. Mit Hinblick auf die Voruntersuchungen in Kapitel 2.1 dienen die durchgeführten Untersuchungen auch der mechanistischen Aufklärung des „Schleppeffekts“ von Entrainern auf Biodiesel. Letztlich sollen die Ergebnisse in die Erstellung einer Vorauswahlmethode münden, die bestenfalls anhand tabellierter chemischer und physikalischer Daten von Stoffen die Eignung von Entrainern, im Vorfeld bewerten kann.

3. Stand des Wissens

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über den aktuellen Stand des Wissens zum Themengebiet der Arbeit. Die geläufigen fossilen- und biogenen Kraftstoffe werden vorgestellt und es wird eine kurze Übersicht über den Aufbau von Motorenölen und deren Einsatz gegeben. Ferner werden die Hintergründe zum Kraftstoffeintrag in das Motoröl und dessen Folgen detailliert aufgezeigt und die aktuellen Maßnahmen zur Verringerung des Kraftstoffeintrags bzw. die Beschränkung deren Auswirkungen auf das Motoröl vorgestellt und diskutiert.

3.1. Kraftstoffe

Im folgenden Abschnitt sollen die üblichen Kraftstoffe für Dieselmotoren bzw. Ottomotoren vorgestellt werden. Auf eine detaillierte Diskussion wird verzichtet. Der Fokus liegt auf den maßgeblichen Unterschieden der Kraftstoffe und deren Auswirkungen auf das Themengebiet dieser Arbeit.

3.1.1. Biodiesel – Sorten, Herstellung, Eigenschaften

Als Biodiesel bezeichnet man im allgemeinen Sprachgebrauch eine Mischung aus (un)-gesättigten Fettsäuremethylestern (FAME) im Kettenlängenbereich von C_{14} bis C_{20} , die als Kraftstoff in Dieselmotoren Verwendung findet [Sharp et al., 2000]. Auch die Bezeichnung Rapsölmethylester (RME) ist geläufig für aus Rapsöl hergestellten Biodiesel. Die Rohstoffe zur Herstellung von Biodiesel können eine Vielzahl von Fetten und Ölen darstellen. Hierbei kann grundsätzlich zwischen Pflanzenölen und tierischen Fetten unterschieden werden [Robben et al., 2007]. Die für die Herstellung von Biodiesel auf Pflanzenölbasis genutzten Ölsaaten hängen stark von den Anbaubedingungen im Ursprungsland ab. Biodiesel aus den Vereinigten Staaten, Argentinien und Brasilien wird fast ausschließlich aus Sojaöl produziert, während indonesischer und malaiischer Biodiesel hauptsächlich aus Palmöl hergestellt wird. Der Rohstoff für Biodiesel europäischer Herkunft ist weitgehend Rapsöl [UFOP, 2011], das für Deutschland der wichtigste Rohstoff für die Biodieselherstellung darstellt [Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2012]. Darüber hinaus soll Biodiesel auf Tierfettbasis von Seiten der Europäischen Union gefördert werden. In Deutschland ist hierfür bislang keine Förderung vorgesehen [Tageszeitung Berlin, 2012].

Biodiesel wird aus der Umesterung von Pflanzenöl mit einem kurzkettigen Alkohol hergestellt. Der verwendete Alkohol ist in den meisten Fällen Methanol, was zu Fettsäuremethyl-

estern als Produkte führt. Die Zusammensetzung des verwendeten Pflanzenöls bestimmt die im Biodiesel enthaltenen Fettsäuremethylester in großem Maße. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die in Pflanzenölen vorkommenden Fettsäuren und deren Anteile in den entsprechenden Pflanzenölen [Demirbas, 2008]. C16:0 bezeichnet eine gesättigte Fettsäure mit einer Kettenlänge von C₁₆. Dementsprechend bedeutet C18:3 eine Kettenlänge von C₁₈ sowie drei (örtlich unbestimmte) Doppelbindungen im Molekül.

Tabelle 2: Überblick über die Fettsäurezusammensetzung von Pflanzenölen für die Biodieselherstellung [Demirbas, 2008].

Fettsäure	Rapsöl [%]	Sojaöl [%]	Palmöl [%]	Kokosöl [%]
16:0	3,8	11,9	42,6	7,8
18:0	2	4,1	4,4	3,0
18:1	62,2	23,2	40,5	4,4
18:2	22	54,2	10,1	0,8
18:3	9	6,3	0,2	0
Andere	0	-	1,1	65,5

Der Anteil an gesättigten Fettsäuren sowie Kettenlänge und Verzweigungsgrad haben einen direkten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Kraftstoffs [Knothe, 2005]. Es wird über ein Ansteigen der Viskosität mit Erhöhung des Sättigungsgrads, Kettenlänge der Fettsäuren, Konzentration der freien Fettsäuren und Substanzen mit OH-Gruppen berichtet [Knothe et al., 2005]. Biodiesel unterliegt in Deutschland den Bestimmungen der DIN 14214 und DIN 14213, welche die wichtigen Kenngrößen für den Einsatz als Kraftstoff und die dazugehörigen Prüfmethode definiert [DIN 14213, 2003; DIN EN14214, 2009]. Eine vollständige Auflistung der definierten Grenzwerte findet sich im Anhang 1.

3.1.2. Dieseldieselkraftstoff

Dieseldieselkraftstoff besteht aus einem Gemisch von über 300 Kohlenwasserstoffen, die aus der fraktionierten Destillation von Rohöl gewonnen werden. Aufgrund des genormten Siedebereichs von ca. 180 °C bis 370 °C sind vorrangig Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von ca. C₁₀ bis C₂₀ zu finden. Unter anderem Paraffine und Cycloalkane. Des Weiteren finden sich in konventionellen Dieseldieselkraftstoffen eine große Anzahl unterschiedlichster aromatischer Verbindungen. Dies sind überwiegend Monoaromate, mit verschiedenen angeordneten Seitenketten (Stellungsisomere), mit einem Gehalt von ca. 15 % bis 25 % (m/m) [Mollenhauer et al., 2007].

Die Qualität des Dieselmotorkraftstoffs wird durch die DIN EN 590 bestimmt, die auch die hierfür verordneten Prüfverfahren vorschreibt [DIN EN 590, 2002]. Weiterhin existieren in Deutschland die „Kraftstoffqualitätsverordnung“ [Bundes-Immissionschutzgesetz, 2006] und die dazu gehörenden Durchführungsbestimmungen [Bundes-Immissionschutzgesetz, 2004]. Diese besagen, dass die Behörden der Landesregierungen die im öffentlichen Verkauf angebotenen Kraftstoffe auf ihre Konformität mit der Norm prüfen. Ziel dieser Bemühungen ist es, sicherzustellen, dass ein mit EN 590 ausgezeichneten Kraftstoff für Motor und Umwelt verträglich ist.

3.2. Motorenöle

Motorenöl ist im Verbrennungsmotor höchsten Belastungen ausgesetzt und auf den Motor und dessen Anforderungen angepasst. Es übernimmt neben der Verringerung von Reibung, weitere wichtige Aufgaben. Hierzu zählen u.a. die Abdichtung der Zylinderlaufbahn, der Transport von Schlamm, Ruß und Abrieb, Kühlung der Zylinder und die Neutralisation reaktiver Abbauprodukte [Schreiner, 2011]. Zusätzlich muss das Motoröl möglichst rückstandsfrei im Zylinder verbrennen, bei hohen Temperaturen beständig sein und einen geschlossenen Schmierfilm ausbilden [Riga et al., 1994]. Abbildung 13 gibt einen schematischen Überblick über die wichtigsten Einsatzstellen im Motor mit den dort anzutreffenden Belastungen für das Motoröl.

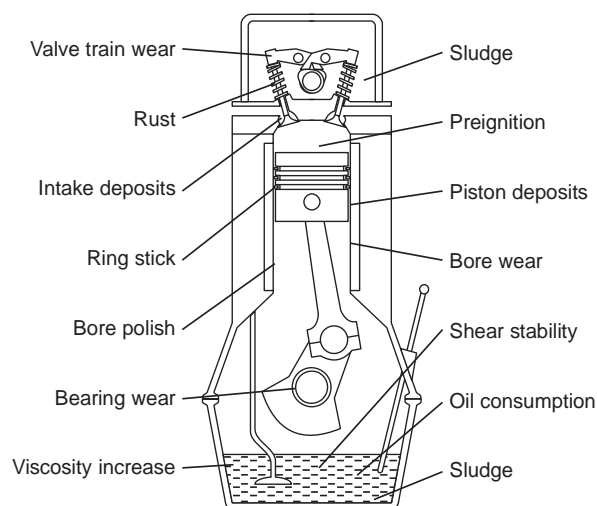


Abbildung 13: Typische Einsatzstellen von Motoröl in einem Verbrennungsmotor mit den dort anzutreffenden Belastungen für das Motoröl [Mang et al., 2007].

Motorenöle werden in Viskositätsklassen eingeteilt, die deren Grundeigenschaften beschreiben und die seitens der Erstausrüster (OEM) für den Einsatz in einem Verbrennungsmotor als

tauglich auszeichnen. Hierdurch wird sichergestellt, dass die Viskosität eines Motoröls ausreichend ist, um das Öl bei niedrigen Temperaturen noch im Ölkreislauf des Motors zu fördern und einen beständigen Ölfilm bei hohen Temperaturen auszubilden [Kenderson et al., 1990; Mang et al., 2007]. Zu diesem Zweck werden überwiegend multigrade Motorenöle verwendet, die durch den gezielten Einsatz von Additiven eine über einen weiten Temperaturbereich ausreichende Schmierleistung zur Verfügung stellen können. Die Tieftemperatureigenschaften eines multigrade Motorenöls werden durch die Bezeichnung „W“ (Winter) symbolisiert. Die darauffolgende Zahl verdeutlicht die Hochtemperatureigenschaften.

Motoröle, Schmierstoffe und Schmieröle setzen sich aus einem Grundöl oder Basisöl und für den jeweiligen Einsatzbereich angepasste Additive zusammen. Bezogen auf die Zusammensetzung sind Basisöle die wichtigsten Komponenten von Schmierstoffen, die einen Anteil von über 95 % (m/m) ausmachen können. In einigen Anwendungsbereichen (Hydraulik- und Kompressorenöle) machen Basisöle einen Anteil von über 99 % (m/m) aus, die restlichen 1% (m/m) werden von Additiven begleitet [Mang et al., 2007]. Motorenöle besitzen einen geringeren Anteil von Basisölen, je nach Anforderung des Motors kann ein Motorenöl bis zu 30 verschiedene Additive enthalten, die sich in einem Anteilsbereich von 5 % (v/v) bis 25 % (v/v) bewegen können [Mang et al., 2007]. Abbildung 14 zeigt die grundsätzliche Zusammensetzung eines Mehrbereichsmotorenöls für den Einsatz in Verbrennungsmotoren mit üblichem Additivanteil.

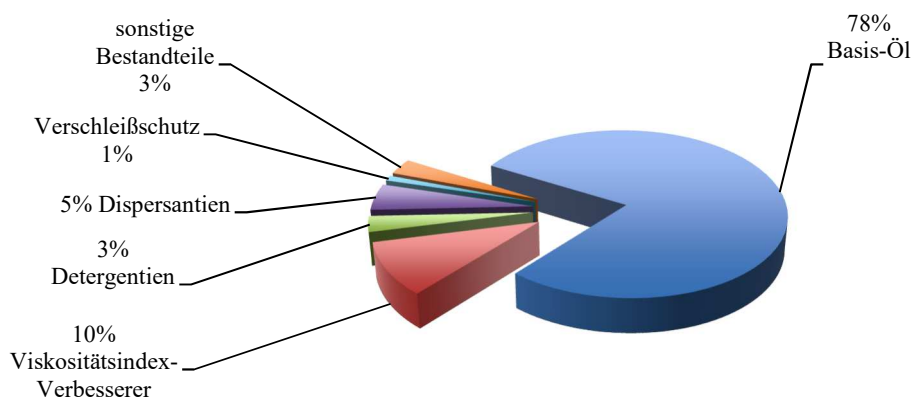


Abbildung 14: Typische Zusammensetzung eines Mehrbereichsmotorenöls für den Einsatz in Verbrennungsmotoren in der Übersicht, Anteile sind ca.-Angaben [Castrol, 2010].

Aufgrund der Komplexität moderner Nachbehandlungssysteme sind für den reibungslosen Motorbetrieb neben den genannten genormten Kraftstoffqualitäten und Motorölspezifikationen weiterführende Spezifikationen seitens der OEM vorgeschrieben. Beispielsweise verläuft

die motorische Verbrennung einiger metallorganischer Additive nicht rückstandsfrei und es werden anorganische Rückstände gebildet, die umgangssprachlich auch als Asche bezeichnet werden. Bei Fahrzeugen mit DPF findet daher eine nicht reversible Ascheablagerung statt. Um dieser entgegenzuwirken, sind Low-SAPS Motorenöle mit niedrigem Anteil der Sulfataschebildner Phosphor und Schwefel vorgeschrieben [Weismann, 2010].

Additive für Motorenöle werden in drei Klassen eingeteilt: Performance Additive, Viskositätsverbesserer und Flussverbesserer [Grossmann, 1991], wobei die Performance Additive die größte Gruppe darstellen. Das Additivpaket unterliegt in den meisten Fällen dem Betriebsgeheimnis seitens der Hersteller. Analytisch können die eingesetzten Additive nur mit sehr großem Aufwand und umfangreicher Erfahrung bestimmt werden. Tabelle 3 gibt einen Überblick über gebräuchliche Performance Additive und Einsatzzweck im Motoröl.

Tabelle 3: Übersicht einiger Performance Additive mit ihren Funktionen [Mang und Dresel, 2007].

Additivfunktion	Substanz
Antioxidantien	Phenole, Amine, Phosphate, Schwefelverbindungen
Verschleißschutz	Metall-Dithiophosphate, Carbamate
Reinigungsadditive	Ca- und Mg-Sulfonate, Phenolate, Salicylate
Dispersantien	Polyisobutylen und Ethylen-Propylen-Oligomere mit Stickstoff und/oder Sauerstoff als funktionelle Gruppe
Reibungsoptimierer	MoS-Verbindungen, Alkohole, Ester, Fettsäureamide
Antischaumbildner	Silikone und Acrylate

Der hohe Anteil von Basisölen in Motorölen beeinflusst das physikalische und chemische Verhalten des Schmieröls weitreichend [Beran, 2008]. Basisöle werden zudem nach Rohstoff in mineralische Basisöle (Rohstoff: Erdöl) und biogenen Basisöle (Rohstoff: Pflanzenöle) unterschieden [Rudnick, 2005]. Unter anderem findet sich der Begriff „synthetisch“ in Bezug auf Schmierstoffe. Hiermit wird ein Produkt gekennzeichnet, das im Wesentlichen weitere Prozessschritte, wie zum Beispiel ein Hydrofinishing, erfahren hat oder durch Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt wurde. „Synthetisch“ bezeichnet hier nicht automatisch ein synthetisch hergestelltes Produkt. Deshalb ist eine differenzierte Betrachtungsweise angebracht, da auch Schmieröle auf mineralischer sowie biogener Basis als synthetisch bezeichnet werden können [Godfree, 2000].

Die chemische Zusammensetzung eines mineralischen Basisöls kann aus mehreren tausend unterschiedlichen Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen, die dessen physikalische und chemische Eigenschaften in weiten Bereichen definieren. Eine Vorklassifizierung des ver-

wendeten Rohöls ist nur mit sehr großem analytischem Aufwand möglich. Aufgrund der vielschichtigen chemischen Zusammensetzung benötigt es eine ganze Reihe von analytischen Methoden [Blomberg et al., 2002; Nadkarni, 2005], um eine Vorhersage über das Verhalten während des Raffinerieprozesses zu geben [Yen, 1982]. Es wird davon ausgegangen, dass sich Rohöl aus über einer Million unterschiedlicher Substanzen zusammensetzt, von denen aktuell ca. 10 % klassifiziert sind. Hierbei bedient man sich Massenspektrometern mit Triple-Quadrupolen bzw. ultra-hochauflösender Massenspektrometrie [Theobald et al., 2008; Ahmed et al., 2013; Schrader, 2013] oder es kommt zweidimensionale Gaschromatographie zum Einsatz [Mondello et al., 2002; Michelle Misselwitz, 2013].

Für die Produktion von Basisölen wird ein passender Siedebereich des Rohöls ausgewählt und aus den erhaltenen Produkten der atmosphärischen sowie der fraktionierten Vakuum-Destillation das Basisöl unter Anwendung von aufwändigen Refining-Prozessen hergestellt [Latscha et al., 2008; Mortier et al., 2010]. Abbildung 15 zeigt die Siedekurven von zwei Rohölen unterschiedlicher geologischer Herkunft sowie die Siedebereiche der Destillationsprodukte Ottokraftstoff, Heizöl und Schmieröl bzw. Basisöl. Es sticht heraus, dass insbesondere die Schmieröle einen großen Siedebereich von ca. 300 °C bis 800 °C umfassen (das Diagramm deckt den Siedebereich der Schmieröle nicht vollständig ab) und damit in ihrer chemischen Zusammensetzung äußerst komplex aufgebaut sind. Heizöle decken einen Siedebereich von ca. 200 °C bis 300 °C und Ottokraftstoff von ca. 80 °C bis 200 °C ab. Auch wird deutlich, dass beispielsweise Bachaquero-Rohöl aufgrund der großen Steigung der Siedekurve im Bereich bis 300 °C weitaus besser für die Produktion von Ottokraftstoff- und Heizöl-Sorten geeignet ist, wohingegen das Louisiana-Rohöl in diesem Bereich deutlich mehr Produkte, jedoch verteilt über einen weiten Siedebereich, liefern kann.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass sich aufgrund der inhomogenen Zusammensetzung der verwendeten Rohöle die hergestellten mineralischen Basisöle in ihren chemischen Eigenschaften deutlich unterscheiden können. Je nach Art der Nachbehandlung (z.B. Hydrofinishing) werden zudem chemische Eigenschaften des Basisöls verändert, was sich vor allem auf dessen Oxidationsstabilität auswirken kann. Beispielsweise zeigen hydrierte Basisöle gegenüber unbehandelten Sorten deutlich bessere Oxidationsstabilitäten.

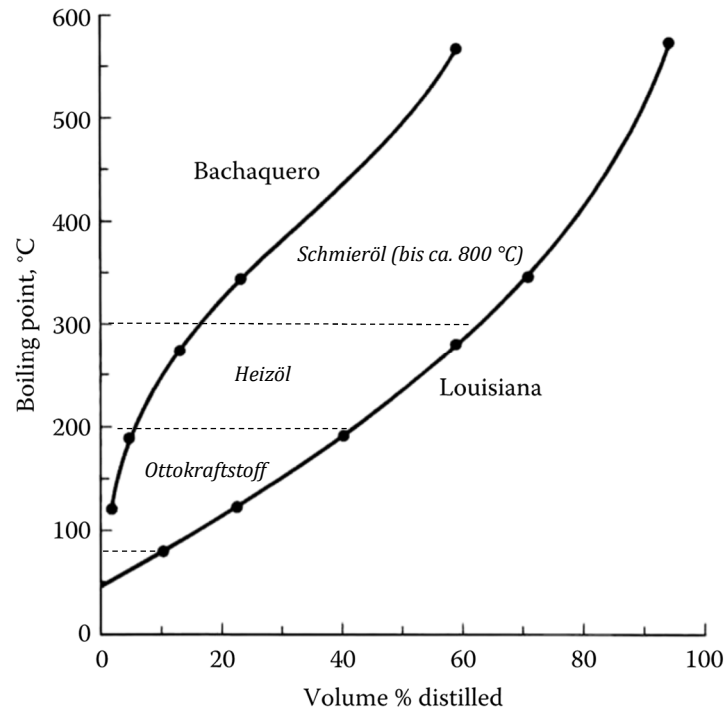


Abbildung 15: Vergleich der Siedepunkte mit den raffinierten Komponenten des Rohöls, nach [Speight, 1999; Speight et al., 2014].

Der Markt wird von mineralischen Basisölen dominiert. Der Anteil von biogenen Basisölen für Schmieranwendungen betrug 2002 für den europäischen Markt ca. 1 % und für den amerikanischen Markt sogar unter 1 % [Whitby, 2004]. Dies ist sicherlich auch darauf zurückzuführen, dass sich biogene Schmierstoffe neben ihrer begrenzten Hochtemperaturbeständigkeit – aufgrund von oxidativer Alterung – preislich um bis zu 100 % über den mineralischen Schmierstoffen bewegen [Rudnick, 2005]. Biogene Schmierstoffe bieten jedoch den großen Vorteil einer deutlich höheren biologischen Abbaubarkeit [Falk, 2004], die bei einer Exposition in die Umwelt ein vielfach geringeres Gefährdungspotenzial darstellt [Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2012].

Basisöle werden ausgehend vom Herstellungsprozess in Klassen eingeteilt, die vom American Petroleum Institute (API) zur Klassifizierung von Rohölprodukten erstellt wurden. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die vorhandenen Klassen mit ihren Merkmalen.

Tabelle 4: Klassifizierung der Basisöle auf Grundlage des American Petroleum Institute [2002].

API Gruppe	Schwefelgehalt (% m/m)		Gesättigte Verbindungen (% m/m)	VI-Index
I	> 0,03	und/oder	< 90	80 – 120
II	≤ 0,03	und	≥ 90	80 – 120
III	≤ 0,03	und	≥ 90	> 120
IV	Alle Polyalphaolefine			
V	Öle nicht in I-IV oder VI			
VI	Polyinternalolefine			

Die Gruppe API I bezieht sich hierbei auf die klassischen mineralischen Basisöle, die durch fraktionierte Destillation erzeugt worden sind. Erfolgt eine anschließende Weiterbehandlung durch aufwändigere Verfahren (Hydrocracken, Entschwefelung usw.), können Basisöle je nach Beschaffenheit in die Gruppen API II und III eingeordnet werden [Beran, 2008]. Synthetisch hergestellte Öle werden je nach Rohstoff in die Klassen IV oder V eingeordnet.

Die Gruppen IV und V werden von den Polyalphaolefinen (PAO) bzw. Polyinternalolephinen (PIO) gebildet. Polyalphaolefin bezeichnet eine Mischung aus gesättigten Alkan-Oligomeren, die durch Hydrierung unter Anwesenheit von Edelmetall-Katalysatoren hergestellt werden [Rudnick, 2005; Mang et al., 2007]. Die Gruppe API VI der Polyinternalolefine besitzt große Ähnlichkeit mit den Polyalphaolefinen. Auch sie werden durch die Oligomerisierung von Kohlenwasserstoffen gebildet. Der Rohstoff besteht hier jedoch aus überwiegend paraffinischen Erdölkomponenten. Aufgrund der hohen Inertheit der vollständig hydrierten Alkane besteht die Möglichkeit, dass PAO eine erhöhte Oxidationsstabilität gegenüber PIA besitzen. Die Hauptbestandteile der PIO, hydrierte Cycloalkane, sind im Allgemeinen jedoch auch wenig reaktiv. In der Praxis wird dieser Unterschied nicht ins Gewicht fallen, zudem die verwendeten Additivpakete zusätzlich die Oxidationsstabilität des Basisöls beeinflussen.

Polyalphaolefine (PAO) werden auch als synthetische Basisöle bezeichnet. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Temperaturbeständigkeit, Oxidationsstabilität, geringe Korrosionsförderung und hohe Scherstabilität aus, was sie zu exzellenten Basisölen für Schmierstoffe macht [Shubkin, 1989]. PAO werden durch Polymerisation, meistens aus niedermolekularen Alkanverbindungen, aufgebaut, z.B. Ethan. Es können jedoch auch andere Alkane für die Herstellung von PAO Verwendung finden. Weitere übliche Vertreter als Rohstoffe für Polyalphaolefine sind 1-Decene, 1-Octene oder 1-Dodecene [Rudnick, 2005].

3.3. Kraftstoffeintrag in das Motoröl und dessen Folgen

Schon im Jahre 2000 wurde von Shayler [2000] und Sagawa [2002] die Verdünnung des Motoröls durch den Eintrag von Ottokraftstoff untersucht. Neuere Untersuchungen beschäftigen sich zudem mit dem Eintrag von Ethanol durch den Einsatz von Biokraftstoffen [Artmann et al., 2012]. Shayler und Sagawa stellten fest, dass ein Teil des Kraftstoffs sowohl über Blow-By-Gase als auch durch die Anlagerung an den Zylinderwänden in den Ölsumpf verschleppt wird. Der Eintrag von Ottokraftstoff wird begünstigt durch eine hohe Motordrehzahl und einer niedrigen Motortemperatur – letzteres fördert die Kondensation des Kraftstoffs an den Zylinderwänden. Durch die relativ niedrige Siedelage von Ottokraftstoff von ca. 35 °C bis 180 °C [Simanzhenkov, 2003; Bernard, 2013] kann ein Großteil des verschleppten Kraftstoffs wieder aus dem Motoröl verdampfen, wodurch die resultierende Motorölverdünnung mit der Motorlaufdauer kompensiert wird. Zudem wird die Verdampfung von Kraftstoff durch Zonen hoher Temperatur (Hotspots) im Motor begünstigt, die eine höhere Oberflächentemperatur als die mittlere Öltemperatur in der Ölwanne (ca. 120 °C) aufweisen [Haycock et al., 2004]. Beispielsweise können hohe Temperaturen von 330 °C an den Abstreifringen erreicht werden [Bohner et al., 1999].

Im Falle von Dieselmotoren, mit dessen deutlich höherer Siedelage im Vergleich zu Ottokraftstoff, bzw. Mischungen aus Dieselmotoren und Biodiesel muss der Kraftstoffverdünnung besonderes Augenmerk geschenkt werden. Der Mechanismus der Ölverdünnung am Dieselmotor mit DPF ist schematisch in Abbildung 16 gezeigt. Durch die notwendige Regeneration des DPF, wodurch in einer späten Nacheinspritzung unverbrannter Kraftstoff dem Abgassystem zugeführt wird (Post Injected Fuel), lagert sich zusätzlicher Kraftstoff an den Zylinderwänden an [Hohenthal et al., 2010], die mit einem ca. 1 µm dicken Ölfilm belegt sind. Dieser dünne Ölfilm bleibt selbst in Gegenwart der bis zu 600 °C heißen Verbrennungsgase noch auf der Zylinderwand stabil [Völtz, 2010] und wird durch die Aufwärtsbewegung des Kolbens mit frischem Öl aus dem Ölsumpf (Fresh oil from Sump) vermischt und in die Ölwanne verschleppt (Scraped Oil) [Andreae et al., 2007; Kotrba, 2008; Song et al., 2008].

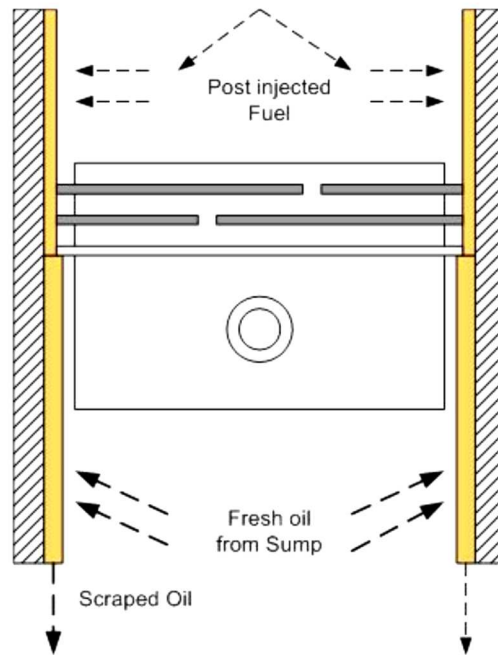


Abbildung 16: Mechanismus der Ölverdünnung, nach Song et al. [2008].

Aufgrund der unterschiedlichen Siedelage von Dieselmotorkraftstoff (DK) und Biodiesel verbleibt der Biodiesel weitgehend im Motoröl, während der Dieselmotorkraftstoff im weiteren Betrieb des Dieselmotors wieder aus dem Motoröl ausgetragen wird [Baumgarten et al., 2008; Liang et al., 2009].

Untersuchungen der Siedeverläufe von Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff mittels simulierter Destillation (SimDis) verdeutlichen die Unterschiede in den Siedeverläufen der Reinkraftstoffe Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel. Die Methode der simulierten Destillation verwendet eine gaschromatographische Analyse zur Ermittlung der Siedeverläufe von Stoffen, wobei die Siedeverläufe mit Hilfe eines mathematischen Algorithmus aus den Gaschromatogrammen errechnet werden. Abbildung 17 stellt einen Vergleich der Messung der Siedeverläufe von Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel mittels simulierter Destillation (SimDis) dar. Dieselmotorkraftstoff zeigt eine deutlich niedrigere Siedelinie als Biodiesel. Der starke Anstieg für Biodiesel bei Erreichen des Siedeendes ist ein Artefakt, das der mathematischen Berechnung der Siedeverläufe geschuldet ist und aus den Rohdaten ersichtlich wird.

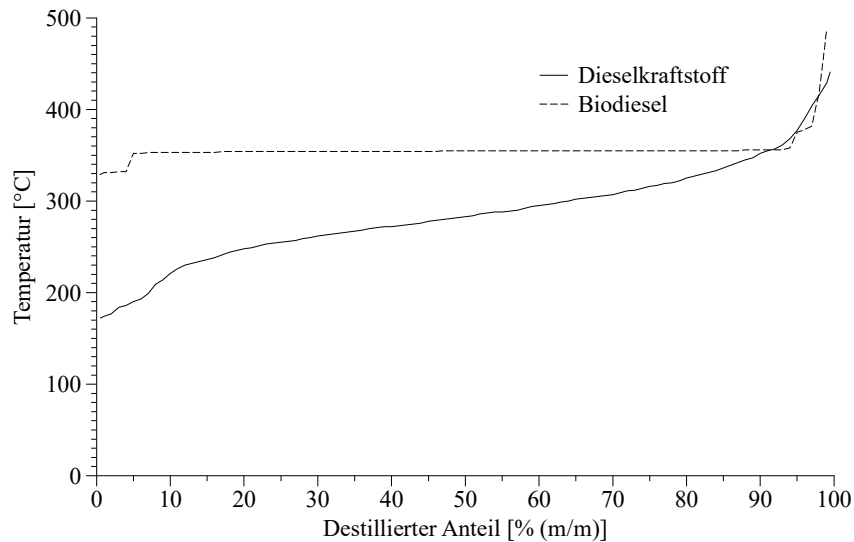


Abbildung 17: Vergleich der Siedeverläufe für Biodiesel und Dieselkraftstoff, gemessenen mittels simulierter Destillation [Mäder et al., 2014].

Biodiesel ist aufgrund dieser hohen Siedelage nicht in der Lage, vollständig aus dem Motoröl abzdampfen und reichert sich daher im Motoröl an. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Fang et al. [2007] und Luther [2008] veröffentlicht. Baumgarten et al. [2008] untersuchten die Problematik der Kraftstoffverschleppung durch den Einsatz von Dieselpartikelfiltern am Dieselmotor im Prüfstandsversuch durch Messung der Kraftstoffanteile im Motoröl. Als Prüfmotor kam ein 6-Zylinder Euro 4 Dieselmotor mit nachgeschaltetem Dieselpartikelfilter und 165 kW bei einem Hubraum von 2987 cm³ zum Einsatz. Als Kraftstoff wurde ein Gemisch aus Dieselkraftstoff nach [DIN EN 590, 2002] mit 5 % (v/v) Biodiesel nach [DIN EN 14214, 2009](B5) bzw. 10 Vol. % Biodiesel (B10) gewählt, der über 55,5 Stunden für jede Kraftstoffsorte gefahren wurde. In einem 7,5-stündigen Eintragslauf wurde verstärkt Kraftstoff in das Motoröl eingetragen, ausgelöst durch eine erhöhte DPF-Regeneration bzw. ein erhöhtes Intervall der motorinternen Nacheinspritzung. Im anschließenden Austragslauf wurde bewusst auf die Regeneration des DPF verzichtet, um das Austragsverhalten der Kraftstoffanteile sichtbar zu machen. Die Analyse der Kraftstoffanteile erfolgte mit einem Online-Messsystem der Firma APL/KOSS, das im Ölkreislauf integriert war, und zudem über Laboruntersuchungen. Abbildung 18 zeigt das gemessene Austragsverhalten der Kraftstoffanteile im Motoröl. Die Dieselkraftstoffanteile werden aus dem Motoröl ausgetragen, während die Biodieselanteile im Motoröl verbleiben.

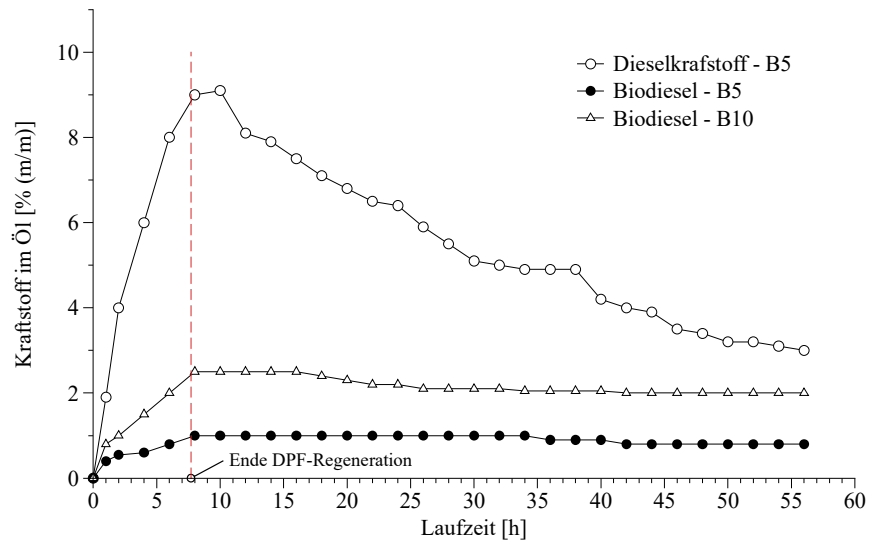


Abbildung 18: Online-Verlauf des Kraftstoffeintrags durch erhöhte DPF-Regenerationszyklen [Baumgarten et al., 2008].

Abbildung 19 zeigt die Anteile von DK und FAME im Motoröl unterschieden nach Blend (B5/B10) sowie unterschiedlicher Laufzeit. Es wird deutlich, dass der Eintrag von Biodiesel in das Motoröl auch vom verwendeten Blend abhängig ist. Unter Verwendung von B10 wird nach einer Laufzeit von sieben Stunden und einem Anteil von 2,4 % (m/m) FAME im Motoröl annähernd doppelt so viel FAME gefunden wie im Vergleich mit einem B5 und einem Anteil von 1,2 % (m/m) FAME. Die Anteile von DK im Motoröl bewegen sich zudem auf einem ähnlich hohem Niveau (B5/7,5 Stunden: 11,9 % (m/m) und B10/7,0 Stunden: 12,1 % (m/m)) für die untersuchten Blends.

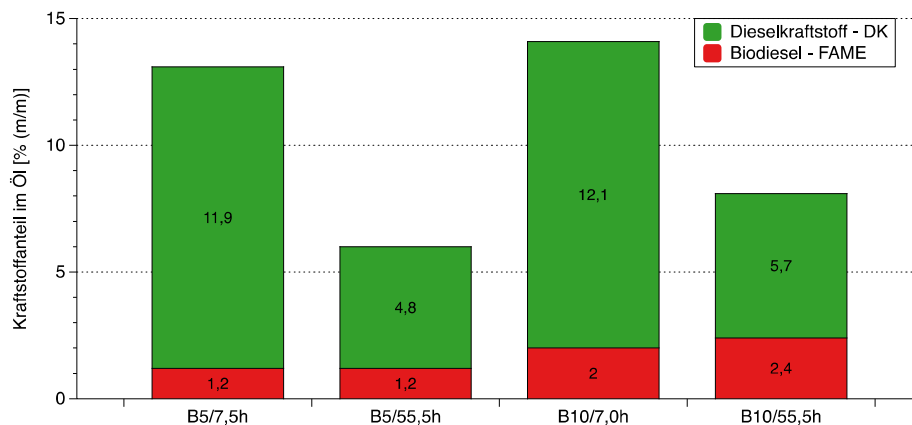


Abbildung 19: Anteile von DK und FAME im Motoröl unterschieden nach Kraftstoff und Laufzeit bestimmt nach [DIN 51380; Baumgarten et al., 2008].

Nach einer Laufzeit von 55,5 Stunden haben sich die Anteile von DK im Motoröl für beide Blends deutlich reduziert und zeigen zudem ein annähernd gleiches Austragsverhalten. Unter

Verwendung von B5 reduziert sich der Anteil an DK von ursprünglich 11,9 % (m/m) auf 4,8 % (m/m), bzw. von 12,1 % (m/m) auf 5,7 % (m/m) für B10. Die Anteile von FAME sind nicht deutlich gesunken. Für B5 zeigt sich ein verbleibender Anteil von 1,2 % (m/m) FAME und für B10 von 2,4 % (m/m) FAME im Motoröl. Im Vergleich mit der Onlinemessung (Abbildung 18) ergibt sich eine geringe quantitative Abweichung. Die Gültigkeit des trendmäßigen Verlaufs ist jedoch gegeben. Die Untersuchungen zeigen zudem die Tendenz eines geringen Austrags der Biodieselbestandteile über die Laufzeit des Versuchs (Abbildung 18). Aus den vorhandenen Daten kann jedoch nicht mit Sicherheit auf einen Austrag von Biodiesel geschlossen werden. Auch der sich einstellende Kraftstoffeintrag ohne Regeneration des DPF kann aus den Analysen nicht ermittelt werden.

Weiterführende Untersuchungen von Tschöke et al. [2008] zu Biodieseleintrag bzw. Austrag knüpfen an die Ergebnisse von Baumgarten et al. [2008] an. Zusätzlich zum Eintrags- und Austragsverhalten von Biodiesel wurden der Einfluss der DPF-Regeneration auf den Anteil des verschleppten Kraftstoffs und das Austragsverhalten von Biodiesel näher untersucht. Als Prüfmotor kam ein 2,0L-TDI Euro 5 PKW Dieselmotor mit Common-Rail-System sowie DPF zum Einsatz, der mit unterschiedlichen Mischkraftstoffen sowie reinem Dieselkraftstoff betrieben wurde. Im Versuch wurden u.a. der Kraftstoffeintrag durch B10 ohne späte Nacheinspritzung, Kraftstoffeintrag in das Motoröl durch B10 im Regenerationsmodus, Kraftstoffeintrag bei 100 Motorstarts mit anschließendem Leerlaufbetrieb über zehn Minuten pro Start und anschließender Abkühlung des Motors auf Raumtemperatur (22 °C) sowie der Kraftstoffeintrag bei Motorbetrieb mit Dieselkraftstoff getestet. Die Untersuchungen zum Kraftstoffeintrag durch B10 ohne späte Nacheinspritzung, im Regenerationsmodus des DPF sowie bei 100 Motorstarts, fanden unter Verwendung eines gemischten Kraftstoffs aus 10 % (v/v) Biodiesel (RME) und 90 % (v/v) RME-freiem DK statt. Die Bestimmung der Anteile von DK und Biodiesel erfolgte in allen Tests nach [DIN 51380].

Abbildung 20 zeigt den Kraftstoffeintrag in das Motoröl in Abhängigkeit der Motorlaufzeit unter Vermeidung der DPF-Regeneration. Der Anteil des Biodiesels betrug nach 75 Stunden 0,4 % (v/v) sowie 0,3 % (v/v) für Dieselkraftstoff. Der Gesamtanteil an Kraftstoff belief sich auf 0,7 % (v/v). Es wurde auch deutlich, dass sich ein annähernd linearer Eintrag von B10 in das Motoröl einstellt, gemessen am Gesamtanteil des Kraftstoffs im Öl (siehe Abbildung 20, Lin. fit: Kraftstoff gesamt).

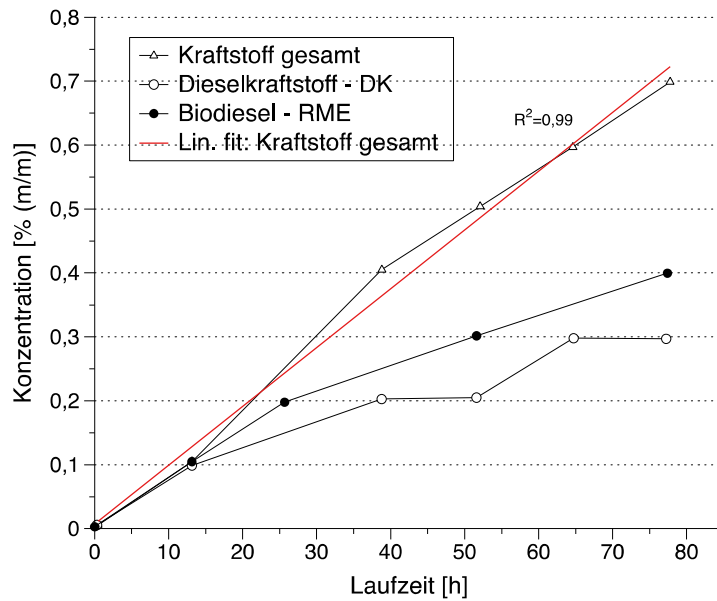


Abbildung 20: Kraftstoffeintrag von B10 in das Motoröl, ohne DPF-Regeneration). Lin. fit. bezeichnet einen durchgeführten linearen Fit der Messdaten [Tschöke et al., 2008].

Abbildung 21 zeigt den Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl aufgrund stattfindender DPF-Regeneration anhand von zwei Prüfläufen. Die Kraftstoffkonzentration im Motoröl betrug nach acht Stunden schon über 8 % (v/v), was im Vergleich zum Öleintrag ohne DPF-Regeneration einen ca. 14-mal stärkeren Eintrag an Kraftstoff bedeutet. Die Linearität des Kraftstoffeintrags bleibt mit DPF-Regeneration geben (siehe Lin. fit: Kraftstoff gesamt (1)). Auch zeigen die einzelnen Prüfläufe 1 und 2 eine gute Reproduzierbarkeit im Rahmen der Messunsicherheit.

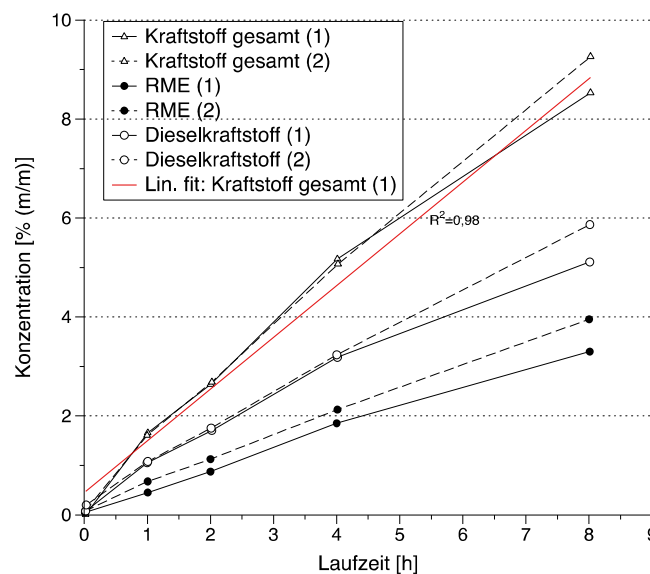


Abbildung 21: Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl aufgrund von DPF-Regeneration [Tschöke et al., 2008].

Abbildung 22 zeigt den Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl bei 100 Kaltstarts. Nach 60 Kaltstarts betrug der Eintrag von Dieseldieselkraftstoff 0,1 %. Nach 100 Kaltstarts wurde lediglich ein Eintrag von insgesamt 0,2 % (v/v) gefunden, wobei dieser Wert gänzlich vom Dieseldieselkraftstoff verursacht wurde. Der Anteil an RME blieb während des Versuchs konstant, bzw. lag unterhalb der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens. Dieses Ergebnis ist etwas überraschend, da ein erhöhter Kraftstoffeintrag bei kaltem Motor erwartet wurde. Laut den Ergebnissen ist jedoch der Eintrag von Kraftstoff in der Kaltlaufphase des Motors sehr gering ausgeprägt, was in Anlehnung an die Ergebnisse von Shayler [2000] und Sagawa [2002] (siehe Anfang dieses Kapitel) darauf schließen lässt, dass ein Großteil der Motorölverdünnung sich erst bei höherer Leistungsabgabe des Motors einstellt.

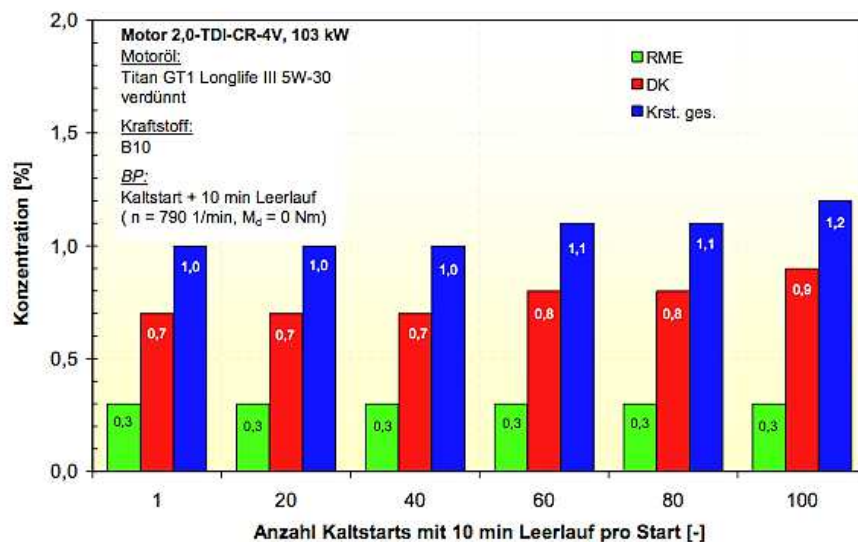


Abbildung 22: Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl nach 100 Kaltstarts [Tschöke et al., 2008].

Abbildung 23 zeigt den Austrag von Kraftstoff aus dem Motoröl [Tschöke et al., 2008]. Für die Untersuchung des Kraftstoffaustrags wurde das verwendete Motoröl (Titan GT1 Longlife III 5W30) mit 15 % (v/v) B10 verdünnt, so dass ein Gehalt von ca. 13,5 % (v/v) DK und 1,5 % (v/v) RME bei Versuchsbeginn im Motoröl enthalten war.

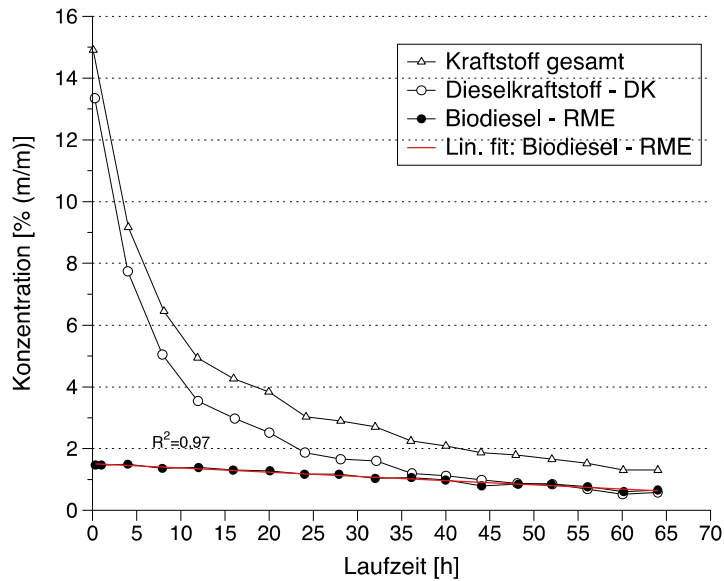


Abbildung 23: Austrag von DK und RME im Prüfstandsversuch [Tschöke et al., 2008].

Der Gehalt an Gesamtkraftstoff hat sich nach einer Laufzeit von 65 Stunden von 14,5 % (v/v) auf 1,3 % (v/v) verringert. Die Abnahme der Verdünnung ist überwiegend durch das Abdampfen des DK verursacht. Der DK-Anteil reduziert sich von 12,6 % (v/v) auf 1,3 % (v/v), während der RME-Anteil nur von 1,5 % (v/v) auf 0,7 % (v/v) fällt. Das Ergebnis zeigt damit den deutlich gehemmten Austrag von Biodiesel aus dem Motoröl. Im Kurzstreckenbetrieb, bzw. unter acht Stunden Laufzeit des Motors, ändert sich der Gehalt an Biodiesel im Motoröl nicht merklich.

Der verwendete Kraftstoff hat einen deutlichen Einfluss auf den Gesamtanteil des Eintrags. Abbildung 24 zeigt den Kraftstoffeintrag unter Verwendung von B20 und Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) im Prüfstandsversuch. Als Motor wurde ein 6,7 Liter 6-Zylinder Dieselmotor mit DPF eingesetzt. Die Bestimmung der Kraftstoffanteile erfolgte über Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie an genommenen Proben des Motoröls mittels der Messung eines zugesetzten Markers zum Kraftstoff. Hierbei wurde für ULSD Pentaerythrit und für B20 Zinkdithiophosphat verwendet. Die hier angewandte Messmethodik wurde von Howard et al. [2006] in unabhängigen Versuchen entwickelt und erprobt.

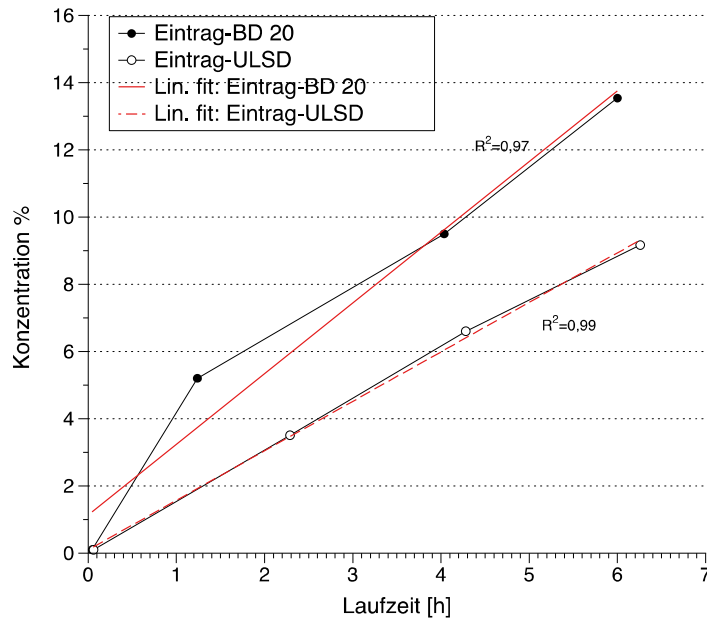


Abbildung 24: Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl bei Verwendung von B20 und ULSD [Andreae et al., 2007].

Während mit ULSD eine lineare Zunahme der Kraftstoffverdünnung von ca. 9 % vorzufinden ist, bewegt sich die Verdünnung für einen B20 Blend bei ca. 13,2 % (v/v) bei ähnlicher Laufzeit des Versuchs. Dies ist vorrangig auf die unterschiedlichen Siedeverläufe der Kraftstoffe zurückzuführen. ULSD besitzt eine niedrigere Siedelage als B20 und daher eine erhöhte Abdampfrate. Abbildung 25 zeigt im Vergleich die Austräge von ULSD und die Biodieselbestandteile von B20 über die Motorlaufzeit.

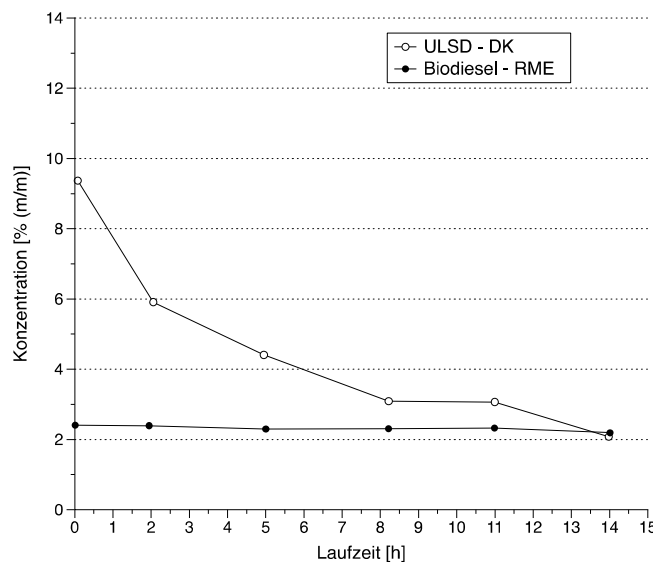


Abbildung 25: Austrag von ULSD und der Biodieselanteil des B20 [Andreae et al., 2007].

Aufgrund der niedrigeren Siedelage von ULSD wird der Gehalt im Motoröl von 9,4 % (m/m) auf 2,1 % (m/m) reduziert. Der RME-Anteil des B20 sinkt von 2,4 % (m/m) auf 2,2 % (m/m) und bleibt damit, verglichen zu ULSD, auf einem ähnlich hohen Niveau.

Hermann et al. [2008] untersuchten die Motorölverdünnung in Abhängigkeit der Regenerationsstrategie des DPF bei einer Einfach-Nacheinspritzung sowie einer massegleichen Mehrfach-Nacheinspritzung. Abbildung 26 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung von Dieselkraftstoff im Prüfstandversuch gegliedert in Kraftstoffeintrag ins Motoröl und Veränderung der Motorölviskosität. Die Einfach-Nacheinspritzung führt zu einem Kraftstoffeintrag von 8,5 % (v/v) im Motoröl und einer Viskositätszunahme um 7,6 %. Die Mehrfach-Nacheinspritzung führte zu einem Eintrag von 11% Kraftstoff ins Motoröl und einer Viskositätszunahme um 17 %. Die Viskositätszunahme deutet auf eine Polymerisation des Motoröls hin, was auch bei Bleischleim [2003] beobachtet wurde. Der deutlich höhere Kraftstoffeintrag während der Mehrfach-Nacheinspritzung ist auf eine niedrigere Temperatur im Brennraum zurückzuführen, die eine erhöhte Kondensation des Kraftstoffs an den Zylinderwänden begünstigen kann.

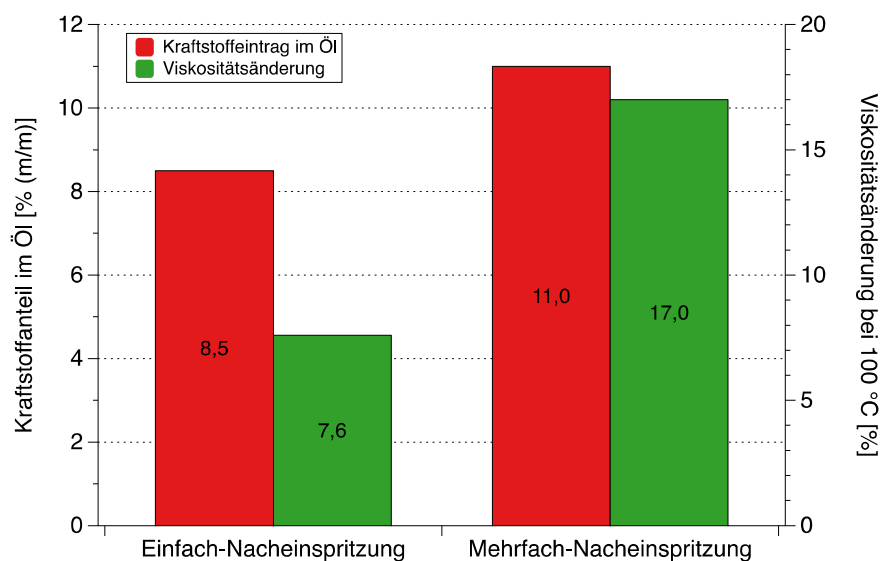


Abbildung 26: Kraftstoffeintrag in das Motoröl in Abhängigkeit von der DPF-Regenerationsstrategie [Hermann, 2008].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zum einen ein geringer Eintrag von Kraftstoff unabhängig von der DPF-Regeneration in das Motoröl stattfindet (Abbildung 20) und zum anderen der Eintrag deutlich durch die DPF-Regeneration verstärkt wird (Abbildung 21). Zudem wird ein linearer Zusammenhang zwischen Motorlaufzeit und Ölverdünnung beobachtet, der in unabhängigen Versuchen nachgewiesen werden konnte (Abbildung 20, Abbildung 21,

Abbildung 24) [Andreae et al., 2007; Tschöke et al., 2008]. Der verwendete Kraftstoff spielt eine entscheidende Rolle bei der resultierenden Ölverdünnung. Kraftstoffe mit niedriger Siedelage können das Motoröl schneller verlassen und somit der Ölverdünnung entgegenwirken. Enthält der Kraftstoff höhere Anteile an polaren Substanzen, kann eine höhere Ölverdünnung eintreten [Baumgarten et al., 2008]. Leichtsiedende Kraftstoffe wie ULSD dampfen bevorzugt ab, was die Ölverdünnung reduzieren kann, jedoch den resultierenden Anteil von Biodiesel im Motoröl erhöht, bezogen auf das Masseverhältnis von Motoröl und Biodiesel. Da davon ausgegangen wird, dass mit der Höhe des Biodieseleintrags die erwähnten Problematiken wie Ölschlamm- und Versauerung des Motoröls korrelieren [Heine et al., 2008], ist es unklar, ob leichtsiedende Kraftstoffe zur Lösung der Ölschlamm- oder zur Ölverdünnung beitragen können. Auch wird deutlich, dass die DPF-Regenerationsstrategie (Einfach-Nacheinspritzung, Mehrfach-Nacheinspritzung) einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf den Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl besitzt [Krüger, 2004] (Abbildung 26).

3.3.1. Öleindickung durch Biodieseleintrag

Die Motorölverdünnung, augenscheinlich das größte Problem beim Einsatz von Dieselpartikelfiltern, ist ein Teilproblem eines komplexeren Vorgangs. Kritisch erscheint hier das Absinken der Ölviskosität mit der Gefahr des Schmierfilmabrisses und lokaler Beeinträchtigung der Motorschmierung. Jedoch ist beim Einsatz von biodieselhaltigen Kraftstoffen auch der Effekt der Schmieröleindickung (Ölschlamm- und Versauerung des Motoröls) bzw. das Ansteigen der Motorölviskosität zu beobachten (siehe auch Kapitel 3.3). Hierbei können die Pumpbarkeitsgrenzen des Öls unterschritten werden, was mit einem Totalausfall des Schmiersystems einhergeht. Es wird angenommen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Bildung von oxidativen Abbauprodukten durch Biodieseloxidation und Ölschlamm- und Versauerung des Motoröls besteht. Die oxidative Alterung von Motoröl, gestützt durch die oxidative Alterung des darin enthaltenen Biodiesels, kann eine Ölverschläm- und Versauerung des Motoröls begünstigen [Leung et al., 2006; Mang et al., 2007; Fujimoto et al., 2010]. Auch ist bekannt, dass die Vielzahl von Abbauprodukten, darunter leichtflüchtige Säuren und Oligomere, durch die Oxidation von Biodiesel entstehen, die sich negativ auf die Motorölleistung auswirkt [Howard et al., 2006; Ogawa et al., 2008]. Auch eine Schädigung von bleihaltigen Führungslagern durch Einwirkung dieser reaktiven organischer Säuren ist bekannt [Watson et al., 2008; Kotrba, 2009]. Im Folgenden soll daher auf die Oxidationsneigung von Biodiesel und deren Folgen für biogen kontaminiertes Motoröl eingegangen werden.

3.3.2. Oxidation von Biodiesel

Biodiesel ist in der Lage, unter ungünstigen Bedingungen (hohe Temperaturen, Wasser- und Sauerstoffexposition, Anwesenheit von Metallen) leichtflüchtige Säuren bzw. oxidative Abbauprodukte zu bilden oder durch Oligomerbildung seine Viskosität zu erhöhen. Die chemische Stabilität von Biodiesel kann mit der unterschiedlichen Oxidationsstabilität der einzelnen Fettsäuren beschrieben werden, die über den Rancimat-Test bzw. den Oil Stability Index (OSI) bestimmt werden kann. Hierbei wird das Öl einer oxidierenden Atmosphäre unter erhöhter Temperatur ausgesetzt, während die leichtflüchtigen Abbauprodukte in destilliertem Wasser abgefangen werden. Die Induktionszeit bestimmt den Zeitpunkt der Bildung von leichtflüchtigen Säuren, die eine exponentielle Erhöhung der Leitfähigkeit des destillierten Wassers zur Folge haben. Je höher die Induktionszeit, desto oxidationsstabiler ist die Probe. Die Rancimat-Methode ist in der DIN 14213 und DIN 14214 definiert [DIN 14213, 2003; DIN EN 14214, 2009]. Die American Oil Chemists Society hat mit dem Oil Stability Index (OSI) einen ähnlichen Standard etabliert [Nelson, 1999], der überwiegend in Nordamerika anzutreffen ist und vergleichbare Werte für die Oxidationsstabilität liefert [Jebe et al., 1993; American Oil Chemists Society, 1999]. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die verschiedenen Oxidationsstabilitäten (Induktionszeiten) der wichtigsten Fettsäuren von Biodiesel.

Tabelle 5: Induktionszeit von Fettsäuren bei 25 °C. Die Oxidationsstabilität der Fettsäuren nimmt mit Anzahl der Allylgruppen deutlich ab [Belitz et al., 2006].

Fettsäure	Anzahl der Allylgruppen	Induktionszeit [h]
18:0	0	-
18:1	1	82
18:2	2	19
18:3	3	1,3

Die Beobachtung, dass die Oxidationsstabilität mit der Anzahl der Allylgruppen abnimmt, führte Farmer et al. [1942] und Bolland [1949] zur Theorie der Autooxidation von Olefinen bzw. Fettsäuren. Dies wurde auch von Cosgrove et al. [1987], Fang et al. [2007], Howard et al. [2006] bestätigt. Zu erwähnen ist, dass nicht direkt die Anzahl der Doppelbindungen ausschlaggebend ist, sondern die Anzahl der bis-allylischen C-Atome [Church et al., 1985; Knothe, 2002].

Der Reaktionsmechanismus startet mit der Bildung eines Peroxy-(RO₂^{*}•)-, Alkoxy-(RO^{*}•)- oder Alkyl-(R^{*}•)-Radikals und wird in Kettenwachstum, Kettenverzweigung und Kettenabbruch nach folgenden Mechanismen unterteilt (Gleichungen 1-8):

Kettenwachstum:



Kettenverzweigung:



Kettenabbruch:



Gleichungen (1) bis (3) beschreiben die Bildung von Hydroperoxiden (ROOH) bzw. Alkoholen mit gleichzeitiger Bildung weiterer Radikale. Unter Anwesenheit von Sauerstoff verläuft die Bildung von Hydroperoxiden nach Gleichung (1) deutlich schneller [Cowan, 1979; Church et al., 1985]. Ein Kettenabbruch kann unter Rekombination von zwei Radikalen erfolgen (Gleichung 6-8). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Abstraktion eines H-Atoms aus einem Fettsäuremolekül, siehe Gleichung (2). Mit Beginn der Oxidation steigen die Hydroperoxid-Konzentrationen zudem deutlich an [Neff et al., 1993]. Die Abstraktion eines H-Atoms kann energetisch durch Anwesenheit von allylischen und bisallylischen Atomen begünstigt werden.

Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die notwendigen Energien für die Abspaltung eines H-Atoms in Abhängigkeit der Stellung. Diese Betrachtung erklärt auch die Unterschiede in den Geschwindigkeiten, mit denen die ungesättigten Fettsäuren autooxidieren (siehe Tabelle 5).

Tabelle 6: Notwendiger Energieaufwand in kJ/Mol der Abspaltung eines H-Atoms in alkylicher, allylischer und bisallylischer Stellung [Belitz et al., 2006].

Stellung des Wasserstoffs	Valenzstrichformel	Energie in [kJ/Mol]
Alkylich	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2- \end{array}$	422
Alkylich	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3- \text{CH}- \end{array}$	410
Allylisch	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$	322
Bisallylisch	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \end{array}$	272

Die autooxidative Reaktion kann sich zudem autokatalytisch verstärken, da weitere Peroxidradikale aus dem Zerfall der Hydroperoxide entstehen, Gleichung (4). Des Weiteren wird mit zunehmender Reaktionszeit der Prozess immer unübersichtlicher, da neben den Hydroperoxiden weitere reaktive Tertiärprodukte gebildet werden können. Daher ist der beschriebene Prozess streng genommen nur für den Anfang der Autooxidation gültig [Belitz et al., 2006].

Die gebildeten Abbauprodukte der Fettsäuren sind unter anderem leichtflüchtige Säuren und eine Vielzahl von Aldehyden und Ketonen, die durch Headspace-Analysen nachgewiesen werden können [Neff et al., 1994; Andersson et al., 1998]. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht der möglichen Abbauprodukte von verschiedenen Fettsäuren im Vergleich. Dies macht den komplizierten Autooxidationsprozess der Fettsäuren deutlich, da die Mehrzahl der gebildeten Abbauprodukte in den Autooxidationsprozess eingreifen und auch Konkurrenzreaktionen von Abbauprodukten denkbar sind.

Tabelle 7: Übersicht der Abbauprodukte von Fettsäuren und Gehalte in (µg/g) nach [Belitz et al., 2006].

Ölsäure	Linolsäure	Linolensäure
Nonanal	370	Hexanal
Octanal	320	(Z)-2-Octanal
(E)-2-Undecanal	85	(E)-2-Heptenal
Decanal	80	(E)-2-Octanal
Heptanal	50	(E,Z)-2-4-Decadienal
		(E,E)-2-4-Decadienal
		Pentanal
		Heptanal

Ogawa et al. [2008] untersuchten die Bildung von flüchtigen Säuren während der Oxidation von Methylpalmitat (PME), Methyloleat (OME), Methylinoleate (LME) und gebrauchtem Frittierfett (waste cooking oil methylester oder WCOME) unter sauerstoffreicher Atmosphäre bei 120 °C mittels Headspace GC-MS. Hierbei fanden sie durch den Abbau der betreffenden Fettsäuren, im Falle von LME und WCOME, überwiegend große Anteile von Ameisensäure und geringfügige Anteile von Essigsäure. Es fiel zudem auf, dass die Erhöhung der Anzahl der Doppelbindungen der oxidierten Fettsäuren um 1 (OME: Eine Doppelbindung, LME: Zwei Doppelbindungen) in einer circa 20 mal stärkeren Säurebildung resultierte [Ogawa et al., 2008].

Leung et al. [2006] untersuchten in einem 52 Wochen andauernden Experiment die Autoxidation von Biodiesel unter verschiedenen Lagerungsbedingungen (0 °C bis 40 °C) mit und ohne Wasseranteilen in den Proben sowie unter Luft und Luftabschluss. Untersucht wurde die Bildung von Säuren mittels Bestimmung der Säurezahl der Proben durch die Neutralisierung von Kaliumhydroxid (KOH). Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen im Überblick. Die Bildung von Säuren wird bei Temperaturen unter 40 °C über einen langen Zeitraum vermieden (Abbildung 27 i-iv). Eine Lagerungstemperatur ≥ 40 °C verursacht einen starken Anstieg gebildeter Säuren ab der 13. Woche für Proben unter Luft (Abbildung 27 ii-iv), unter Luftabschluss bilden sich weniger saure Produkte (Abbildung 27 ii-iii). Die Resultate belegen, dass die Oxidation von Fettsäuren unter Anwesenheit von Sauerstoff deutlich beschleunigt wird, was auf den Start der Autooxidation nach Gleichung (1) hindeutet. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Cowan [1979] sowie Church und Pryor [1985].

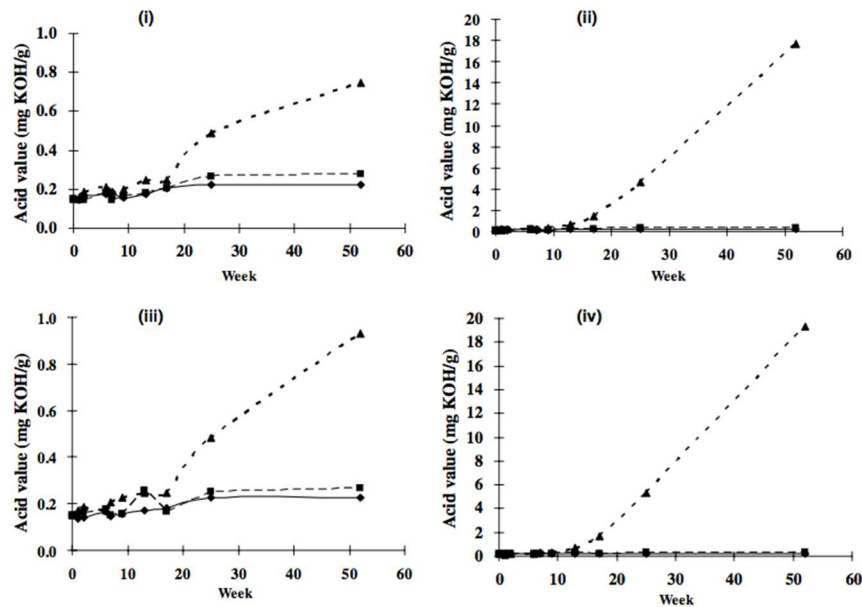


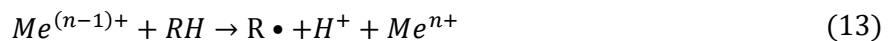
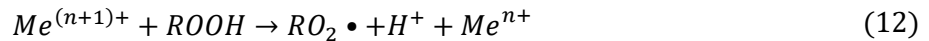
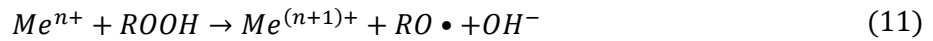
Abbildung 27: Säurezahlen der Biodieselalterung unter verschiedenen Lagerungsbedingungen. (i) unter Luftabschluss, (ii) belüftet, (iii) Luftabschluss + Wasser, (iv) belüftet + Wasser. (◆) 0°C; (■) 20 °C; (▲) 40 °C [Leung et al., 2006].

Die Literatur belegt deutlich die Vielzahl der gebildeten Abbauprodukte, die in der Lage sind, das Motoröl zu versauern und sich damit auf dessen Leistungsfähigkeit negativ auswirken. Die angesprochenen verstärkenden Effekte der Biodiesel-Autooxidation, wie Sauerstoff und die Anwesenheit von Metallen, sind im Motoröl gegeben und stellen damit zusätzliche ungünstige Bedingungen dar.

Quantifizierbar wird eine Versauerung mittels der Total Base Number (TBN), die den Gehalt von schwachen und starken Säuren im Motoröl ausdrückt [Basu et al., 2000; Haycock et al., 2004; Burk et al., 2007; van Dam et al., 2007]. Die Total Acid Number (TAN) ist jedoch in vielen Fällen der TBN vorzuziehen, da diese den totalen Gehalt an alkalisch wirksamen Additiven beschreibt und damit eine bessere Überwachung des Motoröls ermöglicht. Der Rückgang der TAN ist ein gutes Kriterium für die Beurteilung der verbliebenen Leistungsfähigkeit des Öls. In der Praxis ist ein Abfall der TBN unter 50 % des Frischöls ein deutliches Indiz für die unzureichende Wirksamkeit, Oxidationsprodukte bzw. saure Reaktionsprodukte aus Verbrennungsrückständen zu neutralisieren [Thuncke et al., 2005]. Die Versauerung des Motoröls wird zudem durch Blow-By-Gase verstärkt, die unverbrannten Kraftstoff und reaktive Abbauprodukte in das Motoröl befördern [Gangopadhyay et al., 2007; Okuyama et al., 2007]. Buntmetalle (Kupfer, Zink, Nickel) fördern die Bildung von reaktionsfähigen Abbauprodukten zusätzlich durch metallinduzierte Autooxidation, siehe Exkurs.

Exkurs: Metallinduzierte Autooxidation

Die Anwesenheit von Metallen (Eisen, Kupfer, Kobalt, Mangan, Nickel) kann katalytisch in den Oxidationsprozess eingreifen und die Bildung von Radikalen erhöhen [Destailats et al., 2005; Belitz et al., 2006]. Gleichungen (9) und (10) zeigen die Zersetzung von Hydroperoxiden durch Metallionen in Radikale, die direkt in die Autooxidation der Fettsäuren eingreifen und gemäß Gleichung (2) und (3) stattfinden.



Die Reaktion der Gleichung (11) läuft ca. um den Faktor 10 schneller ab als Gleichung (12). Die direkte Oxidation einer Fettsäure zum Acylradikal (Gleichung (13)) scheint beim Start der Autooxidation keine Rolle zu spielen. Die Reaktion ist zudem abhängig vom pH-Wert und der Wertigkeit des Metallions. Dies wird aus den Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von Linolensäurehydroperoxid ersichtlich (Tabelle 8).

Tabelle 8: Vergleich der Zersetzung von Linolensäurehydroperoxid durch Metalle bei 23 °C. Angabe der relativen Geschwindigkeitskonstante k_{rel} bezogen auf Fe^{3+} [Belitz et al., 2006].

Metallion	k_{rel} (pH 7)	k_{rel} (pH 5,5)
Fe^{3+}	1	10^2
Fe^{2+}	14	10^3
Cu^{2+}	0,2	1,5
Co^{3+}	$6 \cdot 10^2$	1
Mn^{2+}	0	0

Knothe und Dunn [2003] untersuchten den Einfluss von Metallen auf die Oxidationsstabilität von Methyloleat mittels OSI bei 90 °C. Hierbei wurden deutlich reduzierte Oxidationsstabilitäten unter Anwesenheit von Kupfer, Eisen und Nickel festgestellt. Die Induktionszeit lag für 10 mg Kupfer mit einer Korngröße von 1 µm um 64 % unter der Induktionszeit der metallfreien Probe. Höhere Beimischungen zeigten für Kupfer kein weiteres Absinken der Oxidationsstabilität. Kupfer besaß im Experiment hierbei den stärksten katalytischen Effekt gefolgt von Eisen und Nickel. Die Korngröße der verwendeten Metalle hatte zudem Einfluss auf die Verringerung der Oxidationsstabilität. Tabelle 9 gibt einen Überblick über die Verringerung der Oxidationsstabilität in Abhängigkeit der Metalle, ihren Korngrößen der eingesetzten Masse.

Tabelle 9: OSI-Werte für die Oxidationsstabilität von 5g Methyloleat bei 90 °C unter Anwesenheit von Metallen nach Knothe et al. [2003] sowie Knothe [2007].

Metall	Korngröße [μm]	Masse [mg]	OSI [h]
Ohne	-	-	10,70
Cu	106	10	5,55
Cu	106	20	5,60
Cu	1	1	4,25
Cu	1	10	3,85
Cu	1	20	3,90
Fe	Späne	10	5,55
Fe	Späne	20	5,55
Fe	<10 μm	1	8,20
Fe	<10 μm	10	9,75
Fe	<10 μm	20	8,90
Ni	3	10	5,60
Ni	3	20	5,60
Ni	<1	1	11,40
Ni	<1	10	8,90
Ni	<1	20	8,80

Ähnliche Ergebnisse veröffentlichten Sarin et al. [2009] über Untersuchungen der Oxidationsstabilität von Biodiesel aus Jatrophaöl (JME) unter Einwirkungen von Eisen, Nickel, Mangan, Cobalt und Kupfer im ppm Bereich bei 110 °C. Die Ergebnisse zeigen eine Reduzierung der Oxidationsstabilität von JME für die untersuchten Metalle, die sich schon bei geringen Konzentrationen von 0,5 ppm bemerkbar macht (Abbildung 28). Kupfer zeigte auch hier die stärkste Verringerung der Oxidationsstabilität. Eine Konzentration der Metalle über 1,5 ppm hat kein weiteres Absinken der Oxidationsstabilität zur Folge.

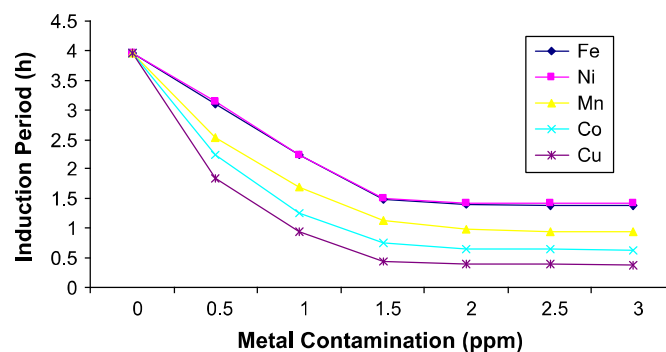


Abbildung 28: Abhängigkeit der Oxidationsstabilität von JME unter Anwesenheit von Metallen bei 110 °C ermittelt durch die Rancimat Methode [Sarin et al., 2009].

Jain et al. [2011] konnten die Ergebnisse von Sarin et al. mit großer Übereinstimmung reproduzieren. Auch hier zeigte Kupfer den größten Einfluss in der Verringerung der Oxidationsstabilität von JME.

3.3.3. Einfluss von Biodiesel auf die Motorölviskosität

Wie bereits erwähnt, ist durch die Oxidation von Biodiesel die Bildung von Polymeren durch die Reaktion der Abbauprodukte möglich, was zudem abhängig vom Sättigungsgrad der Fettsäuren des Biodiesels ist. Ein Anstieg der Viskosität der Mischungen kann hierbei als Zeichen einer Polymerisation gewertet werden. Korus et al. [1982] berichten von einem starken Anstieg der Viskosität für Distelöl, das bei 250 °C oxidativ gealtert wurde. Hierbei ist die Viskosität für Öl, das hohe Anteile an C18:2 besitzt, höher als für Öl mit hohen Anteilen an C18:1. Monyem et al. [2000] untersuchten den Einfluss der Temperatur auf die Biodieseloxidation und berichten von einem beschleunigten Ansteigen der Oxidation mit steigender Temperatur, was sich in einer starken Viskositätszunahme des Biodiesel deutlich bemerkbar macht.

Nach Sharma und Stipanovic [2003] ist die Oxidationsstabilität von Motoröl eine wichtige Eigenschaft zur Vermeidung von Abbauprodukten. Je höher die Oxidationsstabilität von Motoröl ist, umso niedriger ist seine Eigenschaft, Ablagerungen, Ölschlamm und korrosive Abbauprodukte zu bilden. Kowalski [1995] führte Untersuchungen zur Oxidationsstabilität von mineralischen Motorölen mit Zusätzen von RME durch, die belegen, dass ein steigender Gehalt an RME im Motoröl einen starken negativen Einfluss auf die Oxidationsstabilität von Motoröl ausübt. Dies konnte auch von Sharafutdinov et al. [2012] nachgewiesen werden, wobei zusätzlich das Ansteigen der Viskosität der Motoröl/Biodiesel-Mischungen beobachtet wurde.

Der Anteil des eingetragenen Biodiesels korreliert mit der oxidativen Beständigkeit des Motoröls und dessen Viskositätssteigerung. Abbildung 29 zeigt die Auswirkungen des Biodieselanteils im Motoröl auf dessen Oxidationsstabilität und Viskosität [Schümann et al., 2012]. Im Laborversuch wurde ein Motoröl (SAE 10W40; API 3) unter Anwesenheit von Luft (100 L/h) bei 150 °C gealtert und dessen Änderung der Viskosität mit steigendem Biodieselgehalt gemessen. Als Vergleich diente Rapsöl, das den gleichen Versuchsbedingungen ausgesetzt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Biodieselgehalt die Oxidationsstabilität abnimmt und gleichzeitig eine erhöhte Öleindickung auftritt. Der Biodiesel wirkt durch die Ölverdünnung der Öleindickung zunächst entgegen (0 Stunden bis 200 Stunden). Nach 240 bis 300 Stunden wird der Frischölwert wieder erreicht (schwarz durchgezogene Kennlinie). Bis 450 Stunden wird noch kein exponentieller Viskositätsanstieg beobachtet, obwohl

das Öl mit 15 % Biodieselanteil die obere Grenze für den Ölwechsel erreicht (schwarze gestrichelte Kennlinien).

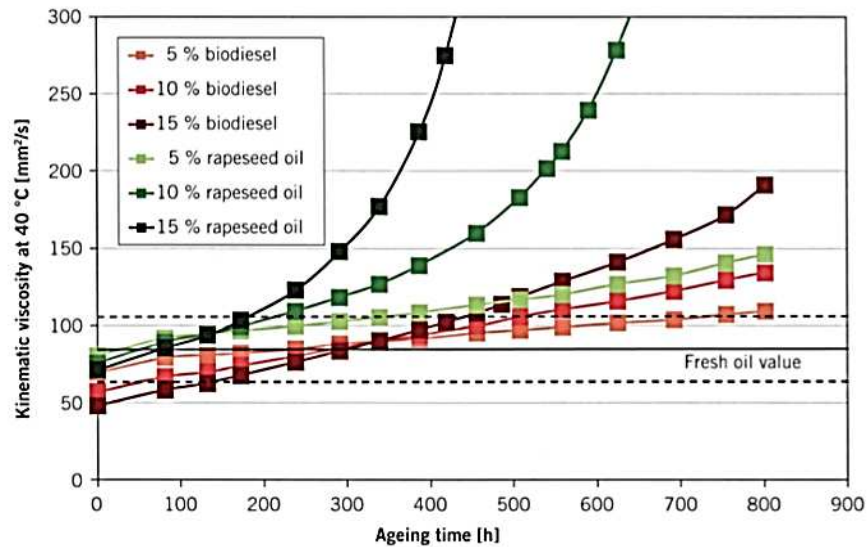


Abbildung 29: Einfluss des Biodiesel/Rapsöl-Anteils auf die oxidative Stabilität von Motorölen [Harndorf et al., 2012; Schümann et al., 2012].

Abbildung 30 zeigt die Problematik der Motoröleindickung verschiedener Ölqualitäten in Abhängigkeit der Alterungszeit des Motoröls in Anwesenheit von Biodiesel [Schümann et al., 2012]. Im Laborversuch wurden sechs Motoröle unter Lufteinleitung und Temperatur künstlich gealtert und deren Änderung der Viskosität in Abhängigkeit der Alterungszeit bestimmt. Die Analysen wurden mit einem Luftdurchsatz von 100 L/h und einer Temperatur von 150 °C durchgeführt. Der Biodieselgehalt der Öle lag jeweils bei 15 % (v/v). Als Referenzöl diente ein SAE 15-W40, das ein Grundöl der API Klasse I besaß (siehe auch Kapitel 3.2).

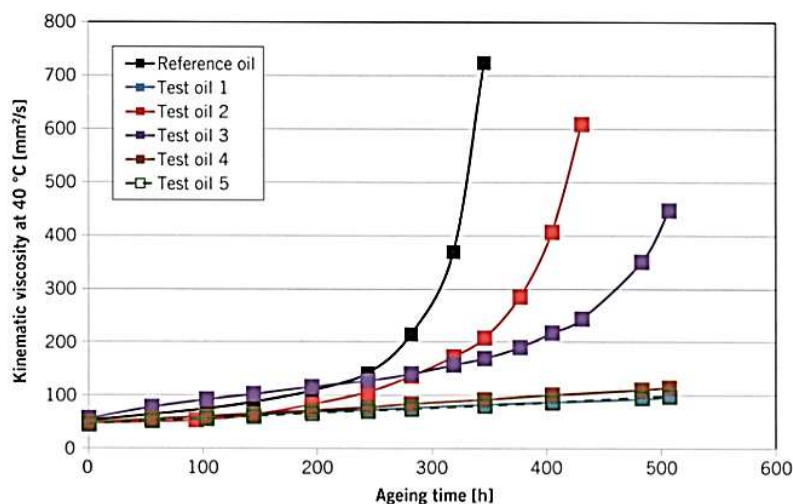


Abbildung 30: Viskositätszunahme von unterschiedlichen Motorölen in Abhängigkeit der Alterungszeit [Schümann et al., 2012].

Der Anstieg der kinematischen Viskosität ist besonders für die Öle 1, 2 und 3 stark ausgeprägt. Öl 4 und 5 zeigten keine nennenswerte Änderung der Viskosität (API 4-5). Die API-Klasse 1 (Öl 1) zeigte die größte Neigung zu Polymerisation und auch die kürzeste Oxidationsstabilität (ca. 250 h). Das Ergebnis macht deutlich, dass sich trotz gleicher API-Klassifikation des Basisöls (Öl 1, 2, 4; API 3) deutliche Unterschiede in der Oxidationsstabilität sowie der Neigung zur Öleindickung ergeben, die beispielsweise durch die unterschiedliche Zusammensetzung des Additivpakets hervorgerufen werden könnten. Im Allgemeinen herrscht die Meinung, dass Motoröladditive einen untergeordneten Einfluss auf die Öleindickung ausüben und durch antioxidative und dispergierende Effekte zusätzlich der Öleindickung entgegenwirken würden [Thuncke et al., 2005]. In Anbetracht der Ergebnisse von Schumann et al. [2012] sollte diese Meinung kritisch betrachtet werden.

Vor diesem Hintergrund kann der Einsatz von hochwertigen Ölen der API-Klasse III, IV und V und der damit verbundenen Verbesserung der Oxidationsstabilität von Motoröl sinnvoll sein, um die unerwünschte Viskositätserhöhung zu vermeiden. Untersuchungen von Cerny et al. [2001] belegen, dass die Oxidationsstabilität von Mischungen aus synthetischen 15W40 Ölen mit mineralischen Ölen besser ist als die jene von rein mineralischen Vertretern. Theissen [2009] untersuchte die Wechselwirkung von Hydraulikölen und Motorölen mit oxidativ anfälligen biobasierten Schmierölen auf Esterbasis. Es stellte sich heraus, dass eine unerwünschte Wechselwirkung der im Motoröl enthaltenen Additive mit der Estergruppe des biogenen Schmierstoffs zu gelartigen Ausfällungen und erhöhter Schaumbildung im Öl führte. Auch Schumacher [2010] fand während der thermischen Alterung von Motoröl saure Abbauprodukte, die als Radikalstarter dienen könnten und damit die Oxidation des Motoröls intrinsisch begünstigen.

Ferner können die Mechanismen der metallinduzierten Oxidation (siehe Kapitel 3.3.2) auch auf Motorenöle angewendet werden [Bowman et al., 1996]. Nach Belitz et al. [2006] sollten Öle mit hohem Linolensäure-Gehalt zur Unterbindung der metallkatalytischen Autooxidation einen Grenzwert von maximal 0,003 ppm Fe und 0,001 ppm Cu enthalten. Der wirksame Metallgehalt für Stearinsäure wird mit ca. max. 0,2 ppm Cu und etwa 2 ppm Fe etwas höher angegeben. Ähnliche Untersuchungen wurden für Motoröl mit Zusätzen von Zinn, Nickel und Aluminium durchgeführt. Die Ergebnisse belegen, dass sich ein minimierter Gehalt von Metallen auf die Oxidationsstabilität von Motorenölen positiv auswirkt [Maduako et al., 1996].

Auch Krstic [2010] kommt zu dem Schluss, dass ein geringer Gehalt von Metallen im Motoröl dessen Oxidationsstabilität sowie die des Biodiesels im Motoröl erhöht [Krstic, 2010].

Der oxidativen Stabilität von Motoröl muss erhöhte Beachtung geschenkt werden. Unterstrichen wird dies dadurch, dass auch seitens der Industrie Anstrengungen unternommen werden, um oxidationsstabilere Motorenöle zu entwickeln, die einer höheren Verdünnung standhalten [Rinn, 2010]. Zum derzeitigen Punkt liegen noch keine belastbaren Praxisberichte zur Wirksamkeit dieser Ölformulierungen vor.

3.4. Aktuelle Möglichkeiten zur Verlängerung des Ölwechselintervalls

Aufgrund des Eintrags von Kraftstoff in das Motoröl und der damit verbundenen Probleme (siehe Kapitel 3.3) mussten mit Einführung von PKW mit DPF die Ölwechselintervalle zur Unterbindung von Motorschäden verkürzt werden. Dies geht mit einem erhöhten Verbrauch von Motoröl einher [Schümann et al., 2011; Schümann et al., 2012]. Die Lösung dieser Problematik wurde von Seiten der OEM erkannt und es wurden Anstrengungen unternommen, geeignete Gegenmaßnahmen zu schaffen. Zudem sind auch in der Literatur Überlegungen zu finden, um entweder den Eintrag von Biodiesel in das Motoröl auf physikalischer Basis zu minimieren oder diesem auf chemischer Basis entgegenzuwirken. Methoden zur Verlängerung des Ölwechselintervalls, seien sie nun physikalischer oder chemischer Natur, sind in der Literatur selten zu finden. Besonders die chemisch basierten Methoden sind fast nicht vorhanden. Das folgende Kapitel soll die derzeitig aktuellsten Strategien übersichtlich darstellen und die jeweiligen Potenziale aufzeigen.

3.4.1. Physikalische Methoden

In der Literatur sind Überlegungen zu finden, um den Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl auf physikalischer Basis zu minimieren. Der Automobilhersteller Ford versuchte die Nacheinspritzung von Kraftstoff in nur einem Zylinder durchzuführen und so die Ölverdünnung zu beschränken [Ford-Werke Aktiengesellschaft, 2007].

Es wurden auch Methoden erprobt, um den aktuellen Verdünnungsgrad des Motoröls über Zustandsgrößen wie Drehzahl, Temperatur, Kilometerstand und Fahrprofile des PKW vorherzusagen, um damit notwendige Ölwechsel gezielt einzuleiten bzw. die Nacheinspritzung zu

unterbinden, falls die Ölverdünnung einen kritischen Level erreicht hat [TOYOTA Motor Corporation, 2002; TOYOTA Motor Corporation, 2007].

Auch eine Verdampfung der ölverdünnenden Komponenten mit Hilfe eines Bypass im Ölkreislauf wurde erwogen. Dies findet jedoch aufgrund des technischen deutlich höheren Aufwands keine Anwendung [Ford-Werke Aktiengesellschaft, 2005].

Die vorgeschlagenen physikalischen Methoden zur Minimierung des Eintrages von Biodiesel oder Dieselmotoröl oder der Entfernung der Kraftstoffanteile aus dem Motoröl zielten darauf ab, entweder den Kraftstoffeintrag zu verringern oder eine Trennung von chemisch ähnlichen bzw. ähnlich hoch siedenden Bestandteilen aus dem Motoröl herbeizuführen. Ein Nachteil der klassischen thermischen Trennverfahren ist, dass im Falle von Biodiesel und Motoröl die Entfernung der chemisch sehr ähnlichen hoch siedenden Kraftstoffanteile nur schwer gelöst werden kann (siehe Kapitel 4.1.2).

Ferner wird durch die erwähnten Prognoseverfahren zum Stand der Ölverdünnung nicht die reale Verdünnung des Motoröls überwacht, sondern auf Algorithmen zurückgegriffen, die den Zustand des Motoröls aus Parametern wie Fahrprofilen, Kilometerstand oder Motordaten annähern [Kollmann et al., 1998; Ehrly et al., 2012]. Jedoch sind Abweichungen zum rheologischen oder tribologischen Zustand des Motoröls nicht auszuschließen und es müssten gleichzeitig Methoden angewandt werden, um den chemischen Zustand des Motoröls zu erfassen. Dies macht den Einsatz von geeigneter Sensorik notwendig, die sich im Laborversuch bewährt hat [Jakoby, 2003; Jakoby et al., 2004; Agoston et al., 2005; Han et al., 2006; Agoston et al., 2007; Brouwer et al., 2012], jedoch im Normalfall für eine Ölsorte kalibriert werden muss. In der Praxis ist eine Kalibrierung schwer realisierbar, da durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen von Motorölen (siehe Kapitel 3.2) Messabweichungen aufgrund verschiedener Additivpakete oder Basisöle bzw. Mischungen von Ölsorten im Realbetrieb auftreten [Mäder et al., 2012].

Ölverdünnung durch Kraftstoffeintrag bzw. Ölschlammabbildung korrelieren zudem bedingt mit den Regenerationszyklen des DPF. Der Eintrag von Biodiesel in das Motoröl ist ein komplexer Prozess, der von Faktoren wie Motortyp, verwendetem Kraftstoff und der Regenerationsstrategie abhängig ist (siehe Kapitel 3.3.1) [Heine et al., 2008]. Auch sind Kraftstoffe auf dem Markt erhältlich, beispielsweise Shell V-Power Diesel, Aral Ultimate Diesel [Munack et al.,

2006; Ruschel, 2010], die keine biogenen Anteile enthalten und daher keine kumulative Ölverdünnung hervorrufen. Dies macht deutlich, dass ohne geeignete Sensortechnologie, die den Kraftstoff überwacht, keine geschlossene Abschätzung des Kraftstoffeintrages anhand der DPF-Regeneration erfolgen kann. Es wird erprobt, durch Ermittlung der Viskosität [Han et al., 2006] oder durch spektroskopische Methoden [Aliske et al., 2007; Parks et al., 2007] die aktuelle Ölverdünnung zu messen. Auch sind Sensormethoden bekannt, um durch die Veränderung einer Kapazität oder Impedanz auf die Ölqualität zu schließen [Halalay et al., 2007], und die Mischungsverhältnisse von Motoröl und Dieselkraftstoff zu messen [Mäder et al., 2012].

Die sensorische Bestimmung der TAN des Motoröls wurde in Erwägung gezogen, um die Alterung des Motoröls online zu bestimmen [Wang, 2001]. Laut Chuck et al. [2012] ist die geeignetste Methode zur Überwachung des Motoröls die Infrarot-Spektroskopie.

Im Allgemeinen wird die Eignung einer Motorölformulierung aber in Prüfstandversuchen ermittelt und anhand der Laufleistung des Motors auf notwendige Ölwechselintervalle inter- bzw. extrapoliert [Liebing, 2013]. Die in Serie verwendeten Ölsensoren bestimmen nur den Ölstand und/oder den Anteil von Ruß im Motoröl. Die Überwachung des Ölstandes verhindert das Ansaugen von Luft in den Schmierkreislauf bei zu niedrigem Ölstand. Ein zu hoher Anteil von Ruß im Schmieröl wirkt sich negativ auf dessen tribologischen Eigenschaften aus und führt zu erhöhtem Verschleiß des Motors [Bölter, 2010].

Notwendige Sensoren zur chemischen Überwachung des Motoröls werden noch nicht in Serie eingesetzt. Somit entzieht sich der chemische Zustand des Motoröls weiterhin einer lückenlosen Überwachung. Die Gefahr von zu lang oder kurz gewählten Ölwechselintervallen ist hierbei gegeben und der optimale Zeitpunkt des Ölwechsels ist zum aktuellen Zeitpunkt ein Schätzwert.

3.4.2. Chemische Methoden

In der Literatur sind Methoden zur Verbesserung der Oxidationsstabilität des Motoröls gegenüber Kraftstoffeintrag zu finden. Hierfür wurden dem Motoröl Radikalfänger unterschiedlicher chemischer Natur zugesetzt (Stickstoff-, Schwefel- und/oder Phosphorverbindungen), um die reaktiven Abbauprodukte der Biodieseloxydation unschädlich zu machen [Japanese Patent Office, 2009; Boffa, 2010; Rinn, 2010; Exxonmobil, 2011].

Ferner kann die Oxidationsstabilität von Motorölen auch mit den Antioxidantien Zink-di-alkyldiphosphat (ZnDDP) und Zink-di-thiocarbamat (ZnDTC) verbessert werden [Neil, 2008], wobei Dachang et al. [2003] von einer deutlichen Erhöhung der Oxidationsstabilität unter Verwendung beider Antioxidantien im Vergleich zum alleinigen Einsatz der Additive berichten. Um die Neigung des Kraftstoffs zur Bildung oxidativer Abbauprodukte zu verringern, kann auch das Antioxidant Inol (BHT) eingesetzt werden. Sharafutdinov et al. [2012] erzielten mit dessen Einsatz gute Ergebnisse, um die Beständigkeit von Dieselmotorkraftstoff/Biodiesel-Mischungen zu erhöhen. Allerdings sind belastbare Aussagen über die reale Tauglichkeit solcher Öl- bzw. Kraftstoffformulierungen noch nicht hinreichend belegt und in der Literatur begrenzt zu finden.

Insgesamt betrachtet sind die chemischen Methoden in der Literatur deutlich geringer vertreten. Zum Zeitpunkt der Arbeit lieferte eine umfangreiche Literaturrecherche keine weiteren zitierfähigen Quellen.

4. Theoretischer Hintergrund

Die Trennung von Motoröl und Biodiesel mittels eines Entrainers fällt in den Bereich der Verfahrenstechnik. Um Stofftrennungen durchzuführen, bedient man sich hier zahlreicher Trennungsmethoden, von denen die wichtigsten im Folgenden dargestellt werden. Weiter werden die theoretischen Hintergründe der einzelnen Trennmethoden behandelt. Das folgende Kapitel gibt damit einen Überblick über die theoretischen Grundlagen der Destillation, des Schleppeffekts und der Wechselwirkungsarten zwischen Entrainern und Biodiesel. Ferner wird auf die Grundlagen der experimentellen Untersuchung zum Austrag von Biodiesel aus dem Motoröl und dessen Historie eingegangen.

4.1. Möglichkeiten der thermischen Stofftrennung

In der Literatur sind mehrere Techniken zur Trennung flüssiger Gemische unterschiedlicher Siedelage bekannt. Neben der klassischen Destillation existieren weitere Methoden wie die Flüssig-Flüssig-Extraktion, welche die unterschiedliche Löslichkeit von Stoffen in unterschiedlichen Lösungsmitteln ausnutzt (klassische Trennung im Scheidetrichter) oder auch die Extraktiv-Rektifikation, die durch Zugabe eines Entrainers eine Trennung von eng siedenden Gemischen herbeiführen kann [Behr et al., 2010]. Im Folgenden sollen die gängigen Verfahren mit Fokus auf die Destillation und die Extraktiv-Rektifikation vorgestellt werden.

4.1.1. Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion nutzt die unterschiedliche Löslichkeit eines Stoffes in unterschiedlichen Lösungsmitteln, um eine Trennung herbeizuführen. Das klassische Beispiel ist die Trennung von polaren und unpolaren Stoffen im sogenannten Scheidetrichter. Abbildung 31 zeigt die Möglichkeiten der Flüssig-Flüssig-Extraktion im Überblick. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist eine Routineoperation, wenn beispielsweise die direkte Destillation aufgrund eines temperaturempfindlichen Stoffes nicht möglich ist oder ein eng siedendes Gemisch nicht durch die klassische Destillation trennbar ist [Behr et al., 2010]. Der Scheidetrichter (a) dient hierbei der diskontinuierlichen Trennung von Stoffen im Labormaßstab. Im industriellen Maßstab kommen Extraktionsstufen (b) mit kontinuierlichem Zulauf und Ablauf zum Einsatz. Der zu gewinnende Extrakt ist in einem Stoffgemisch gelöst (Zulauf). Das Lösungsmittel zieht den Extraktstoff aus der Lösung heraus und wird zum Extrakt, während der Zulauf ärmer und zum Raffinat wird. Es kommen auch Mischer-Scheider-Einheiten zum Einsatz (c). Der Zulauf und das Lösungsmittel werden stetig gemischt und anschließend in den Mischer

geleitet. Gleichzeitig läuft die Trennung der beiden Phasen im Scheider ab. Welche Phase dort Extrakt bzw. Raffinat ist, hängt von der Dichte der Stoffe ab [Behr et al., 2010].

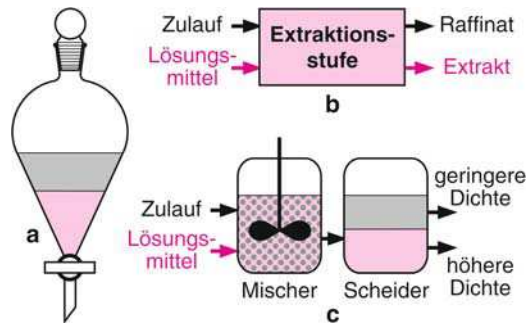


Abbildung 31: Möglichkeiten der Flüssig-Flüssig-Extraktion. a: Scheidetrichter, b: Kontinuierliche Extraktion, c: Mischer-Scheider-Einheit [Behr et al., 2010].

4.1.2. Klassische Destillation

Die klassische Destillation wird gewählt, um Gemische verschiedener Siedelagen zu trennen. Genauer sind die Dampfdrücke der Komponenten bei der jeweiligen Siedetemperatur ausschlaggebend. Abbildung 32 zeigt einen einfachen Destillationsaufbau.

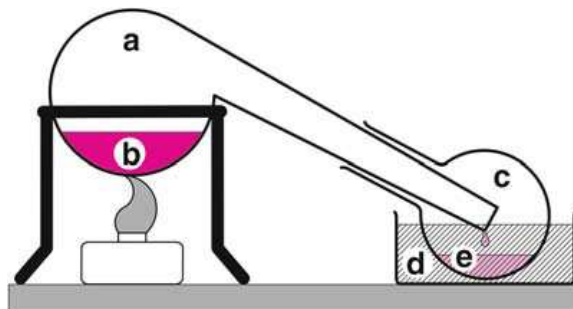


Abbildung 32: Einfacher Destillationsaufbau im Labormaßstab. a: Retorte, b: Stoffgemisch, c: Destillatvorlage, d: Kühlwasser, e: Destillat [Behr et al., 2010].

Wenn die Komponenten/Stoffgemische (b) in der Retorte (a) bei Siedetemperatur unterschiedliche Dampfdrücke aufweisen, so reichern sich die Komponenten mit den höheren Dampfdrücken in der Gasphase an und werden in der Destillatvorlage (c) durch das Kühlwasser (d) zum Destillat (e) kondensiert. Die Komponenten mit den tieferen Dampfdrücken bleiben demgegenüber eher in der Vorlage (b) zurück.

Abbildung 33 zeigt einen typischen Destillationsaufbau, wie er im Labor zum Einsatz kommen kann. Die Dampf Temperatur der Vorlage (a) kann über das Thermometer (b) beobachtet werden. Zur besseren Kondensierung des Dampfes kommt ein Kondensator (Liebig-Kühler)

(c) zum Einsatz, der zusätzlich mit Kühlwasser im Gegenstrom (d) nach (e) gekühlt werden kann. Ein Anschluss für Vakuum (h) ermöglicht es, Destillationen bei erniedrigtem Druck durchzuführen. Sollen mehrere Fraktionen aufgesammelt werden, so kann ein Fraktions-sammler zum Einsatz kommen. Man erhält das Destillat (g/j) in der Destillationsvorlage (f).

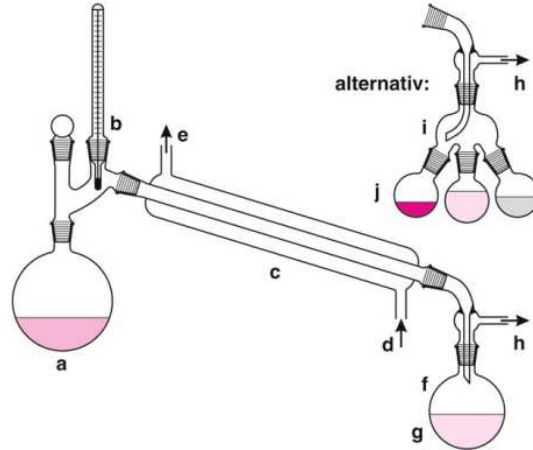


Abbildung 33: Möglichkeiten der Labordestillation mittels Liebig-Kühler [Behr et al., 2010].

Bei der Destillation findet eine Trennung aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der Komponenten statt [Christen, 2005]. Komponenten mit einem hohen Dampfdruck besitzen meistens niedrige Siedepunkte und werden als leichtflüchtige Komponenten oder Leichtsieder bezeichnet. Komponenten mit niedrigem Dampfdruck besitzen einen hohen Siedepunkt und werden als schwerflüchtig oder Schwersieder bezeichnet. Die Destillation eignet sich zur Auftrennung von Gemischen, deren Siedetemperaturen um mindestens 100 K voneinander abweichen [Christen, 2005]. Liegen die Siedepunkte zu nahe, ist eine Trennung stark erschwert oder nicht über eine Destillation durchführbar. Die theoretische Betrachtung einer Destillation kann am besten über das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (vapour liquid equilibrium, VLE) erfolgen, das auch als McCabe-Thiele-Diagramm oder x,y-Diagramm bekannt ist. Hierauf wird in Kapitel 4.3 genauer eingegangen.

4.1.3. Extraktiv- und Azeotrop-Rektifikation

Die Extraktiv-Rektifikation nutzt einen zusätzlichen Stoff, den Entrainer oder auch Schleppmittel genannt, um eine Trennung von eng siedenden Gemischen zu ermöglichen. Man setzt hierbei Hochsieder ein, die mit der zu trennenden Substanz starke Wechselwirkungen eingehen und diese im Sumpf zurückhalten, während die unerwünschten Stoffe destillativ entfernt werden. In einem zweiten Schritt kann der Entrainer vom zu gewinnenden Stoff destillativ getrennt werden [Christen, 2005; Behr et al., 2010].

Als Beispiel kann die Aufreinigung von Butadien angeführt werden. Butadien kann durch seine konjugierten Doppelbindungen starke Wechselwirkungen mit Dimethylformamid (DMF) eingehen. So lässt es sich sehr selektiv aus einem Gemisch abtrennen. Diese Art der Trennung wird auch zur Aufreinigung von Aromaten und Aliphaten verwendet. Aromaten können aufgrund ihres π -Elektronensystems stärkere Wechselwirkungen eingehen als die unpolaren Aliphate [Behr et al., 2010].

Die Azeotrop-Rektifikation besitzt große Ähnlichkeit zur Extraktiv-Rektifikation. Auch hier wird ein Entrainer eingesetzt, der mit den zu entfernenden Komponenten in Wechselwirkung tritt. Bei der Azeotrop-Rektifikation wird die Bildung eines niedrigsiedenden Azeotrops (siehe Kapitel 4.3.2) mit der zu entfernenden Komponente angestrebt und der Entrainer sollte zudem möglichst unlöslich in der Matrix sein [Blass, 1997]. Für diesen Zweck wird ein stark wechselwirkender Leichtsieder eingesetzt [Sattler, 2012]. Generell kann gesagt werden, dass das sich bildende Azeotrop die Flüchtigkeit der zu entfernenden Substanz erhöht [Dialer et al., 1986; Behr et al., 2010].

Die Extraktiv- und Azeotrop-Rektifikation besitzen in Verbindung mit der klassischen Destillation sehr große Relevanz für die vorliegende Arbeit. Besonders die spezifischen Wechselwirkungen der jeweiligen Entrainer sind von hohem Interesse. Aus diesem Grund werden in Kapitel 4.3 und 4.4 die Hintergründe der erwähnten Wechselwirkungen und Azeotropie im Detail behandelt.

4.2. Gesetz von Dalton und Raoult

Die Gesetze von Dalton und Raoult sind essenziell für das weitere Verständnis der Stofftrennung. Zudem können die Eigenschaften von idealen und nicht idealen Gemischen sehr gut mit Hilfe von Dalton und Raoult klassifiziert werden. Die folgenden Ausführungen sind streng genommen nur für ideale Gemische gültig. Im Falle eines nicht idealen Gemischs oder Azeotrops sind weitere theoretische Betrachtungen notwendig. Der größte Teil von realen Mischungen verhält sich nicht ideal und es sind Abweichungen zum Gesetz von Raoult erkennbar. Ein ideales Gemisch zeichnet sich dadurch aus, dass die enthaltenen Komponenten sich in jedem beliebigen Verhältnis mischen lassen und stets homogene Mischungen ohne Flüssig-Flüssig-Phasengrenzen gebildet werden [Mortimer, 2008].

Der Gesamtdruck eines idealen Dampfgemischs P_{tot} setzt sich laut Dalton aus den Teildrücken (Partialdrücken p_i) der einzelnen Komponenten zusammen (14) [Mortimer, 2008; Rogers, 2011].

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^n p_i \quad (14)$$

Das Gesetz von Raoult ist ein empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen dem Partialdampfdruck p_i eines Analyten und dessen Molanteil x_i in einer flüssigen Phase unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts. Der Molanteil ist definiert als Gleichung (15) mit dem Stoffmengenanteil n^i der Komponenten [Rogers, 2011].

$$x_i = \frac{n^i}{\sum_i n^i} \quad (15)$$

Formel (16) gibt das chemische Potenzial $\mu_i(T, P)$ einer Mischung an. $\mu_i^*(T, P)$ bezeichnet das chemische Potenzial einer Komponente bei der Temperatur T und Druck P mit dem Anteil x_i in der Mischung [Mortimer, 2008].

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i) \quad (16)$$

Unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts steht das chemische Potenzial der Komponente der flüssigen Phase $\mu_i^*(T, P)$ mit dem chemischen Potenzial der Komponente der Gasphase μ_i^g im Gleichgewicht bei Standarddruck p_0 [Mortimer, 2008; Behr et al., 2010].

$$\mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i) = \mu_i^g + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (17)$$

Im Gleichgewicht sind die Drücke der Komponenten i gleich dem chemischen Potenzial der gasförmigen Komponenten beim Sättigungsdampfdruck des reinen Stoffes p_{0i} (26):

$$\mu_i^*(T, P) \approx \mu_i^*(T, p_{0i}) = \mu_i^g + RT \ln \frac{p_{0i}}{p_0} \quad (18)$$

Formel (17) eingesetzt in Formel (18) ergibt sich (19):

$$\mu_i^g + RT \ln \frac{p_{0i}}{p_0} + RT \ln(x_i) = \mu_i^g + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (19)$$

Nach Kürzen und Umstellen folgt aus (19):

$$RT \ln \frac{p_{0i} * x_i}{p_0} = RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (20)$$

Durch das Kürzen von RT und Durchführen von \ln^{-1} folgt das Raoult'sche Gesetz (21):

$$p_i = p_{0i} * x_i \quad (21)$$

Der gesamte Dampfdruck einer Komponente kann mit Gleichung (21) beschrieben werden, mit dem Partialdampfdruck p_i der Komponente i , dem stoffspezifischen Dampfdruck p_{0i} und dem Molanteil x_i [Christen, 2005; Mortimer, 2008; Behr et al., 2010]. p_{0i} kann aus einer Vielzahl von Stoffdatensammlungen entnommen werden, z.B. Mackay et al. [2006] oder Smallwood et al. [1996].

4.3. Gleichgewichtsdiagramme – Ideale und nicht idealen Gemische - Azeotropie

Um Destillationsvorgänge theoretisch abbilden zu können, bedient man sich am besten des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (vapour liquid equilibrium, VLE), das auch als McCabe-Thiele Diagramm oder x,y-Diagramm bekannt ist. Die Temperatur ist in dieser Darstellung konstant und alle Komponenten befinden sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht [Lüdecke et al., 2000].

Abbildung 34 zeigt das VLE des Stoffgemischs Ethanol-Wasser bei atmosphärischem Druck. Die Abszisse zeigt den Molenbruch der flüssigen Phase, die Ordinate den Molenbruch der Dampfphase. Die Diagonale wird auch als Konode bezeichnet. Anhand des VLE lässt sich die Zusammensetzung der Dampfphase und der im Gleichgewicht stehenden flüssigen Phase für alle Zustände des Systems angeben. Im vorliegenden Beispiel würde die destillative Trennung gut gelingen, da die Dampfphase im betreffenden Bereich eine größere Zusammensetzung als die flüssige Phase aufweist. Beispielsweise beträgt die Zusammensetzung bei $x = 0,05$ (entspricht ca. 12 % (m/m)) für den Dampfraum 0,33 Ethanol (56 % (m/m)). Der Dampfraum ist mit dem Leichtsieder Ethanol angereichert. Mit steigendem Ethanolgehalt in der flüssigen Phase wird die Trennung schwieriger und im azeotropen Punkt ($x = \text{ca. } 96 \%$ (m/m)) unmöglich. Destillativ getrenntes Ethanol enthält daher immer einen geringen Anteil von Wasser (ca. 4 % (m/m)), da ab dem azeotropen Punkt ein Gemisch aus Ethanol-Wasser in der Destillatvorlage anfällt. Die Bedeutung des azeotropen Punktes wird in Kapitel 4.3 behandelt. x,y-Diagramme können mit Hilfe von Siedediagrammen oder direkt aus der Messung der Gasphasen und der flüssigen Phase bestimmt werden. Bei der direkten Messung ist die Headspace-Gaschromatographie (HSGC) das Mittel der Wahl [Hachenberg et al., 1996; Banat et al., 2000]. In Kapitel 4.5 wird die Methodik der HSGC-Messung im Detail erläutert.

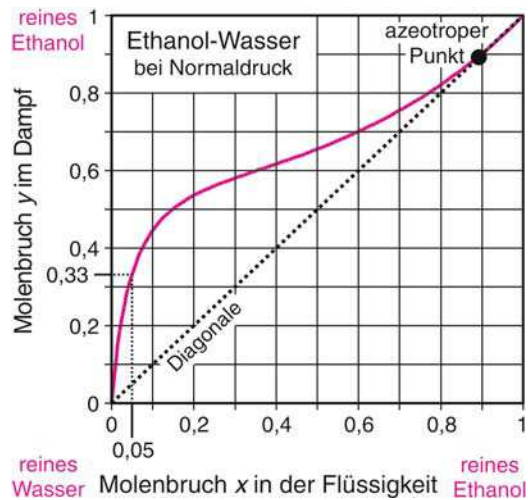


Abbildung 34: VLE des Stoffgemischs Ethanol Wasser [Behr et al., 2010].

4.3.1. Ideale und nicht ideale Mischungen

Mischungen können einem idealen oder nicht idealen Verhalten folgen, je nach den stattfindenden Wechselwirkungen der vorhandenen Moleküle in der Mischung. Ideale und nicht ideale Mischungen werden mit Hilfe des schon beschriebenen McCabe-Thiele Diagramms abgebildet. Abbildung 35 zeigt das VLE einer sich ideal verhaltenden Mischung. Das Diagramm zeigt analog zu Abbildung 34 die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase in Molprozent von 0 bis 1.

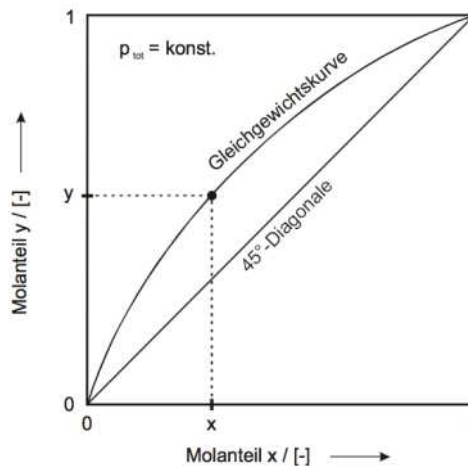


Abbildung 35: VLE einer idealen Mischung beim Gesamtdruck P_{tot} [Christen, 2005].

Eine ideale Mischung ist durch eine hyperbolische Form des VLE charakterisiert. Die beteiligten Dampfdrücke folgen dem Raoult'schen Gesetz und die Gasphase ist im Normalfall mit den Leichtsiedern angereichert. Je größer die Dampfdruckunterschiede der Komponenten sind, desto „bauchiger“ verläuft die Kurve und die Destillation gelingt besser. Sind die Unter-

schiede in den Dampfdrücken geringer, flacht die Kurve ab und fällt im ungünstigsten Fall mit der 45 ° Diagonale zusammen ($x = y$), was eine destillative Trennung der Komponenten unmöglich macht [Christen, 2005].

Die nicht ideale Mischung n-Propanol-Wasser ist in Abbildung 36 gezeigt. Bei $x = 0,42$ besitzen die Gasphase und die flüssige Phase die gleiche Zusammensetzung. Dieser Punkt wird auch als azeotroper Punkt bezeichnet. Gemische können nur bis zum azeotropen Punkt destillativ getrennt werden. Ab dem azeotropen Punkt erhält man in der Destillatvorlage ein Gemisch, das in der Zusammensetzung dem azeotropen Punkt entspricht [Mortimer, 2008]. Die Gasphase wird in Abbildung 36 auf der linken Seite des azeotropen Punkts mit Leichtsiedern angereichert, während auf der rechten Seite des azeotropen Punktes die Dampfphase an Leichtsiedern verarmt und sich vermehrt Hochsieder in der Gasphase anreichern [Christen, 2005]. Diese Art von Azeotrop wird auch positives Azeotrop genannt, da eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz erfolgt. Der Stoff zeigt einen größeren Dampfdruck als erwartet und der Siedepunkt der Mischung wird gesenkt. Diese Art von Azeotrop wird auch Maximumazeotrop genannt.

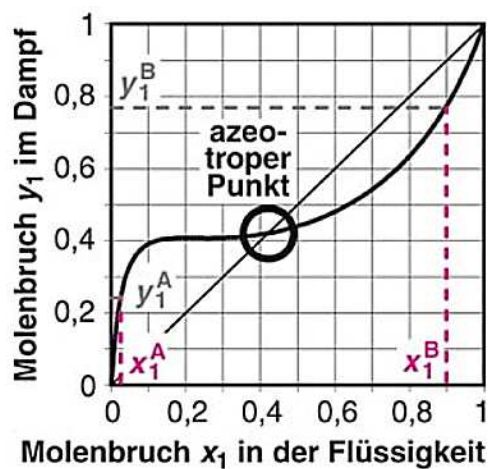


Abbildung 36: VLE des Systems n-Propanol-Wasser [Behr et al., 2010].

Eine weitere Form einer nicht idealen Mischung ist in Abbildung 37 gezeigt. Das System Wasser-Salpetersäure ist ein negatives Azeotrop. Der Dampfdruck der Mischung liegt niedriger als erwartet. Diese Form des Azeotrops tritt häufig dann auf, wenn starke Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen vorliegen [Behr et al., 2010]. Im Gegensatz zum positiven Azeotrop findet eine Anreicherung des Leichtsieders auf der rechten Seite des azeotropen Punkts statt und eine Verarmung des Leichtsieders und Anreicherung des Hochsieders auf der

linken Seite des azeotropen Punkts [Christen, 2005]. Der Siedepunkt wird in diesem Fall über den Reinstoffen liegen und es ist ein Minimumazeotrop.

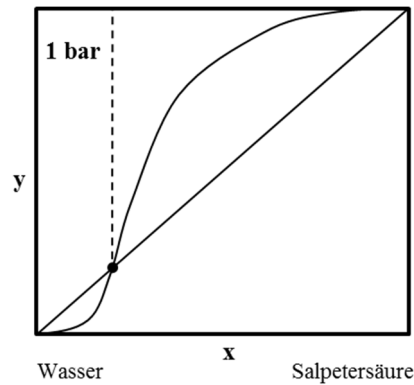


Abbildung 37: VLE des Systems Wasser-Salpetersäure nach [Christen, 2005].

4.3.2. Azeotropie

In idealen Mischungen ist die Wechselwirkung zwischen gleichartigen Molekülen genauso groß wie die Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Molekülen. Azeotropie tritt auf, wenn die unterschiedlichen Moleküle in einer Mischung mit ihren spezifischen Wechselwirkungen nicht mehr im Gleichgewicht stehen. Im Falle eines Wechselwirkungs-Gleichgewichts nimmt das VLE die Form in Abbildung 38-C an und zeigt ein ideales Verhalten, wie z.B. für das Gemisch Toluol/Benzen gilt. Nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Stoffen zu, so verändert sich das VLE wie in Abbildung 38-D und Abbildung 38-E dargestellt ist. Die starken Wechselwirkungen verursachen eine Abreicherung der leichtflüchtigen Komponenten. Nehmen die Wechselwirkungen ab, werden die leichtflüchtigen Komponenten in der Gasphase angereichert, bzw. es bildet sich eine Mischungslücke aus [Mersmann, 2005].

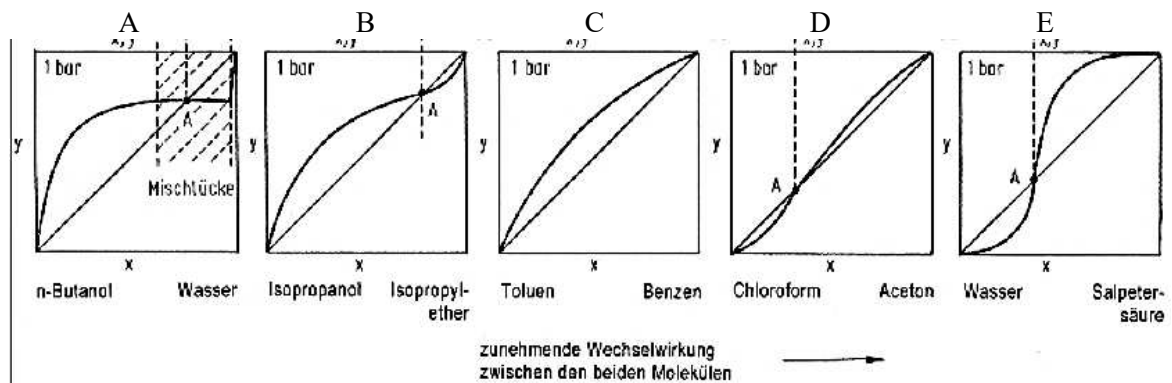


Abbildung 38: Azeotropie in binären Gemischen [Mersmann, 2005].

Wichtig ist hierbei, dass eine Abreicherung von leichtflüchtigeren Komponenten eine Anreicherung von schwerflüchtigeren Komponenten zur Folge hat. Aus Formel (14) und (21) folgt

im Falle eines binären Gemisches Gleichung (22) mit der leichtflüchtigeren Komponente 1, der schwerflüchtigeren Komponente 2 und P_{tot} für den totalen Dampfdruck des Systems.

$$P_{tot} = p_{o1} * x_1 + p_{o2} * x_2 \quad (22)$$

P_{tot} ist bei konstanter Temperatur konstant. Die Abreicherung von Komponente 1 muss also eine Anreicherung der schwerflüchtigeren Komponente 2 zur Folge haben, um das thermodynamische Gleichgewicht beizubehalten.

Die Azeotrope D und E werden auch negative Azeotrope genannt, da der Dampfdruck der Komponenten sich erniedrigt und diese somit negativ vom Raoult'schen Gesetz abweichen. Die Azeotrope A und B weichen positiv vom Raoult'schen Gesetz, da sich der Dampfdruck erhöht [Czeslik et al., 2009]. Der Punkt, an dem die Konode im VLE geschnitten wird, ist der azeotrope Punkt. Die Molanteile beim azeotropen Punkt entsprechen einer Zusammensetzung, bei der die Flüssigkeits- und Gasphase identisch ist. Eine klassische Destillation kann nur bis zum azeotropen Punkt erfolgen. Ab dem Erreichen des azeotropen Punkts fällt ein Gemisch in der Destillatvorlage an, dessen Zusammensetzung der des azeotropen Punktes entspricht [Kabatek, 1999]. Das Auftreten eines Azeotrops bedeutet im Falle eines binären Systems, dass immer nur eine Komponente durch eine einfache Destillation als Reinstoff gewonnen werden kann [Christen, 2005; Behr et al., 2010]. Die Lage des azeotropen Punkts kann über Aktivitätsmessungen bzw. Messungen des Vapour-Liquid-Equilibriums bestimmt werden. In der hier vorliegenden Arbeit wurde eine Analyse des Vapour-Liquid Equilibriums durchgeführt, die in Kapitel 7.2.7 für ausgewählte Stoffe diskutiert wird.

4.3.3. Der Aktivitätskoeffizient γ^i von idealen und nicht idealen Mischungen

Das Verhalten von idealen Mischungen kann mit Hilfe der Gesetze von Dalton und Raoult vorhergesagt werden. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist im Gleichgewicht. In nicht idealen Mischungen ist die Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Molekülen nicht gleich groß, im Gegensatz zur Wechselwirkung zwischen gleichartigen Molekülen. Die Moleküle beeinflussen sich gegenseitig über zwischenmolekulare Kräfte, die bei verschiedenartigen Molekülen stärker oder schwächer ausfallen können als bei gleichartigen. Ist die Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Molekülen stärker als zwischen gleichartigen, so bewirkt der enge Zusammenhalt der Moleküle einen kleineren Dampfdruck in der Mischung als er nach Gleichung (14) zu erwarten wäre. Ist die Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Molekülen schwächer als zwischen gleichartigen, so bewirkt der lose Zu-

sammenhalt zwischen den Molekülen einen höheren Dampfdruck in der Mischung. Im Falle einer nicht idealen Mischung muss ein Korrekturfaktor γ^i , der sogenannte Aktivitätskoeffizient, eingeführt werden [Wünsch, 2001; Blumenthal et al., 2006; Hopp, 2001], um die Abweichungen vom idealen Verhalten nach dem Raoult'schen Gesetz (21) abzubilden. Reale Gemische werden daher mittels Gleichung (23) beschrieben [Christen, 2005].

$$p_i = p_{0i} * x_i * \gamma^i \quad (23)$$

Abbildung 39 stellt den Dampfdruckverlauf des nicht idealen Gemischs Wasser-Essigsäure dar. Hier sind die gemessenen Dampfdrücke der Komponenten über dem Molenbruch x_i der Mischung aufgetragen. Die schwarzen Graphen zeigen die linear ermittelte Dampfdrucke p^{id} anhand des Raoult'schen Gesetzes (21) sowie p_i als deren realen Verlauf. Es wird deutlich, dass erhebliche Abweichungen in den Dampfdruckverläufen auftreten, die auf das nicht ideale Verhalten der Mischung zurückzuführen sind. In diesem Beispiel weisen die realen Dampfdrücke der Mischung einen höheren Dampfdruck auf als er nach dem Raoult'schen Gesetz zu erwarten wäre.

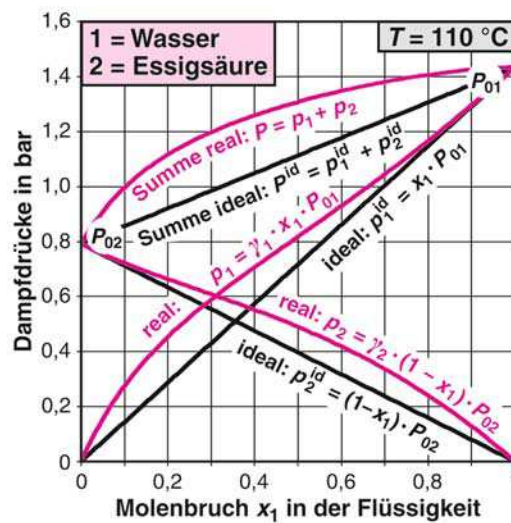


Abbildung 39: Dampfdruckverläufe des Gemischs Wasser-Essigsäure bei 110 °C [Behr et al., 2010].

Die Abweichungen vom idealen Verhalten werden durch intermolekulare Wechselwirkungen der Moleküle verursacht. Hier spielen Wasserstoffbrücken sowie Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle, die im Kapitel 4.4 behandelt werden. Im Allgemeinen gilt für ein ideales Gemisch $\gamma^i = 1$ und für ein nicht ideales Gemisch $\gamma^i \neq 1$ [Hildebrandt et al., 1965; Christen, 2005], wobei hier eine weitere Unterscheidung getroffen werden muss.

Der Aktivitätskoeffizient dient auch dazu, die Stärke der vorliegenden Wechselwirkung der Komponenten in einer Mischung zu bestimmen. Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die Bedeutung des Aktivitätskoeffizienten für die auftretenden Wechselwirkungen, Mischungsenthalpie und Azeotropbildung.

Tabelle 10: Bedeutung des Aktivitätskoeffizienten hinsichtlich Wechselwirkung, Mischungsenthalpie und Azeotropbildung [Christen, 2005].

Wechselwirkung	γ^i	Azeotrop	Beispiel
klein	$\gamma^i > 1$	Maximum/Positiv	Isopropanol-Isopropylether
mittel	$\gamma^i = 1$	-	Toluen-Benzen
groß	$\gamma^i < 1$	Minimum/Negativ	Chloroform-Aceton

Ein hoher Wert für den Aktivitätskoeffizienten lässt darauf schließen, dass die Wechselwirkungen in der Mischung gering ausgeprägt sind, bzw. verschiedenartige Moleküle schwächer wechselwirken als gleichartige. Ein niedriger Wert deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung der Komponenten in der Mischung stark ausgeprägt ist. Falls Azeotrope auftreten, können die Aktivitätskoeffizienten einen Hinweis auf die Art (Minimum, Maximum) des Azeotrops geben [Reichardt, 2004; Christen, 2005].

Abbildung 40 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für das System n-Propanol/Wasser in Abhängigkeit des Molenbruchs in der Mischung. Der Wert für n-Propanol nimmt für kleine Molenbrüche in der Mischung große Werte an. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung von n-Propanol mit den Wassermolekülen schwach ausgeprägt ist. Mit steigendem Anteil von n-Propanol verläuft der Aktivitätskoeffizient asymptotisch gegen $\gamma^i = 1$. Dies ist dadurch begründet, dass der Anteil von n-Propanol in der Mischung ansteigt und die Wechselwirkung zwischen den n-Propanol-Molekülen zunehmen kann. Ist die Mischung vollständig mit n-Propanol gesättigt, können nur noch Wechselwirkungen zwischen n-Propanol-Molekülen stattfinden. Der Aktivitätskoeffizient nimmt daher den Wert 1 an. Für Wasser verläuft der Aktivitätskoeffizient analog. Daher strebt dieser bei niedrigen Molbrüchen für n-Propanol den Grenzwert $\gamma^i = 1$ für Wasser an. Dieses Verhalten führt zur Bildung des positiven Azeotrops, das auch in Abbildung 36 gezeigt ist.

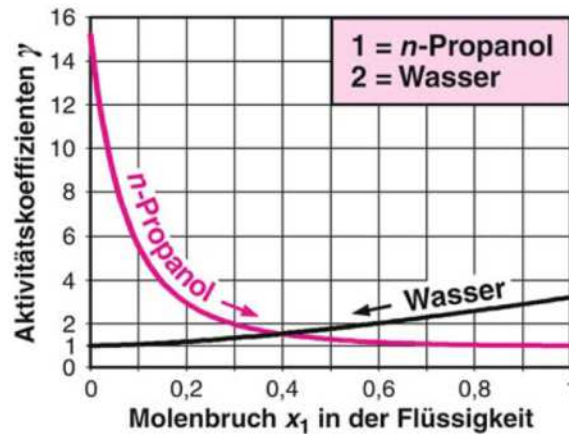


Abbildung 40: Verlauf des Aktivitätskoeffizienten von n-Propanol-Wasser [Behr et al., 2010].

Die offensichtliche Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von den Mischungsverhältnissen kann mittels Abbildung 41 sehr gut erklärt werden. Hier ist das Lösungsmittel und der Analyt bzw. gelöste Stoff (Solute) für eine stark verdünnte Lösung dargestellt. Bei starker Verdünnung ist der Solute komplett von Lösungsmittel-Molekülen umgeben und liegt nahezu isoliert in der Lösung vor. Nimmt nun die Verdünnung ab, so können Solute-Moleküle in Wechselwirkung treten, d.h. die Wechselwirkung steigt. Deshalb fällt der Aktivitätskoeffizient ab und nähert sich dem Grenzwert von 1. An diesem Punkt liegt nun das Lösemittel in starker Verdünnung vor und ist überwiegend von Solute-Molekülen umgeben.

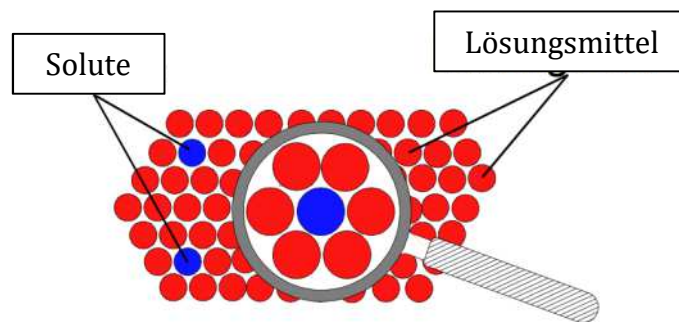


Abbildung 41: Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration der Mischung [Krummen, 2002].

Durch die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten vom Molenbruch x_i wird in der Literatur auch der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung $\gamma^{i\infty}$ diskutiert, der mittels Gleichung (24) definiert ist [Kojima et al., 1997; Vrbka et al., 2003; Yamamoto et al., 2004].

$$\gamma^{i\infty} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma^i \quad (24)$$

Hierbei wird der Molenbruch x_i mittels einer linearen Funktion gegen 0 extrapoliert und der Aktivitätskoeffizient $\gamma^{i\infty}$ bestimmt [Hachenberg et al., 1996; Whitehead et al., 1999; Bay, 2006; Bullock, 2009; Haimi et al., 2010]. Daher wird der Aktivitätskoeffizient bestimmt, bei dem der Analyt nur noch von Lösungsmittelmolekülen umgeben ist [Haimi, 2012] (siehe auch Abbildung 41). Die Details zur Messmethode des Aktivitätskoeffizienten werden in Kapitel 4.5.4 beschrieben.

4.4. Intermolekulare Wechselwirkungen

„Similia similibus solvuntur“, Ähnliches löst sich in Ähnlichem. Es gibt viele Beispiele, die dieser noch heute gültigen alchimistischen Weisheit gerecht werden. Das polare Wasser besitzt eine hohe Eigenschaft, ebenfalls polare Säuren und kurzkettige Alkohole zu lösen. Unpolare Kohlenwasserstoffe besitzen jedoch eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Der Stoff Acetonitril ist unbegrenzt in Wasser löslich und besitzt darüber hinaus aber noch die Eigenschaft, Kohlenwasserstoffe in Lösung zu bringen [Braun, 2007]. Die Eigenschaften von Stoffen, andere Stoffe zu lösen, ist auf die intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen, die sich intermolekular ausbilden können. Als sehr grobe Richtlinie kann die Polarität eines Stoffes dienen. Tabelle 11 gibt einen Überblick über die Wechselwirkung zwischen polaren und unpolaren Stoffen hinsichtlich der Löslichkeit [Reichardt, 2004]. Eine starke Wechselwirkung von Solute A und Lösemittel B führt hier zu einer hohen Löslichkeit. Ist die Wechselwirkung zwischen Solute und Lösemittel schwach ausgeprägt, ist auch die Löslichkeit der Substanzen schwach.

Tabelle 11: Wechselwirkung und Löslichkeit im Überblick nach [Reichardt, 2004]

Solute A	Lösemittel B	Wechselwirkung			Löslichkeit A in B
		A ↔ A	B ↔ B	A ↔ B	
Unpolar	Unpolar	Schwach	Schwach	Schwach	Hoch
Unpolar	Polar	Schwach	Stark	Schwach	Schwach
Polar	Unpolar	Stark	Schwach	Schwach	Schwach
Polar	Polar	Stark	Stark	Stark	Hoch

Die Abschätzung der Polarität eines Moleküls kann über das Dipolmoment erfolgen, das für eine große Anzahl von Stoffen in Datensammlungen tabelliert ist. Gute Datensammlungen finden sich beispielsweise in Smallwood et al. [1996] oder Lechner [1992]. Realistisch betrachtet ist diese einfache Klassifizierung nicht ausreichend, um die Löslichkeit von Stoffen im Detail abzuschätzen. Sie dient jedoch gut dazu, zu demonstrieren, dass die intermolekularen Wechselwirkungen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten von Stoffen nehmen. Van-

der-Waals-Wechselwirkungen ist ein Sammelbegriff für drei Wechselwirkungsarten, die zwischen Molekülen stattfinden können. Hier sind die Ion-Dipol-Wechselwirkung, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Keesom Wechselwirkung) und die spontan induzierte-Dipol-Dipol-Wechselwirkung (London Wechselwirkung) zu nennen. Letztere wird im engeren Sinne auch als Van-der-Waals-Kraft bezeichnet.

Für Trennaufgaben, wie in der vorliegenden Arbeit dargestellt, ist das Wissen um die vorhandenen Wechselwirkungen von großer Bedeutung. Daher soll im Folgenden eine Übersicht über die Möglichkeiten der Wechselwirkung in Mischungen dargestellt werden. Die wichtigsten Wechselwirkungskräfte mit ihrer theoretischen Bedeutung werden vorgestellt und zur späteren Nutzung und Diskussion die Wechselwirkungsparameter von Kamlet und Taft hinsichtlich ihrer Kombinierbarkeit mit dem Aktivitätskoeffizienten behandelt. Ferner wird auf die Nutzung der Aktivitätskoeffizienten zur Deutung von Wechselwirkungen in binären Gemischen eingegangen.

4.4.1. Ion-Dipol-Wechselwirkung

Stoffe, die eine Partialladung besitzen und für die kein Ersatzvektor gebildet werden kann, besitzen ein permanentes Dipolmoment μ . Vereinfacht ausgedrückt wird ein Dipolmoment angenommen, wenn die „Ladungsschwerpunkte eines Moleküls nicht zusammenfallen“ – wissenschaftlich betrachtet ist dies nicht vollständig korrekt. Das Dipolmoment wird in Columb Meter ($1 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) oder in der nicht SI Einheit Debye ($1 \text{ D} = 3,335641 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) angegeben und entspricht der quantitativen Größe der Ladungsseparation in Molekülen. Abbildung 42 zeigt die Ladungstrennung am Beispiel des Chlorwasserstoffs. Es existieren zwei Partialladungen δ , deren Ladungsstärke unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. Chlorwasserstoff ist ein polares Molekül mit einem Dipolmoment von 1,11 D [Lide, 2005].



Abbildung 42: Partialladungen des Chlorwasserstoffs.

Kohlenstoffdioxid besitzt ebenfalls Partialladungen, die sich linear über das Molekül erstrecken. Jedoch besitzt es kein Dipolmoment, da hier ein Ersatzvektor gebildet werden kann (Partialladung des zweiten Sauerstoffatoms), siehe Abbildung 43.

$$\begin{array}{ccc} \delta^+ & 2\delta^- & \delta^+ \\ O = Cl = O \end{array}$$

Abbildung 43: Partialladung des Kohlenstoffdioxids.

Die Stärke des Dipols wird nach Gleichung (25), mit der Ladung q und dem Abstand l bestimmt. Befindet sich eine negative Ladung $-q$ im Abstand l zu einer positiven Ladung $+q$, resultiert hieraus das Dipolmoment μ .

$$\mu = q \cdot l \quad (25)$$

Die Stärke des Dipolmoments ist daher umso größer, je weiter die Ladungen voneinander entfernt sind und je stärker diese sind. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung sinkt mit $1/r^2$, wobei r den Abstand der in Wechselwirkung stehenden Moleküle angibt [Reichardt, 2004].

4.4.2. Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Abbildung 44 zeigt eine weitere Möglichkeit der Wechselwirkung von Molekülen mit Dipolmoment, die als Dipol-Dipol-Wechselwirkung bekannt ist. Hierbei kann zwischen der parallelen Ausrichtung (a) und antiparallelen Ausrichtung (b) unterschieden werden. Die Wechselwirkung findet hier über die Partieladungen des Moleküls statt und nicht über das resultierende Dipolmoment, wie z. B. bei der Ion-Dipol-Wechselwirkung.

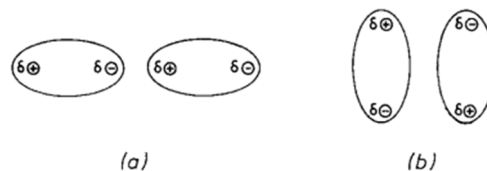


Abbildung 44: Dipol-Dipol-Wechselwirkung für Stoffe mit permanentem Dipolmoment, a: parallele Ausrichtung, b: antiparallele Ausrichtung [Reichardt, 2004].

Die antiparallele Anordnung gilt als stabiler und wird von Molekülen bevorzugt, deren Ladungen in etwa gleichweit entfernt sind. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind der Hauptteil der Kräfte zwischen dipolaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid [Braun, 2007]. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung sinkt mit $1/r^3$, wobei r den Abstand der in Wechselwirkung stehenden Moleküle angibt und schwächer als die Ion-Dipol-Wechselwirkung ist [Reichardt, 2004].

4.4.3. Spontan Induzierte-Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Stoffe permanenten Dipolmoment können durch die ständige Elektronenbewegung ein induziertes Dipolmoment erzeugen. Diese spontan induzierte Wechselwirkung wird auch London Kraft genannt. Die Reichweite der Wechselwirkung ist stark begrenzt und ihre Stärke sinkt mit $1/r^6$. Die Stärke ist jedoch im Allgemeinen höher als bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und steigt schnell mit der Größe des Moleküls [Ebbing et al., 2010]. Moleküle mit einem großen Elektronensystem besitzen daher starke London Kräfte aufgrund der hohen Polarisierbarkeit. Da der Brechungsindex mit der Polarisierbarkeit eines Moleküls korreliert, sind Stoffe mit hohem Brechungsindex auch fähig, hohe London Wechselwirkungen einzugehen, was im Allgemeinen auch für aromatische Verbindungen gegeben ist [Reichardt, 2004].

4.4.4. Wasserstoffbrückenbindungen

Vergleicht man die Stoffe Fluormethan CH_3F und Methanol CH_3OH , so besitzen beide eine ähnliche Masse (34 u für CH_3F und 32 u für CH_3OH), ähnliches Dipolmoment (1,81 D für CH_3F und 1,70 D für CH_3OH) und eine vergleichbare Molekülstruktur. Trotz dieser Ähnlichkeiten besitzen beide Stoffe sehr unterschiedliche Siedepunkte. Fluormethan siedet bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und Methanol erst bei $65\text{ }^\circ\text{C}$. Es müssen also weitere Wechselwirkungen stattfinden, die diesen deutlichen Unterschied verursachen [Ebbing et al., 2010]. In diesem Fall spielen die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken eine entscheidende Rolle, die im Falle von Methanol aufgrund der vorhandenen Hydroxygruppe ausgeprägt sind. Stoffe, die eine Hydroxygruppe besitzen oder ein Wasserstoffatom, das an ein elektronegatives Atom X gebunden ist, sind in der Lage, Wasserstoffbrücken mit einem Elektronenpaar Y auszubilden. Die Wasserstoffbrücken werden mittels einer gepunkteten/gestrichelten Linie dargestellt [Reichardt, 2004] (Abbildung 45).

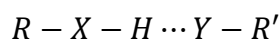


Abbildung 45: Prinzip der Wasserstoffbrückenbildung [Ebbing et al., 2010].

Generell kann gesagt werden, dass Wasserstoffbrücken in Atomen beobachtet werden, in denen X und Y stärker elektronegativere Atome als Wasserstoff darstellen (F, O, N, P, S, Cl, Br, I) [Clayden et al., 2001]. Es existiert immer ein Hydrogen Bond Donor (HBD, $R - X - H$), der der Verbindung einen Wasserstoff und einen Hydrogen Bond Acceptor (HBA, $Y - R'$) zur Verfügung stellt, der ein freies Elektronenpaar liefert [Reichardt, 2004; Ebbing et al., 2010]. Abbildung 46 zeigt verschiedene Arten der Wasserstoffbrückenbindung. Die stärksten

Wasserstoffbrücken sind Typ (a), (b) und (c). Schwächere Vertreter sind Typ (d) und die schwächsten Typen (e) und (f). Es sei erwähnt, dass π -Elektronensysteme von aromatischen Verbindungen sowie Alkene und Alkine auch als schwache Wasserstoffbrückenakzeptoren wirken können [Hicks et al., 1985].

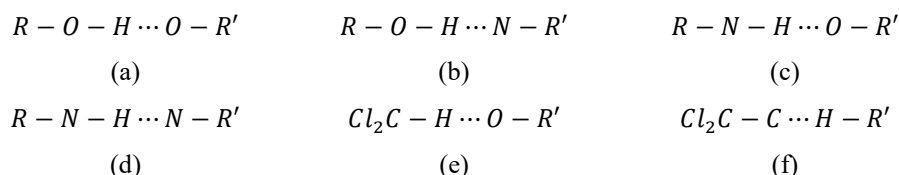


Abbildung 46: Arten der Wasserstoffbrückenbindung in der Übersicht.

Eine weitere wichtige Form der Wasserstoffbrückenbindung ist in Abbildung 47 gezeigt. 2-Nitrophenol kann je nach Lösemittel intramolekulare Wasserstoffbrücken (a) oder intermolekulare Wasserstoffbrücken (b) ausbilden. Intramolekulare Wasserstoffbrücken werden in Anwesenheit eines Nicht-Elektronenpaardonors z. B. Cyclohexan oder Tetrachlormethan ausgebildet. Intermolekulare Wasserstoffbrücken werden in Anwesenheit eines Elektronenpaardonators (EPD) ausgebildet (z. B. Anisol) [Reichardt, 2004]. 2-Nitrophenol reagiert daher selektiv auf die Anwesenheit verschiedener Lösemittel und wird je nach Mischung andere Wechselwirkungsqualitäten aufweisen.

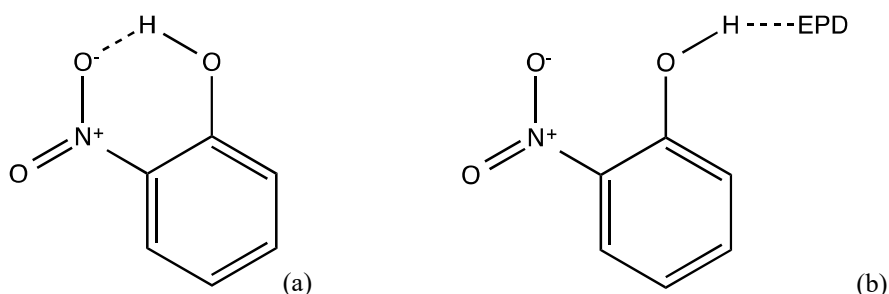


Abbildung 47: Intramolekulare (a) und intermolekulare (b) Wasserstoffbrückenbindung am Beispiel von 2-Nitrophenol.

Intramolekulare Wasserstoffbrücken können sich u.a. stark auf die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen auswirken und wurden deshalb bei der Vorbereitung der Simulationsberechnungen gesondert betrachtet und falls möglich vermieden.

Wasserstoffbrücken sind stärker als Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Tabelle 12 gibt eine Klassifizierung des Energiegehalts unterschiedlicher Wechselwirkungsarten. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungen besitzen einen geringen Energiegehalt und gehören mit ca. -0,1 bis -10 kJ/Mol zu den schwächeren Wechselwirkungsarten. Wasserstoffbrücken werden zu den

mittelstarken Wechselwirkungen gezählt und besitzen mit ca. -10 bis -40 kJ/Mol den vierfachen Energiegehalt von Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die chemische Bindung ist mit ca. -100 bis -1000 kJ/Mol eine starke Wechselwirkung.

Tabelle 12: Energie unterschiedlicher Wechselwirkungsarten [Ebbing et al., 2010].

Art der Wechselwirkung	Energie (kJ/Mol)
Van-der-Waals, Dipole, London	ca. -0,1 bis -10
Wasserstoffbrücken	ca. -10 bis -40
Chemische Bindung	ca. -100 bis -1000

Die Stärke der Wechselwirkungen von Wasserstoffbrücken ist bis heute noch Gegenstand umfangreicher Untersuchungen [Klamt et al., 2013] und es können nur ungefähre Angaben zu der wahren Stärke einer Wasserstoffbrücke gemacht werden, da diese auch von den Eigenschaften des jeweiligen Partners abhängig sind. Unterstrichen wird dies dadurch, dass durchaus auch stärkere Wasserstoffbindungen existieren, z. B. zwischen Fluor und Wasserstoff mit Bindungsenergien von circa -155 kJ/Mol [Reichardt, 2004].

4.4.5. Kamlet-Taft-Wechselwirkungsparameter

Der Aktivitätskoeffizient dient als Maß für die Stärke der integralen Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Er liefert jedoch keine Informationen über die Art der Wechselwirkung. Um die Anteile der Wechselwirkungsarten bemessen zu können, muss ein weiterer Vergleichsparameter genutzt werden. Eine Möglichkeit für die Abschätzung der einzelnen Anteile der Wechselwirkungsarten in Lösungen führten Kamlet und Taft ein [Kamlet et al., 1976; Kamlet et al., 1977].

Die Vergleichsmethode beruht auf drei Lösungsmittelparametern α , β und π^* , die Kamlet-Taft-Parameter. Diese stellen statistisch gemittelte Werte dar, die aus der solvatochromen Spektroskopie, also der Wechselwirkung eines Farbstoffes mit einem Analyten bestimmt werden. Im Detail bedeutet dies, dass durch die Wechselwirkung eines Stoffes ein Farbumschlag erzielt werden kann, der spektroskopisch gemessen wird. Die verwendeten Analyten stellen hierbei je nach ihrer chemischen Struktur unterschiedliche Wechselwirkungsarten bereit. Hierbei wird unterschieden zwischen der Fähigkeit eines Entrainers als Wasserstoffbrückendonator (α , HBD) oder als Wasserstoffbrückenakzeptor (β , HBA) zu fungieren. π^* bezeichnet die Fähigkeit, über Van-der-Waals-Kräfte zu wechselwirken. Als Standard dienen z. B. 4-Nitroanilin oder N,N-dietethyl-4-nitroanilin. Die Parameter α , β und π^* umfassen einen Bereich von 0,0 bis 1,0 [Marcus, 1991; Blokzijl, 2005]. Da es sich hierbei um statistisch ge-

mittelte Werte handelt, stellt der obere Bereich keine harte Grenze dar und Abweichungen über 1,0 durch Messabweichungen bzw. durchgeführte Fehlerrechnungen sind möglich [Reichardt, 2004]. Tabelle 13 zeigt einige Beispiele für ausgewählte Entrainer mit den entsprechenden Kamlet-Taft-Parametern. Ein hoher Wert bedeutet, dass die Wechselwirkungsart von der Substanz bevorzugt wird, jedoch können auch mehrere Wechselwirkungsarten favorisiert sein. Zum Beispiel kann 1-Butanol, aufgrund der gleichen Werte von 0,84 für α und β (siehe Tabelle 13), als gleichwertiger Wasserstoffbrückendonator und -akzeptor auftreten.

Tabelle 13: Kamlet-Taft-Parameter nach [Marcus, 1999; Reichardt, 2004].

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*
Ameisensäure	1,23	0,38	0,65
1-Butanol	0,84	0,84	0,47
Butanal	0,00	0,41	0,63
2-Butanon	0,06	0,48	0,60
Cyclohexan	0,00	0,00	0,00

Im Gegensatz dazu zeigt das unpolare Cyclohexan sehr schwache spezifischen Wechselwirkungen ($\alpha, \beta, \pi^* = 0$, siehe auch Kapitel 4.4.4), während Ameisensäure einen sehr starken Wasserstoffbrückendonator mit $\alpha = 1,23$ darstellt. Die tabellierten Werte können aus Datensammlungen für eine große Anzahl von Stoffen entnommen werden, bspw. Marcus [1991] sowie Marcus [1999], und stellen damit eine gute Möglichkeit dar, die Ergebnisse von Aktivitätsmessungen (siehe auch Kapitel 4.3.3) mit spezifischen Wechselwirkungsdaten zu ergänzen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Kamlet-Taft-Parameter als Vergleichsmethode benutzt, um die Wechselwirkungsarten zwischen Entrainer und Biodiesel näher zu untersuchen.

4.5. Grundlagen der Headspace-Gaschromatographie

In diesem Kapitel wird die Headspace-Gaschromatographie zur Messung von VLE-Diagrammen und Aktivitätskoeffizienten behandelt. Neben den theoretischen Grundlagen wird auf die Stärken bzw. Einschränkungen der Messmethode eingegangen und es soll auch aufgezeigt werden, in welchem Bereich die hier vorgestellten Techniken noch zum Einsatz kommen. Den Einsatz dieser Methode zur Messung von Aktivitätskoeffizienten wird Kapitel 4.5.4 im Detail behandelt.

4.5.1. Statische Dampfdruckanalyse

Die statische Headspace-Analytik (Static Headspace Analysis) beschreibt die Untersuchung von im Gleichgewicht befindlichen Gasphasen auf leichtflüchtige organische Verbindungen, die sich über flüssigen oder festen Stoffen durch Temperierung ausbilden können [McNair et al., 1998; Jerković et al., 2009]. Die zu analysierende Probe wird in eine abgeschlossene Atmosphäre gebracht. Dies geschieht durch Benutzung eines Probengefäßes, das luftdicht verschlossen werden kann. Die Gasphase (Headspace) des Probengefäßes steht in direktem Kontakt mit dem Analyten und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Analytmolekülen in der Gasphase sowie Analytmolekülen in der Flüssigkeit. Durch eine gaschromatographische Untersuchung der Gasphase können die leichtflüchtigen Analyten bestimmt werden [Restek, 2000; Hübschmann, 2012]. Abbildung 48 zeigt schematisch eine manuelle Headspace-Analytik [Grob et al., 2004] bestehend aus einem luftdichten Probengefäß, entsprechende Möglichkeiten zur Temperierung sowie eine Möglichkeit der Probennahme mittels einer gasdichten Mikroliterspritze (Syringe).

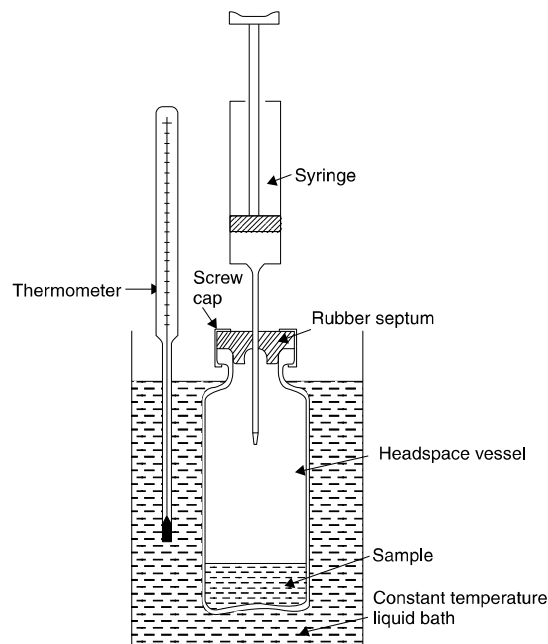


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Headspace-Analytik [Grob et al., 2004].

Die Analytik zur Detektierung bzw. Identifizierung des Analyten besteht im Normalfall aus einem Gaschromatographen mit entsprechender Kapillarsäule und Detektor. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird ein Aliquot der Gasphase mittels Mikroliterspritze entnommen und dem Gaschromatographen zur Analyse zugeführt. Die in der Gasphase enthaltenen Analyte

können dann mittels geeigneter Detektoren (Flammenionisation, Massenspektrometrie, Wärmeleitfähigkeit usw.) bestimmt werden [Kolb et al., 1997].

Die qualitative Headspace-Methode ist hervorragend geeignet, um in kurzer Zeit eine Vielzahl von Analyten nachzuweisen, wobei durch geeignete Kalibrierung quantitative Analysen möglich sind. In den letzten Jahren hat die Headspace-Analytik auch in vielen Bereichen der Industrie Einzug gehalten und ist eine der bevorzugtesten Methoden zur Untersuchung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC). Aktuelle Einsatzgebiete sind auch die Analyse von Fahrzeuginnenraum-Emissionen, verursacht von Kunststoffen oder Restlösemittelgehalte in Lacken und Farben [George et al., 2012]. In der klinischen Analytik wird die Methode bevorzugt für die Bestimmung des Ethanol-Gehalts von Blut angewendet [Braithwaite et al., 1999]. Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt in diesem Fall bei ca. 50 mg/L unter Verwendung von 100 µL Blutprobe [Tiscione et al., 2011]. Eine sehr umfangreiche Übersicht über weitere Einsatzmöglichkeiten der HSGC bieten auch Zhu et al. [2005] sowie Snow et al. [2002] und Shibamoto [1998].

Allgemein betrachtet muss jedoch beachtet werden, dass Matrixeffekte bei der Statischen Dampfraumanalyse nicht immer ausgeschlossen werden können, so dass für quantitative Analysen auch die Multiple Dampfraumanalyse oder Multiple Headspace-Extraktion (MHE) genutzt wird. Die Multiple Headspace-Extraktion baut auf der Statischen Headspace-Analyse auf und nimmt eine größere Anzahl von Proben aus der Gasphase. Über einen definierten Zeitraum wird eine Anzahl von mehreren Gasproben aus demselben Probengefäß abgeführt, wobei sich zwischen den Extraktionen ein neues Gleichgewicht zwischen Gas- und flüssiger Phase einstellt. Der Gesamtgehalt der Analyten wird hierdurch erschöpfend ermittelt. Dies bietet den Vorteil, dass mittels einer Extrapolation über die Einzelmessungen Matrixeffekte minimiert werden und eine belastbarere quantitative Analyse mittels eines externen Standards durchgeführt werden kann [Shen et al., 2012]. Nachteil der Methode ist die insgesamt deutlich längere Analysezeit, da pro Probengefäß eine Mindestanzahl von drei bis vier Extraktionen durchgeführt werden. Durch Temperierung des Sample Vials kann das Gleichgewicht in Richtung Gasphase verschoben und eine geringfügig schnellere Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Phasen erreicht werden (Zeitersparnis ca. 8 %). Eine deutlich schnellere Einstellung des Gleichgewichts wird in der Praxis jedoch durch konstantes Schütteln der Probe erzeugt [Kolb et al., 1997].

4.5.2. Balanced Pressure Sampling

Um reproduzierbare Analysen zu gewährleisten, wird in der Regel keine manuell bediente Mikroliterspritze verwendet. Der durch die Temperierung aufgebaute Innendruck entspannt sich beim Durchstechen des Septums in die Mikroliterspritze, so dass es zu einer unkontrollierten Gasentnahme kommen kann. Dies wird noch verstärkt, wenn die Analyten stark unterschiedliche Dampfdrücke aufweisen. Die manuelle Probenahme wurde daher fast vollständig von automatisierten Headspace-Samplern verdrängt, die eine spezielle Methode zur Probenahme aus Headspace-Gefäßen anwenden. Abbildung 49 zeigt die Technik der automatisierten Probenahme mittels „Balanced Pressure Sampling“ [Kolb et al., 1997].

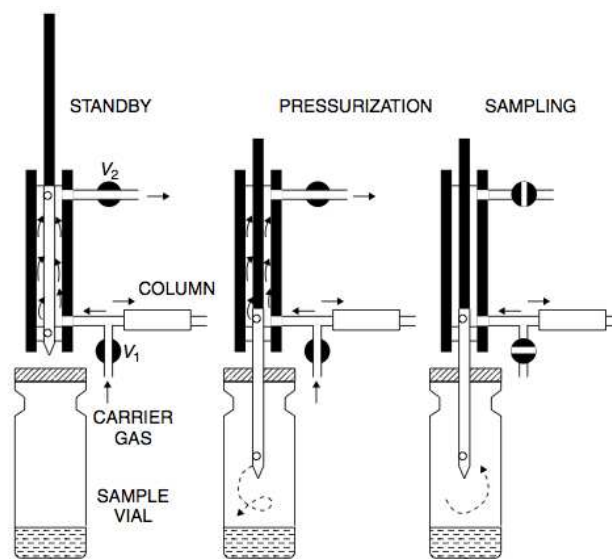


Abbildung 49: Automatisierte Probenahme mittels „Balanced Pressure Sampling“ entnommen aus [Grob et al., 2004].

Die Technik basiert auf einer Hohl- oder Nadelnadel mit zwei Gasventilen V_1 und V_2 . Während der Gleichgewichtseinstellung im Probengefäß wird die Hohl- oder Nadelnadel von einem stetigen Trägergasstrom gespült (Abbildung 49: Standby). Zur Probenahme wird ein Vordruck im Gefäß aufgebaut, indem die Nadel durch das Septum gestossen und der Gasfluss eingeleitet wird (Abbildung 49: Pressurization). Die Probenahme geschieht durch Schließen von V_1 und V_2 sowie Entspannen des aufgebauten Drucks in die Säule des Gaschromatographen (Abbildung 49: Sampling). Die Zeit des Druckaufbaus sowie Temperatur und Gasstrom bestimmen hier den Anteil der entnommenen Gasphase. Durch den Druckaufbau im Probengefäß kann eine definierte Gasphase entnommen werden, was bei der Verwendung einer gasdichten Mikroliterspritze (vgl. Abbildung 48) nicht garantiert werden kann [Kolb et al., 1997].

4.5.3. Pressure/Loop Sampling

Aufbauend auf dem „Balanced Pressure Sampling“ wird in dieser Arbeit eine weiterentwickelte Methodik angewandt, das „Pressure/Loop System“, mit dem die Reproduzierbarkeit der Analysen noch weiter gesteigert wird. Bei dieser Methode wird analog zum „Balanced Pressure Sampling“ der aufgebaute Gefäßdruck nicht sofort in die Säule des Gaschromatographen injiziert, sondern in einer „Warteschleife“, der Sample Loop, gespeichert und dort konditioniert. Die Transferline sowie die Sample Loop können beheizt werden, womit die Kondensation des Analyten während der Probennahme und Injektion wirkungsvoll verhindert wird. Die Sample Loop besitzt ein Volumen von ca. 0,25 mL bis 3 mL (herstellerabhängig). Für Pressure/Loop Sampling müssen zwei Gasflüsse zur Verfügung gestellt werden. Zum einen benötigt man ein Carrier Gas, im Normalfall Helium, das als Trägergas für den Sampler und die GC dient, zum anderen für den Aufbau des Gefäßdrucks (vial pressure) als eine zusätzliche Gasleitung. Die Steuerung der Drucke wird von einem elektronischen Druckregler übernommen (EPC, Electronic Pressure Control).

Die Methodik kann über die Vielzahl von regelbaren Parametern auf die jeweiligen Analyten angepasst werden. Schwerflüchtige Analyten benötigen beispielsweise eine längere Zeit zur Überführung in die Sample Loop (Loop fill time) oder die Injektion in den Gaschromatographen muss länger durchgeführt werden (Inject time). Eine Methodenanpassung des Headspace Samplers ist in jedem Fall vorzunehmen, um belastbare Analysen zu gewährleisten. Die dafür notwendigen Parameter sowie eine detaillierte Beschreibung der Probennahme ist in Anhang 2 dargelegt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Headspace-Gaschromatographie dem quantitativen sowie qualitativen Nachweis von leichtflüchtigen Analyten dient. Durch eine geeignete Kalibrierung kann die Methodik auf die Messung von Aktivitätskoeffizienten ausgeweitet werden. Im Folgenden sollen die theoretischen und praktischen Hintergründe der Messung von Aktivitätskoeffizienten mittels HSGC erläutert werden.

4.5.4. Messung von Aktivitätskoeffizienten mittels HSGC

Um mittels der Headspace-Gaschromatographie Aktivitätskoeffizienten zu messen, bedient man sich der Abweichung der idealen Dampfdrücke nach dem Raoult'schen Gesetz in Anwesenheit der wechselwirkenden Stoffe (siehe auch Abbildung 39). Die HSGC wird daher für

die Messung von Dampfdruckänderungen benutzt. Dies setzt voraus, dass nach Gleichung (23) der Partialdampfdruck p_i der Komponente i , der Sättigungsdampfdruck p_{0i} der einzelnen Komponenten sowie die Molfraktion x_i bekannt sind [Woodrow et al., 1988; Hachenberg et al., 1996; Braun, 2007].

Der Sättigungsdampfdruck p_{0i} der reinen Komponente kann mit Hilfe der Antoine-Gleichung (26) mit der Temperatur T und den stoffspezifischen Konstanten A , B und C bestimmt werden [Braun, 2007].

$$\log_{10} p_{0i} = A - \frac{B}{C + T} \quad (26)$$

A , B und C können in Datenbanken für thermodynamische Daten entnommen werden, beispielsweise der Dortmunder Datenbank [DDBST, 2014], der NIST Datenbank [NIST, 2013] bzw. aus einschlägiger Literatur wie Gmehling et al. [2012].

Die Messung des Partialdampfdruckes p_i mittels HSGC setzt mehrere Annahmen voraus. Üblicherweise ist die Messgröße einer HSGC die qualitative oder quantitative Zusammensetzung einer Gasphase. Dampfdrücke können nicht direkt mittels HSGC bestimmt werden, sondern müssen durch vorherige Kalibrierung der HSGC mit Referenzstandards ermittelt werden. Gleichung (27) zeigt den Zusammenhang zwischen Detektorsignal, im Normalfall eine Peakfläche A_i , dem Responsefaktor RF des Systems und der Konzentration C_i eines Analyten in Lösung [Settle, 1997].

$$A_i = RF * C_i \quad (27)$$

Die Peakfläche ist direkt proportional zur Konzentration des Analyten in der untersuchten Probe. Im Falle der HSGC trifft diese Gleichung jedoch nicht direkt zu, da nicht die Konzentration einer Probenlösung analysiert wird, sondern die Zusammensetzung einer Gasphase, die aus einem Headspace-Gefäß entnommen wird. Abbildung 50 zeigt die Verhältnisse in einem Headspace-Gefäß mit einem Analyten in Lösemittel.

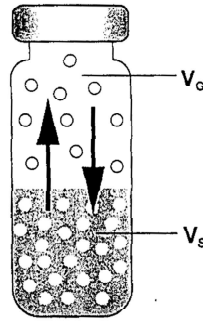


Abbildung 50: Headspace-Gefäß mit Volumen der Gasphase V_G und Volumen der flüssigen Phase V_L .

Die Verteilung zwischen den beiden Phasen kann angenommen werden als β :

$$\beta = \frac{V_G}{V_S} \quad (28)$$

Zudem wird angenommen, dass das Volumen der Probe nach der Gleichgewichtseinstellung gleich ist zu dem Volumen der ursprünglichen Probe V_0 :

$$V_0 = V_{SL} \quad (29)$$

Der ursprüngliche Anteil des Analyten in der Probe ist W_0 und dessen ursprüngliche Konzentration ist C_0 :

$$C_0 = \frac{W_0}{V_S} \quad (30)$$

Nach Einstellung des Gleichgewichts beträgt der Anteil des Analyten in den zwei Phasen W_G sowie W_S und dessen Konzentration C_G und C_S . Analog zu (30) folgt:

$$C_S = \frac{W_S}{V_S} \quad (31)$$

$$C_G = \frac{W_G}{V_G} \quad (32)$$

Und aus der Massenbilanz folgt:

$$W_0 = W_S + W_G \quad (33)$$

Die Verteilung des Analytenkonzentration bis zum Erreichen des Gleichgewichts wird angegeben mit:

$$K = \frac{C_S}{C_G} \quad (34)$$

wobei K der fundamentale Verteilungskoeffizient in zwei Phasensystemen ist [Jennings et al., 1997]. Einsetzen von (30) und (31) in (33) liefert:

$$C_0 * V_S = C_S * V_S + C_G * V_G. \quad (35)$$

Mit (34) folgt:

$$C_0 * V_S = G_C * V_G + K * C_G * V_S = C_G(K * V_S + V_G) \quad (36)$$

Mit Kürzen um V_S und Einsetzen von (29) folgt:

$$C_0 = C_G * \left[\frac{K * V_S}{V_S} * \frac{V_G}{V_S} \right] = C_G * (K * \beta) \quad (37)$$

In einem konstanten System sind K und β Konstanten, so dass folgt:

$$C_G = \text{const} * C_0 \quad (38)$$

Gleichung (38) drückt damit aus, dass in einem konstanten System der Anteil des Analyten in der Gasphase C_G direkt proportional zur ursprünglichen Probenkonzentration C_0 ist [Kolb et al., 1997]. Hiermit folgt unter Verwendung von (27), dass die Peakfläche, die in einer Headspace-Analyse gefunden wird, sich direkt proportional zur Konzentration des Analyten in der Probe C_0 verhält, woraus folgt:

$$A = \text{const} * C_0 \quad (39)$$

Unter Verwendung des Gesetz von Daltons (21) und Gleichung (39), sowie der Annahme, dass in einer verdünnten Gasphase die Molfraktion x_i direkt proportional zu C_0 ist [Kolb et al., 1997], folgt:

$$A_i = \text{const} * p_i \quad (40)$$

Gleichung (40) sagt damit aus, dass die Peakflächen sich direkt proportional zu den Dampfdrücken der Analyten verhalten, analog der Analytkonzentration zur Probe in der Gaschromatographie verknüpft über einen konstanten Faktor. Aus Gleichung (40) folgt mit Gleichung (23):

$$A_i = \text{RF} * p_{0i} * x_i * \gamma^i \quad (41)$$

Mit Gleichung (42), die den Responsefaktor des Systems zwischen dem Sättigungsdampfdruck p_{0i} und der Peakfläche A_{0i} ausdrückt [Cooke et al., 2000],

$$\text{RF} = \frac{A_{0i}}{p_{0i}} \quad (42)$$

folgt mit Gleichung (41):

$$\gamma^i = \frac{A_i}{A_{0i} * x_i} \quad (43)$$

Mittels Gleichung (43) kann der Aktivitätskoeffizient von Mischungen bestimmt werden. Diese setzt jedoch voraus, dass sich das Detektorsignal A_{0i} linear zu p_{0i} verhält und RF damit

einen konstanten Faktor darstellt [Rome et al., 2012]. Die bedingt notwendige Detektorlinearität ist in Abbildung 51 dargestellt und wird in Kapitel 6.3.7 überprüft. Hierbei zeigt die Peakfläche A_{0i} Linearität zu p_{0i} und damit stellt RF die Steigung der Gerade dar. Sollte sich keine Linearität einstellen, muss der Responsefaktor für unterschiedliche p_{0i} ermittelt und eine Ausgleichsfunktion für die zu untersuchenden Stoffe erstellt werden [Whitehead et al., 1999].

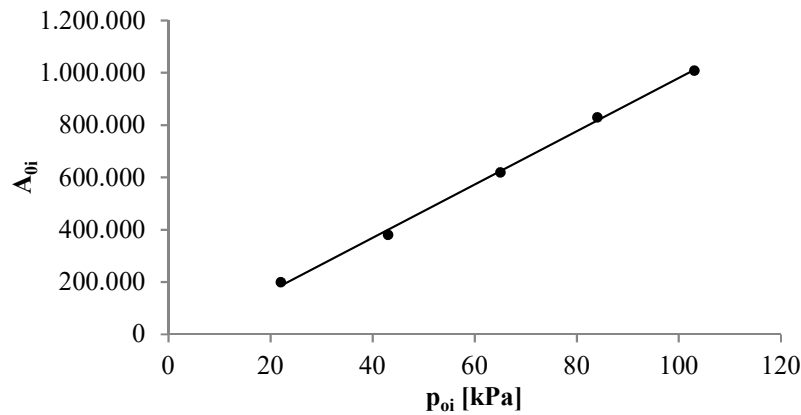


Abbildung 51: Typisches Detektorsignal (Peakfläche) A_{0i} für steigende p_{0i} .

Im Falle thermolabiler Stoffe ist es wichtig, Abbauprodukte zu vermeiden. Diese wirken sich störend auf das Gleichgewicht in der Gasphase aus und können im schlechtesten Fall Messverfälschungen des Aktivitätskoeffizienten herbeiführen. In den folgenden Kapiteln wird die wirksame Vermeidung von Abbauprodukten von Entrainern und Biodiesel im Rahmen der HSGC-Messungen angesprochen und umgesetzt.

4.5.5. Exkurs: Ideales Verhalten von Gasphasen

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass sich Gasphasen ideal verhalten, daher dem idealen Gasgesetz folgen. Je höher der Druck in einem Gas, desto mehr weicht das Gas vom idealen Verhalten ab [Herbert A Stuart, 2009]. Diese Abweichung vom idealen Verhalten soll im Folgenden kurz in Hinblick auf HSGC-Messungen diskutiert werden.

Der Vollständigkeit halber muss Gleichung (41) geschrieben werden als Gleichung (44). Hierbei drückt z^i den Kompressibilitätsfaktor für eine unendlich verdünnte Substanz aus, z^{0i} die pure Substanz sowie ϕ^{0i} den dimensionslosen Fugazitätskoeffizienten der Lösung in der Gasphase sowie ϕ^i der unendlich verdünnten Lösung [Hovorka et al., 2002], die das Verhalten der Gasphase vom idealen Gasgesetz ausdrücken.

$$A_i = A_{0i} * x_i * \gamma^i * \frac{z^{0i} * \phi^i}{z^i * \phi^{0i}} \quad (44)$$

Der Kompressibilitätsfaktor bzw. der Fugazitätskoeffizient ist im Allgemeinen abhängig vom Druck, der Temperatur und nähert sich bei kleinen Drucken 1 an [Moore, 1986; Sandler, 2006].

Abbildung 52 zeigt den Verlauf des Fugazitätskoeffizienten bei einer Temperatur von 273 K abhängig vom Umgebungsdruck im Falle von Stickstoff, dessen Anteil an der Umgebungsluft ca. 78 % (v/v) beträgt und damit den größten Einfluss auf das Verhalten der Gasphase ausübt.

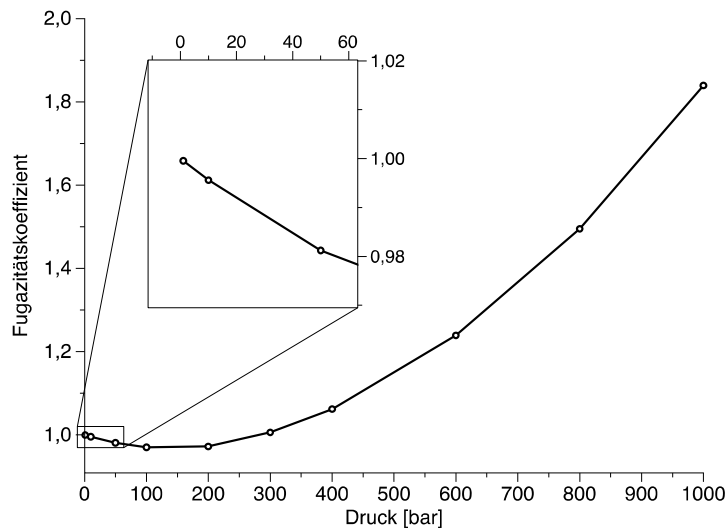


Abbildung 52: Verlauf des Fugazitätskoeffizienten von Stickstoff in Abhängigkeit vom Druck [Frenzel et al., 2009].

Unter zehn bar ist nur eine sehr geringfügige Abweichung (ca. 0,0001) von 1 festzustellen. Erst bei weit höheren Drucken von ca. 50 bar beträgt die Abweichung > 0,01. Auch der Kompressibilitätskoeffizient zeigt deutliche Abweichungen erst bei Drucken über zehn bar und kann darunter als ≈ 1 angenommen werden [Lüdecke et al., 2000]. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen laufen bei Drucken von ca. einem bar ab. Damit kann ein ideales Verhalten der Gasphase der HSGC-Messungen angenommen werden. Auch Whitehead et al. [1999] gehen davon aus, dass der Fehler von HSGC-Messungen durch die Annahme einer idealen Gasphase vernachlässigbar klein ist.

4.6. Statistische Bewertung der Entrainer mittels Gretl

Für die statistische Bewertung der Entrainerwechselwirkungen kam das Softwarepaket Gretl (GNU Regression, Econometrics and Time-series Library) zum Einsatz. Das Programm

wurde ursprünglich von Prof. Ramanathan und Prof. Emeritus an der Universität von Kalifornien in San Diego entwickelt [Cottrell et al., 2014]. Der Vorteil ist die große Vielfalt an durchführbaren statistischen Analysen [Rosenblad, 2008]. Hierzu zählen lineare Regressionen, nichtlineare Beziehungen, Hypothesentests, aber auch Analysen zu f- und t-Tests oder Probleme mit multiplen Parametern. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der (binär) logistischen Regression angewandt, um aus den umfangreichen Daten der Entrainerwechselwirkungen eine statistische Signifikanz abzuleiten. Die Hintergründe sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

Im Fall der logistischen Regression folgt der Verlauf in Abbildung 53 der Gleichung (45) [Adkins, 2014]:

$$p(y = 1) = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad (45)$$

mit der Wahrscheinlichkeit p und dem Parameter z aus Gleichung (46)

$$z = \sum_{j=1}^k b_j * x_{ij} \quad (46)$$

sowie mit dem Regressionskoeffizienten b_j und der unabhängigen Variable x_j [Fromm, 2005]. Der Parameter b_j ergibt sich aus der Regression und muss nicht vom Anwender gewählt werden.

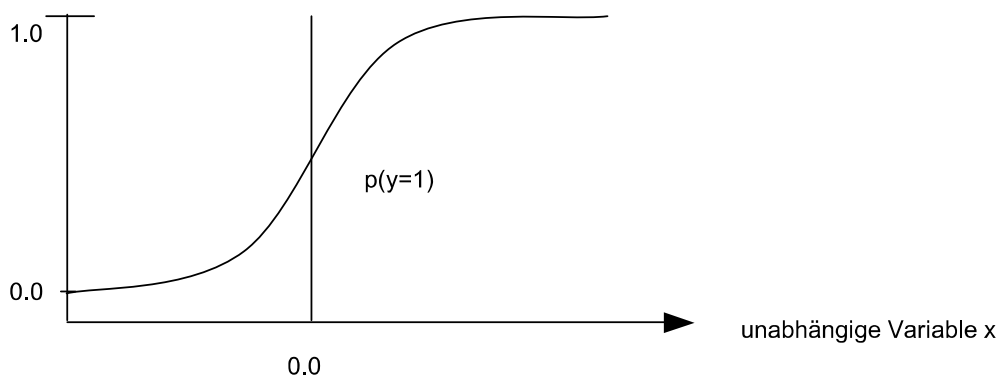


Abbildung 53: Verlauf der logistischen Regression nach Fromm [2005].

Der Verlauf der logistischen Regression erscheint auf dem ersten Blick etwas ungewohnt im Vergleich zu einer linearen Regression, aufgrund des nicht linearen Verhaltens der Ordinate. Die Abszisse hat nicht an allen Stellen der logistischen Funktion die gleiche Auswirkung auf die Ordinate. Für sehr kleine und sehr große x -Werte sind die Veränderungen von y nur sehr gering. Eine stärkere Veränderung von y findet sich nur im mittleren Bereich der Funktion.

Die Ordinate kann zudem nur Werte von 0 oder 1 annehmen. Insgesamt zeigt das Modell insbesondere bei binären Problemen eine hohe Tauglichkeit [Mayerl et al., 2010]. Damit ist gemeint, dass überprüft werden kann, ob das Eintreten eines Ereignis $[0,1]$, unter Berücksichtigung eines Parameters x , vom Zufall abgegrenzt werden kann und ein statistisch signifikanter Zusammenhang besteht [Bender et al., 2007].

Der errechnete p-Wert der Regression gibt an, ob aus den Daten eine Signifikanz abgeleitet werden kann. Im Normalfall muss der p-Wert unterhalb eines festgesetzten Signifikanzniveaus liegen, wobei gilt, je kleiner der p-Wert, desto signifikanter ist die statistische Untersuchung. Für die vorliegende Arbeit wurde ein etabliertes Signifikanzniveau von 0,05 oder 95 % gewählt. Wie robust die logistische Regression ist, lässt sich, ähnlich wie der Korrelationskoeffizient einer linearen Funktion, anhand des McFadden- R^2 beurteilen. Hierbei muss beachtet werden, dass Werte ab 0,2 als eine überdurchschnittliche Korrelation und Werte ab 0,4 als eine gute Korrelation gewertet werden. Der McFadden- R^2 kann jedoch nicht 1 oder 0 erreichen [Schäfer, 2012]. Im Falle eines p-Werts über dem Signifikanzniveau verliert der McFadden- R^2 seine Aussagekraft und ist damit nicht signifikant.

4.7. Simulation von Entrainer-Wechselwirkungen

Die Simulation von Aktivitätskoeffizienten von binären Mischungen gliedert sich in zwei Unterpunkte. Im ersten Schritt ist es notwendig, eine Modellierung der Elektronenverteilung aller beteiligten Moleküle mittels des Softwarepakets Turbomole durchzuführen. Aus den daraus gewonnenen Daten können im zweiten Schritt unter Zuhilfenahme des Softwarepakets COSMOtherm die Verläufe der Aktivitätskoeffizienten und die Wechselwirkungseigenschaften von Entrainern in binären Mischungen errechnet werden. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Theorie hinter Turbomole und COSMOtherm gegeben werden.

4.7.1. Berechnung der Elektronenverteilung mittels Turbomole

Turbomole wurde in der Arbeitsgruppe von Reinhart Ahlrichs an der Universität Karlsruhe entwickelt [Ahlrichs, 2013]. Es bedient sich unter anderem der Dichte-Funktional-Theorie (DFT), bietet aber noch andere Berechnungsmethoden an beispielsweise Hartree-Fock [Furche et al., 2013]. Die Berechnung der Elektronenverteilung eines Moleküls basiert auf der Wellenfunktion, oder besser bekannt als die Schrödingergleichung. Eine theoretische Lösung der Schrödingergleichung würde alle möglichen Energiewerte E des Systems ergeben. Jedoch kann eine diskrete Lösung der Schrödingergleichung nur für Wasserstoff angegeben werden. Der Grund hierfür ist der Einfluss der Wechselwirkung der beteiligten Nukleonen und Elektronen. Das Problem ist ein damit verbundener exponentiell ansteigender Rechenaufwand mit steigender Anzahl der Elektronen und Nukleonen, der auch mit Hilfe heutiger moderner Mehrkern-Prozessoren noch nicht in vertretbarer Zeit abgearbeitet werden kann. Analog zum Dreikörperproblem in der klassischen Physik wird die Schrödingergleichung nur noch iterativ lösbar, sobald mehr als zwei Teilchen vorhanden sind [Demtröder, 2010]. Es muss also eine Vereinfachung angewandt werden, um eine Berechenbarkeit herbeizuführen. Dies ist die Aufgabe der Dichte-Funktional-Theorie, der im nächsten Kapitel besprochen wird.

4.7.2. Dichte-Funktional-Theorie (DFT)

Das Quadrat der Wellenfunktion ergibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $p(\vec{r})$ der Quantenobjekte, in diesem Fall Nukleonen und Elektronen, in Abhängigkeit der Orientierung im Raum, ausgedrückt durch den Vektor \vec{r} . Durch Integration von Gleichung (47) erhält man die ortsabhängige Elektronendichte $p(\vec{r})$ am Raumpunkt \vec{r} von allen Elektronen n [Jork, 2006; Jaubert, 2012] (47).

$$p(\vec{r}) = n \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_n \quad (47)$$

Die Elektronendichte $p(\vec{r})$ stellt hier die zentrale Größe der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) dar. Diese kann als eine Vereinfachung der Wellenfunktion verstanden werden, da mit ihrer Hilfe die Elektronenverteilung im dreidimensionalen Raum berechnet wird. Wohingegen die Wellenfunktion $3n$ -dimensional ist [Buggert, 2008] und damit einen vielfach höheren Rechenaufwand erfordert. Der Vorteil der Dichtefunktionaltheorie besteht unter anderem darin, dass nur wenige universelle Parameter benötigt werden, weshalb sich die DFT als Standardmethode zur Berechnung von Elektronenverteilungen und zur Optimierung von Molekülgeometrien etabliert hat [Buggert, 2008].

Weiter kann die Gesamtenergie eines sich im Grundzustand befindlichen, daher nicht angeregten, dargestellt werden als Gleichung (48), mit den Atom-Elektron-Wechselwirkungen $E_{Ae}\{p(\vec{r})\}$ und den Elektron-Elektron-Wechselwirkungen $E_{ee}\{p(\vec{r})\}$ sowie der kinetischen Energie $T\{p(\vec{r})\}$, wobei $E_0\{p(\vec{r})\}$ im Grundzustand eines Systems die geringste mögliche Energie besitzt [Spuhl, 2006].

$$E_0\{p(\vec{r})\} = E_{Ae}\{p(\vec{r})\} + T\{p(\vec{r})\} + E_{ee}\{p(\vec{r})\} \quad (48)$$

Die DFT-Rechnung basiert auf einem iterativen Ansatz, in dem für Gleichung (48) ein globales Minimum gefunden werden muss. Gelingt dies, erhält man die wahrscheinlichste Struktur sowie die Elektronendichte $p(\vec{r})$ für das berechnete Molekül. Dies wird als „single point Rechnung“ bezeichnet und liefert den Energiezustand des betrachteten Systems, in Abhängigkeit der vorgegebenen Molekülstruktur. Hierbei stellt die single point Rechnung auch eine Routine zur Geometrieoptimierung des Moleküls dar. Es werden zusätzlich Bindungslängen und -winkel ebenfalls iterativ verändert, bis der Energiezustand des Moleküls in ein lokales Minimum einläuft [Jork, 2006].

Für das Hintergrundverständnis der durchgeführten Berechnungen in dieser Arbeit sind die hier gegebenen Grundlagen mehr als ausreichend. Weitere Informationen zur Dichtefunktionaltheorie sind sehr übersichtlich dargestellt in [Leach, 2001; Carloni et al., 2003; Hehre, 2003]. Des Weiteren finden sich die Grundlagen der Schrödingergleichung bzw. der Quantentheorie in [Hunklinger, 2009; Ibach et al., 2009; Quinn et al., 2009]. Eine kürzere und sehr praxisnahe Abhandlung des Themengebiets findet sich in [Brands, 2011].

4.7.3. Theorie von COSMOtherm

COSMOtherm ist ein Programm zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten in Flüssigkeiten und Gasen. Es baut direkt auf den Ergebnissen der DFT-Berechnung auf und nutzt die Methode des sogenannten „Conductor-like Screening Model for real solvents“ oder kurz COSMO-RS [Klamt, 2011]. Die Grundlage der COSMO-RS-Berechnung beruht darauf, das solute Molekül in einem virtuellen und idealen Kondensator zu betrachten, der aufgrund der Verteilung der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ des Moleküls eine ortsgerichtete Ladung erfährt, die sogenannte „Polarization Charge Density“ (PCD) oder die Oberflächenladung. Der Vorteil dieser Betrachtung besteht nun darin, dass die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken oder anhand der Van-der-Waals-Kräfte der Oberflächenpotenziale σ ausgedrückt werden können [Klamt et al., 2010]. Abbildung 54 zeigt die theoretische Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Wasser und Kohlenstoffdioxid unter Verwendung der Oberflächenpotenziale. In Abbildung 54A ist die elektrostatische Wechselwirkung der Oberflächenpotenziale des Sauerstoffs σ und des Wasserstoffs σ' schematisch dargestellt. Es sei hinzugefügt, dass die Oberflächenpotenziale immer die gegensätzlichen Vorzeichen der realen Partial-Ladungen des betrachteten Moleküls oder Atoms besitzen. Eine negative Ladung des Sauerstoffs würde sich demnach als positive Ladung des Potentials ausdrücken. Abbildung 54B zeigt die Wasserstoffbrücken, die sich zwischen einem Donor- und einem Akzeptor-Atom ausbilden können.

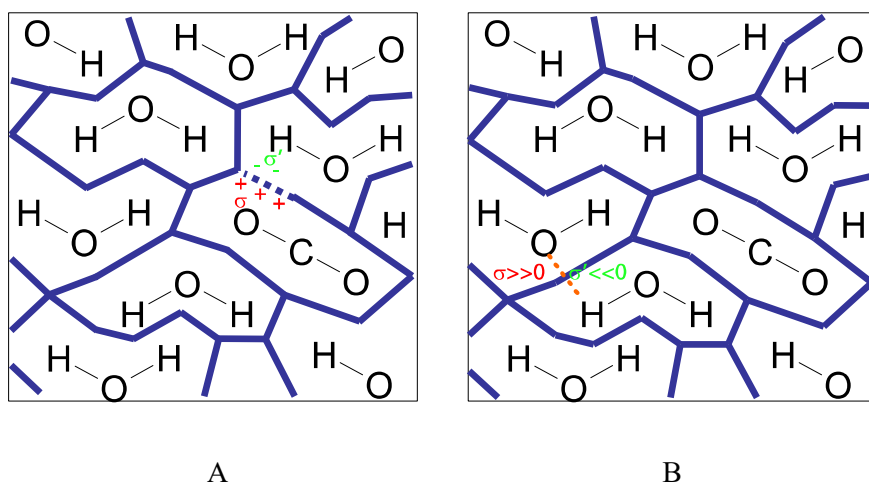


Abbildung 54: Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen CO₂ und H₂O. A: elektrostatisch, B: Wasserstoffbrücken [Cosmologic, 2012].

σ weist im Beispiel eine negative Oberflächenladung auf (+++), während Wasserstoff eine positive Oberflächenladung besitzt (--). σ besitzt zudem eine stärkere Ladung als σ' . Die An-

deutung der Ladungen bzw. der Stärke durch Plus- bzw. Minus-Zeichen steht nicht in Bezug zu der tatsächlichen Partiaalladung des Moleküls. Aus $\sigma > \sigma'$ für die Wasserstoffbrücken bzw. $\sigma \neq \sigma'$ der elektrostatischen Wechselwirkung resultiert nun die sogenannten Misfit-Energie E_{misfit} der elektrostatischen Wechselwirkung (49),

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (49)$$

E_{HB} der Wasserstoffbrückenbindungsenergie, wobei für Wasserstoffbrücken ein Zusatzbeitrag aktiviert wird, wenn bestimmte Schwellenwerte (programmintern und nicht zugänglich für den Anwender) für die Oberflächenladungen unter- oder überschritten werden (50),

$$E_{HB} = a_{eff} c_{HB} \min[0; \min(0; \sigma_{donor} + \sigma_{HB}) \max(0; \sigma_{acceptor} \sigma_{HB})] \quad (50)$$

sowie E_{vdw} der Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie (51) [Diedrichs, 2010; Cosmologic, 2012].

$$E_{vdw} = a_{eff} (\tau_{vdw} + \tau'_{vdw}) \quad (51)$$

Gleichung (49) bis (51) enthalten fünf anpassbare Parameter: einen Interaktionsparameter α' , die effektive Kontaktfläche a_{eff} , die Stärke der Wasserstoffbrücke c_{HB} , den Schwellwert der Wasserstoffbrücke σ_{HB} sowie die elementspezifische Van-der-Waals-Parameter τ_{vdw} . Für die meisten Parameter können keine Startwerte gegeben werden, daher wird ein iterativer Ansatz gewählt. Im Falle von τ_{vdw} wurden für die Elemente H, C, N, O, F, S, Cl, Br und I Optimierungen seitens der Programmentwickler durchgeführt [Eckert, 2013]. Auf eine nähere Beschreibung dieser einzelnen Parameter kann verzichtet werden, da der Anwender im Normalfall mit den Standardwerten verlässliche Berechnungen durchführen kann. Die vorliegende Arbeit verwendet demnach auch den programmtypischen Datensatz.

Da alle Wechselwirkungen zwischen Molekülen als eine paarige Interaktion von Oberflächen aufgefasst werden können, wird durch eine Integration über die gesamte Moleküloberfläche ein Profil der Oberflächenladung erstellt, was als σ -Profil bezeichnet wird. Abbildung 55 zeigt die Visualisierung des σ -Profils am Beispiel von H₂O. Für eine DFT-berechnete Molekülstruktur (a) wird mittels COSMO die korrespondierende Verteilung der Oberflächenladung (PCD) ermittelt (b). Anschließend erfolgt die Zerlegung in infinitesimal kleine Oberflächenelemente S [cm²] (c), die in einer Häufigkeitsverteilung $P(s)$ resultieren (d). In einem Stoffgemisch müssen die enthaltenen Stoffe $P^i(\sigma)$ mit ihren jeweiligen Molbrüchen x_i gewichtet werden (52), um die Häufigkeitsverteilung $P_S(\sigma)$ des Systems zu erhalten [Cosmologic, 2012].

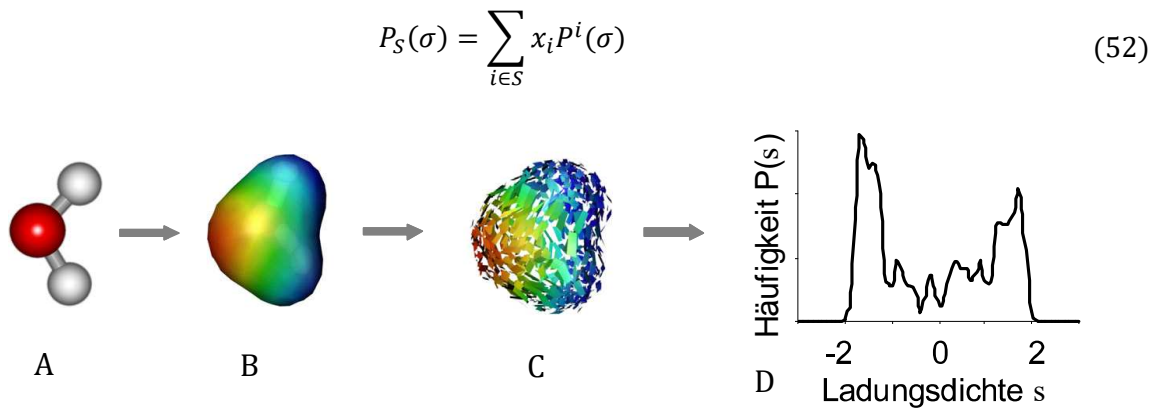


Abbildung 55: Visualisierung des σ -Profils am Beispiel von H_2O , nach [Buggert, 2008].

Auf das σ -Profil soll im folgenden Beispiel ausführlicher eingegangen werden. Abbildung 56 zeigt die σ -Profile von Acetylaceton, Wasser, Pentan sowie Chloroform. Die Ordinate zeigt hier die Häufigkeit an ($p(\sigma)$), die Abszisse die theoretische Polarität. Der negative Bereich des σ -Profils ($\sigma < 0$) wird auch als die Hydrogen-Bond-Acceptor-Region bezeichnet und der positive Bereich ($\sigma > 0$) als die Hydrogen-Bond-Donor-Region (siehe auch Kapitel 4.4.4). Besitzt ein Stoff ausgeprägte Peaks in diesen Bereichen, kann über das σ -Profil auf dessen Wechselwirkungsqualitäten geschlossen werden.

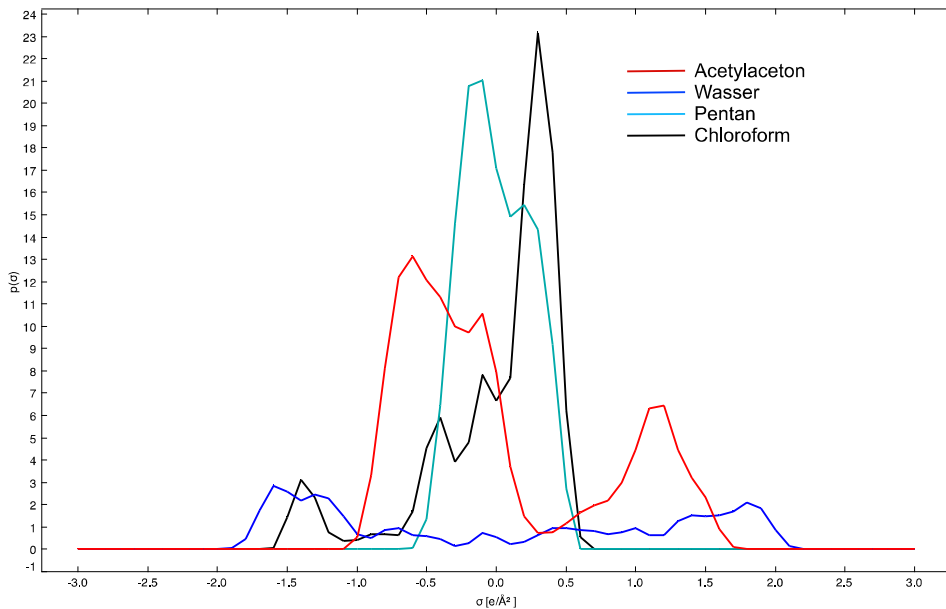


Abbildung 56: Berechnete σ -Profile von Acetylaceton, Wasser, Pentan sowie Chloroform.

Pentan besitzt z.B. eine hohe Verteilung im neutralen Bereich von 0σ (neutraler Bereich). Dies deutet darauf hin, dass Pentan keine ausgeprägten Wechselwirkungsqualitäten aufgrund seiner fehlenden Polarität aufweist. Anders formuliert: Pentan ist ein unpolarer Stoff. Die Bei-

träge im negativen Bereich können den Wasserstoffatomen zugeordnet werden, die positiven Beträge den Kohlenstoffatomen. Aufgrund der Peakverteilung um den neutralen Bereich können keine ausgeprägten HBD- oder HBA-Wechselwirkungen erwartet werden.

Wasser zeigt ein grundsätzlich verschiedenes σ -Profil. Hier finden sich deutliche Ausprägungen im Bereich von ca. $-1,5 \sigma$ und $+1,8 \sigma$. Dies resultiert aus der negativen Partialladung des Sauerstoffatoms sowie der positiven Partialladung der beiden Wasserstoffatome, wodurch Wasser ein polares Molekül darstellt. Im Bereich von 0σ finden sich keine ausgeprägten Peaks, was die Polarität von Wasser zusätzlich unterstreicht. Wasser zeigt aufgrund seiner Peakverteilung ausgeprägte HBD- sowie HBA-Wechselwirkungseigenschaften.

Chloroform besitzt drei Peaks im neutralen Bereich, die von den Chloratomen verursacht werden. Der Peak bei ca. $-1,4 \sigma$ wird vom Wasserstoffatom verursacht. Aufgrund des einzelnen Wasserstoffatoms besitzt Chloroform gering ausgeprägte HBD-Eigenschaften.

Acethylacetone besitzt eine ausgeprägte Verteilung im neutralen Bereich und zusätzlich einen Peak bei ca. $+1,2 \sigma$. Dies deutet auf eine ausgeprägte HBA-Eigenschaften hin.

Das σ -Profil bietet damit eine gute Möglichkeit, grundsätzlichen Wechselwirkungseigenschaften von Stoffen theoretisch zu bewerten. Aufbauend auf dem σ -Profil kann das σ -Potenzial weitere Anhaltspunkt liefern. Abbildung 57 zeigt die σ -Potenziale von Acethylacetone, Wasser, Pentan sowie Chloroform. Die Ordinate zeigt hierbei das chemische Potenzial in Abhängigkeit von der Oberflächenladung $\mu(\sigma)$ in kcal/Mol iterativ berechnet nach Gleichung (53) [Eckert, 2013].

$$\mu(\sigma) = -\frac{RT}{a_{eff}} \ln \left[\int p_s(\sigma') \exp \left(\frac{a_{eff}}{RT} (\mu_s(\sigma') - e(\sigma, \sigma')) \right) d\sigma' \right] \quad (53)$$

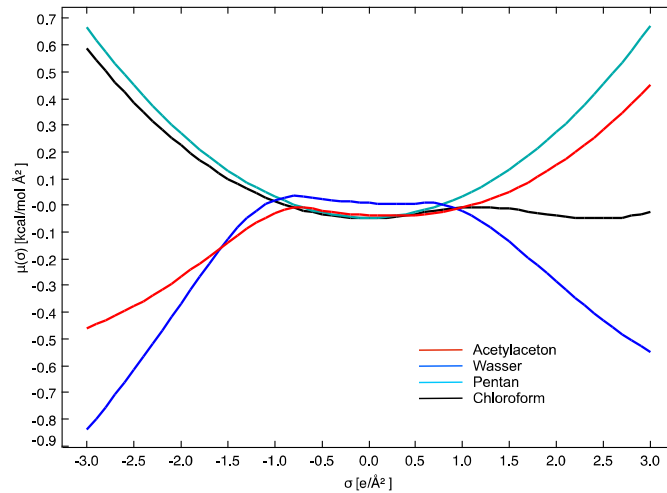


Abbildung 57: Berechnete σ -Potenziale von Acetylaceton, Wasser, Pentan sowie Chloroform.

Die Betrachtung des σ -Potenzials für Pentan zeigt den typischen parabolischen Verlauf eines unpolaren Kohlenwasserstoffs mit deutlich positivem Potenzial und gering ausgeprägten Wechselwirkungseigenschaften. Chloroform zeigt ein positives Potenzial für $\sigma > 0$ und ein leicht negatives Potenzial für $\sigma < 0$, was dessen Eigenschaften zeigt, mit HBA in Wechselwirkung zu treten. Acetylaceton besitzt aufgrund des schnell fallenden Potenzials für $\sigma < 0$ eine hohe Fähigkeit mit HBD in Wechselwirkung zu treten. Aufgrund des schnell steigenden Potenzials für $\sigma > 0$ sind Wechselwirkungen mit HBA unwahrscheinlich. Wasser zeigt deutlich ausgeprägte Eigenschaften mit HBD sowie mit HBA in Wechselwirkung zu treten. Das Potenzial für $\sigma < 0$ fällt jedoch schneller ins Negative, woraus abgeleitet werden kann, dass Wasser bevorzugt mit HBD in Wechselwirkung tritt.

Um Aktivitätskoeffizienten von Stoffen in Stoffmischungen berechnen zu können, muss das Integral des σ -Potenzial über die Oberfläche des Moleküls i gebildet werden, um das chemische Potenzial μ_i^S zu erhalten. Gleichung (54) mit dem Stoffsystem S und den Komponenten i . $\mu_i^{C,S}$ stellt einen kombinatorischen Anteil dar, der vom Programm ermittelt wird.

$$\mu_i^S = \mu_i^{C,S} + \int p_i(\sigma)\mu_S(\sigma)d\sigma \quad (54)$$

Der Aktivitätskoeffizient eines Stoffes kann nun mittels (55) mit dem chemischen Potenzial eines Stoffes μ_i^P in Abwesenheit eines Stoffgemischs S berechnet werden [Klamt, 2009].

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\mu_i^S - \mu_i^P}{RT} \quad (55)$$

5. Geräte, Software und Materialien

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die genutzten Materialien, Software sowie Chemikalien für die durchgeführten Untersuchungen. Zudem folgt eine Übersicht der verwendeten instrumentellen Analytik und Messgeräte zur Bearbeitung der Fragestellungen.

5.1. Gaschromatographie mit Massenspektrometrie- sowie Headspace-Kopplung

Für die analytische Untersuchung der Destillate auf Biodieselbestandteile wurde ein Gaschromatograph HP5890plus mit gekoppeltem MS5972 Single-Quadrupol Massenspektrometer verwendet. Als chromatographische Säule wurde eine J&W DB-5ms 30mx0.25x0.25 Kapillarsäule verwendet. Das System besaß zudem einen Autosampler HP7830 zum automatisierten Probeneintrag. Die Messung der Aktivitätskoeffizienten von Biodiesel und Entrainer wurden mit einem Headspace-Gaschromatographen mit gekoppeltem Massenspektrometer durchgeführt (HSGS-MS). Das System bestand aus einem Headspace sampler HP7893 und einem Agilent Gaschromatographen GC 7890A mit gekoppeltem MSD5897C Triple-Axis-Quadrupol Massenspektrometer. Als Kapillarsäule wurde eine 60Mx0.25x0.25 Zebron ZBWaxplus benutzt.

Als Headspacesampler (HS) kam ein Hewlett Packard 7694 zum Einsatz, gekoppelt an einen Agilent 7890A Gaschromatographen mit Agilent 5975C Massenspektrometer. Der Gaschromatograph wurde bestückt mit zwei Druckreglern (Electronic Pressure Control) EPC1 und EPC2, welche die Versorgung des HS übernahmen. Hierbei stellte EPC 1 das Carrier Gas zur Verfügung und EPC 2 das Vial Pressure. Der Headspacesampler HP7893 besaß ein umluftbeheiztes Probenrondell, mit einem Fassungsvermögen von sechs Proben, die von 40 °C bis 200 °C mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ °C beheizt werden konnten und war zusätzlich mit einem Agitator ausgestattet, der ein gleichzeitiges Schütteln der Proben erlaubte. Die Kopplung des HP7893 und des Agilent GC 7890A erfolgte über eine beheizte Transferline, die direkt in den Split/Splittless-Injektor des Gaschromatographen angeschlossen wurde. Zur Vermeidung von Messungenauigkeiten durch die Kondensation des Analyten wurde die Transferleitung immer 20 °C über dem Siedepunkt des Analyten gehalten. Der Headspace-Sampler wurde von zwei Electronic Pressure Control Modules (EPC) angesteuert, die den Gefäßdruck und den Trägergasstrom (Helium) zum Gaschromatographen regulierten.

5.2. Benutzte Software

In dieser Arbeit wurden für die Darstellung der Chromatogramme die Open-Source Chromatographie-Software OpenChrom verwendet [Wenig et al., 2010]. Bei Bedarf wurden die Chromatogramme mittels eines etablierten Algorithmus entauscht. Weitere Informationen hierüber finden sich in Fredriksson et al. [2007] und Windig et al. [1996] sowie eine Abhandlung zum chemischen Rauschen in Prikler [2011]. Eine statistische Auswertung der Voruntersuchungen aus Kapitel 7.1 wurde mittels des Softwarepakets Gretl (Gnu Regression, Econometrics and Time-series Library) durchgeführt. Für die Simulationsberechnungen kamen die Softwarepakete Turbomole und COSMOtherm zum Einsatz. Detaillierte Informationen über die Softwarepakete finden sich in Kapitel 4.7, 6.4 und 6.5.

5.3. Kleingeräte

Für die destillative Untersuchung der Entrainer wurden Heizplatten von Schott Instruments Typ SLR verwendet. Es handelt sich hierbei um temperaturgeregelte Laborrührer mit der Möglichkeit der Temperaturabnahme direkt im Ölbad. Die verwendeten Glasgeräte, Geräte und weiteren Hilfsmittel sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Übersicht der verwendeten Gerätschaften und Glasgeräte und Kleinteile zur Untersuchung der Schleppwirkung von Entrainern.

Bezeichnung	Hersteller	Bemerkung
Glasrundkolben 250 mL	Schott	
Destillationsbrücken 160 cm	VWR	mit Wasserkühlung
Schliffklemmen	VWR	
Glasrundkolben 50 mL	VWR	
Stativklemme	VWR	
Stativgestänge	VWR	
Behältnis für Ölbad	VWR	
Temperatursensor	Schott	PT-100
Glasthermometer	VWR	T _{max.} : 300 °C
Kolbenhubpipetten 1 mL, 200 µL	VWR	zur Probennahme/Vorbereitung
Mikroliterspritze 10 µL, 100 µL, 500 µL	Hamilton	für Probenvorbereitung
Headspace-Gefäß 20 mL	Chromacol	mit Teflon-/Kautschuk-Dichtung

5.4. Verwendete Öle und Kraftstoffe sowie weitere Chemikalien

Für das Projekt wurde Biodiesel nach [DIN EN 14214, 2009] verwendet. Als Motoröl wurde ein mineralisches 15W40 Multigrade der Marke Concept Tech eingesetzt. In Tabelle 15 finden sich weitere Chemikalien, die im Projekt übergreifend zum Einsatz kamen.

Tabelle 15: Übersicht weiterer verwendeter Chemikalien im Projekt.

Bezeichnung	Hersteller	Bemerkung
Diethylether	Merck	Lösemittel zur Reinigung, Reinheit > 99%
Heptan	Merck	Lösemittel zur Reinigung, Reinheit > 99%
Hexan	Merck	Lösemittel zur Reinigung, Reinheit > 99%
Ölbadfüllung	Merck	für Destillationsaufbau
1-Butanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
2-Butanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
1-Propanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
2-Propanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
1-Hexanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
1-Heptanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
2-Heptanol	Prolabo	für Analyse, Reinheit > 99%
Ethanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
2-Pentanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
1,3-Propandiol	Prolabo	für Analyse, Reinheit > 99%
1,2-Ethandiol	Prolabo	für Analyse, Reinheit > 99%
1,2,3-Propantriol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Cyclohexanhexol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Phenol	Alfa Asear	für Analyse, Reinheit > 99%
Cyclohexanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Pentaerythrit	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
1-Octanol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
1,5-Pentandiol	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Butanal	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Carbonyl diamid	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Cyclohexan	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
2-Pentanon	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Butanon	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Diacethyl	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Ameisensäure	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Essigsäure	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Propansäure	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Pentansäure	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%
Butansäure	Merck	für Analyse, Reinheit > 99%

6. Methoden- und Verfahrensentwicklung

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die entwickelten Methoden sowie die eingesetzten Messverfahren. Die durchgeführten Untersuchungen gliedern sich in grundlegende Destillationsuntersuchungen an Entrainern und Biodiesel zur empirischen Ermittlung von Entrainern, die einen Schleppeffekt auf Biodiesel aufweisen sowie die Messungen der Aktivitätskoeffizienten der Entrainer mit Biodiesel.

6.1. Vorauswahl der Entrainer

Wie in Kapitel 4.1.3 und Kapitel 4.3 erwähnt wird über eine Azeotropbildung die Trennung von eng siedenden Gemischen möglich, da beim Erreichen des azeotropen Punkts das azeotrope Gemisch destilliert wird. Im Falle von Biodiesel und Motoröl soll der eingesetzte Entrainer ein Azeotrop mit Biodiesel bilden und somit Biodiesel aus dem Motoröl entfernen. Als Entrainer wurden bevorzugt Stoffe untersucht, die aufgrund ihrer funktionellen Gruppe in der Lage sind, mit Biodiesel in Wechselwirkung zu treten und Azeotrope zu bilden. Eine Möglichkeit der Wechselwirkung von Entrainern mit Biodiesel ist die Wasserstoffbrückenbindung [Behr et al., 2010]. Hierbei spielen polare Substanzen mit Hydroxy- oder Sauerstoffgruppen eine wichtige Rolle als potenzielle Entrainer [Bieker, 1995].

Wie in Kapitel 4.4 erwähnt dient die Stärke des Dipolmoments sowie die Existenz bzw. Anzahl der unterschiedlichen funktionellen Gruppen als eine erste Abschätzung der Wechselwirkungsqualität. Die Siedepunkte der Entrainer sind zudem eine wichtige Größe, um die Destillationstemperaturen im Versuch festzulegen. Zur effizienteren Abdeckung der Auswahl hinsichtlich der Wechselwirkungsqualität der einzelnen Stoffe wurde die Vorauswahl unter Einbeziehung der tabellierten Kamlet-Taft-Parameter durchgeführt (siehe Kapitel 4.4.5). Tabelle 16 gibt eine Übersicht der ausgewählten Entrainer für die Untersuchungen.

Tabelle 16: Stoffdaten nach [Angyal et al., 1952; Lechner, 1992; Lide, 2005; Mackay et al., 2006] und Kamlet-Taft Wechselwirkungsparameter nach [Marcus, 1999; Marcus, 1991].

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*	Siedepunkt	Dipolmoment [10^{-30} Cm]
Alkohole					5,53 (22°C)
1-Butanol	0,84	0,84	0,47	118 °C	5,53 (22°C)
2-Butanol	0,69	0,80	0,40	99 °C	5,53 (22°C)
1-Propanol	0,84	0,90	0,52	97 °C	5,47 (30°C)
2-Propanol	0,76	0,84	0,48	82 °C	5,47 (25°C)
1-Hexanol	0,80	0,84	0,40	157 °C	5,70 (22°C)
1-Heptanol	-	-	-	175 °C	-
2-Heptanol	-	-	-	159 °C	5,70
Ethanol	0,86	0,75	0,54	78 °C	-
2-Pentanol	0,84	0,86	0,40	119 °C	5,70 (22°C)
1,3-Propandiol	0,83	0,78	0,76	213 °C	-
1,2-Ethandiol	0,90	0,52	0,92	197 °C	-
1,2,3-Propantriol	1,21	0,51	0,62	290 °C	-
Cyclohexanhexol	-	-	-	291 °C	9,39 (25°C)
Phenol	1,65	0,3	0,72	182 °C	5,12
Cyclohexanol	0	0	0	161 °C	6,0
Pentaerythrit	-	-	-	262 °C	-
1-Octanol	0,77	0,81	0,40	195 °C	5,87
1,5-Pentandiol	-	-	-	242 °C	-
Aldehyde					
Butanal	0,00	0,41	0,63	75 °C	9,07
Sonstige					
Carbonyl-di-amid	-	-	-	196°C	15,20 (25°C)
Cyclohexan	0	0	0	81 °C	0,0
Ketone					
2-Pentanon	0,05	0,50	0,65	102 °C	9,0
Butanon	0,06	0,48	0,60	80 °C	-
Diacethyl	0,00	0,31	-	88 °C	-
Carbonsäuren					
Methansäure	1,23	0,38	0,65	101°C	5,03 (72°C,150°C)
Ethansäure	1,12	0,45	0,58	118°C	5,60 (30°C)
Propansäure	1,12	0,45	0,58	141°C	5,17 (30°C)
Pentansäure	1,19	0,45	0,54	184 °C	-
Butansäure	1,10	0,45	0,56	163 °C	-

Die ausgewählten Entrainer lassen sich in folgende Kategorien unterteilen:

- **Alkohole**

Alkohole wechselwirken überwiegend als HBD und HBA sowie abgeschwächt als π^* (Tabelle 16) und sind damit gut geeignet, um Wasserstoffbrücken auszubilden. Im Zuge der Untersuchungen wurden Konstitutionsisomere von Mono- und Di-Alkoholen mit Kettenlängen von C₂ bis C₈ untersucht. Die Stellung der funktionellen Hydroxygruppe wurde terminal und nicht-terminal gewählt, um den Einfluss der sterischen Hinderung herauszuarbeiten. Zur Vervollständigung der Strukturvariierung kamen

drei höhere Alkohole (Glycerin, Cyclohexanhexol, Pentaerythrit) mit einer Anzahl von mehr als zwei funktionalen Gruppen und ein Alkohol mit Arylgruppe zum Einsatz (Phenol).

- **Ketone**

Ketone stellen sehr geringe HBD, jedoch HBA und π^* Wechselwirkungen, zu Verfügung (siehe Tabelle 16). Besonders sollte der Einfluss der Carbonylgruppe untersucht werden, in der das Sauerstoffatom eine exponierte Stellung einnimmt. Es kamen C₄- und C₅-Monoketone sowie ein C₄-Diketon zum Einsatz.

- **Aldehyde**

Aldehyde kamen aufgrund ihrer funktionellen Aldehydgruppe zum Einsatz. Hierbei kann die Anwesenheit des Wasserstoffatoms in Nachbarschaft des exponierten Sauerstoffs einen interessanten Einfluss auf die Wechselwirkungsart ausüben. Aufgrund der Ähnlichkeit zu den Ketonen sind die Wechselwirkungen vergleichbar (Tabelle 16). Für die Untersuchungen wurde Butanal gewählt.

- **Carbonsäuren**

Carbonsäuren besitzen im Allgemeinen starke HBD-Wechselwirkungen. Im Versuch kamen Carbonsäuren mit Kettenlängen von C₂ bis C₅ zum Einsatz (Tabelle 16).

Die Auswahl der Entrainer deckt einen weiten Bereich von möglichen Wechselwirkungen und Stoffparametern ab. Zusätzlich wurden Entrainer mit hohem Dipolmoment (Carbonyldiimid) sowie einer hohen Anzahl von Hydroxygruppen (Cyclohexanhexol, sechs Hydroxygruppen) in die Untersuchungen einbezogen.

6.2. Destillatives Screening

In diesem Kapitel wird die Entwicklung einer Destillationsmethode dargestellt, um ausgewählte Entrainer im Laborversuch auf ihren Austragseffekt zu analysieren. Es wird der grundsätzliche Aufbau der Destillationsapparatur sowie die Probenvorbereitung erläutert. Ferner wird die Entwicklung der GC-MS Analysemethode aufgezeigt.

6.2.1. Aufbau der Destillationsapparatur

Abbildung 33 zeigt ein Schema des verwendeten Destillationsaufbaus. Um eine sichere Temperaturführung der Destillation zu gewährleisten, wurde eine mikroprozessorgesteuerte Heizplatte des Typs Schott SLR verwendet. Hierfür wurde der 500 mL Dreihalskolben mittels

eines Ölbad beheizt. Die Temperatur des Ölbad wurde mit einem PT-100 Temperatursensor über die Heizplatte gesteuert. Ein Siedeverzug wurde mittels Siedesteinen verhindert. Zur Beschleunigung der Dampfkondensation wurde ein wassergekühlter Liebigkühler verwendet.

Zur Minimierung eventueller Heizverluste wurde der Destillationsaufbau mittels Heizmanschetten und Aluminiumfolie isoliert. Des Weiteren erfolgte eine Kalibrierung des Destillationsaufbaus mittels eines externen Temperaturfühlers. Hierzu wurde die eingestellte Temperatur der Heizplatte mit der Temperatur innerhalb des Dreihalskolbens verglichen. Die Kalibrierung wurde für drei Temperaturen (50 °C, 100 °C, 180 °C) durchgeführt. Tabelle 17 zeigt die Temperaturabweichungen in der Übersicht. Es ergab sich eine mittlere maximale Abweichung von 2,8 °C zur eingestellten Heiztemperatur, die in den folgenden Analysen berücksichtigt wurde.

Tabelle 17: Temperaturdifferenz von Heizplatte und Dreihalskolben im Destillationsversuch.

Temperatur Heizplatte	Temperatur Dreihalskolben	ΔT
50 °C	52,8 °C	+2,8 °C
100 °C	102,7 °C	+2,7 °C
180 °C	182,9 °C	+2,9 °C

6.2.2. Probenvorbereitung und Durchführung der Destillationsversuche

Zur Probenvorbereitung wurden 1 mL Biodiesel nach [DIN EN 14214, 2009], 50 mL der Beimischkomponente und 200 mL Motorenöl Concept Tech FD (SAE 15W40) verwendet. Der hohe Überschuss an Beimischkomponente führt zu hohen Molbrüchen für die Beimischkomponente und deckt damit auch evtl. notwendige hohe Molenbrüche des Entrainers ab. Tabelle 18 zeigt den ermittelten Molenbruch für Ameisensäure. Dieser beträgt 0,995 im Verhältnis zu Biodiesel.

Tabelle 18: Beispieldaten der Probenmischung für Ameisensäure.

Stoff	g/mol	Molenbruch	Dichte g/cm ³	Mol	Gramm	mL	% (v/v)
Ameisensäure	46,03	0,995	1,22	8,90E-01	40,98	50	98
Biodiesel	294,86	0,005	0,84	4,04E-03	1,19	1	2

Als Heizrate wurde ca. 10 °C pro Minute festgelegt. Dies gewährleistete eine gleichmäßige Erhitzung der Probe und hat sich in den Versuchen als tauglich erwiesen. Die Probe wurde unter ständigem Rühren 30 Minuten lang homogenisiert und anschließend zwei Stunden über der typischen Öltemperatur in der Ölwanne (ca. 110 °C - 150 °C), [Haycock et al., 2004] auf

einer Destillationstemperatur von 180 °C gehalten. Anschließend wurde ein Aliquant (25 µL) des Destillats entnommen, auf 1:1000 mit Hexan verdünnt und auf Biodieselbestandteile analysiert.

Entrainer, die sich im ersten Destillationsschritt als tauglich erwiesen hatten, wurden zum Vergleich der Effizienz des Biodieselaustrags einem zweiten Destillationsschritt unterzogen. Dieser bestand aus 20 mL der Beimischkomponente, 10 mL Biodiesel und 200 mL Motoröl. Hier wurde der Molenbruch des Entrainers reduziert und mit einem Molenbruch von 0,1 für Biodiesel destilliert, siehe Tabelle 19. Die verwendeten Mischungsverhältnisse basierten hierbei auf der typischen Ölverdünnung in einem Dieselmotor [Baumgarten et al., 2008] (Kapitel 3.3).

Tabelle 19: Beispieldaten der zweiten Probenmischung für Ameisensäure.

Stoff	g/mol	Molenbruch	Dichte g/cm ³	Mol	Gramm	mL	% (v/v)
Ameisensäure	46,03	0,90	1,22	3,56E-01	16,39	20	0,7
Biodiesel	294,86	0,10	0,84	4,04E-02	11,90	10	0,3

Die Temperatur wurde für zwei Stunden konstant auf 180 °C gehalten und die jeweiligen Fraktionen der Destillation wurden gaschromatographisch analysiert. Für die Analyse mittels GC-MS wurde ein Aliquot des Destillats genommen und auf 1:1000 mit Hexan verdünnt. Eine zusätzliche Analyse des Siedebeginns wurde durchgeführt. Hierzu wurde bei Erreichen des Siedebeginns ein Aliquot des Destillats entnommen und mittels GC-MS auf Biodieselbestandteile analysiert, um die erreichte Destillationstemperatur zu bestimmen.

6.2.3. Gaschromatographische Analyse der Destillate

Zur Bestimmung des quantitativen Gehalts von Biodiesel im Destillat wurde eine gaschromatographische Methode entwickelt. Hierfür wurde ein HP5890plus Gaschromatograph mit einem HP5972 Massenspektrometer verwendet. Für die GC-MS-Analyse wurden 20 µL des erhaltenen Destillats mittels Pipette in ein 1,5 mL Probengefäß überführt und auf 1:1000 mit Hexan verdünnt. Das Destillat wurde auf zwei charakteristische Fettsäuremethylester des Biodiesels (C16:0, C18:1) analysiert. C18:1 kam als zusätzlicher Marker für den Endpunkt der automatischen Integrationsmethode zum Einsatz. Aufgrund der höheren chemischen Stabilität von C16:0 wurde dieser als interner Standard zur Quantifizierung der Biodieselbestandteile gewählt (siehe Kapitel 3.3.2). Alle Konzentrationsangaben bzgl. der Biodieselgehalte sind daher als C16:0-Äquivalente zu verstehen.

Für die Kalibrierung der GC-MS wurden fünf Standards mit 100 µL/mL, 200 µL/mL, 300 µL/mL, 400 µL/mL Biodiesel in Hexan sowie eine Hexan Blindprobe verwendet. Die Ausgleichsgerade für C16:0 erzielte eine Regression von $R^2 > 0,999$.

Tabelle 20 zeigt die Parameter der entwickelten Methode in der Übersicht.

Tabelle 20: Methodenparameter zur Analytik von Biodiesel in Destillaten.

GC/MS Parameter	Inlet Parameter	Ofenparameter
Kapillarsäule: J&W DB-5ms, 30mx0.25.0.25	Splitless injection: 220 °C	70 °C bis 220 °C, Rate: 15 °C/Minute
Fluss: 1 mL/min	Volumen: 1 µL	
MS-Mode: Scan 50-400		

Tabelle 21 zeigt die analysierten Fettsäuremethylester des Biodiesels mit CAS-Nummern, Retentionszeiten und der jeweiligen Ionenspur für die quantitative Analyse.

Tabelle 21: Analysierte Fettsäuremethylester des Biodiesels mit entsprechenden CAS-Nummern, Retentionszeiten und Ionenspuren (m/z).

Fettsäuremethylester	CAS-Nummer	Retentionszeit	Ionenspur
Hexadecansäure-methylester	112-39-0	19,50 min.	74, 87, 143
9-Octadecansäure-methylester	112-62-9	21,25 min.	55, 69, 180

6.3. Aktivitätsmessungen an Entrainern

Zum besseren Verständnis der notwendigen Wechselwirkung zwischen Entrainer und Biodiesel wurden die spezifischen Aktivitätskoeffizienten von Entrainer und Biodiesel mittels Headspace-Gaschromatographie gemessen. Im Folgenden soll die entwickelte Methode im Detail erläutert werden. Hierbei wird das verwendete Messsystem besprochen und die durchgeführten Arbeiten im Detail aufgeführt. Die Probenvorbereitung soll angesprochen werden und die notwendigen Schritte für die Validierung der Messmethode vorgestellt werden. Allgemein musste die generelle Untersuchungstemperatur sowie Equilibrierungszeit für vergleichbare Messungen des Aktivitätskoeffizienten der Entrainer definiert werden. Die Untersuchungstemperaturen sollten unterhalb der Siedetemperaturen der jeweiligen Entrainer liegen, um zu große Drücke innerhalb der Headspace-Gefäße zu vermeiden. Siedende Entrainer können Undichtigkeiten der Headspace-Gefäß und damit Messfehler verursachen [Agilent Technologies, 2000]. Typische Untersuchungstemperaturen sind 10 °C unter den Siedepunkten der jeweiligen Entrainer. Die Temperaturen können tiefer gewählt werden, solange die erhaltenen Peakflächen über ausreichend hohe Intensitäten verfügen. Für die in dieser Arbeit verwendete

ten Entrainer sind 70 °C geeignet, vgl. auch Tabelle 16. Diese Temperatur liegt unterhalb des Siedepunkts aller verwendeten Entrainer und ist zugleich hoch genug, um auch für höhersiedende Entrainer einen ausreichenden Dampfdruck in der Gasphase sicherzustellen. In Tabelle 35 wird der Dampfdruck der verwendeten Entrainer mit dem minimal messbaren Dampfdruck der HSGC, der im Folgenden ermittelt wird, vergleichend dargestellt. 1,2,3-Pentandiol, Cyclohexanhexol, 1,5-Pentandiol sowie Carbonyl-di-amid können aufgrund des zu niedrigen Dampfdrucks nicht mit der HSGC-Methode gemessen werden, der unter der Bestimmungsgrenze der HSGC-Methode liegt. Die Mehrzahl der Entrainer liefert jedoch ausreichend hohe Dampfdrucke für eine belastbare Untersuchung.

Die folgenden Untersuchungen belegen die Tauglichkeit der Untersuchungstemperatur von 70 °C und führen zudem den Nachweis der notwendigen Detektorlinearität. Um die Linearität des Detektors und dessen Nachweisgrenze zu überprüfen, wurde Cyclohexan, das einen repräsentativen Dampfdruckbereich für die verwendeten Entrainer zu Verfügung stellt, in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 80 °C gemessen. Die erhaltenen Intensitäten wurden verglichen sowie die Detektorlinearität bewertet. Die Nachweis-, Erfassungs-, und Bestimmungsgrenze der Messmethode wurde mittels DIN 32654 [DIN 32645, 1994] aus den Kalibrierdaten ermittelt [Ehrlicher et al., 2006]. Im Anhang finden sich die TIC der Kalibrierung (Anhang 25) sowie die ermittelten Konfidenzbanden nach DIN 32645 (Anhang 26, Anhang 27).

Auch wurden die notwendige Equilibrierungszeit für die Untersuchungen ermittelt sowie der Einfluss der benutzen Entrainermasse auf die Messungen untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Entrainermasse einen untergeordneten Einfluss besitzt und 60 Minuten eine ausreichend lange Zeit für das Einstellen des Gleichgewichts darstellt.

Zudem musste die Stabilität des RME bei der festgelegten Untersuchungstemperatur untersucht werden, um Messfehler durch Oxidation der Fettsäuremethylester zu vermeiden. Aus den erhaltenen Daten wurde die Tauglichkeit von C18:1 als Hauptanalyt für die Aktivitätsmessungen abgeleitet. Parallel wurden die Untersuchungen auch zum Nachweis der Detektorlinearität im unteren Dampfdruckbereich genutzt, um die Linearität in einem größeren Dampfdruckbereich abzubilden. Gleichzeitig konnte mit den Untersuchungen die notwendige Voraussetzung nachgewiesen werden, dass im gewählten Temperaturbereich der Aktivitätsmessungen von 70 °C keine RME-Anteile in der Gasphase vorzufinden sind. Diese Annahme wurde in Kapitel 4.5.4 zugrunde gelegt, um die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

durchführen zu können. Im Folgenden werden die angesprochenen Untersuchungsinhalte im Detail behandelt.

6.3.1. Anpassung des Headspace-Samplers an den Gaschromatographen

Aufgrund des zusätzlichen Flusses des Headspace-Samplers, der über die Transferline in den Injektor der GC geleitet wird, ist es nicht möglich, den Injektor splitless zu betreiben. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass der Headspace-Sampler einen weitaus größeren Fluss liefert (ca. 30 mL/min), der nicht für den Splitless-Betrieb geeignet ist. Es ist daher zwingend notwendig, den Injektor im Split-Mode zu betreiben und den Fluss des Samplers auf die verwendeten Injektor-Parameter anzupassen [Agilent Technologies, 2000]. Für diesen Zweck wurde im Rahmen der Methodenentwicklung mittels eines Flussmessgeräts (Agilent Flow Tracker 2000) der Splitvent-Fluss des GC 7890A gemessen und durch Druckanpassung des EPC1 der Fluss des Headspace-Samplers unter Berücksichtigung der gewählten Methodenparameter angepasst.

Ein bewährtes Flussverhältnis ist ca. 70:30 für Headspace-Sampler und Injektor. Dies bedeutet, dass ca. 70 % des gemessenen Gesamtflusses durch das Split-Vent vom Headspace-Sampler geliefert werden und 30 % vom Injektor. Durch den gewählten Temperaturgradienten des Säulenofens musste zudem ein Druckgradient für EPC1 manuell ermittelt werden, um ein Backflush (Rückspülung in die Transferline) in den Headspace-Sampler zu verhindern. Dies hat den Hintergrund, dass bedingt durch den verwendeten Temperaturgradienten der Injektordruck mit der Methodenlaufzeit ansteigt, um einen konstanten Säulenfluss zu gewährleisten (Constant Flow). Der optimale Druckgradient für das System wurde experimentell aus mehreren Testläufen ermittelt und auf 0,89 psi/min festgesetzt. Zusätzlich wurden noch die Pressurize Time, Loop Fill Time und die Loop Equilibrium Time sowie die Inject Time empirisch bestimmt. Eine detaillierte Erklärung dieser Parameter findet sich in Anhang 2. Die Überprüfung der korrekt eingestellten Flussverhältnisse wurde vor jeder Probenserie manuell vorgenommen. Tabelle 22 zeigt die ermittelten Parameter des verwendeten Gaschromatographen und des Headspace-Samplers in der Übersicht, wobei die Equilibrierungszeit des HSGC (Vial Equilibrium) dem folgendem Kapitel vorweggenommen wurde.

Tabelle 22: Methodenparameter der verwendeten Messmethode.

Headspace-Sampler	Gas Chromatograph
Vial Equilibrium ^e : 60 min.	Equilibration Time: 1 min.
Vial Pressure: 14 psi (EPC2)	Run: 80 °C für 3 min.; 10 °C/min. bis 220°C; 1 Minute Halten
Pressurize Time ^e : 0,2 min.	Säule: ZBWaxPlus – 60 Meter
Loop Fill Time ^e : 0,2 min.	EPC1: 25,1 psi und Rate von 0,89 psi/min ^e .
Loop Equilibrium ^e : 0,1 min.	EPC2: 14 psi
Inject Time ^e : 1 min.	Gesamtfluss (Splitvent): 50,5 mL/min.
	Inlet
	Mode: Split (10:1)
	Temperatur: Inject: 120 °C – Standby 120 °C
	GC-Fluss: 14 mL/min.
	GC-Splitfluss: 10 mL/min.
	GC-Spülfluss : 3 mL/min.

^e empirisch ermittelt

6.3.2. Reproduzierbarkeit der gemessenen Peakflächen

Eine Reproduzierbarkeit der gemessenen Peakflächen ist Voraussetzung für die korrekte Messung der Aktivitätskoeffizienten mittels HSGC. Daher soll im Folgenden die Reproduzierbarkeit der Peakflächen am Beispiel des Ethanols nachgewiesen werden. Ethanol wurde aufgrund der guten Messbarkeit des hohen Dampfdrucks gewählt. Abbildung 58 zeigt die erhaltenen Peakflächen für Ethanol in vierfacher Wiederholungsmessung.

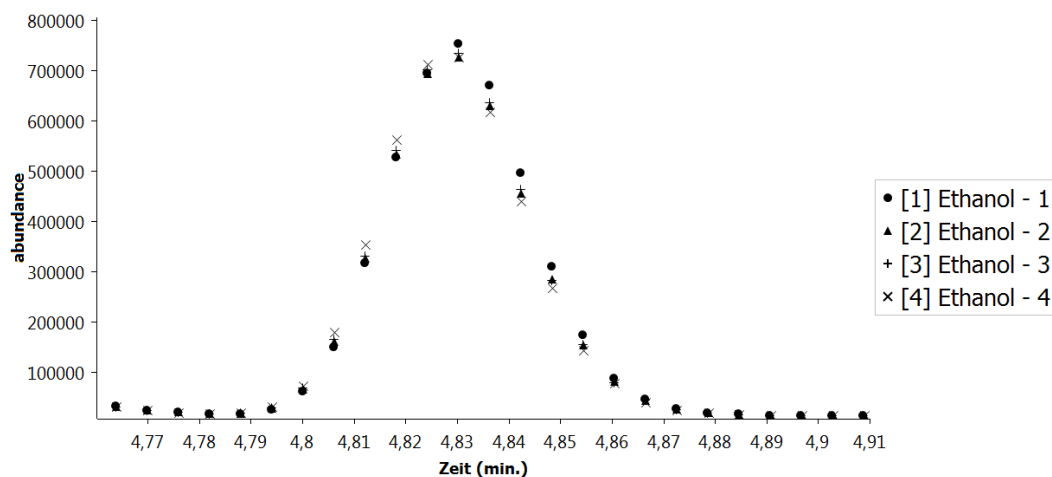


Abbildung 58: Vergleich der gemessenen Peakflächen für Ethanol zum Nachweis der Methoden-Reproduzierbarkeit.

Tabelle 23 zeigt die ermittelten Peakflächen, Retentionszeiten und die ermittelten Standardabweichung.

Tabelle 23: Übersicht der integrierten Peakflächen von Ethanol und ermittelte Standardabweichung.

	Peakfläche	Retentionszeit [min.]
1	15.672.394	4,83
2	15.090.418	4,83
3	15.360.553	4,83
4	15.286.364	4,83
Mittelwert	15.352.432	4,83
Standardabweichung	± 209.438	0,00
Rel. Standardabweichung	± 1,3 %	0,00

Die Peakflächen sowie Retentionszeiten sind sehr gut reproduzierbar. Des Weiteren weist die Peakform kein Fronting bzw. Tailing auf. Die ermittelte relative Standardabweichung beträgt 1,3 % und ist damit ausreichend genau für die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten in dieser Arbeit.

6.3.3. Einfluss des Entrainervolumens

Die gemessenen Peakflächen A_i and A_{0i} müssen unabhängig von dem benutzen Entrainervolumen sein. Es ist daher zwingend notwendig, einen ausreichenden Anteil von Entrainer und Biodiesel zu Verfügung zu stellen, um eine stabile Gasphase im Probengefäß zu erzeugen. Für die Untersuchung wurden die erhaltenen Peakflächen A_i bzw. A_{0i} in Abhängigkeit vom verwendeten Entrainervolumen analysiert. Zu diesem Zweck wurden die erhaltenen Peakflächen für Essigsäure in Abhängigkeit eines Entrainervolumens von 1 mL, 5 mL und 10 mL bei einer Temperatur von 70 °C analysiert. Essigsäure wurde aufgrund des hohen Dampfdrucks und der damit verbundenen hohen Sensitivität der erhaltenen Peakflächen für diese Untersuchung ausgewählt.

Abbildung 59 zeigt die erhalten Peaks in Abhängigkeit vom Entrainervolumen sowie Tabelle 24 die integrierten Peakflächen und die Auswertung.

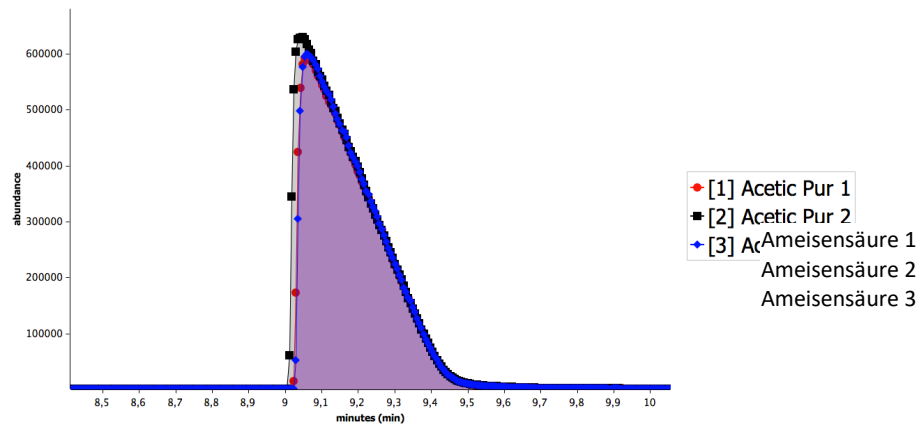


Abbildung 59: Erhaltene Peakflächen für Essigsäure in Abhängigkeit vom Entrainervolumen bei 70 °C.

Tabelle 24: Erhaltene Peakflächen in Abhängigkeit vom Entrainervolumen für 70 °C.

	Entrainervolumen [mL]	Peakfläche
Essigsäure 1	1	80.651.641
Essigsäure 2	5	87.791.374
Essigsäure 3	10	80.651.641
Mittelwert	-	83.031.552
Standardabweichung	-	± 4.122.126
Rel. Standardabweichung	-	± 4,96 %

Abbildung 59 zeigt, dass die erhaltenen Peakflächen eine schwache Abhängigkeit zum verwendeten Entrainervolumen aufweisen. Auch die relative Standardabweichung in Tabelle 24 ist mit 4,96 % niedrig ausgeprägt. Essigsäure zeigt ein sichtbares Tailing aufgrund der hohen Wechselwirkung mit der analytischen Säule. Für Essigsäure beträgt das Tailing ca. 0,5 Minuten und ist damit deutlich ausgeprägt. Es kann jedoch noch als normal betrachtet werden, da sich das Tailing für stark polare Stoffe allgemein erhöht [Schaller, 2004]. Messfehler aufgrund des Tailings werden durch das Auswerten der gesamten Peakfläche ausgeschlossen [Grob et al., 2004]. Dies kann mit einem konstanten Flächenzuwachs begründet werden, dass durch die Kalibrierung erfasst wird.

Insgesamt betrachtet hat das verwendete Entrainervolumen einen geringen Einfluss auf die erhaltenen Peakflächen. Um die Einstellung des Gleichgewichts zu beschleunigen, sollte das Entrainervolumen so gering wie möglich gewählt werden [Kolb et al., 1997]. Ein Milliliter erscheint somit vorteilhaft für die Analysen auch in Bezug auf die zu pipettierenden Gesamtvolumina.

6.3.4. Probenvorbereitung für die Headspace-Analytik

Für die Probenvorbereitung wurde eine Mischung aus Entrainer und Biodiesel mit definiertem Molenbruch mittels gasdichten Mikroliterspritzen (1 μL , 10 μL und 500 μL) und 1000- μL - sowie 200- μL -Pipetten in einem 20-mL-Headspace-Gefäß vorbereitet. Aufgrund der teils geringen Volumina wurde parallel eine gravimetrische Überprüfung anhand einer Mikrogrammwaage durchgeführt. Tabelle 25 zeigt die Daten der Probenvorbereitung von 1-Butanol/Biodiesel als Beispiel. Die Einwaage von 1-Butanol beträgt 13 μg und wurde gravimetrisch mit einer relativen Unsicherheit von ca. $\pm 10\%$ (Ablesbarkeit: 0,0001 mg) bestimmt. Das Gesamtvolumen einer Probenreihe wurde immer konstant gehalten, um eine gleichbleibende Gasphase über der Probe zu gewährleisten. Der benötigte Molenbruch wurde aus der Dichte und der gewogenen Masse der Stoffe ermittelt.

Tabelle 25: Beispiel einer Probenvorbereitung von 1-Butanol/Biodiesel zur Herstellung eines Molenbruchs von 0,61/99,39.

Stoff	Molmasse [g/mol]	Dichte [g/cm ³]	Einwaage [μg]	Mol [mMol]	Molenbruch [%]
1-Butanol	74,12 ^b	0,81 ^b	13	0,00175	0,61
Biodiesel	294,86 ^a	0,88 ^c	841	2,85	99,39

Generell wurde die Probenvorbereitung der Mischungen nach der Open-Vial-Technik durchgeführt [Kolb et al., 1997], bei der die Analyten mittels Mikroliterspritze in das Probengefäß injiziert werden.

Die Probenvorbereitung wurde im Detail wie folgt durchgeführt:

1. Spülung der Mikroliterspritze (Diethylether) mit deren 5-fachem Volumen.
2. Die Spritze wurde mit dem Entrainer drei Mal gespült.
3. Evtl. vorhandene Luftblasen wurden durch Spülung entfernt.
4. Das Zielvolumen wurde aufgezogen und am Boden des Probengefäßes eingebracht.
5. Die Masse des Entrainers wurde mittels Mikrogrammwaage bestimmt.
6. Im Falle von Abweichungen wurde Entrainer entfernt oder hinzugefügt und die Entrainermasse neu bestimmt.
7. Das Zielvolumen von Biodiesel wurde mit der Pipette in das Probengefäß eingebracht.
8. Die Masse des Biodiesels wurde mittels Mikrogrammwaage bestimmt.
9. Das Probengefäß wurde durch eine Crimp Cap luftdicht verschlossen.
10. Der korrekte Sitz des Crimp Cap wurde überprüft.

Um Fehler in der Probenvorbereitung zu minimieren, wurde nach der Zugabe des Biodiesels die pipettierte Masse bestimmt und der Molenbruch neu berechnet. Nach Abschluss der Probenvorbereitung wurde das Probengefäß mittels Crimp Cap verschlossen. Hierbei kamen doppelt versiegelte Aluminium Crimp Caps zum Einsatz. Im Falle von Carbonsäure als Entrainer wurde ein veränderter Messablauf durchgeführt, der im Folgenden behandelt wird.

Im Versuch zeigte sich bei höheren Anteilen von Säure eine Bildung von Abbauprodukten des RME nach einem Zeitraum von ca. sechs Stunden. Dies konnte auch gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die benötigte Zeit für die Vermessung eines Entrainers kann mit ca. zehn Stunden inklusive Probenvorbereitung angenommen werden. Dies bedeutete, dass die zuletzt gemessenen Proben in einem Lauf dem Entrainer für eine längere Zeit ausgesetzt waren. Um die Bildung von Abbauprodukten zu vermeiden, wurden Proben mit hohen Konzentrationen an Säure zuerst gemessen und der Messdurchlauf auf eine Probenanzahl von drei Proben begrenzt. Durch diese Methodik wurde die Bildung von Abbauprodukten aufgrund der geringeren Kontaktzeit der Carbonsäuren mit Biodiesel wirksam verhindert. Insgesamt konnte durch die durchgeführten Maßnahmen die Kontaktzeit des Entrainers mit Biodiesel um den Faktor fünf auf ca. zwei Stunden verringert werden.

6.3.5. Festlegung der Equilibrierungszeit

Es war notwendig, die optimale Equilibrierungszeit der Biodieselprouben zu bestimmen, um eine stabile Gasphase der entsprechenden Fettsäuremethylester zu erhalten. Hierfür wurde die Gasphase für Biodiesel bei 120 °C in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit untersucht. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von Biodiesel stellt diese Untersuchung den ungünstigsten Fall dar, um eine stabile Gasphase für hochsiedende Stoffe auszubilden. Zur Durchführung wurden Messungen mit einer Equilibrierungszeit von 5 bis 30 Minuten durchgeführt und die erhaltenen Peakflächen für C18:1, C18:2 und C18:3 integriert und in Tabelle 26 ausgewertet. Abbildung 60 zeigt die erhaltenen Peaks von Biodiesel in der Übersicht.

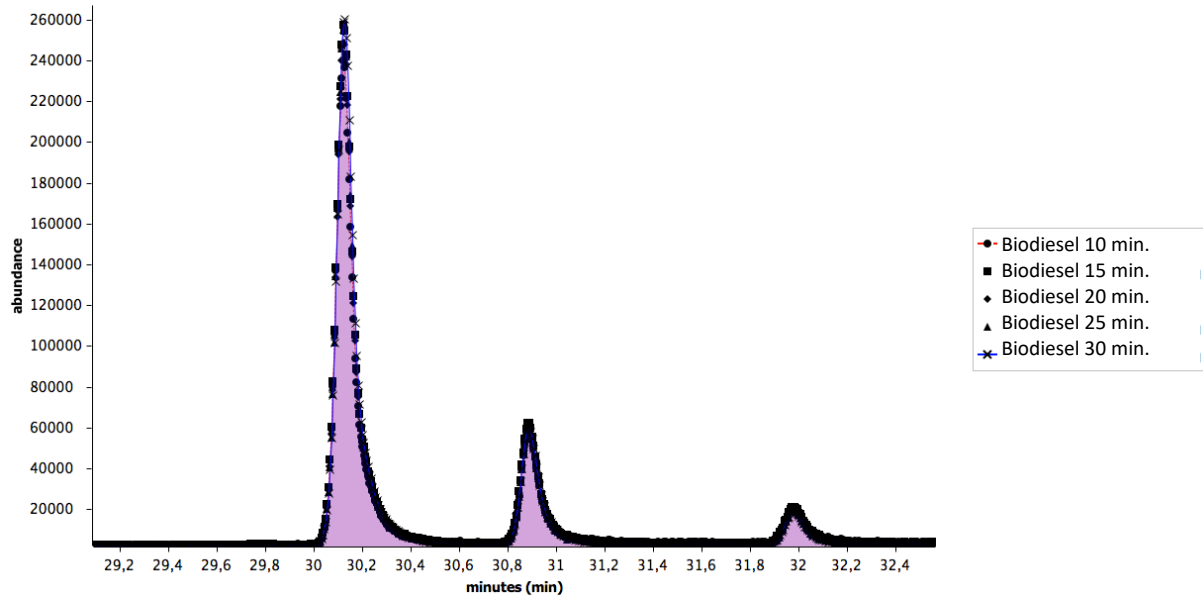


Abbildung 60: Erhaltenen Peaks von Biodiesel bei 120°C in der Übersicht, von links: C18:1, C18:2, C18:3.

Abbildung 61 zeigt die erhaltenen Peaks von C18:1 im Detail. In dieser Ansicht wird deutlich, dass die Peakflächen mit der Dauer der Equilibrierungszeit ansteigen und eine Sättigung erreichen. Zur besseren Verdeutlichung wurden die Peakflächen ausgewertet und der Verlauf in Abbildung 62 dargestellt.

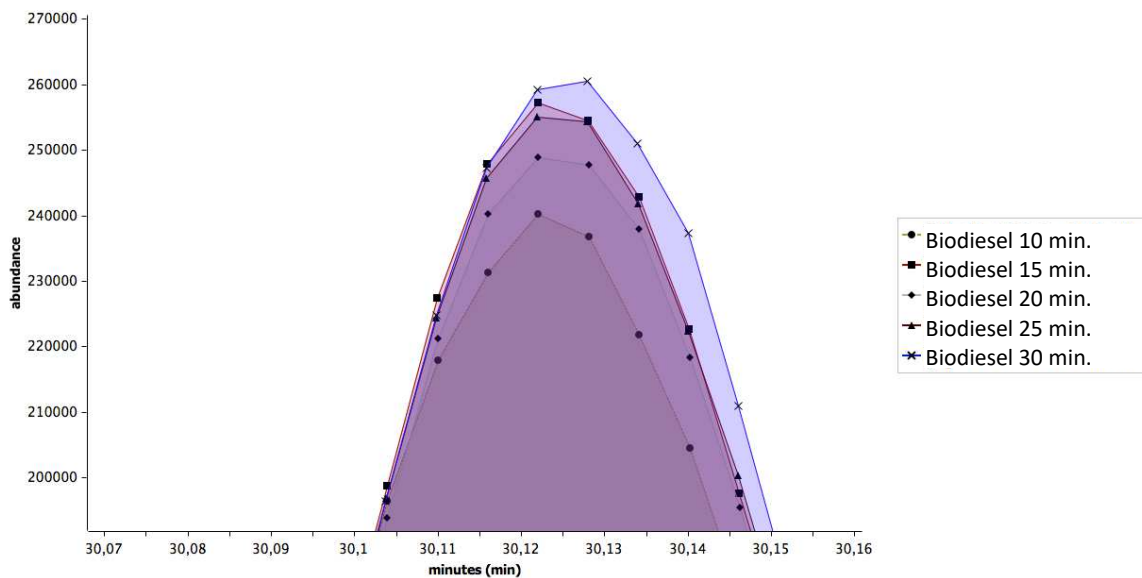


Abbildung 61: Detailansicht der erhaltenen Peaks von C18:1.

Tabelle 26: Erhaltene Peakflächen für Biodiesel in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit.

Equi. Zeit [min.]	Peakfläche C18:1	Peakfläche C18:2	Peakfläche C18:3
5	9.690.694	8.146	662
10	13.015.933	3.087.206	957.270
15	14.029.154	3.250.261	986.322
20	13.720.953	3.067.129	1.019.259
25	13.958.953	3.048.189	1.035.189
30	14.234.012	3.236.432	809.322

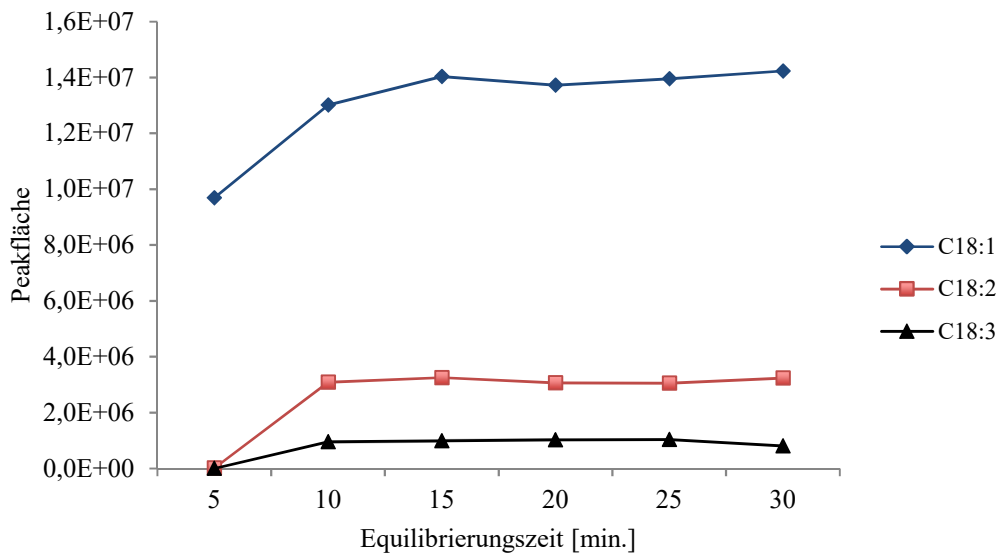


Abbildung 62: Verlauf der Peakflächen für C18:1, C18:2 sowie C18:3 in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit.

Abbildung 62 zeigt deutlich, dass eine Equilibrierungszeit kleiner zehn Minuten zur Einstellung eines Gleichgewichts nicht ausreichend ist. Ab ca. 15 Minuten sind die erhaltenen Peakflächen für alle untersuchten Fettsäuremethylester im Rahmen der Messunsicherheit stabil und es kann von einem stabilen Gleichgewicht ausgegangen werden. Für die vorliegende Arbeit wurde daher eine ausreichend lange Equilibrierungszeit von 60 Minuten mit einem Sicherheitsfaktor von zwei gewählt.

6.3.6. Nachweisbarkeit von RME in der Gasphase sowie oxidative Stabilität

Für diesen Zweck wurde RME für mehrere Equilibrierungstemperaturen mittels HSGC untersucht und die Nachweisbarkeit der wichtigsten Fettsäuremethylester, der Einfluss der Biodieseloxidation sowie das Signal/Rausch-Verhältnis der Peaks wurden ermittelt. Die verwendeten Headspace-Parameter sind in Tabelle 22 zu finden.

Abbildung 63 zeigt die erhaltenen Total Ionenstrom Chromatogramme (TIC) für RME in einem Temperaturbereich von 70 °C bis 90 °C. Es wird deutlich, dass im unteren Temperaturbereich die RME-Signale ein niedriges Signal to Noise Verhältnis (S/R) besitzen und damit ein hohes Rauschen aufweisen.

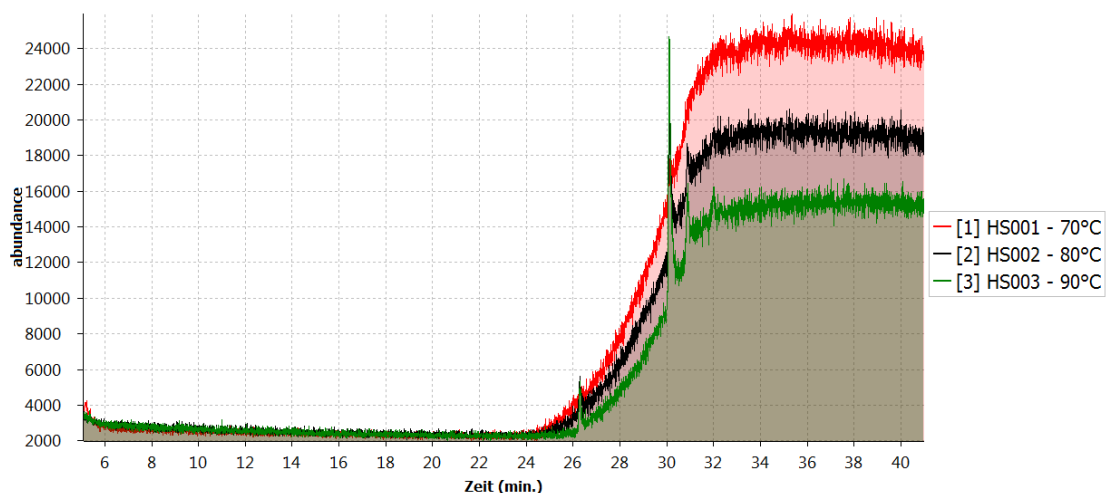


Abbildung 63: Übersicht der gemessenen Headspace-Gaschromatogramme von RME: Temperaturbereich: 70 °C - 90 °C.

Tabelle 27 zeigt die gefundenen Analyten, die S/R sowie die Retentionszeit (RT) für die gemessenen Temperaturen. C16:0 zeigt sich im Temperaturbereich von 70 °C bis 100 °C als bedingt auswertbar. Ab 80 °C kann für C18:1 ein auswertbares Signal mit einem S/R von 35,0 gefunden werden. Ab einer Temperatur von 110 °C verbessert sich der S/R auf 236,8.

Tabelle 27: Gemessener Signal to Noise Ratio von C16:0 und C18:1 für unterschiedliche Temperaturen.

	Match Quality ^a [%]	Retentionszeit [min.]	Signal to Noise Ratio bei Temperatur				
			70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C
C16:0	41,6	26,3	<<	8,7	8,9	10,8	23,4
C18:1	68,8	30,1	<<	35,0	40,6	106,4	236,8

^a NIST 08 MS Database Match Factor bei 80 °C [Stein, 2008].

Für die folgenden Analysen kann daher angenommen werden, dass bei einer Temperatur von 70 °C keine RME-Anteile in der Gasphase vorhanden sind und C18:1 ab einer Temperatur von 80 °C mit gutem S/R nachgewiesen werden kann. Zum Vergleich zeigt Abbildung 64 das erhaltene TIC im oberen Temperaturbereich von 140 °C mit den detektierten RME Hauptbestandteilen von 24 bis 35 Minuten.

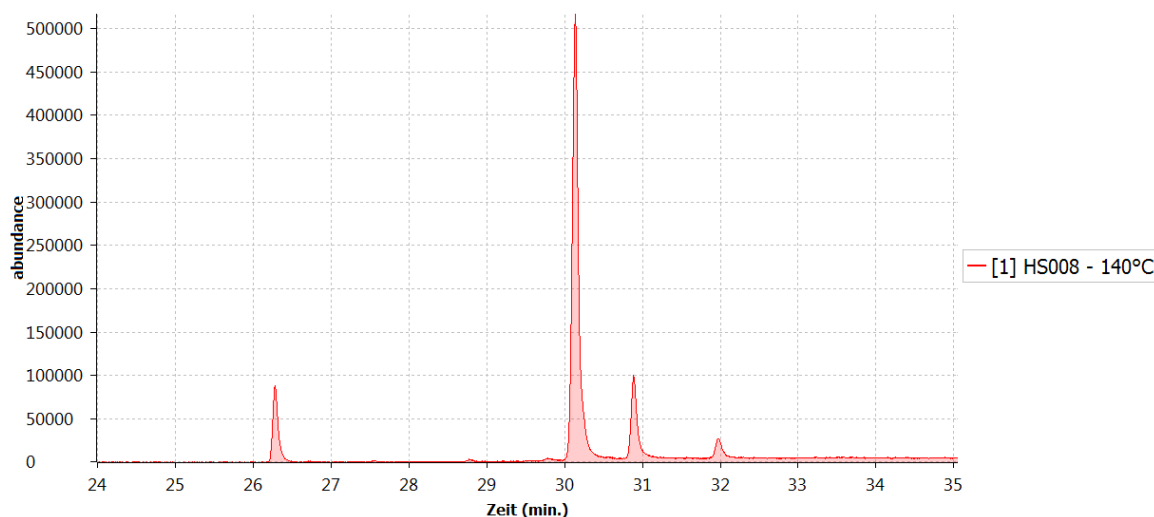


Abbildung 64: Gemessenes TIC von RME bei einer Temperatur von 140 °C mit detektierten Analyten im Zeitbereich von 24 Minuten bis 35 Minuten.

Tabelle 28: Übersicht der detektierten Analyten des RME mittels HSGC bei 140 °C.

Peak	Retentionszeit [min.]	S/R	Peakfläche	Match Quality ^a [%]
C16:0	26,30	30,5	4.312.538	93,4
C18:1	30,13	179,4	29.140.339	96,6
C18:2	30,88	33,3	5.299.568	91,0
C18:3	31,97	7,8	1.404.403	87,3

^a NIST 08 MS Database Match Factor

Aus Tabelle 28 geht hervor, dass die Analyten bei einer Temperatur 140 °C mit hohen S/R detektiert werden können. C18:1 erzielt hier einen S/R von 179,4 sowie 96,6 % Match Quality. Es wäre daher sinnvoll, eine höhere Equilibrierungstemperatur für die Analysen zu wählen. Für die vorliegenden Untersuchungen sind höhere Temperaturen jedoch nicht anwendbar, bzw. muss der korrekten Temperaturwahl zusätzliche Aufmerksamkeit geschenkt werden. Zu hohe Temperaturen führen zur Bildung von Abbauprodukten, wobei vorrangig Hexanal sowie leichtflüchtige niedermolekulare Verbindungen als Abbauprodukte der Fettsäuren gebildet werden [Belitz et al., 2006], siehe Tabelle 7 sowie Tabelle 29. Dies führt durch die Bildung von Abbauprodukten mit unterschiedlichem Dampfdruck zu einer verfälschten Messung des Dampfdrucks der Gasphase. Zusätzliche Messfehler können zudem durch die abnehmende Peakflächen (Abbau) von C18:1 verursacht werden, welche in den Analysen als Berechnungsgrundlage dienen.

Abbildung 65 zeigt die gemessenen TIC von RME in einem Temperaturbereich von 120 °C bis 150 °C sowie 0 bis 14 Minuten. Es wird deutlich, dass mit höherer Temperatur der Anteil von Abbauprodukten zunimmt.

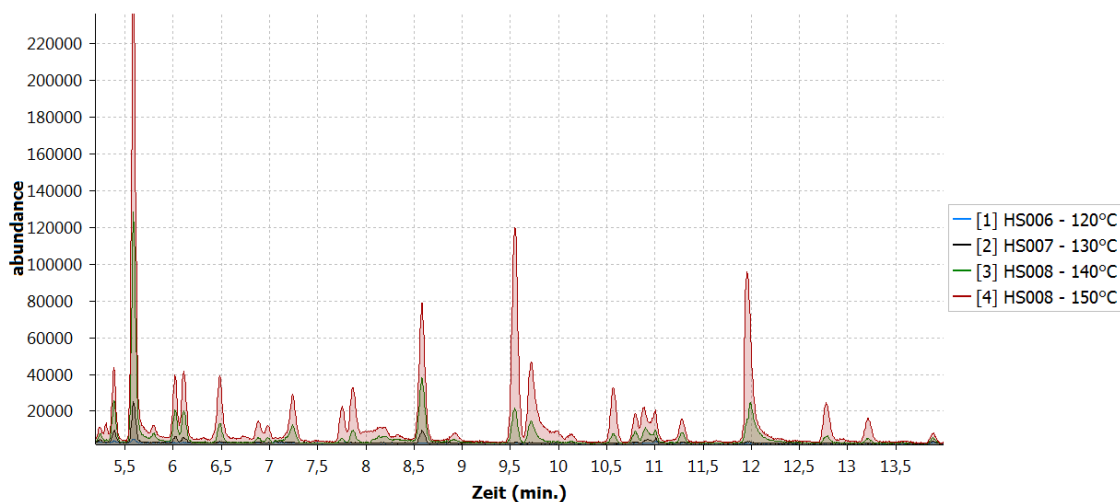


Abbildung 65: TIC von RME in einem Temperaturbereich von 120 °C - 150 °C und von 0 bis 14 Minuten.

Der Anteil der leichtflüchtigen Abbauprodukte ist stark von der Equilibrierungstemperatur abhängig. Tabelle 29 zeigt die gemessenen Peakflächen der drei deutlichsten Abbauprodukte von RME in einem Temperaturbereich von 120 °C bis 150 °C.

Tabelle 29: Anteil der gemessenen Abbauprodukte in Abhängigkeit der Equilibrierungstemperatur.

Analyt	Retentionszeit [min.]	Match Factor ^a [%]	Peakfläche bei Temperatur [°C]			
			120	130	140	150
Hexanal	5,6	91,0	0	689.436	3.973.380	8.256.278
2-Heptenal	8,6	90,8	0	268.336	1.414.758	3.166.813
Nonanal	9,7	92,4	0	0	664.991	2.552.639

^a für 150 °C, NIST 08 – MS Database Match Factor.

Die Ergebnisse der detektierten Abbauprodukte decken sich mit den Ergebnissen von Belitz et al. [2006]. Es wird zudem eine Vielzahl von weiteren leichtflüchtigen Säuren detektiert, hierunter auch Essigsäure und Hexansäure. Dies wurde auch von Ogawa et al. [2008] beobachtet. Ab einer Temperatur kleiner gleich 130 °C werden keine messbaren Abbauprodukte mehr detektiert. Aus den vorangegangenen Voruntersuchungen kann geschlossen werden, dass bei einer Temperatur von 70 °C keine RME-Anteile in der Gasphase detektiert werden. Eine maximale Temperatur von 120 °C beeinflusst die Stabilität der Fettsäuremethylester nicht negativ bzw. können erste Abbauprodukte bei einer Temperatur von 130 °C beobachtet werden. Für die Wechselwirkungsuntersuchungen kann folglich unter Beachtung der Siedetemperaturen der Entrainer (Tabelle 16) eine Equilibrierungstemperatur von 70 °C festgelegt werden. Im Folgenden soll auf die notwendige Detektorlinearität eingegangen werden (siehe auch Kapitel 4.5.4).

6.3.7. Nachweis der Detektorlinearität und Nachweisgrenze

Es muss eine Linearität des Analytsignals des Detektors vorhanden sein, um Aktivitätskoeffizienten mit der in dieser Arbeit genutzten Methode zu messen. Im Folgenden wird daher die Detektorlinearität anhand der Dampfdruckveränderung von zwei Referenzstoffen nachgewiesen. Für die Untersuchung wurden Cyclohexan sowie zusätzlich Biodiesel als Referenz gewählt. Die Detektorlinearität wurde anhand des Dampfdruckverlaufs der Stoffe Biodiesel und Cyclohexan bestimmt. Ergänzend wurde nach DIN 32645 die Nachweis- und Bestimmungsgrenze der Methode für niedrige Dampfdrucke aus den Kalibrierdaten von C18:1 bestimmt.

Für den Nachweis der Detektorlinearität im unteren Dampfdruckbereich wurde der Temperaturbereich von 80 °C bis 130 °C gewählt. In diesem Bereich konnten ausreichend hohe S/R für C18:1 ermittelt (Tabelle 27) sowie nur eine geringe Bildung von Abbauprodukten festgestellt werden (Tabelle 29). Für Cyclohexan wurde aufgrund der Überschneidung mit den Dampfdruckbereichen der gewählten Entrainer der Temperaturbereich von 60 °C bis 80 °C gewählt. Wie bereits erwähnt wurde als Equilibrierungstemperatur der Aktivitätsmessungen 70 °C gewählt. Diese Temperatur ist für die Mehrzahl der ausgewählten Entrainer tauglich. Höhere Temperaturen sind möglich, jedoch sollte der Siedepunkt des jeweiligen Analyten nicht überschritten werden [Agilent Technologies, 2000].

Der niedrige Dampfdruck von Biodiesel ermöglicht eine gute Abschätzung der unteren Temperaturgrenze für die HSGC-Analytik sowie der Detektorlinearität im gewählten Temperaturbereich. In der Literatur finden sich für Biodiesel überwiegend Daten, die für Temperaturen größer 200 °C gültig sind. Grund hierfür ist der niedrige Dampfdruck von RME unter Normalbedingungen. Für die festgelegten Temperaturen von 80 °C bis 130 °C sind keine Daten gefunden worden. Daher wurde der Dampfdruck von Biodiesel für diese Temperaturen mittels Gleichung (26) aus den Antoine-Parametern berechnet, die von Yuan et al. [2005] für die einzelnen Fettsäuren berichtet wurden. Für die Berechnungen wurde der Dampfdruck des C18:1 Methylesters gewählt, der den Hauptbestandteil des verwendeten Biodiesels darstellt (Tabelle 2, sowie Abbildung 64). Zur Absicherung der Werte wurden in der Literatur bekannte Dampfdruckdaten von C18:1 vergleichend herangezogen. Tabelle 30 zeigt die bekannten Literaturdaten sowie die berechneten Dampfdrucke für C18:1.

Tabelle 30: C18:1 Dampfdrucke für verschiedene Temperaturen.

Temperatur [K]	Literatur [Pa]	Berechnet ^c [Pa]	Abweichung [%]
474	1000 ^b	1197	+19,7
487,2	2000 ^a	2036	+1,8
622,2	100.000 ^b	101.000	+1

^a[Weast et al., 1989] ^b[Graboski et al., 1998] ^c[Yuan et al., 2005]

Die Abweichungen der berechneten Daten von den Literaturdaten liegen bei maximal 20 %, wobei ein Trend für zu hohe Dampfdrucke erkennbar wird. Die Abweichungen für die berechneten Werte sinken mit steigender Temperatur, was mit der steigenden Genauigkeit der Literaturdaten bei höheren Dampfdrücken erklärt werden kann. Die Berechnung fand mittels tabellierter Antoine-Parameter statt. Der Wert für 474 K liegt weit unterhalb der Siedetemperatur von Biodiesel (Abbildung 17) und weist daher auch die größte Abweichung auf. Abbildung 66 zeigt die gemessene Detektorlinearität für C18:1 unter Verwendung der errechneten Dampfdrucke bei den jeweiligen Temperaturen aus Tabelle 31 und Tabelle 32. Die Linearität ist mit $R^2 = 0,99721$ sehr gut. Die ermittelnden Abweichungen in Tabelle 30 wirken sich damit nicht deutlich aus.

Tabelle 31: Berechnete Dampfdrucke für C18:1 und Cyclohexan.

Stoff	Antoine-Parameter			Berechneter Dampfdruck bei Temperatur [Pa]					
	A	B	C	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C
C18:1	9,9155 ^a	2583,52 ^a	-96,15 ^a	0,73	1,74	3,88	8,20	16,47	31,63
Cyclohexan	4,13983 ^b	1316,544 ^b	-35,581 ^b	51936	72329	98652	-	-	-

^a[Yuan et al., 2005] ^b[NIST, 2013]

Tabelle 32: Erhaltenen Peakfläche von C18:1 in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. vom Dampfdruck.

Temperatur [°C]	Dampfdruck nach Tabelle 31 [Pa]	Peakfläche
80	0,73	$8,03 \cdot 10^5$
90	1,74	$1,00 \cdot 10^6$
100	3,88	$2,88 \cdot 10^6$
110	8,20	$5,75 \cdot 10^6$
120	16,47	$1,05 \cdot 10^7$
130	31,63	$2,20 \cdot 10^7$

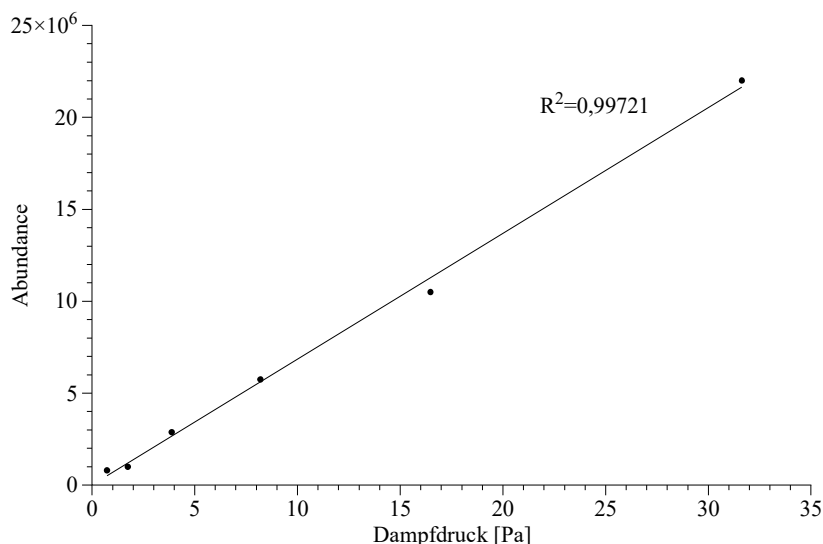


Abbildung 66: Gemessene Linearität des Detektors im unteren Dampfdruckbereich für C18:1.

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für die in dieser Arbeit entwickelte HSGC-Methode konnte nach DIN 32645 an C18:1 dargestellt werden. Tabelle 33 zeigt die berechneten Grenzen in der Übersicht. Die Nachweisgrenze kann mit 0,07 Pa angegeben werden (Sensitivität: 626,896 Fläche/Pa) und bietet somit ausreichend Reserve selbst für geringe Dampfdruckänderungen. Eine Übersicht der Berechnung findet sich in Anhang 27. Die Untersuchung zeigt, dass eine belastbare und quantitative Messung geringer Dampfdrucke mit dem HSGC-System möglich ist.

Tabelle 33: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für die in dieser Arbeit entwickelten HSGC-Methode nach DIN32645 an C18:1.

	Grenze in Pascal
Nachweisgrenze	0,07
Erfassungsgrenze	1,31
Bestimmungsgrenze	2,58

Abbildung 67 zeigt die gemessene Detektorlinearität für Cyclohexan unter Verwendung der errechneten Dampfdrucke (Tabelle 34) bei den jeweiligen Temperaturen. Die Linearität ist mit $R^2 = 0,9983$ sehr gut. Die Untersuchung zeigt, dass eine quantitative Messung geringer Dampfdrucke auch im oberen Dampfdruckbereich mit dem HSGC-System möglich ist.

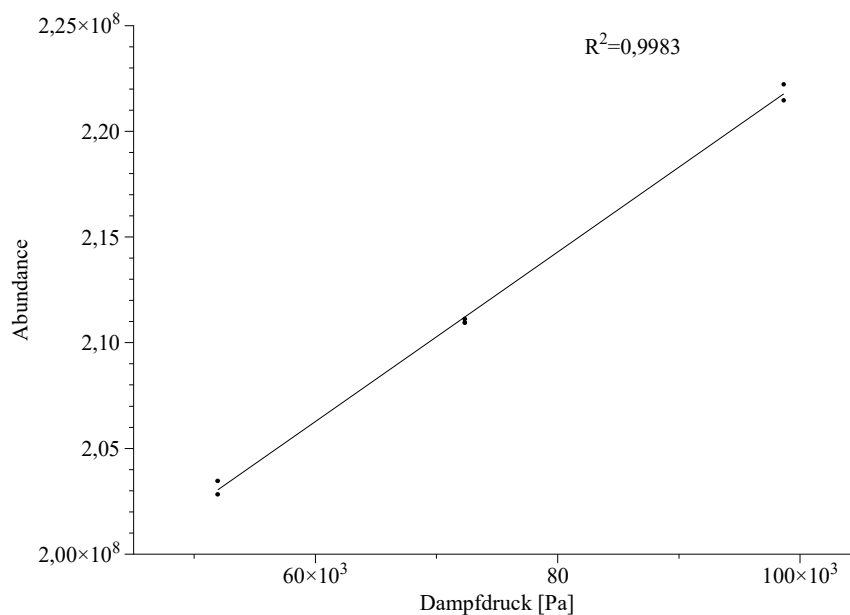


Abbildung 67: Gemessene Linearität des Detektors im oberen Dampfdruckbereich für Cyclohexan.

Tabelle 34: Erhaltenen Peakfläche von Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. vom Dampfdruck.

Temperatur [°C]	Dampfdruck nach Tabelle 31 [Pa]	Peakfläche
60	51936	20,34 · 10 ⁷
60	51936	20,28 · 10 ⁷
70	72329	21,09 · 10 ⁷
70	72329	21,11 · 10 ⁷
80	98652	22,22 · 10 ⁷
80	98652	22,14 · 10 ⁷

Tabelle 35 zeigt die berechneten Dampfdrucke der Entrainer bei der festgelegten Untersuchungstemperatur von 70 °C. 1,2,3-Pentandiol, Cyclohexanhexol, 1,5-Pentandiol sowie Carbonyl-di-amid können nicht mit der HSGC-Methode gemessen werden, da der Dampfdruck, unter der Bestimmungsgrenze der HSGC-Methode liegt. Die Mehrzahl der Entrainer liefert jedoch ausreichend hohe Dampfdrucke für eine belastbare Untersuchung.

Tabelle 35: Dampfdrucke der untersuchten Entrainer [Marcus, 1999; NIST, 2013].

Entrainer	Dampfdruck 70 °C [Pa]
1-Butanol	1495
2-Butanol	3415
1-Propanol	38648
2-Propanol	69637
1-Hexanol	2884
1-Heptanol	1144
2-Heptanol	3219
Ethanol	78343
2-Pentanol	14985
1,3-Propandiol	90,43
1,2-Ethandiol	304,4
1,2,3-Propantriol	≈ 1
Ethylenglycol	304,4
Cyclohexanhexol	≈ 1
Cyclohexanol	≈ 7000
Phenol	≈ 7600
1,5-Pentandiol	≈ 1
1-Octanol	≈ 400
Butanal	92698
Carbonyl-di-amid	≈ 0,2
2-Pentanon	56096
Butanon	74000
Diacethyl	78457
Ameisensäure	43086
Essigsäure	21412
Propansäure	6241
Pentansäure	710,5
Butansäure	1352

6.3.8. Vergleich gemessener Aktivitätskoeffizienten mit Literaturwerten

Der Vergleich des Messwertes eines Messsystems mit einem weiteren unabhängigen Messsystem ist eine gebräuchliche Methode, um die Robustheit einer analytischen Methode zu bewerten [Moidoveanu et al., 2002]. Für die weiteren untersuchten Entrainer sind jedoch keine Literaturdaten zur Wechselwirkung mit Biodiesel bekannt. Die Robustheit der Methode muss daher durch ein anderes Kriterium bestimmt werden.

Zur Validierung der Robustheit der hier entwickelten HSGC-Methode wurde der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung $\gamma^{i\infty}$ von Ethanol-Wasser gemessen und mit Literaturdaten verglichen. Für die Messung des Aktivitätskoeffizienten (auch Grenzaktivitätskoeffizient) wird der Aktivitätskoeffizient des Entrainers beim gegebenen Molenbruch x_i mittels

einer linearen Funktion gegen 0 extrapoliert [Hachenberg et al., 1996; Whitehead et al., 1999; Bay, 2007]. Der benötigte Molenbruch für eine unendliche Verdünnung kann nicht generell angegeben werden und wird in einem Bereich von 0,0005 bis 0,005 vorgeschlagen [Hovorka et al., 2002], wohingegen auch Molenbrüche von 0,01 als ausreichend erachtet werden [Bullock, 2009]. Daher wurde für die Untersuchungen der Grenzaktivitätskoeffizienten der Aktivitätskoeffizient für kleine Molenbrüche ermittelt und darauf geachtet, dass die lineare Funktion eine hohe Regression aufweist. Dadurch wird sichergestellt, dass der Molenbruch klein genug ist und nicht in den exponentiellen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten fällt (Abbildung 40). Ein zu großer Molenbruch würde sich in einer schlechten Korrelation der entsprechenden linearen Funktion äußern.

Tabelle 36 zeigt den gemessenen Aktivitätskoeffizienten Ethanol-Wasser im Vergleich mit zwei Literaturdaten. Abbildung 68 stellt den Verlauf und die Interpolation des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung dar. Für die Messung wurde der Aktivitätskoeffizient von fünf Konzentrationen bestimmt und gegen 0 extrapoliert. Der Schnittpunkt mit der Ordinate (Intercept) stellt den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung dar.

Tabelle 36: Gemessener Aktivitätskoeffizient für Ethanol-Wasser im Vergleich mit Literaturwerten.

Referenz	γ^∞ bei 70 °C	$\Delta\gamma^\infty$ zu Referenz	Abweichung [%]
Messung	6,90	-	-
Wittig [Wittig et al., 2003]	7,05	0,15	2,2
Mertl [Mertl, 1972]	7,24	0,34	4,9

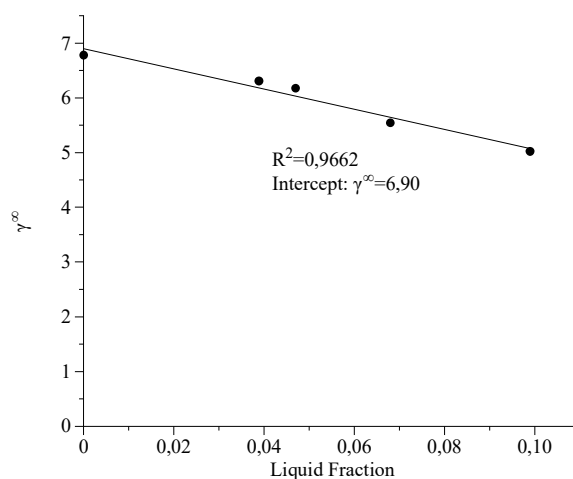


Abbildung 68: Gemessener Verlauf des Aktivitätskoeffizienten von Ethanol-Wasser.

Im Vergleich mit den Literaturdaten zeigt sich für [Wittig et al., 2003] eine Abweichung von 2,2 % sowie 4,9 % für [Mertl, 1972]. Die Korrelation des Verlaufs des Aktivitätskoeffizienten kann mit $R^2 = 0,9662$ als sehr hoch bewertet werden. Der Wert von $\Delta\gamma^\infty$ zeigt nur eine geringe Abweichung von maximal 4,9 % oder $\Delta\gamma^\infty = 0,34$. Im Vergleich unterscheidet sich der Aktivitätskoeffizient von 2-Methyl-1-Propanol, der von Whitehead et al. [Whitehead et al., 1999] sowie von Hovorka et al. [Hovorka et al., 2002] bestimmt wurde, um $\Delta\gamma^\infty = 2,1$, was noch als gute Übereinstimmung gewertet wurde. Die vorliegende Untersuchung liefert somit einen gut übereinstimmenden Wert für den Aktivitätskoeffizienten.

Es soll nochmals erwähnt werden, dass das wichtigste Messkriterium für die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten die präzise und genaue Bestimmung des Dampfdrucks einer binären Mischung ist. Die Messbarkeit von Entrainern ist daher von einer resultierenden Dampfdruckänderung abhängig, die durch die entsprechenden Wechselwirkungen mit Biodiesel verursacht wird. In Kapitel 6.3.7 konnte gezeigt werden, dass die Bestimmungsgrenze der Methode mit ca. 2,6 Pascal angenommen werden kann, siehe Tabelle 33. Liegt demnach eine messbare Dampfdruckänderung größer oder gleich 2,6 Pascal vor, kann von einer richtigen Messung des Aktivitätskoeffizienten für unendliche Verdünnung ausgegangen werden. Die Mehrzahl der untersuchten Entrainer liefert einen weitaus höheren Dampfdruck als es für die Methode benötigt wird und ist somit über die entwickelte Methode analysierbar, siehe Tabelle 35.

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, dass die Messbarkeit der Entrainer gegeben und die vorliegende Methode ausreichend robust für die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten ist. Für die folgenden Analysen wird, laut Tabelle 36, eine relative Unsicherheit von 10 % mit einem Sicherheitsfaktor von zwei angenommen. Die liegt zudem auch über der ermittelten Messunsicherheit der Peakflächen von 1,3 % (Tabelle 23) und schließt diese Unsicherheit folglich mit ein.

6.4. Parameter für die Signifikanzanalyse mittels des Softwarepakets Gretl

Für die statistische Auswertung wurden die Ergebnisse aus Kapitel 7.1 in eine Matrixschreibweise überführt und in das Programm Gretl eingelesen. Abbildung 69 zeigt exemplarisch die Gretl-Daten für die HBD-Wechselwirkung der untersuchten Entrainer. Analog zu den HBD-Daten wurden auch HBA- und Van-der-Waals-Daten in das Programm überführt.

Durch die laufende Nummer (ID) wird eine eindeutige Zuordnung zum jeweiligen Entrainer gewährleistet. Im gezeigten Beispiel wurden so 17 Entrainer auf statistische Signifikanz untersucht. Eine Übersicht über die benutzten Daten findet sich in Tabelle 39 und Tabelle 40.

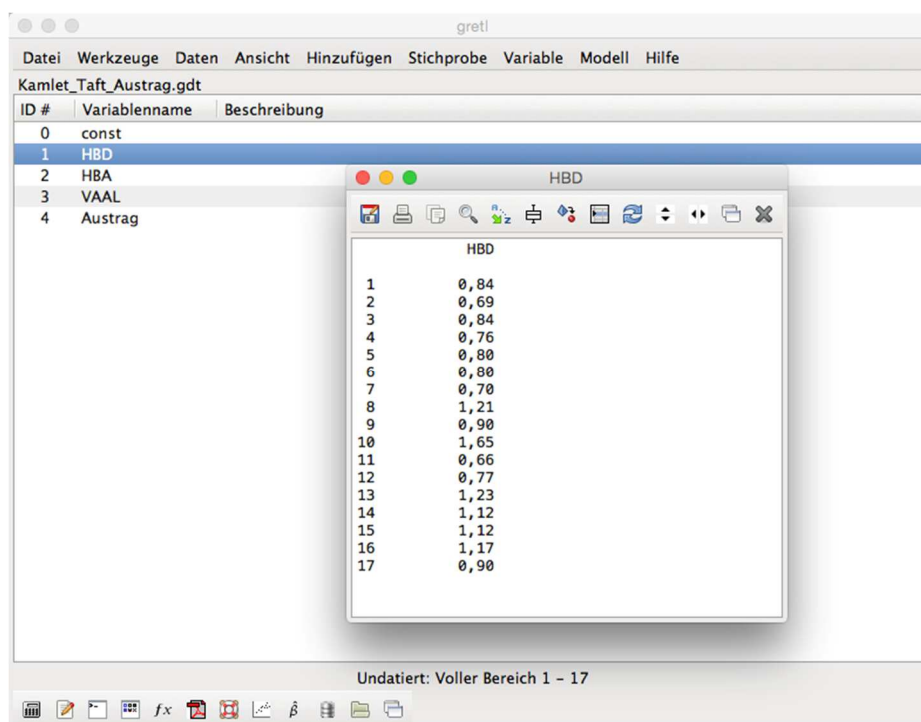


Abbildung 69: Eingabe der Gretl-Daten für die HBD-Wechselwirkung von 17 Entrainern.

Das benutzte Modell ist die Methode der binär logistischen Regression, das standardmäßig in Gretl implementiert ist.

6.5. Simulation der Entrainer-Wechselwirkungen

Für die Berechnungen mussten die Elektronenverteilungen der jeweiligen Entrainerstrukturen sowie der Biodieselmoleküle bestimmt werden. Dies wurde mittels des Programmpakets Turbomole durchgeführt. Für die durchgeführten Simulationsberechnungen in dieser Arbeit sind zudem die möglichen Konformere der betrachteten Entrainer von Bedeutung. Dies hat den Hintergrund, dass sich in verschiedenen Konformationen z.B. die Polarität eines Moleküls deutlich unterscheiden kann, wenn intramolekulare Wasserstoffbrücken (Kapitel 4.4.4) möglich sind [Eckert, 2013]. Dies wird u.a. auch im Vergleich der σ -Profile unterschiedlicher Konformere deutlich, die je nach Konformer unterschiedliche HBD-, HBA- oder Van-der-Wall-Wechselwirkungen aufweisen können [Hellweg, 2009]. Beispielsweise zeigte Spuhl [2006], dass theoretische Untersuchungen des Phasengleichgewichts des 2-Butanol/Wasser-

Systems nicht die besten Vorhersageergebnisse bei Verwendung des energieärmsten 2-Butanol-Konformers lieferten. Es war nötig, eine größere Anzahl von Konformeren in die Berechnung einzubeziehen, um die Genauigkeit der Vorhersage zu verbessern.

Ausgehend von den Beobachtungen von Spuhl [2006] wurden alle relevanten Konformere der betrachteten Entrainer berechnet, um eine bessere Vorhersage der Wechselwirkungen mit Biodiesel durchführen zu können. Hierbei wurde der Fokus nicht nur auf die möglichst vollständige Darstellung der verschiedenen Entrainer-Konformere gelegt, sondern es wurde insbesondere auch die Möglichkeit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung und deren Einfluss auf die stattfindenden Wechselwirkungen berücksichtigt. Zudem flossen diese Betrachtungen auch in die Modellierung der verwendeten Molekülstruktur des Biodiesels mit ein. Tabelle 37 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchte Konformeranzahl der simulierten Entrainer.

Tabelle 37: Anzahl der berechneten Entrainer-Konformere.

Entrainer	Konformeranzahl
Ethanol	2
1-Propanol	2
2-Propanol	2
1-Butanol	2
2-Butanol	4
1-Hexanol	2
Ameisensäure	1
Essigsäure	2

Im Falle der einfachen Struktur der Ameisensäure existieren keine Konformere, da die Bildung eines Konformers mit der Rotation des kompletten Moleküls einhergeht. Die Konformere werden durch die Rotation relevanter Drehachsen gebildet. Abbildung 70 zeigt die Konformere von Ethanol mit einer relevanten Drehachse und zwei relevanten Konformeren. Zur Unterscheidung werden die Konformere mit einem Präfix versehen. Das Konformer Ethanol_C1 ist die stabilste Konfiguration. Eine Drehung der Methylgruppe an der gestrichelten Linie führt nicht zu einer merklichen Veränderung der Oberflächenladung des Moleküls. Begründet ist dies mit der allgemein bekannten unipolarität von Methylgruppen, die beispielsweise auch als Schutzgruppe für Phenole zum Einsatz kommen [Vollhardt et al., 2011]. Damit bleibt nur eine relevante Drehachse erhalten (rote Linie). Eine 110°-Rechtsdrehung in Blickrichtung um die verbleibende Drehachse (Sauerstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung) führt zum Konformer Ethanol_C0. Eine Drehung um 180° wäre energetisch betrachtet sinnlos, da das

Wasserstoffatom zu nahe an die Wasserstoffatome des Alkylrests gelangen würde (Pfeillinie). Nach Newman wäre diese Konformation voll ekliptisch (überlappend) [Hellwich, 2007], die energetisch instabilste Variante und damit das Vorhandensein eines solchen Konformers höchst unwahrscheinlich. Eine 110° -Linksdrehung in Blickrichtung führt zu einem Enantiomer von Ethanol_C0, das aufgrund der identischen Moleküloberfläche (PCD) für die vorliegenden Untersuchungen nicht von Interesse ist.

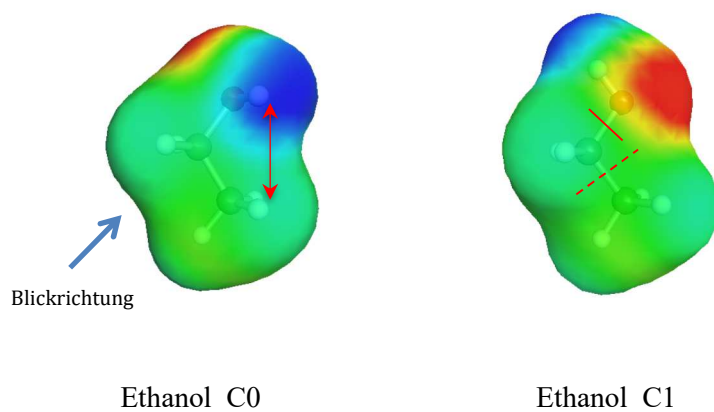


Abbildung 70: Konformere des Ethanols.

7. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel beschreibt die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen an Entrainern zur Klärung des Schleppeffekts auf Biodiesel. Es werden einleitend die Ergebnisse der Destillationsversuche aufgezeigt und diskutiert. Anschließend wird auf die Aktivitätsmessungen von Entrainern und Biodiesel eingegangen. Das Kapitel schließt mit den Simulationen der Wechselwirkungseigenschaften von Entrainern auf Biodiesel ab.

7.1. Effizienzversuche zu Entrainern

Im Folgenden werden die durchgeführten Destillationsuntersuchungen an 19 Entrainern hinsichtlich des Austrags von Biodiesel diskutiert. Die Details und Hintergründe der Entrainerauswahl finden sich in Kapitel 6.1. Die angewandte Destillationsmethode wurde in Kapitel 6.2 ausführlich behandelt.

Tabelle 38 zeigt die Ergebnisse der Destillationsversuche in der Übersicht. Die Wiederfindungsrate bezieht sich auf das Entrainervolumen und beschreibt den Anteil an wiedergewonnenem Entrainer in Prozent.

Tabelle 38: Übersicht der getesteten Entrainern mit den gefundenen Biodieselanteilen im Destillat, Dipolmoment sowie Wiederfindung des eingesetzten Anteils an Entrainer.

Name	Entrainer Nummer	Biodieselanteil [μL]	Dipolmoment [10^{-30}Cm]	Wiederfindung [% (v/v)]
1-Butanol	1	0	5,53 (22°C)	90
2-Butanol	2	0	5,53 (22°C)	90
1-Propanol	3	0	5,53 (22°C)	90
2-Propanol	4	0	5,47 (30°C)	90
1-Hexanol	5	0	5,47 (25°C)	90
1-Heptanol	6	0	5,70 (22°C)	90
2-Heptanol	7	0	5,70 (22°C)	90
1,2-Ethan-di-ol	8	0	7,53 (193,5°C)	90
Ameisensäure	9	230,8 (2,3 %)	5,03 (72°C,150°C)	90
Essigsäure	10	170,2 (1,7 %)	5,60 (30°C)	90
Propansäure	11	34,8 (0,03 %)	5,17 (30°C)	90
1,2,3-Propan-tri-ol	12	12,8 (0,2 %)	8,90 (15°C)	< 5
Cyclohexanhexol	13	15,6 (0,3 %)	9,39 (25°C)	< 5
Carbonyl-di-amid	14	0	15,20 (25°C)	< 10
Phenol	15	0	4,08 (25°C)	< 10
Wasser	16	0	6,18 (25°C)	90
1,5-Pentandiol	17	0	8,30 (25°C)	< 10
Cyclohexanol	18	0	6,17 (25°C)	< 10
Pentaerythrit	19	0	n.a.	< 10

Ohne Einsatz von Entrainer wurden keine Anteile von Biodiesel im Destillat gefunden. Die Austragstemperaturen (Destillationstemperatur, bei der Biodiesel im Destillat gefunden wurde) sind in einem schmalen Temperaturbereich von 160 °C bis 180 °C angesiedelt. Verglichen mit dem Siedebereich von Biodiesel von ca. 330 °C (siehe Abbildung 17) stellt dies eine deutliche Absenkung der Siedetemperatur dar. Die relative Unsicherheit der Destillationsmethode kann mit 20 % relativ angenommen werden. Dies wurde aus drei durchgeführten Destillationen an Ameisensäure abgeleitet.

Ein- und zweiwertige Alkohole zeigten keinen Austrag von Biodiesel (Entrainer 1 bis 8). Carbonsäuren zeigten einen Anteil von Biodiesel im Destillat (Entrainer 9 bis 11).

Hierbei konnte in den Destillaten, erhalten aus einer Motoröl/Biodiesel-Mischung (200 mL) mit einem Gehalt von 10 mL Biodiesel, durch den Einsatz von Ameisensäure 230,8 µL, durch den Einsatz von Essigsäure 170,2 µL und von Propionsäure 34,8 µL Biodiesel im Destillat gefunden werden. 1,2,3-Propantriol (bzw. Glycerin) und Cyclohexanol zeigten einen geringen Gehalt von 12,8 µL bzw. 15,6 µL Biodiesel im Destillat. Für Carbonyldiamid, mit dem höchsten Dipolmoment von $15,20 \cdot 10^{-30}$ Cm aller getesteten Entrainer, konnte kein Biodiesel im Destillat gefunden werden. Während die leichter siedenden Entrainer (Entrainer 1 bis 11 und 16) annähernd zu 90 % (v/v) abdestilliert werden konnten, wurden die höher siedenden Entrainer (Entrainer 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19) aufgrund der maximalen Destillationstemperatur von 180 °C nicht vollständig wiedergefunden. Der deutliche Gehaltsunterschied in den entfernten Biodieselanteilen zwischen den leichter siedenden Entrainern 9, 10, 11 sowie den höher siedenden Entrainern 12 und 13 ist daher auf die geringeren Destillatanteile durch die erhöhte Siedetemperatur von Entrainern 12 und 13 zurückzuführen.

Im Folgenden soll eine statistische Voruntersuchung helfen, den Zusammenhang zwischen dem Austragsvermögen der Entrainer und dessen physikalischen Parametern herauszustellen. Hierzu wird das Ereignis „Ein Entrainer trägt Biodiesel aus, Ja oder Nein“ in Abhängigkeit der untersuchten chemischen und physikalischen Entrainer-Ausprägungen Dipolmoment, HBA oder HBD, Anzahl der polaren Gruppen und/oder Siedetemperatur analysiert. Hierfür wird die Methode der binär logistischen Regression durchgeführt, siehe Kapitel 4.6.

7.1.1. Allgemeiner Einfluss des Dipolmoments auf den Biodieselaustrag

Die statistische Signifikanz des Zusammenhangs zwischen Dipolmoment und Biodieselaustrag soll mittels binär logistischer Statistik untersucht werden. Pentaerythrit konnte aufgrund fehlender Information zum Dipolmoment nicht berücksichtigt werden. Als Signifikanzniveau wird $\alpha = 0,05$ (95 %) gewählt. Für die Berechnungen wurde das Programm Gretl verwendet (Kapitel 4.6).

Abbildung 71 zeigt die Regression unter Verwendung von Daten aus Tabelle 38. Die Abszisse zeigt das Dipolmoment der eingesetzten Entrainer, die Ordinate zeigt die Wahrscheinlichkeit für den Biodieselaustrag, der binär codiert wurde (1 = Austrag, 0 = Kein Austrag).

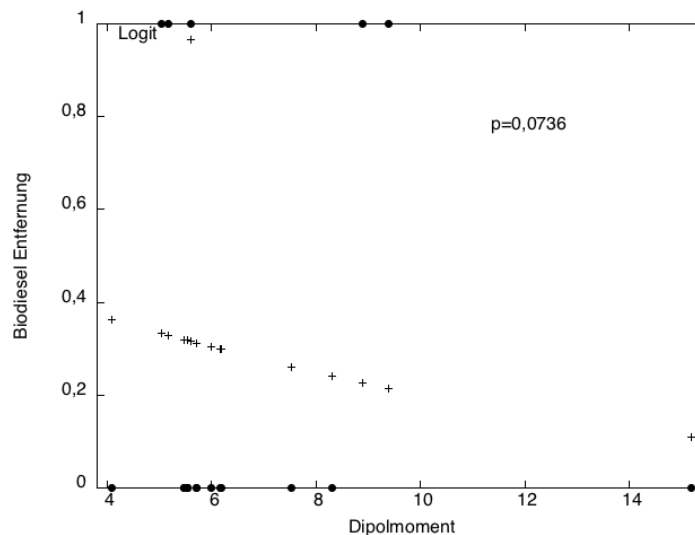


Abbildung 71: Logistische Regression für den Biodieselaustrag in Abhängigkeit des Dipolmoments.

Die statistische Signifikanz des Tests beträgt $p = 0,0736$ und liegt damit über dem angenommenen Vertrauensbereich von $\alpha = 0,05$ (95 %). Daher ist die Signifikanz nicht nachgewiesen. Der logistische Fit des Wahrscheinlichkeitsverlaufs weist für steigende Dipolmomente auf eine sinkende Wahrscheinlichkeit für den Austrag hin. Dies heißt, dass dieser Zusammenhang unwahrscheinlich ist und die Werte zu 95 % zufallsverteilt sind.

Eine weitere Regression wurde für den Biodieselanteil im Destillat und im Dipolmoment sowie in der Siedetemperatur des Entrainers angestrebt. Die Wiederfindungsraten der Carbonsäuren betragen alle über 90 % (v/v) und waren im Rahmen der Messunsicherheit vergleichbar (siehe Tabelle 38). Daher konnte hier ein direkter Vergleich des entfernten Biodiesels durchgeführt werden, der unabhängig von den erhaltenen Destillatanteilen ist. Die höher sie-

denden Entrainer (Entrainer 12, 13, 14, 17, 18, 19) zeigen zu geringe Wiederfindungsraten < 10%, so dass keine Korrelation durchgeführt werden konnte.

Abbildung 72 zeigt die Abhängigkeit des entfernten Biodiesels vom Dipolmoment für die verwendeten Carbonsäuren unter Verwendung von Daten aus Tabelle 38. Es wird ersichtlich, dass auch hier keine Korrelation mit den erhaltenen Austrägen gefunden werden kann. Daher wird davon ausgegangen, dass das Dipolmoment im vorliegenden Versuch keinen Einfluss auf die Höhe des Biodieselaustrags ausübt.

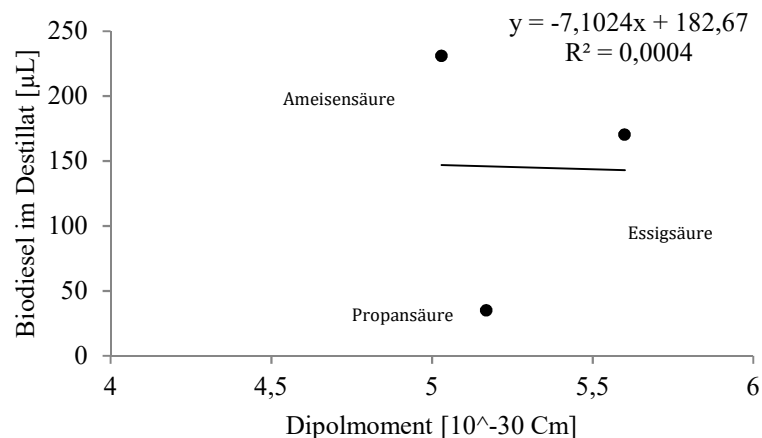


Abbildung 72: Korrelation des entfernten Biodiesels zum Dipolmoment der eingesetzten Carbonsäuren unter Verwendung von Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 38.

Abbildung 73 zeigt die Abhängigkeit des entfernten Biodiesels von der Siedetemperatur des Entrainers.

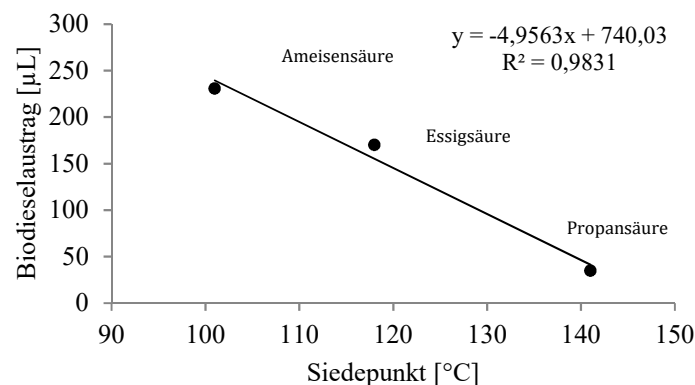


Abbildung 73: Korrelation des entfernten Biodiesels zur Siedetemperatur der eingesetzten Carbonsäuren unter Verwendung von Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 38.

Dieser Effekt ist vorrangig in der Molekülstruktur der verwendeten Carbonsäuren zu finden. Die Molekülstruktur besitzt einen linearen Einfluss auf die Siedetemperatur der untersuchten Carbonsäuren. Abbildung 74 zeigt die Abhängigkeit der Siedetemperatur von der Kettenlänge bzw. Anzahl der Kohlenstoffatome der Carbonsäuren.

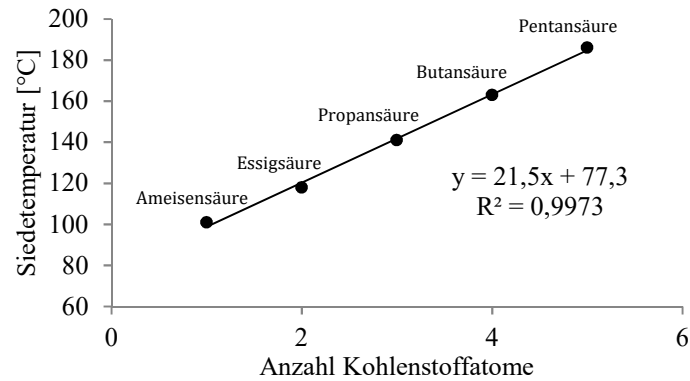


Abbildung 74: Korrelation der Siedetemperatur von Carbonsäuren mit der Anzahl der Kohlenstoffatome unter Verwendung von Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 38.

Hier stellt sich eine gute Korrelation mit einer Regression von $R^2 = 0,9831$ ein. Aufgrund der hohen Korrelation ist von einem Einfluss der Siedetemperatur auszugehen, der jedoch bedingt durch die annähernd gleichen Anteile der Carbonsäuren nicht direkt von der Siedetemperatur verursacht werden kann. Daher muss ein anderer Effekt für die unterschiedlichen Austräge verantwortlich sein. Die Siedetemperatur steigt linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome mit sehr hoher Regression von $R^2 = 0,9973$. Dies erscheint auf den ersten Blick trivial, führt jedoch aufgrund der direkten Linearität und unter Verwendung von Daten aus Abbildung 73 zu einer direkten Verknüpfung der Kettenlängen der verwendeten Carbonsäuren mit den erzielten Austrägen, was in Abbildung 75 gezeigt ist. Die Korrelation weist eine gute Regression von $R^2 = 0,9537$ auf.

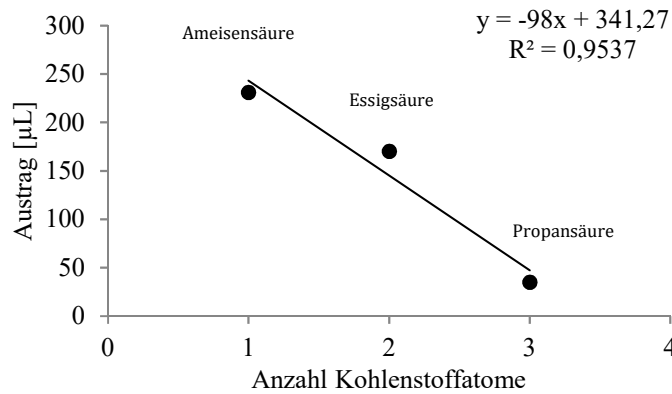


Abbildung 75: Korrelation der Kettenlänge von Carbonsäuren mit den Austrägen von Biodiesel unter Verwendung von Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 38.

Daher darf angenommen werden, dass im vorliegenden Fall ein direkter Zusammenhang zwischen den verwendeten Molekülstrukturen der Carbonsäuren mit deren Fähigkeit, Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen, besteht. Dies ist ein Hinweis auf den Einfluss der Molekülstruktur für die Eignung eines Entrainer, Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen. Dies wird vertiefend in Kapitel 7.2 behandelt und zusätzlich am Beispiel von Aktivitätsmessungen an Entrainern diskutiert.

7.1.2. Einfluss der polaren Gruppen auf den Biodieselaustrag

Eine erhöhte Anzahl von polaren Gruppen bzw. Atomen kann die Wechselwirkung zwischen Entrainer und Biodiesel erhöhen bzw. erhöht das Dipolmoment und die Polarität eines Stoffs. Dies wird sich direkt auf die Wechselwirkungsqualitäten des betrachteten Moleküls auswirken [Reichardt, 2004]. Aufgrund diesen Effekts soll im Folgenden eine Bewertung der Anzahl vorhandener polarer Gruppen bzw. Atome in Hinsicht auf einen erzielten Austrag erfolgen. Tabelle 39 zeigt die Anzahl der polaren Hydroxygruppen für die mittels Destillation untersuchten Entrainer.

Tabelle 39: Übersicht der Anzahl von polaren Gruppen der untersuchten Entrainer mit den entfernten Anteilen von Biodiesel.

Entrainer	Anzahl Hydroxygruppen	Biodiesel im Destillat 1 = Ja; 0 = Nein
1-Butanol	1	0
2-Butanol	1	0
1-Propanol	1	0
2-Hropanol	1	0
1-Hexanol	1	0
1-Heptanol	1	0
2-Heptanol	1	0
1,2-Ethan-di-ol	2	0

Ameisensäure	1	1
Essigsäure	1	1
Propansäure	1	1
1,2,3-Propan-tri-ol	3	1
Cyclohexanhexol	6	1
Carbonyl-di-amid	0	0
Phenol	1	0
Wasser	1	0
1,5-Pentandiol	2	0
Cyclohexanol	1	0
Pentaerythrit	4	0

Einwertige Alkohole mit einer polaren Hydroxygruppe zeigen keinen Austrag von Biodiesel. Carbonsäuren weisen eine polare Säuregruppe sowie ein weiteres exponiertes Sauerstoffatom auf und zeigten im Destillationsversuch auch einen Austrag von Biodiesel. Propantriol besitzt drei Hydroxygruppen, die alle eine exponierte Stellung aufweisen. Cyclohexanhexol weist sechs Hydroxygruppen auf.

Abbildung 76 zeigt den statistisch bewerteten Einfluss der Hydroxygruppen auf einen möglichen Austrag von Biodiesel. Der logistische Fit weist auf eine höhere Wahrscheinlichkeit für den Austrag bei geringerer Anzahl von Hydroxygruppen hin. Die Signifikanz beträgt hier $p = 0,4531$ und liegt damit über dem Signifikanzniveau. Deshalb sind die Werte statistisch rein zufallsverteilt. Auch grafisch erscheinen die Werte nicht geordnet und deuten auf eine rein zufällige Verteilung hin.

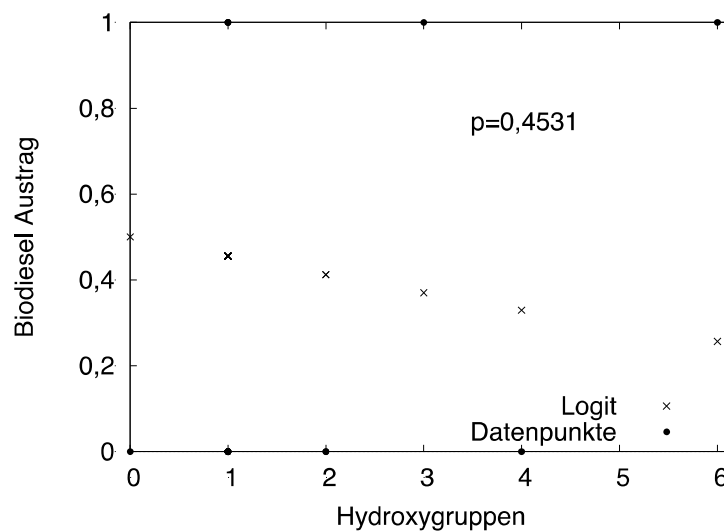


Abbildung 76: Logistische Regression des Einflusses der Hydroxygruppen.

7.1.3. Betrachtung des Einflusses der Kamlet-Taft-Wechselwirkungsparameter

Weitere Signifikanzanalysen wurden für die Wechselwirkungsarten zwischen Entrainer und Biodiesel durchgeführt. Tabelle 40 zeigt die Kamlet-Taft-Parameter für die statistisch betrachteten Entrainer (siehe auch Kapitel 4.4.5).

Tabelle 40: Stoffdaten nach [Marcus, 1999] [Marcus, 1991] [Reichardt, 2004].

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*	Biodiesel im Destillat 1 = Ja, 0 = Nein
1-Butanol	0,84	0,84	0,47	0
2-Butanol	0,69	0,80	0,40	0
1-Propanol	0,84	0,90	0,52	0
2-Propanol	0,76	0,84	0,48	0
1-Hexanol	0,80	0,84	0,40	0
1-Heptanol	0,80	0,84	0,40	0
2-Heptanol	-	-	-	0
1,2,3-Propantriol	1,21	0,51	0,62	1
1,2-Ethandiol	0,90	0,52	0,92	0
Cyclohexanhexol	-	-	-	1
Phenol	1,65	0,36	0,72	0
Cyclohexanol	0,66	0,84	0,45	0
Pentaerythrit	-	-	-	0
1,5-Pentandiol	0,70	0,82	0,76	0
Carbonyl-di-amid-	-	-	-	0
Ameisensäure	1,23	0,38	0,65	1
Essigsäure	1,12	0,45	0,58	1
Propansäure	1,12	0,45	0,58	1
Wasser	1,17	0,47	1,09	0

Es wurde je eine Analyse für eine Wechselwirkungsart durchgeführt. Aufgrund fehlender Daten konnten Cyclohexanhexol, Pentaerythrit und Carbonyldiamid nicht in die Untersuchung mit einbezogen werden. Für 2-Heptanol wurden die Kamlet-Taft-Werte für 1-Heptanol aufgrund dessen struktureller Ähnlichkeit verwendet. Im Vergleich mit den Unterschieden der Kamlet-Taft-Werte von 1-Propanol und 2-Propanol wird diese Annahme nur einen geringen Einfluss auf das Ergebnis ausüben.

Abbildung 77 zeigt die Signifikanzanalyse für die Hydrogen-Bond-Donator-Fähigkeit der Entrainer. Die Signifikanz beträgt $p = 0,1071$ und liegt damit über dem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ (95 %). Dies bedeutet, dass die Werte höchstwahrscheinlich zufällig verteilt sind und keine Abhängigkeit gegeben ist.

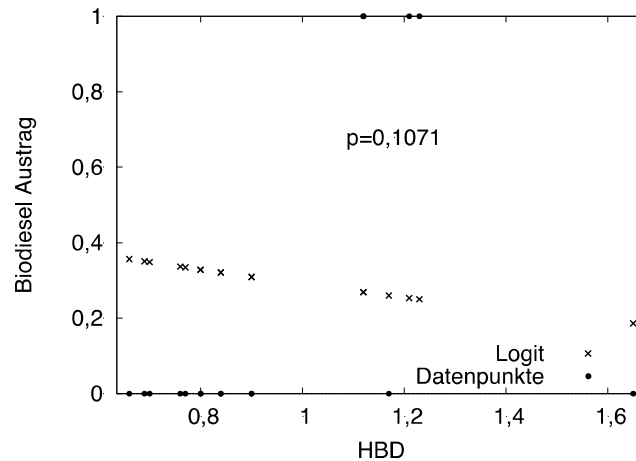


Abbildung 77: Signifikanzanalyse für die HBD-Fähigkeit der untersuchten Entrainer.

Abbildung 78 zeigt die Signifikanzanalyse für die Hydrogen-Akzeptor-Fähigkeit der untersuchten Entrainer. Die Signifikanz beträgt $p = 0,0132$ und liegt damit unter dem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ (95 %). Dies bedeutet, dass die Werte höchstwahrscheinlich einer Abhängigkeit unterworfen und damit signifikant sind. Mit sinkender HBA-Fähigkeit des Entrainers steigt die Wahrscheinlichkeit an, Biodiesel im Destillat vorzufinden.

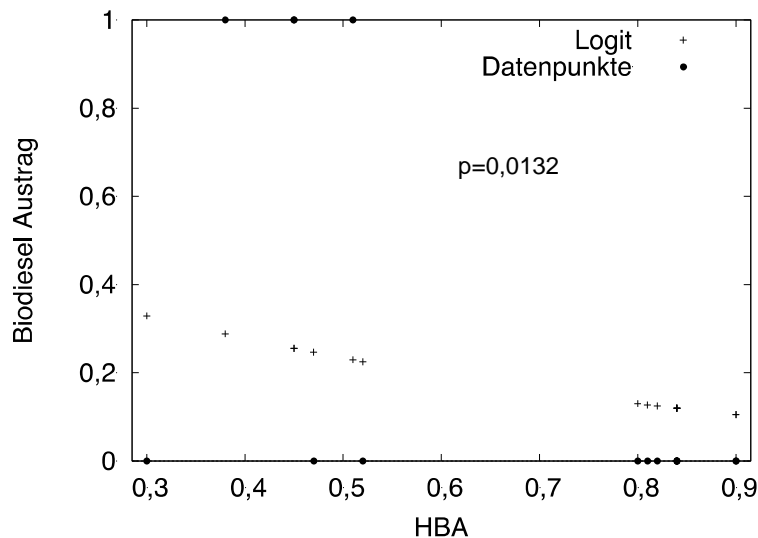


Abbildung 78: Signifikanzanalyse für die HBA-Fähigkeit der untersuchten Entrainer.

Abbildung 79 zeigt die Signifikanzanalyse für die Van-der-Waals-Wechselwirkungsfähigkeit der untersuchten Entrainer. Die Signifikanz beträgt $p = 0,0584$ und liegt damit knapp über dem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ (95 %). Dies bedeutet, dass die Werte höchstwahrscheinlich zufällig verteilt sind und keine Abhängigkeit gegeben ist. Es sollte jedoch beachtet werden, dass der p-Wert relativ niedrig ausfällt und evtl. aufgrund fehlender Daten die Unterschreitung des Signifikanzniveaus verfehlt wurde. Der logistische Fit deutet auf eine erhöhte

Wahrscheinlichkeit hin, mit sinkender Van-der-Waals-Wechselwirkungsfähigkeit Biodiesel im Destillat zu finden.

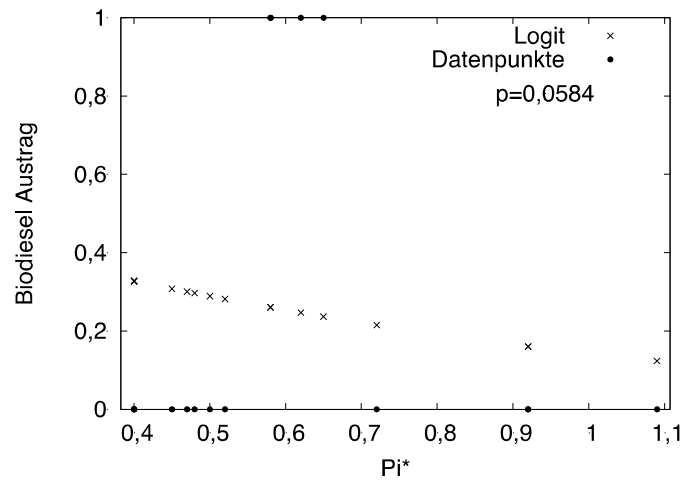


Abbildung 79: Signifikanzanalyse für die Van-der-Waals-Wechselwirkungsfähigkeit der untersuchten Entrainer.

Die Ergebnisse der statistischen Signifikanz für die untersuchten Ausprägungen der Entrainer zeigt Tabelle 41 in der Übersicht. Es wird deutlich, dass drei Ausprägungen der Entrainer, Dipolmoment, HBA, Van-der-Waals, eine höhere Signifikanz aufweisen, wobei HBA als signifikant eingestuft werden kann. Zusätzlich liefert der McFadden-R² einen guten Wert für den p-Wert.

Tabelle 41: Übersicht der statistischen Signifikanz der untersuchten Entrainer Ausprägungen.

Ausprägung	Signifikanzniveau	p-Wert	Werteanzahl	Signifikanz	McFadden-R ²
Dipolmoment	0,05	0,0736	19	Gering	-
Hydroxygruppen	0,05	0,4531	20	Nein	-
Hydrogen-Bond-Akzeptor	0,05	0,0132	17	Ja	0,173
Hydrogen-Bond-Donator	0,05	0,107	17	Nein	-
Van-der-Waals	0,05	0,0584	17	Gering	-

Das Ergebnis für die HBA-Ausprägung kann nicht ohne weiterführende Untersuchungen erklärt werden. Es stellt sich die Frage, warum bei sinkender HBA-Wechselwirkung ein Austrag von Biodiesel zu erwarten ist.

Generell formuliert, weisen Entrainer mit niedriger HBA-Ausprägung eine stärkere HBD-Ausprägung auf. Abbildung 80 zeigt die Korrelation der HBA- zur HBD-Ausprägung unter Verwendung von 32 Literaturwerten mit ausgeprägten HBA- und HBD-Fähigkeiten (entnommen aus Marcus et al. [1999]). Hier wird ersichtlich, dass mit steigender HBD-Fähigkeit

die HBA-Fähigkeit sinkt. Die lineare Regression ist mit $R^2 = 0,81265$ deutlich ausgeprägt und kann nach Haider [2000] als stark angenommen werden.

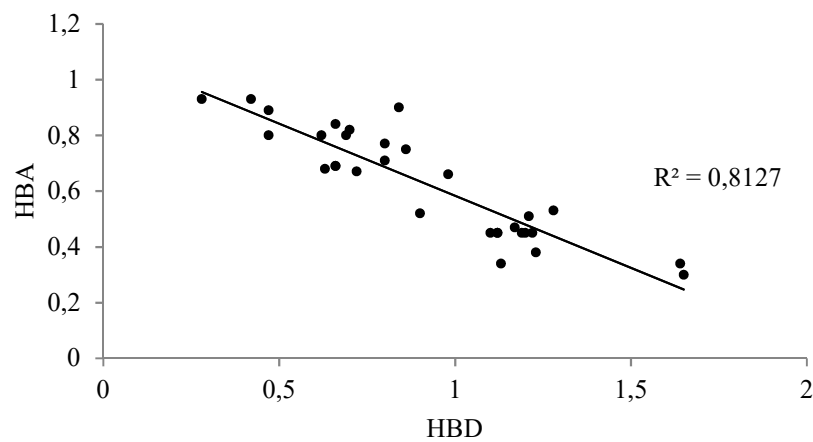


Abbildung 80: Korrelation der HBA-Fähigkeit zur HBD-Fähigkeit unter Verwendung von 32 Entrainern mittels Literaturwerten.

Die getesteten Entrainer, die einen Austrag von Biodiesel zeigten, besitzen alle eine hohe HBD-Ausprägung (siehe Tabelle 40, ausgenommen Cyclohexanhexol aufgrund fehlender Literaturdaten). Abbildung 81 zeigt nochmals die Ausprägungen der Entrainer und das Austragsverhalten in der Übersicht. Die Ordinate zeigt hier die Stärke der Ausprägung nach Kamlet-Taft an, die Abszisse den beobachteten Austrag von Biodiesel. Die HBD-Ausprägung im Bereich von 1 bis 1,4 zeigt bei vier der fünf getesteten Entrainer (Essig- und Propansäure zeigen gleiche Kamlet-Taft-Parameter, daher sind nur drei Datenpunkte zu sehen) einen Austrag von Biodiesel (roter Kreis, Abbildung 81), siehe Daten aus Tabelle 40. Dabei ist die HBA eher gering ausgeprägt, wie es aufgrund der Korrelation von HBD zu HBA (Abbildung 80) erwartet wird.

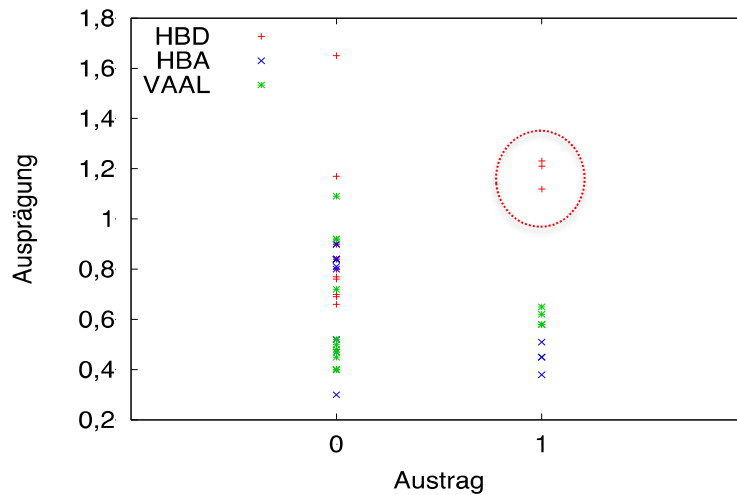


Abbildung 81: Ausprägungen der Entrainer und Austrag in der Übersicht. Entrainer mit hohen HBD und niedrigen HBA zeigen einen Austrag.

Vor diesem Hintergrund bekommt die statistische Signifikanz für HBA (siehe Abbildung 78) eine größere Bedeutung und stellt damit dar, dass mit sinkender HBA-Ausprägung bzw. steigender HBD-Ausprägung (siehe Abbildung 80) die Entrainer eine erhöhte Möglichkeit aufweisen, Biodiesel aus dem Motoröl aufgrund stärkerer Wechselwirkungsqualitäten zu entfernen. Die statistische Signifikanz des HBD-Austrags wurde bestimmt (siehe Abbildung 77), jedoch als nicht signifikant eingestuft. Es zeigt sich in diesem Fall ein Widerspruch zur ermittelten statistischen Signifikanz für HBD bzw. HBA (siehe Tabelle 41). Dieser Widerspruch kann jedoch unter Beachtung der für HBD-Parameter im Vergleich mit HBA-Parametern geringeren Ausprägung der Datenlage erklärt werden. Dies ist damit begründet, dass aufgrund der solvatochromen Messmethode der HBD-Parameter schwer von der Polarisierbarkeit (π^*) abgegrenzt werden kann. Der HBA-Parameter stellt also einen belastbareren Wert zu Verfügung [Abraham et al., 1991]. In dieser Arbeit ist die weniger belastbare Ausprägung des HBD gegenüber HBA jedoch unter Verwendung der Korrelation zwischen HBA und HBD nicht störend (siehe auch Abbildung 80).

Es konnte gezeigt werden, dass die stattfindenden intermolekularen Wechselwirkungen einen deutlichen Einfluss auf die Fähigkeit eines Entrainer ausüben, Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen (siehe Tabelle 38 sowie Abbildung 81). Jedoch zeigte sich auch, dass z.B. Phenol oder Wasser, die einen hohen HBD-Wert bzw. niedrigen HBA-Wert besitzen (siehe Tabelle 40), keinen Austrag von Biodiesel aufweisen. Die Kamlet-Taft-Parameter leisten daher nur einen ersten Hinweis auf die Bewertung der Voraussetzungen für Entrainer hinsichtlich der Wechselwirkung mit Biodiesel. Die statistischen Untersuchungen lieferten zudem einen Bei-

trag, um die notwendigen Ausprägungen für einen effizienten Entrainer besser zu erkennen. Jedoch sind zusätzliche Untersuchungen zur Wechselwirkungsfähigkeit der getesteten Entrainer notwendig, um im Detail zu klären, welche Ausprägungen Entrainer aufweisen müssen, um Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen. Im Folgenden werden daher umfangreiche Analysen zur Wechselwirkungsfähigkeit der Entrainer durch Messung des Aktivitätskoeffizienten durchgeführt, mit dem Ziel, die Wechselwirkung von Biodiesel mit den positiv getesteten Entrainern besser zu verstehen.

7.2. Aktivitätsmessungen an Entrainern und Biodiesel

Die folgenden Untersuchungen zielten darauf ab, den Mechanismus des Schleppeffekts im Detail zu verstehen, der sich in den Vorversuchen zeigte. Hierfür mussten u.a. die spezifischen Wechselwirkungen von Entrainern und Biodiesel eingehend untersucht werden. Für diesen Zweck wurde der Aktivitätskoeffizient γ^l und zudem der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung $\gamma^{i\infty}$ von ausgewählten Entrainern in Biodiesel mittels Headspace-Gaschromatographie untersucht. Aus den Untersuchungen kann die Stärke und Art der Wechselwirkung des Entrainers mit Biodiesel ermittelt werden und es lassen sich Rückschlüsse auf die vorherrschende Wechselwirkung des Entrainers mit Biodiesel ziehen. Die Auswahl der Entrainer umfasste mittels Destillation getestete Entrainer laut Tabelle 38 sowie weitere Substanzen mit ähnlicher Struktur bzw. Wechselwirkungsfähigkeiten zur Herausarbeitung des Struktureinflusses. Im Fokus stand, welche Wechselwirkungsart (HBD, HBA, π^*) von Biodiesel bevorzugt wird und ob sich die angedeutete Korrelation mit der HBD-Ausprägung bzw. HBA-Ausprägung mit dem Biodieselaustrag bestätigen lässt.

Im Vorfeld wurde die Wechselwirkung von Cyclohexan mit Biodiesel gemessen, um die Stärke der Wechselwirkung eines Stoffs mit sehr gering ausgeprägten Wechselwirkungsqualitäten darzustellen. Cyclohexan besitzt sehr gering ausgeprägte Wechselwirkungsqualitäten, was sich anhand der Kamlet-Taft-Parameter bzw. über das Dipolmoment darstellen lässt. Die HBD-, HBA- sowie π^* -Parameter sind 0 und Cyclohexan zeigt kein Dipolmoment (siehe auch Tabelle 16). Daher kann angenommen werden, dass sich keine nennenswerten Wechselwirkungen mit Biodiesel ergeben. Abbildung 82 zeigt den gemessenen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten mit Biodiesel in doppelt logarithmischer Darstellung.

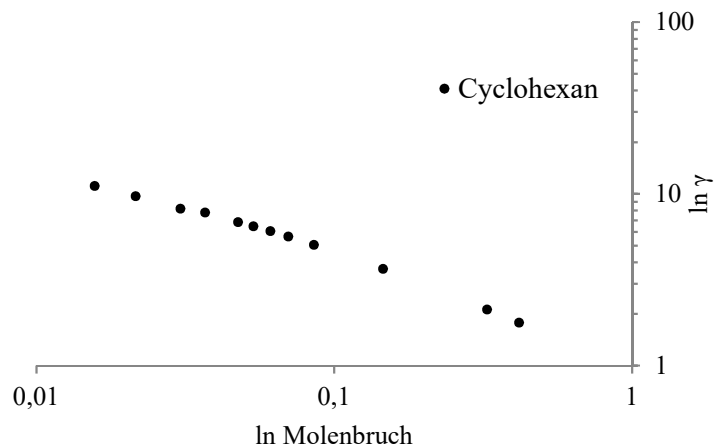


Abbildung 82: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Cyclohexan in doppelt logarithmischer Darstellung.

Es wird deutlich, dass sich der Aktivitätskoeffizient für kleine Molenbrüche des Entrainer großen Werten annähert. Dies bedeutet eine insgesamt schwache Wechselwirkung mit Biodiesel. Ein flacherer Verlauf des Aktivitätskoeffizienten gegen kleine Molbrüche würde auf eine stärkere Wechselwirkung hindeuten (siehe auch Kapitel 4.3.3). Ein direkter Vergleich der Verläufe der Aktivitätskoeffizienten mit dem Verlauf des Aktivitätskoeffizienten von Cyclohexan liefert eine relative Bewertung der Wechselwirkungsfähigkeit der getesteten Entrainer.

Um einen direkten Vergleichswert zu erhalten, kann ergänzend der Aktivitätskoeffizient für unendliche Verdünnung aus den Verläufen des Aktivitätskoeffizienten ermittelt werden. Die Details der Bestimmung wurden schon in Kapitel 4.5.4 behandelt und sollen an dieser Stelle nicht erneut aufgeführt werden. Abbildung 91 zeigt den Grenzaktivitätskoeffizienten für Cyclohexan ermittelt aus dem linearen Fit der entsprechenden Funktion.

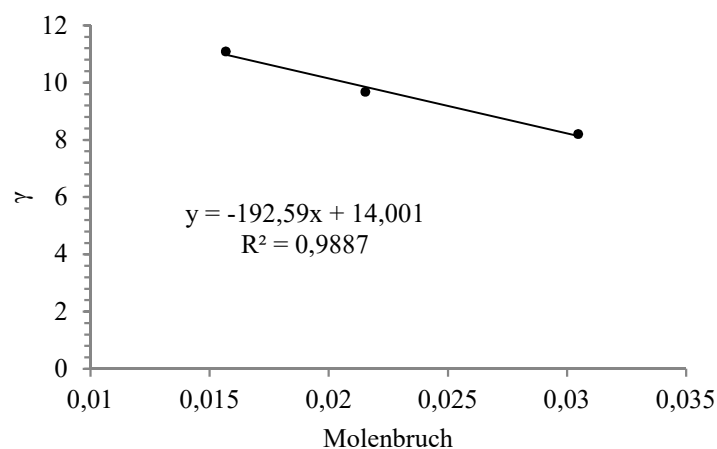


Abbildung 83: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Cyclohexan für kleine Molenbrüche.

Der Aktivitätskoeffizient kann als $\gamma^\infty = 14,00$ ermittelt werden, was dem Schnittpunkt mit der Ordinate entspricht. Die Regression ist mit $R^2 = 0,98867$ als sehr gut zu bewerten. Im Folgenden werden die untersuchten Entrainer anhand ihrer Aktivitätskoeffizienten auf ihre Wechselwirkung mit Biodiesel bewertet. Der ermittelte Verlauf und Grenzwert für Cyclohexan dient als Beispiel eines schlecht wechselwirkenden Entrainers.

7.2.1. Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Carbonsäuren

Carbonsäuren weisen in den Destillationsversuchen einen Austrag von Biodiesel auf. Daher sind die stattfindenden Wechselwirkungen mit Biodiesel von besonderer Bedeutung in dieser Untersuchung. Abbildung 84 beschreibt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für Ameisensäure.

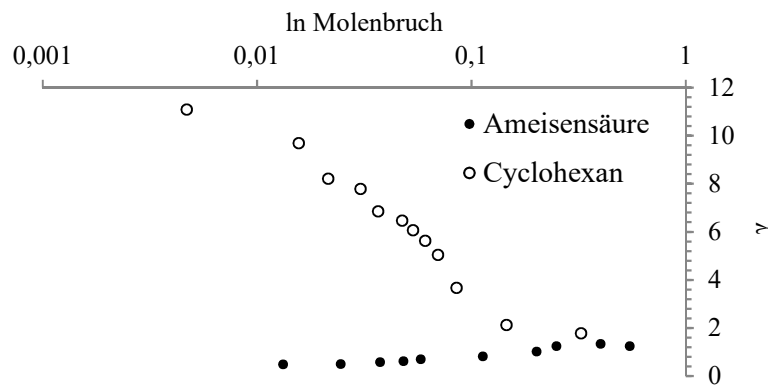


Abbildung 84: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Ameisensäure in einfach logarithmischer Darstellung.

Der Aktivitätskoeffizient läuft für kleine Molbrüche gegen kleine Werte und deutet damit eine starke Wechselwirkung von Biodiesel mit Ameisensäure an. Im Vergleich mit Cyclohexan, das keine Wechselwirkung mit Biodiesel zeigt, ist die Wechselwirkung der untersuchten Säure sichtlich stärker. Auch Essigsäure zeigt eine ähnlich starke Wechselwirkung mit Biodiesel, wie in Abbildung 85 dargestellt.

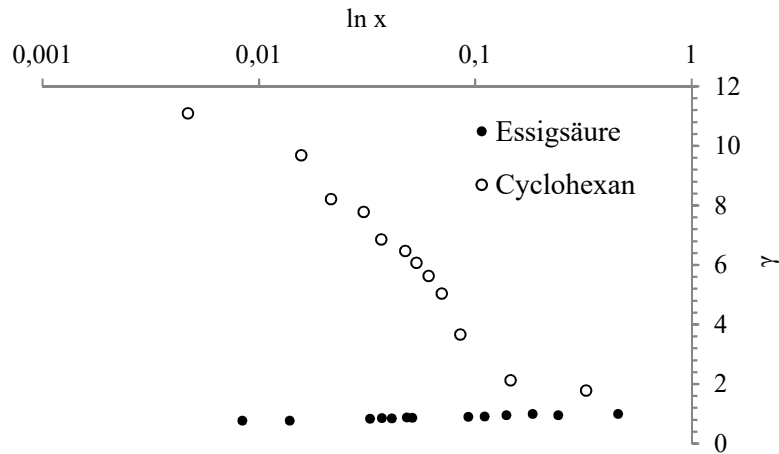


Abbildung 85: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Essigsäure in einfach logarithmischer Darstellung.

Im Vergleich zeigt Ameisensäure eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel als Essigsäure. Abbildung 86 beschreibt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für Propansäure. Auch hier wird ersichtlich, dass eine starke Wechselwirkung mit Biodiesel gegeben ist.

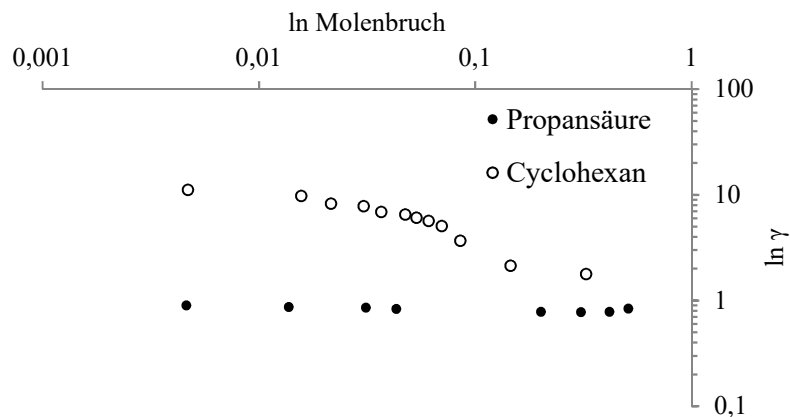


Abbildung 86: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Propansäure in doppelt logarithmischer Darstellung.

Aufgrund der Ergebnisse wurden die Messreihen erweitert und zusätzlich Butansäure und Pentansäure in die Untersuchung mit aufgenommen. Abbildung 87 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für Butansäure sowie Abbildung 88 den Verlauf von Pentansäure. Auch hier wird deutlich, dass eine starke Wechselwirkung der beiden Carbonsäuren mit Biodiesel gegeben ist.

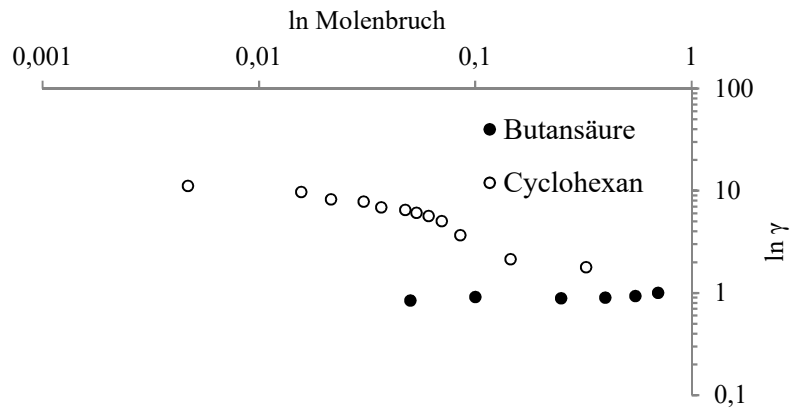


Abbildung 87: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Butansäure in doppelt logarithmischer Darstellung.

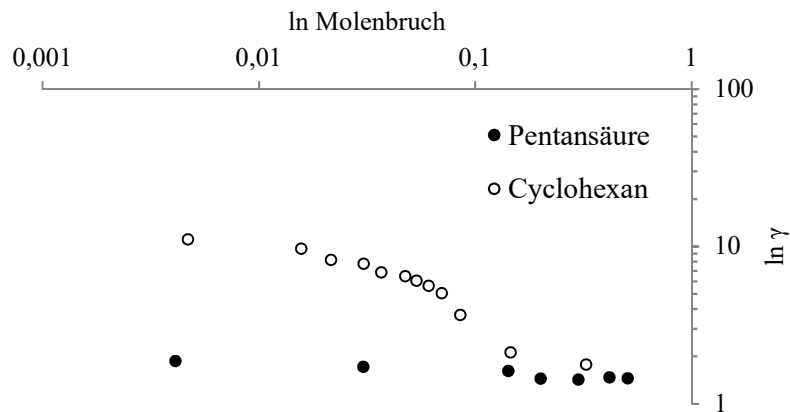


Abbildung 88: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Pentansäure in doppelt logarithmischer Darstellung.

Abbildung 89 zeigt nochmals die Verläufe der untersuchten Carbonsäuren in der Übersicht im Molenbruchbereich von 0,1 bis 0,001. In dieser Ansicht wird deutlicher, dass Ameisensäure die stärkste Wechselwirkung mit Biodiesel aufweist (Verlauf des Aktivitätskoeffizienten gegen $\ln 0,4$) und mit zunehmender Kettenlänge der Carbonsäuren die Wechselwirkung abnimmt. Pentansäure zeigt in diesem Fall die schwächste Wechselwirkung unter den Carbonsäuren und setzt sich mit einem steigenden Verlauf des Aktivitätskoeffizienten, größer $\ln 1,8$, weit ab.

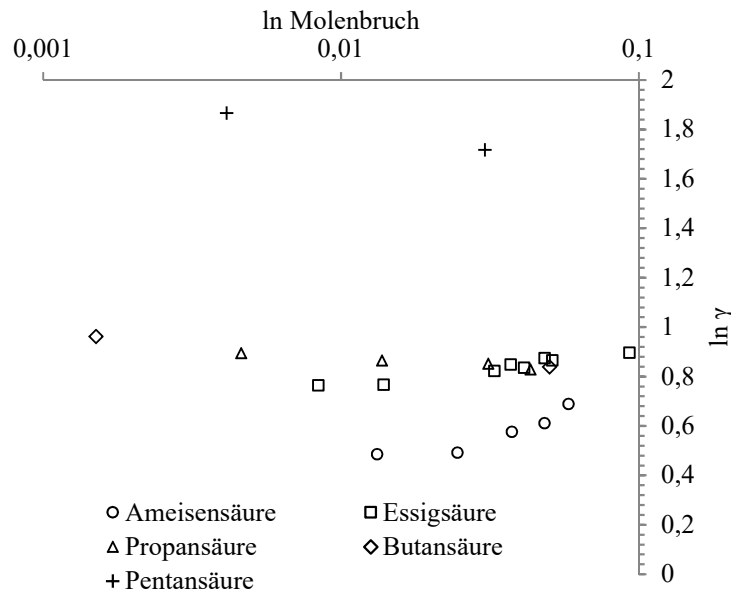


Abbildung 89: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Carbonsäuren in logarithmischer Darstellung.

Wie die Ergebnisse zeigen, besitzen Carbonsäuren eine starke Wechselwirkung mit Biodiesel. Bei gleichzeitiger Betrachtung der Destillationsergebnisse (Tabelle 40) fällt auf, dass Carbonsäuren auch einen Austrag von Biodiesel aus dem Motoröl vorweisen und gleichzeitig gute HBD-Eigenschaften haben. Dies ist ein Hinweis darauf, welche Eigenschaften Entrainer erfüllen müssten, um mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Austrag von Biodiesel zu ermöglichen. Eine geschlossene These kann jedoch noch nicht formuliert werden, da beispielsweise Phenol und Wasser ebenfalls gute HBD-Eigenschaften aufweisen und keinen Austrag von Biodiesel zeigten (siehe Tabelle 40). In den folgenden Kapiteln wird mit der Diskussion der Ergebnisse von Alkoholen sowie Aldehyden und Ketonen fortgefahren.

7.2.2. Aktivitätskoeffizient der untersuchten Alkohole

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messung der Aktivitätskoeffizienten für die untersuchten Alkohole behandelt. Eine relative Unsicherheit der Messungen von 10 % kann angenommen werden (siehe auch Kapitel 6.3.8). Ergänzend zu den mittels Destillation getesteten Entrainern wurden weitere Alkohole untersucht, um die homologe Reihe der einwertigen Alkohole zu vervollständigen.

Abbildung 90 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für Ethanol in einfach logarithmischer Darstellung. Ethanol wurde nicht als Entrainer erprobt, stellt jedoch den einfachsten einwertigen sowie mittels HSGC messbaren Alkohol dar. Methanol konnte aufgrund der nied-

rigen Siedetemperatur von 64,7 °C nicht mittels HSGC gemessen werden. Hier wird deutlich, dass der Aktivitätskoeffizient für kleine Molbrüche des Entrainers hohe Werte annimmt.

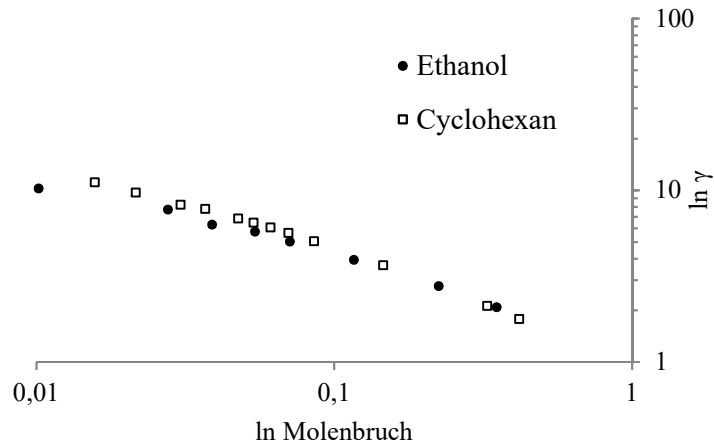


Abbildung 90: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Ethanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Der hohe Aktivitätskoeffizient für kleine Molbrüche deutet auf eine schwache Wechselwirkung von Ethanol mit Biodiesel hin. Mit ansteigendem Molenbruch wird eine asymptotische Annäherung gegen Eins beobachtet, was einem plausiblen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten entspricht (siehe auch Kapitel 4.3.3). Verglichen mit Cyclohexan zeigt Ethanol keine stärker ausgeprägte Wechselwirkung.

Abbildung 91 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für 1-Propanol und 2-Propanol in doppelt logarithmischer Darstellung. Beide Entrainer wurden mittels Destillation erprobt. Hier wird ebenfalls deutlich, dass der Aktivitätskoeffizient für kleine Molbrüche des Entrainers hohe Werte annimmt.

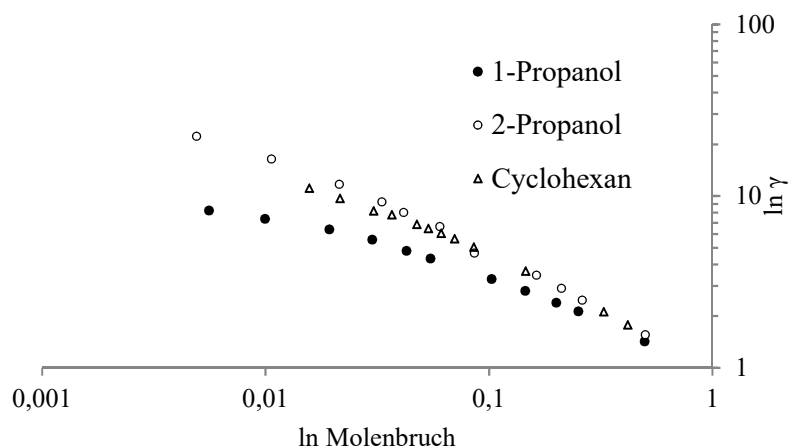


Abbildung 91: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Propanol sowie 2-Propanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Der hohe Aktivitätskoeffizient für kleine Molbrüche deutet auf eine schwache Wechselwirkung von 1- bzw. 2-Propanol mit Biodiesel hin. 2-Propanol zeigt hierbei eine schwächere Wechselwirkung als 1-Propanol, was von der nicht endständigen Stellung der Hydroxygruppe verursacht wird, die aufgrund der benachbarten zwei Methylgruppen eine sterische Hinderung erfährt. Gegenüber Cyclohexan zeigt 1-Propanol eine stärkere Wechselwirkung, während 2-Propanol aufgrund der sterischen Hinderung zu ähnlich schlechten Wechselwirkungen wie Cyclohexan tendiert.

Abbildung 92 zeigt den Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Butanol und 2-Butanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

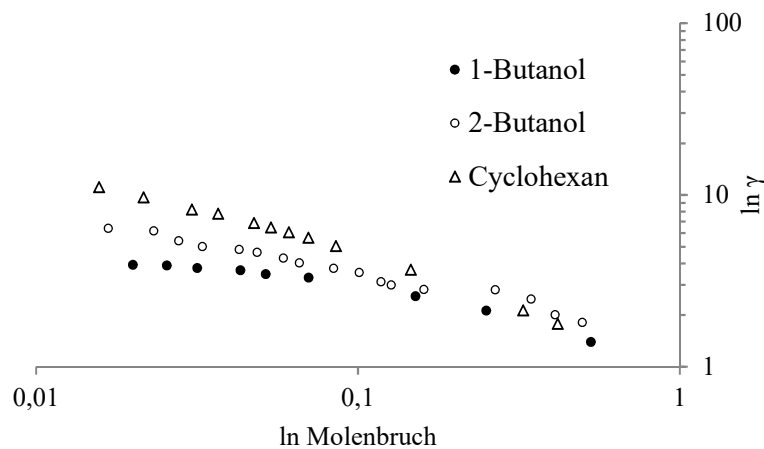


Abbildung 92: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Butanol sowie 2-Butanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Beide Entrainer wurden mittels Destillation erprobt und zeigten keinen Austrag von Biodiesel. Auch hier nimmt der Aktivitätskoeffizient große Werte für kleine Entrainer-Molbrüche an und deutet auf eine schwache Wechselwirkung mit Biodiesel hin. Im Vergleich mit Cyclohexan zeigen beide Entrainer eine stärkere Wechselwirkung.

Analog zu 1- bzw. 2-Propanol zeigt 2-Butanol einen niedrigeren Aktivitätskoeffizienten bzw. eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel. Auch hier kann der Einfluss der sterischen Hinderung durch die nicht endständige Hydroxygruppe angenommen werden. Ausfällig ist auch, dass im direkten Vergleich der Aktivitätskoeffizient für 1- und 2-Propanol im unteren Molbruchbereich von $< 0,1$ höher ausfällt als für 1- oder 2-Butanol, was auf eine insgesamt stärkere Wechselwirkung des Butanol-Moleküls mit Biodiesel hinweist. Dies wird auch ersichtlich aus einem Vergleich der Kamlet-Taft-Parameter in Tabelle 40, die in Tabelle 42 nochmals aufgeführt sind. Hier zeigt 1-Butanol bzw. 2-Propanol höher erkennbare Werte für HBD,

HBA sowie π^* . Der Struktureinfluss auf die Wechselwirkung ist deutlich sichtbar und wird im Folgenden noch ausführlicher behandelt werden.

Tabelle 42: Kamlet-Taft-Parameter der Konstitutionsisomere von Propanol bzw. Butanol.

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*
1-Butanol	0,84	0,84	0,47
2-Butanol	0,69	0,80	0,40
1-Propanol	0,84	0,90	0,52
2-Propanol	0,76	0,84	0,48

Abbildung 93 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für 2-Pentanol sowie 2-Propanol und 2-Butanol in doppelt logarithmischer Darstellung. 2-Pentanol wurde nicht mittels Destillation erprobt und soll ergänzende Informationen zur Wechselwirkung mit Biodiesel bereitstellen. Der Aktivitätskoeffizient nimmt für kleine Molbrüche des Entrainers hohe Werte an.

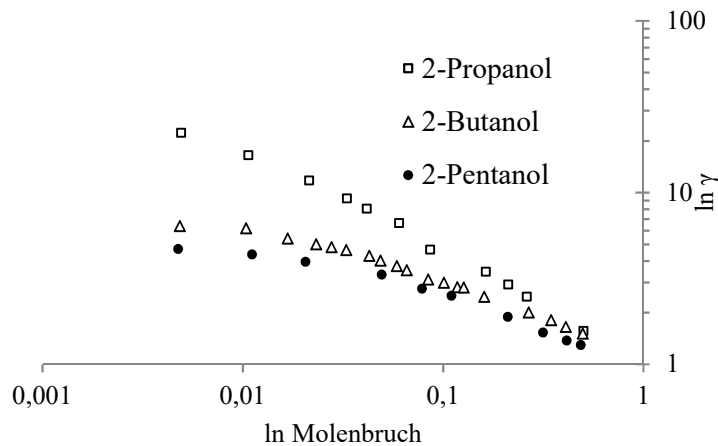


Abbildung 93: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 2-Propanol, 2-Butanol und 2-Pentanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Der hohe Aktivitätskoeffizient für kleine Molbrüche deutet auf eine schwache Wechselwirkung von 2-Pentanol mit Biodiesel hin. Im Vergleich mit 2-Propanol und 2-Butanol deutet sich zudem eine stärkere Wechselwirkung mit steigender Kettenlänge des Alkohols an. Der Struktureinfluss auf den Aktivitätskoeffizienten wird in Kapitel 7.2.5 nochmals im Detail behandelt und der hier beobachtete Effekt erläutert.

Abbildung 94 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für 1-Hexanol in doppelt logarithmischer Darstellung. 1-Hexanol zeigte keinen Austrag von Biodiesel und es wird ersichtlich, dass der Aktivitätskoeffizient für kleine Molbrüche des Entrainers hohe Werte annimmt.

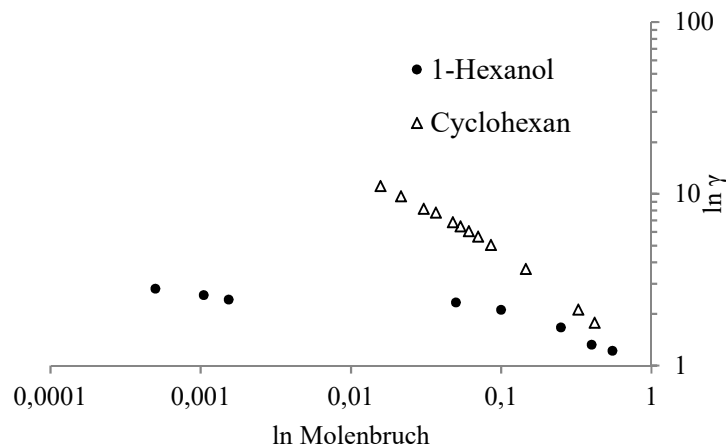


Abbildung 94: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Hexanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Im direkten Vergleich mit Cyclohexan zeigt 1-Hexanol eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel. Abbildung 95 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für 1-Heptanol in doppelt logarithmischer Darstellung. 1-Heptanol zeigte im Destillationsversuch ebenfalls keinen Austrag von Biodiesel. Der Aktivitätskoeffizient nimmt für kleine Molbrüche des Entrainers höhere Werte an und die Wechselwirkung ist damit schwach ausgeprägt. Im Vergleich mit Cyclohexan zeigt 1-Heptanol eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel.

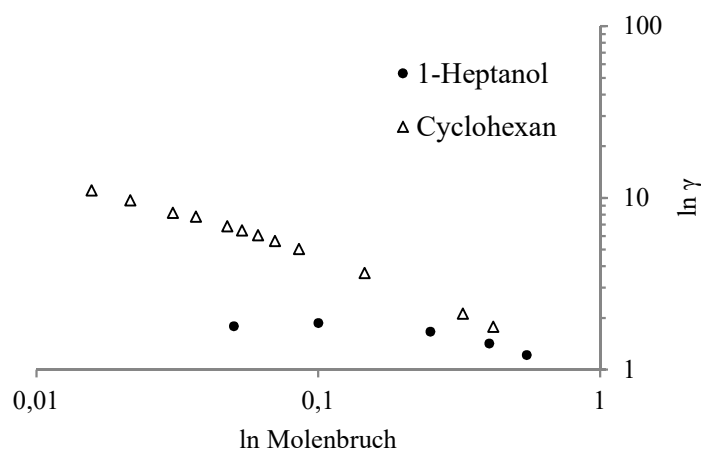


Abbildung 95: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Heptanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Abbildung 96 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für 1-Octanol in doppelt logarithmischer Darstellung. 1-Octanol zeigte im Destillationsversuch keinen Austrag. Der Aktivitätskoeffizient nimmt für kleine Molbrüche des Entrainers hohe Werte an und deutet auf eine schwache Wechselwirkung von 1-Octanol mit Biodiesel hin. Im direkten Vergleich mit Cyclohexan zeigt 1-Octanol eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel.

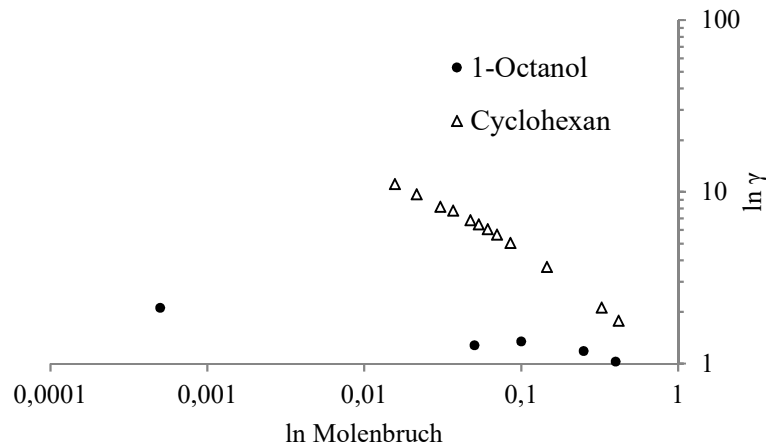


Abbildung 96: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Octanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Abbildung 97 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten des aromatischen Alkohols Phenol in doppelt logarithmischer Darstellung. Phenol wies im Destillationsversuch keinen Auszug von Biodiesel auf. Der Aktivitätskoeffizient nimmt für kleine Molbrüche des Entrainers hohe Werte an. Damit tritt Phenol in eine schwache Wechselwirkung mit Biodiesel. Im Vergleich mit Cyclohexan wird eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel erzielt.

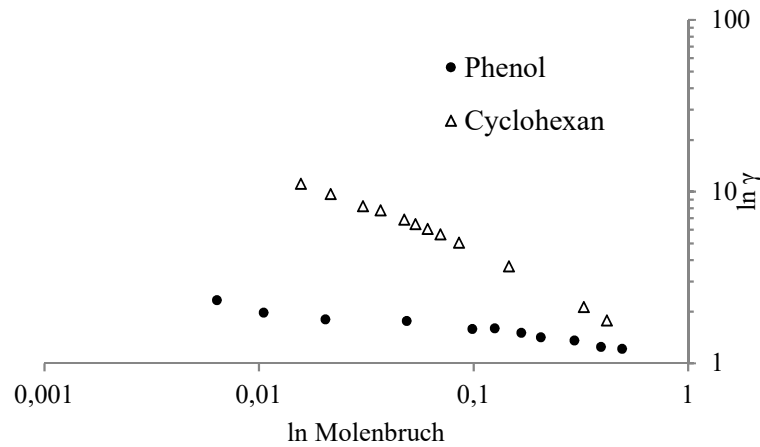


Abbildung 97: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Phenol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Diese Ergebnisse belegen, dass die untersuchten einwertigen Alkohole keine ausgeprägt starken Wechselwirkungen mit Biodiesel zeigen und zudem ein Struktureinfluss auf den Aktivitätskoeffizienten gegeben ist, siehe Abbildung 91 bzw. Abbildung 92 für 1- und 2-Propanol sowie 1- und 2-Butanol. Der Struktureinfluss wird von der Stellung der Hydroxygruppe der Alkohole verursacht. Eine sterische, gehinderte Position der Hydroxygruppe führt zu einem Ansteigen des Aktivitätskoeffizienten und damit zu einer schwächeren Wechselwirkung im Gegensatz zu einer endständigen Hydroxygruppe. Abbildung 93 macht zudem den Einfluss

der Kettenlänge auf die Wechselwirkungsstärke mit Biodiesel deutlich, der im Fall der einwertigen Alkohole mit steigender Kettenlänge zunimmt. In Kapitel 7.2.5 wird der Struktureinfluss auf den Aktivitätskoeffizienten nochmals im Detail behandelt.

Ein interessantes Ergebnis bietet Phenol, das ebenfalls keine starke Wechselwirkung mit Biodiesel aufweist (siehe Abbildung 97), jedoch über gute HBD-Ausprägungen verfügt (siehe Tabelle 16). Dies steht in direktem Widerspruch zu den Ergebnissen der Carbonsäuren mit ausgeprägten HBD-Eigenschaften und einer starken Wechselwirkung mit Biodiesel (siehe Tabelle 46). Hier zeigt sich der Einfluss der Struktur auf den Aktivitätskoeffizienten, der schon bei den Betrachtungen der Alkohole und Carbonsäuren beobachtet wurde und einen deutlichen Einfluss ausübt. In Kapitel 7.3.2 wird eine Erklärung dieses offensichtlichen Widerspruchs für Phenol mittels durchgeführter Simulationsrechnungen gegeben. Im Folgenden werden die Ergebnisse der mehrwertigen Alkohole diskutiert.

7.2.3. Aktivitätskoeffizienten der untersuchten mehrwertigen Alkohole

Es wurden mehrwertige Alkohole eingesetzt, um den Einfluss von mehr als einer Hydroxygruppe auf den Biodieselaustrag und die Wechselwirkung mit Biodiesel zu bewerten, da davon ausgegangen wurde, dass sich durch eine erhöhte Anzahl der Hydroxygruppen die Wechselwirkung mit Biodiesel verstärkt.

Abbildung 98 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für 1,2-Ethandiol sowie 1,3-Propandiol in doppelt logarithmischer Darstellung. Der Aktivitätskoeffizient nimmt für kleine Molbrüche der Entrainer hohe Werte an.

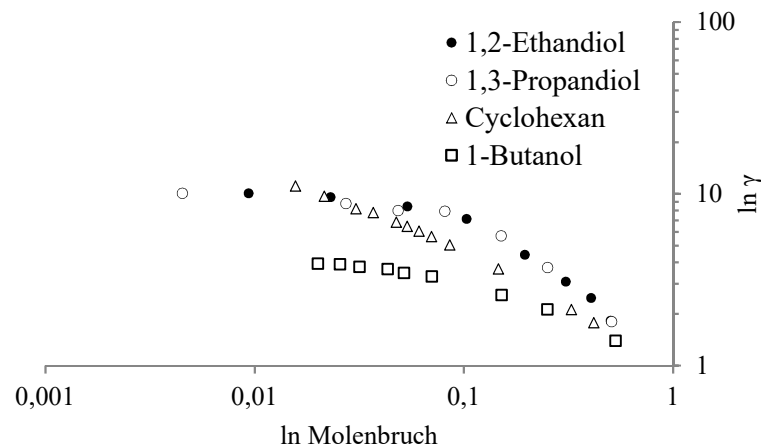


Abbildung 98: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol sowie 1-Butanol in doppelt logarithmischer Darstellung.

Der hohe Aktivitätskoeffizient für kleine Molbrüche deutet auf eine schwache Wechselwirkung von 1,2-Ethandiol sowie 1,3-Propandiol mit Biodiesel hin. Im Vergleich mit Cyclohexan ist die Wechselwirkung der zweiwertigen Alkohole ähnlich schwach ausgeprägt.

Im Vergleich zu einem einwertigen Alkohol, beispielsweise 1-Butanol, zeigt sich eine schwächere Wechselwirkung mit Biodiesel. Über die Kamlet-Taft-Parameter kann dieser Umstand nicht erklärt werden, da die HBD- bzw. HBA- sowie π^* -Ausprägungen auf ähnlichem Niveau liegen. Jedoch wird in Kapitel 7.3 eine Erläuterung aufgrund der Simulationsergebnisse gegeben. Im Destillationsversuch zeigten 1,2-Ethandiol sowie 1,3-Propandiol keinen Austrag von Biodiesel, was auf die schwache Wechselwirkung der Stoffe mit Biodiesel zurückzuführen ist.

Aufgrund der zu geringen Dampfdruckänderung konnte 1,5-Pentandiol nicht mittels HSGC untersucht werden. 1,5-Pentandiol zeigte im Destillationsversuch keinen Austrag von Biodiesel und lässt sich damit in die Reihe der untersuchten Dirole einordnen, die insgesamt eine schwache Wechselwirkung mit Biodiesel zeigen. 1,2,3-Propantriol sowie Cyclohexanhexol konnten ebenfalls nicht mittels HSGC untersucht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Cyclohexanhexol einen Feststoff darstellt, der einen Schmelzpunkt von ca. 224 °C bis 227 °C besitzt und damit eine sehr geringe Dampfdruckänderung erfährt [Aesar, 2013]. Ähnliches gilt auch für 1,2,3-Propantriol, das einen sehr niedrigen Dampfdruck von $< 0,1$ Pa besitzt. Interessanterweise wurde für Glycerin ein hoher HBD-Wert in der Literatur gefunden (siehe auch Tabelle 40). Es war in der Lage, Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen.

Die mittels HSGC untersuchten Dirole weisen eine schlechte Wechselwirkung mit Biodiesel auf. Tabelle 43 zeigt die Kamlet-Taft-Parameter der Dirole und einwertigen Alkohole in der

Übersicht. Im Vergleich mit den Kamlet-Taft-Parametern ergibt sich, dass sich die Wechselwirkungsqualitäten auf ähnlichem Niveau wie die einwertigen Alkohole bewegen.

Tabelle 43: Kamlet-Taft-Parameter der untersuchten Alkohole nach Marcus et al. [1999].

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*
1-Butanol	0,84	0,84	0,47
1-Propanol	0,84	0,90	0,52
1-Hexanol	0,80	0,84	0,40
Ethanol	0,86	0,75	0,54
1,3-Propandiol	0,83	0,78	0,76
1,2-Ethandiol	0,90	0,52	0,92

Die schlechte Wechselwirkung im Vergleich mit 1-Butanol (siehe Abbildung 98) lässt sich daher nicht eindeutig anhand der Kamlet-Taft-Parameter erklären. Hieran lässt sich der starke Einfluss der Molekülstruktur des Entrainers auf den Aktivitätskoeffizienten mit Biodiesel erkennen.

Cyclohexanhexol und 1,2,3-Propantriol zeigten einen Austrag von Biodiesel, was auf eine hohe Wechselwirkung der Stoffe mit Biodiesel schließen lässt. Daher sind besonders hier die Wechselwirkungen mit Biodiesel von hohem Interesse. Um trotzdem verwertbare Aussagen zu erhalten, wurden diese beiden Stoffe in die Simulationsberechnungen mit aufgenommen, die in Kapitel 7.3 im Detail behandelt werden.

7.2.4. Aktivitätskoeffizient der untersuchten Aldehyde und Ketone

Die Untersuchungen der Aktivitätskoeffizienten wurden vorrangig an Entrainern mit ausgeprägter HBD- bzw. HBA-Eigenschaft durchgeführt. In den folgenden Untersuchungen wurden Stoffe analysiert, die sehr schwache HBD-Wechselwirkungen ausbilden. Als Entrainer kamen diese Stoffgruppen nicht im Destillationsversuch vor, wurden jedoch aufgrund ihrer besonderen Molekülstruktur in die Aktivitätsuntersuchungen miteinbezogen, um den Struktureinfluss auf die Wechselwirkung mit Biodiesel detaillierter darstellen zu können. Im Gegensatz zu Alkoholen sind die HBD-Eigenschaften der untersuchten Aldehyde und Ketone sehr gering ausgeprägt bzw. nicht vorhanden. Tabelle 44 zeigt die Kamlet-Taft-Parameter der betrachteten Aldehyde und Ketone. Untersucht man nun die Wechselwirkung der gezeigten Stoffe aus Tabelle 44 mit Biodiesel, lässt sich empirisch herausarbeiten, welche Wechselwirkungen von Biodiesel bevorzugt werden.

Tabelle 44: Kamlet-Taft-Parameter der untersuchten Aldehyde und Ketone [Marcus, 1999].

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*
2-Pentanon	0,05	0,50	0,65
Butanon	0,06	0,48	0,60
2,3-Butandiol	0,00	0,31	n.a.
Butanal	0,00	0,41	0,63

Abbildung 99 zeigt den gemessenen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für Butanon in doppelt logarithmischer Darstellung. Es fällt auf, dass die Wechselwirkung mit Biodiesel sehr gering ausgeprägt ist und sich der Verlauf stark an den von Cyclohexan annähert.

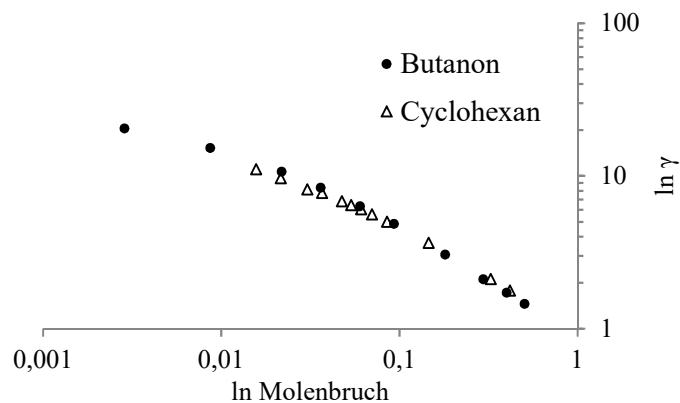


Abbildung 99: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Butanon in doppelt logarithmischer Darstellung.

Auch Butanal zeigt in den Analysen einen hohen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten, der in Abbildung 100 zu sehen ist. Hier zeichnet sich ebenfalls, aufgrund der Annäherung an Cyclohexan, eine schwache Wechselwirkung mit Biodiesel ab.

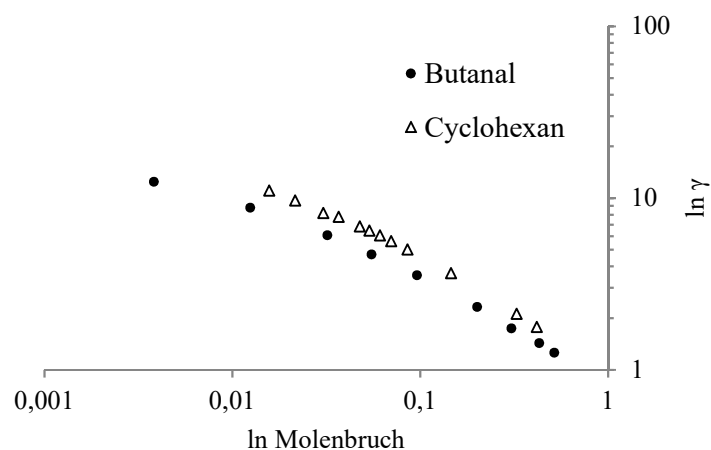


Abbildung 100: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Butanal in doppelt logarithmischer Darstellung.

Abbildung 101 zeigt den gemessenen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für 2-Pentanon in doppelt logarithmischer Darstellung. Auch für diesen Entrainer ist die Wechselwirkung mit Biodiesel sehr gering ausgeprägt und nähert sich stark Cyclohexan an.

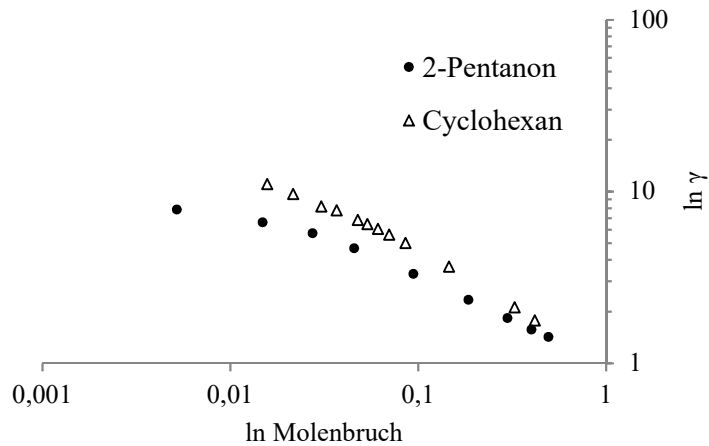


Abbildung 101: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 2-Pentanon in doppelt logarithmischer Darstellung.

Abschließend zeigt Abbildung 102 den gemessenen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für 2,3-Butandion in doppelt logarithmischer Darstellung. Auch hier ist die Wechselwirkung mit Biodiesel sehr gering ausgeprägt und ist stark an Cyclohexan angenähert.

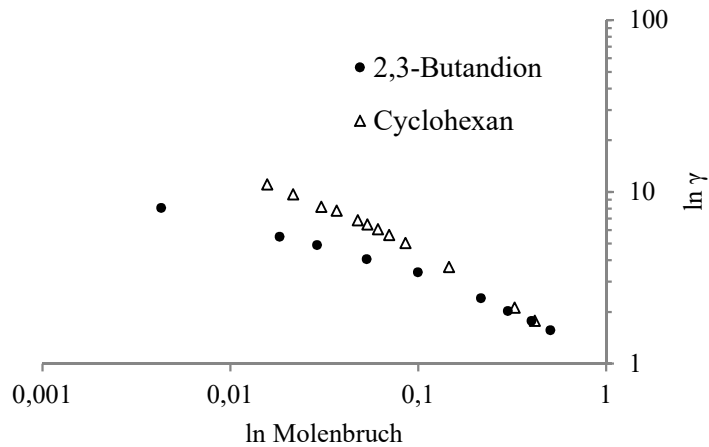


Abbildung 102: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 2,3-Butandion in doppelt logarithmischer Darstellung.

Die untersuchten Aldehyde und Ketone zeigen allesamt eine schwache Wechselwirkung mit Biodiesel. Ergänzend zeigt Tabelle 45 die ermittelten Grenzaktivitätskoeffizienten der untersuchten Aldehyde und Ketone sowie die tabellierten Kamlet-Taft-Parameter in der Übersicht.

Tabelle 45: Kamlet-Taft-Parameter der untersuchten Aldehyde und Ketone [Marcus, 1999] sowie ermittelte Grenzaktivitätskoeffizienten.

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*	γ^∞
Butanon	0,06	0,48	0,60	16,97
Butanal	0,00	0,41	0,63	12,51
2,3-Butandiol	0,00	0,31	-	8,38
2-Pentanon	0,05	0,50	0,65	8,23
Cyclohexan	0,00	0,00	0,00	14,00

Butanon zeigt aufgrund der sterischen Hinderung der Carbonylgruppe durch die zwei vorhandenen Methylgruppen die schwächste Wechselwirkung und liegt, im Rahmen der Messunsicherheit, im Bereich von Cyclohexan. Butanal erzielt aufgrund der durch Wasserstoff substituierten Methylgruppe eine stärkere Wechselwirkung. 2,3-Butandiol sowie 2-Pentanon zeigen ähnliche hohe Aktivitätskoeffizienten, wobei beide Stoffe eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel aufweisen als Butanon oder Butanal. Dies erklärt sich durch die stärkere π^* -Wechselwirkung aufgrund der erhöhten Molekülgröße gegenüber Butanon oder Butanal.

Ferner fällt im direkten Vergleich von Butanal mit Butanon auf, dass die Wechselwirkung von Butanal stärker ausfällt. Während Butanon über zwei endständige Methylgruppen verfügt, besitzt Butanal nur eine endständige Methylgruppe und erfährt damit eine geringere sterische Hinderung, so dass die Carbonylgruppe bzw. deren freie Elektronen besser in Wechselwirkung mit Biodiesel treten können.

Insgesamt zeigt sich eine schwache Wechselwirkung der untersuchten Aldehyde und Ketone. Aufgrund des geringen HBD-Werts aller Stoffe kann davon ausgegangen werden, dass nur geringe HBD-Wechselwirkungen auftreten. Sollten Wechselwirkungen stattfinden, können diese nur über HBA- oder π^* -Wechselwirkungen aufgebaut werden. Aufgrund des hohen Aktivitätskoeffizienten für alle Stoffe lässt sich damit folgern, dass keine, oder nur sehr geringe, HBA- oder π^* -Wechselwirkungen stattfinden. Dies führt zum Schluss, dass Biodiesel im Falle der Aldehyde und Ketone nicht als HBD wechselwirkt und somit keinen ausgeprägten Wasserstoffbrücken-Akzeptor darstellt. In diesem Falle müssten die untersuchten Aktivitätskoeffizienten deutlich geringere Werte annehmen und sich nicht an den Verlauf von Cyclohexan annähern.

In Kapitel 7.2.6 werden die hier generierten Ergebnisse genutzt, um die bevorzugte Wechselwirkung von Biodiesel mit Entrainern weiter herauszuarbeiten.

7.2.5. Struktureinfluss der Entrainer auf den Aktivitätskoeffizienten

Um den Struktureinfluss der Carbonsäuren besser sichtbar zu machen, wurde der Aktivitätskoeffizient in unendlicher Verdünnung bestimmt. Tabelle 46 zeigt die Aktivitätskoeffizienten für Carbonsäuren in unendlicher Verdünnung in Biodiesel. Hier zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten. Mit zunehmender Kettenlänge der Carbonsäure sinkt die Wechselwirkung mit Biodiesel.

Tabelle 46: Ermittelte Aktivitätskoeffizienten für Carbonsäuren in Biodiesel in unendlicher Verdünnung.

Entrainer	γ^∞
Ameisensäure	0,36
Essigsäure	0,70
Propansäure	2,21
Butansäure	5,26
Pentansäure	20,02

Dieser Effekt kann über eine sterische Hinderung der Säuregruppe erklärt werden, bedingt durch die ansteigende Kettenlänge der Alkylgruppe der Carbonsäuren. Da Carbonsäuren vorrangig als HBD fungieren (siehe Tabelle 16), wird diese Art der Wechselwirkung durch die ansteigende Kettenlänge behindert, die Wechselwirkung mit Biodiesel sinkt. Abbildung 103 zeigt das Ansteigen des Aktivitätskoeffizienten mit steigendem Alkylrest der Carbonsäure. Die Korrelation kann mit $R^2 = 0,9889$ als sehr gut bewertet werden.

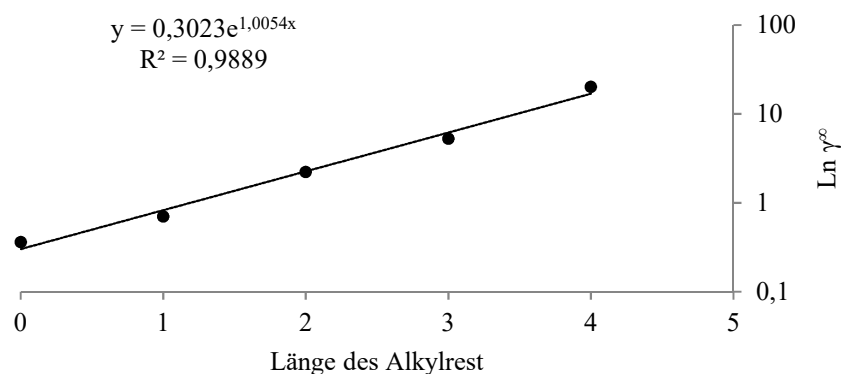


Abbildung 103: Gemessene Grenzwertaktivitätskoeffizienten für die untersuchten Carbonsäuren in Abhängigkeit von der Länge des Alkylrests in einfach logarithmischer Darstellung.

Es fällt auf, dass mit steigender Kettenlänge der einwertigen Alkohole die Wechselwirkung mit Biodiesel ansteigt. Eine Erklärung dieses Effekts könnte die Vergrößerung der Moleküloberfläche sein, die mit ihrem Anstieg die Wahrscheinlichkeit für Van-der-Waals-Wechselwirkungen erhöht. Anhand des π^* -Werts der Kamlet-Taft-Parameter konnte im Vor-

feld nicht auf diesen Effekt geschlossen werden. Die Parameter zeigen für die betrachtete Alkoholreihe keine Korrelation mit den steigenden Wechselwirkungen, siehe Tabelle 16. Abbildung 104 zeigt die Verläufe für die einwertigen Alkohole in doppelt logarithmischer Darstellung.

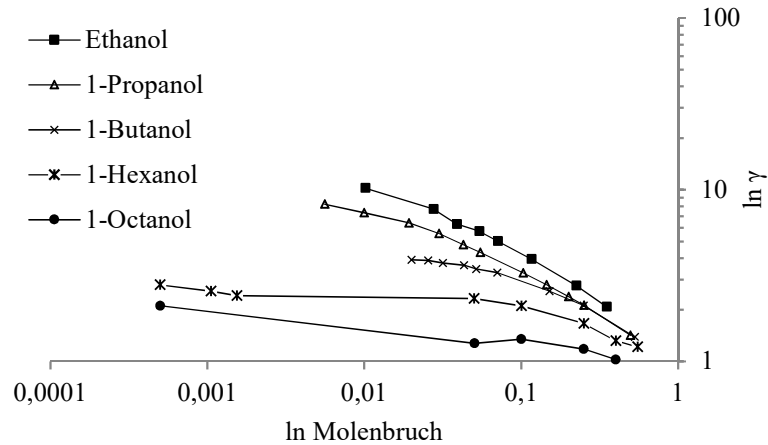


Abbildung 104: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für die einwertigen Alkohole in doppelt logarithmischer Darstellung.

Die Wechselwirkung nimmt in der homologen Reihe mit steigender Kettenlänge stetig zu. Ethanol zeigt die kleinste Wechselwirkung, bzw. den größten Aktivitätskoeffizienten, während 1-Octanol die höchste Wechselwirkung im Diagramm aufweist.

Um die Stärke der Wechselwirkung der einzelnen Entrainer besser bewerten zu können und den Struktureinfluss der Alkohole auf den Aktivitätskoeffizienten darzustellen wird im Folgenden der Alkohol-Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung diskutiert.

Tabelle 47 zeigt die Ergebnisse für die Aktivitätskoeffizienten von Alkoholen und Biodiesel bei unendlicher Verdünnung γ^∞ .

Tabelle 47: Ermittelte Aktivitätskoeffizienten für Alkohole in Biodiesel bei unendlicher Verdünnung (γ^∞).

Entrainer	γ^∞
Cyclohexan	14,00
Ethanol	10,90
1-Propanol	8,59
1-Butanol	4,16
1-Hexanol	2,96
1-Heptanol	1,49
1-Octanol	1,37

Der Aktivitätskoeffizient für unendliche Verdünnung γ^∞ nimmt für steigende Kettenlänge der Alkohole kleinere Werte an. Dies ist auf die zunehmende Moleküloberfläche zurückzuführen, die sich mit Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkohole vergrößert und damit auch die Wechselwirkung über London-Kräfte, die schnell mit der Molekülgröße zunehmen [Ebbing et al., 2010] (siehe auch Kapitel 4.4.3). Abbildung 105 zeigt die Korrelation der gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten mit der Länge des Alkylrests der untersuchten Alkohole. Hier wird am deutlichsten herausgestellt, dass die Wechselwirkung mit zunehmender Moleküllänge ansteigt und eine sehr gute Korrelation von $R^2 = 0,9641$ aufweist.

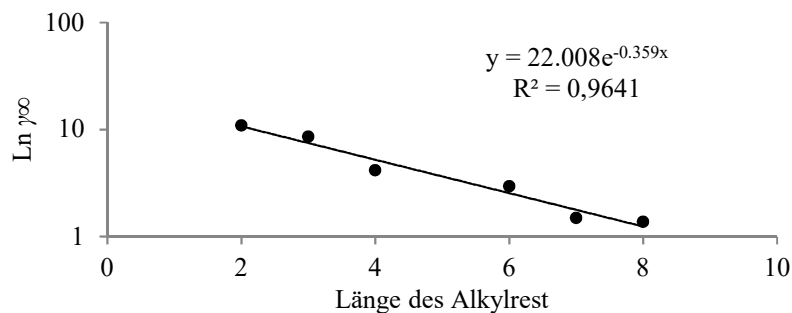


Abbildung 105: Gemessene Grenzaktivitätskoeffizienten für die untersuchten endständigen n-Alkylalkohole in Abhängigkeit der Länge des Alkylrests in einfach logarithmischer Darstellung.

Vergleicht man den Kamlet-Taft-Parameter π^* der Entrainer, die die London-Wechselwirkung ausdrückt, in Tabelle 40 mit der ermittelten Stärke der Wechselwirkung, fällt auf, dass hier die Reihenfolge der Entrainer aus Tabelle 47 nicht abgebildet werden kann, wie es beispielsweise bei 1- und 2-Propanol bzw. 1- und 2-Butanol ersichtlich war. Tabelle 48 zeigt nochmals die Kamlet-Taft-Parameter der einwertigen Alkohole in der Übersicht. Trotz steigender Stärke der Wechselwirkung mit Biodiesel sinkt π^* mit steigender Kettenlänge. Für 1-Heptanol musste aufgrund fehlender Daten eine lineare Korrelation für π^* durchgeführt werden, unter Verwendung von Daten aus Abraham et al. [1991] für 1-Propanol, 1-Octanol und Ethanol.

Tabelle 48: Kamlet-Taft-Parameter der einwertigen Alkohole [Marcus, 1999].

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*
Ethanol	0,86	0,75	0,54
1-Propanol	0,84	0,90	0,52
1-Butanol	0,84	0,84	0,47
1-Hexanol	0,80	0,84	0,40
1-Heptanol	-	-	0,40 ^a
1-Octanol	0,77	0,81	0,40
Cyclohexan	0	0	0

^aInterpoliert mit Daten aus [Abraham et al., 1991].

Insgesamt kann gesagt werden, dass die Wechselwirkung mit Biodiesel deutlich von der jeweiligen Struktur des Entrainer beeinflusst wird und eine Korrelation der Kettenlänge mit dem Grenzaktivitätskoeffizienten gefunden wurde (siehe Abbildung 104 bzw. Abbildung 105). Die tabellierten Kamlet-Taft-Parameter bilden den Struktureinfluss innerhalb der gleichen Stoffklasse (Carbonsäuren, Alkohole etc.) nur unzureichend ab. Es zeigt sich an dieser Stelle, dass die Kamlet-Taft-Parameter nicht generell dafür geeignet sind, die feineren Unterschiede in den Wechselwirkungen von Biodiesel mit dem jeweiligen Entrainer zu bewerten und eine Messung über HSGC eine deutlich höhere Informationstiefe besitzt. Zudem ist der Aufwand für die Bestimmung der Kamlet-Taft-Parameter durch den Einsatz von bis zu sieben Vergleichssubstanzen aufwändig und die Auswahl der verfügbaren Kamlet-Taft-Parameter daher häufig eingeschränkt [Kerton, 2009].

Aufgrund ihrer guten Aussagekraft auch zwischen verschiedenen Stoffklassen sind die Kamlet-Taft-Parameter als erste Orientierung für weiterführende Untersuchungen zur Wechselwirkungsfähigkeit der Entrainer jedoch geeignet. Beispielsweise konnten die starken Wechselwirkungen der Carbonsäuren insgesamt bestätigt werden und auch die gemessenen schwächeren Wechselwirkungen der Alkohole bzw. Aldehyde und Ketone korrelierten sehr gut mit den tabellierten Kamlet-Taft-Parametern.

7.2.6. Untersuchung der Wechselwirkungsart zwischen Entrainer und Biodiesel

Die bisher durchgeführten Untersuchungen dienten dazu, die bevorzugte Wechselwirkungsart von Biodiesel herauszuarbeiten. Hierfür musste ein umfassendes Bild der Wechselwirkungen von verschiedensten Entrainern mit Biodiesel erstellt werden. Aufgrund des großen Umfangs folgt eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.

Tabelle 49 zeigt die Kamlet-Taft-Parameter für getestete Entrainer mit den ermittelnden Grenzaktivitätskoeffizienten und einer Bewertung der Wechselwirkung. Zur schnelleren Auffassung wurde eine Bewertungsskala eingeführt, die dem γ^∞ -Wert eine Einstufung von $\gamma^\infty < 1$: stark, $1 < \gamma^\infty < 4$: mittel, $4 < \gamma^\infty < 10$: gering sowie $\gamma^\infty > 10$: schwach zuordnet.

Tabelle 49: Gemessene Aktivitätskoeffizienten sowie Kamlet-Taft-Parameter für Entrainer nach Reichardt [2004] und Marcus [1999].

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*	γ^∞	Wechselwirkung
Carbonsäuren					
Ameisensäure	1,23	0,38	0,65	0,36	Stark
Essigsäure	1,12	0,38	0,64	0,70	Stark
Propansäure	1,12	0,45	0,58	2,21	Mittel
Butansäure	1,10	0,45	0,56	5,26	Gering
Pentansäure	1,19	0,45	0,54	20,02	Schwach
Alkohole					
Ethanol	0,86	0,75	0,54	10,90	Schwach
1-Propanol	0,84	0,90	0,52	8,59	Gering
1-Butanol	0,84	0,84	0,47	4,16	Mittel
1-Hexanol	0,80	0,84	0,40	2,96	Mittel
1-Heptanol			0,40	1,49	Stark/Mittel
1-Octanol	0,77	0,81	0,40	1,37	Stark/Mittel
1,3-Propandiol	0,83	0,78	0,76	10,21	Schwach
1,2-Ethandiol	0,9	0,52	0,92	10,38	Schwach
Phenol	1,65	0,3	0,72	2,45	Mittel
Aldehyde & Ketone					
Butanal	0,00	0,41	0,63	16,97	Schwach
Butanon	0,06	0,48	0,60	12,51	Schwach
2,3-Butandiol	0,00	0,31	-	8,38	Gering
2-Pentanon	0,05	0,50	0,65	8,23	Gering

Abbildung 106 zeigt die Korrelation der gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten mit der HBD-Fähigkeit des jeweiligen Entrainers.

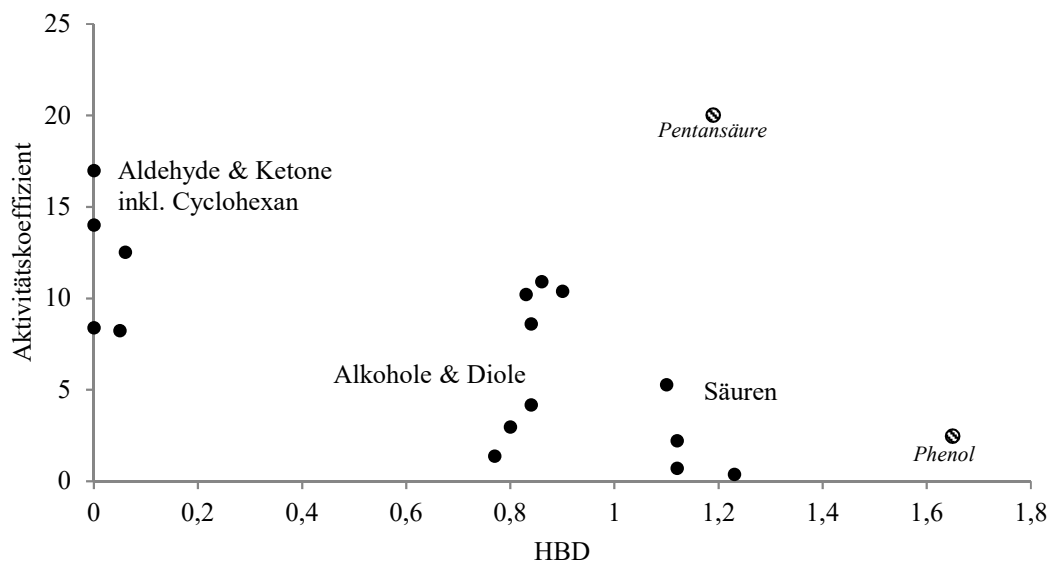


Abbildung 106: HBD-Eigenschaft der Entrainer korreliert mit den gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten für Biodiesel.

Es wird ersichtlich, dass sich die Stärke der Wechselwirkung in drei grobe Gruppen einsortieren lässt, mit einer Streuung innerhalb der Gruppen verursacht durch die Kettenlänge der einzelnen Entrainer (siehe auch Kapitel 7.2.5). Vergleicht man die erzielten Wechselwirkungen mit den HBD-Eigenschaften, so erkennt man, dass Carbonsäuren eine starke Wechselwirkung mit Biodiesel eingehen und gute Hydrogen-Bond-Donatoren darstellen (hoher HBD-Wert). Alkohole zeigen eher schwach- bis mittelausgeprägte Wechselwirkungen und sind im Vergleich mit Carbonsäuren schlechtere HBD. Aldehyde und Ketone zeigen geringe bis schwache Wechselwirkungen und sind aufgrund niedriger Kamlet-Taft-Parameter schlechte HBD. Phenol fällt chemisch gesehen unter die Alkohole, zeigt aber ausgesprochen hohe HBD-Eigenschaften, bedingt durch den starken Struktureinfluss auf den Aktivitätskoeffizienten. Dieses gilt auch für Pentansäure, die aufgrund des hohen Einflusses der Kettenlänge auf den Aktivitätskoeffizienten schwache Wechselwirkungen aufweist. Eine direkte Korrelation würde durch den nicht beachteten Struktureinfluss der beiden Entrainer auf den Aktivitätskoeffizienten verfälscht (Kapitel 7.2.5). Vergleicht man die erzielten Ergebnisse mit den Kamlet-Taft-Parametern, erkennt man eine gute Übereinstimmung mit den tabellierten HBD- sowie HBA-Werten. Insgesamt konnten somit die Kamlet-Taft-Parameter anhand der Messungen des Aktivitätskoeffizienten bestätigt werden.

Normiert man jedoch den Einfluss der Kettenlänge für Pentansäure (Normierung des Aktivitätskoeffizienten im Verhältnis zur Kettenlänge der Carbonsäure) wie in Abbildung 109 gezeigt, erzielt man eine mittlere Regression von $R^2 = 0,5305$ und es wird deutlicher, dass die HSGC-Messungen für gut HBD-wechselwirkende Entrainer hohe Aktivitätskoeffizienten liefern. Zusätzlich wird im Vergleich mit den Alkoholen aufgrund des I-Effekts der Säure-Carbonylgruppe die positive Partialladung des H-Atoms der Hydroxygruppe stärker ausgeprägt sein. Damit kann auch erklärt werden, weshalb Alkohole trotz vorhandener Hydroxygruppe deutlich schwächer mit Biodiesel wechselwirken.

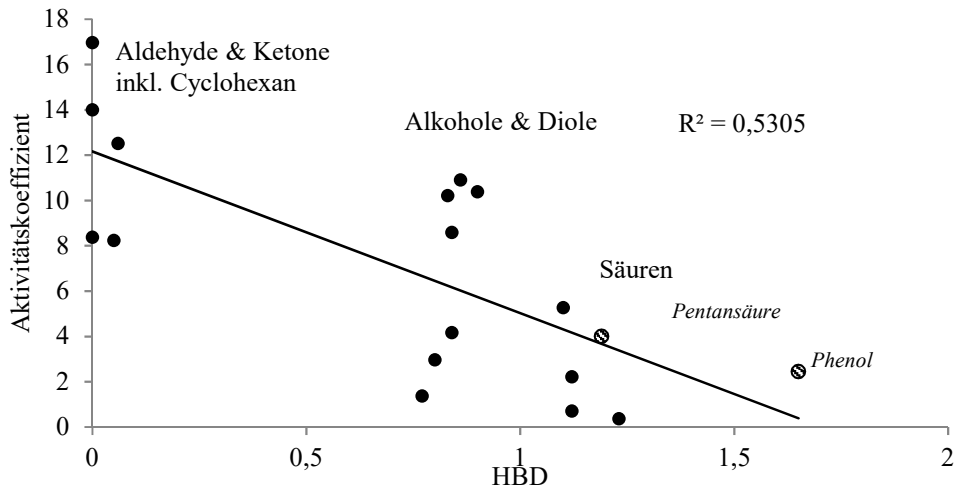


Abbildung 107: HBD-Eigenschaft der Entrainer korreliert mit den gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten für Biodiesel und normiert auf die Kettenlänge für Alkohole und Carbonsäuren.

Zudem sollte auch beachtet werden, dass Alkohole sowie Diole teilweise Eigenschaften von HBD und HBA in unterschiedlich ausgeprägter Form besitzen (Tabelle 47) und aufgrund des Einflusses der jeweiligen Molekülstruktur des Entrainer auf den Aktivitätskoeffizienten eine starke Streuung aufweisen. Betrachtet man daher nur Entrainer mit ausgeprägten HBD-Eigenschaften ($HBD > 1$) sowie unausgeprägten HBD-Eigenschaften ($HBD \approx 0$) wird deutlicher, dass Biodiesel bestimmte Wechselwirkungsarten bevorzugt. Abbildung 108 zeigt die korrelierten HBD-Eigenschaften der Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren inkl. Cyclohexan und Phenol für Entrainer mit diesen ausgeprägten Wechselwirkungseigenschaften.

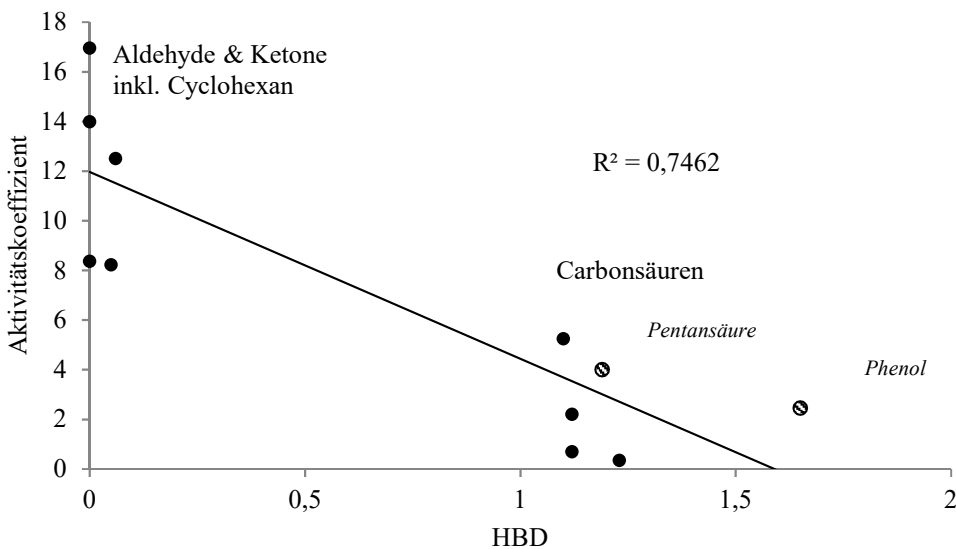


Abbildung 108: Korrelierte HBD-Eigenschaften der Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren inkl. Cyclohexan und Phenol.

Es wird deutlich, dass HBD-wechselwirkende Entrainer niedrigere Aktivitätskoeffizienten erzielen. Stellt ein Entrainer ausgeprägte HBD-Eigenschaften zur Verfügung und ist die Wechselwirkung mit dem Partnerstoff zusätzlich stark ausgeprägt, kann davon ausgegangen werden, dass der Partner über hohe HBA-Wechselwirkungseigenschaften verfügt [Braun, 2007]. Im Falle von Biodiesel bedeutet dies, dass starke HBA-Wechselwirkungsqualitäten vorliegen, welche die Korrelation wie in Abbildung 106 bzw. Abbildung 109 gezeigt bedingen.

Im Umkehrschluss sollte eine entsprechende Korrelation für die HBA-Eigenschaft der untersuchten Entrainer zu keiner Korrelation führen, da Biodiesel diese Wechselwirkungsart nicht bevorzugt. Abbildung 109 zeigt die Korrelation der HBA-Eigenschaft der Entrainer mit den ermittelten Grenzaktivitätskoeffizienten. Eine direkte Gruppenzuordnung ergibt sich nicht und eine mittlere Korrelation von $R^2 = 0,0613$ zeugt von annähernd zufällig verteilten Daten.

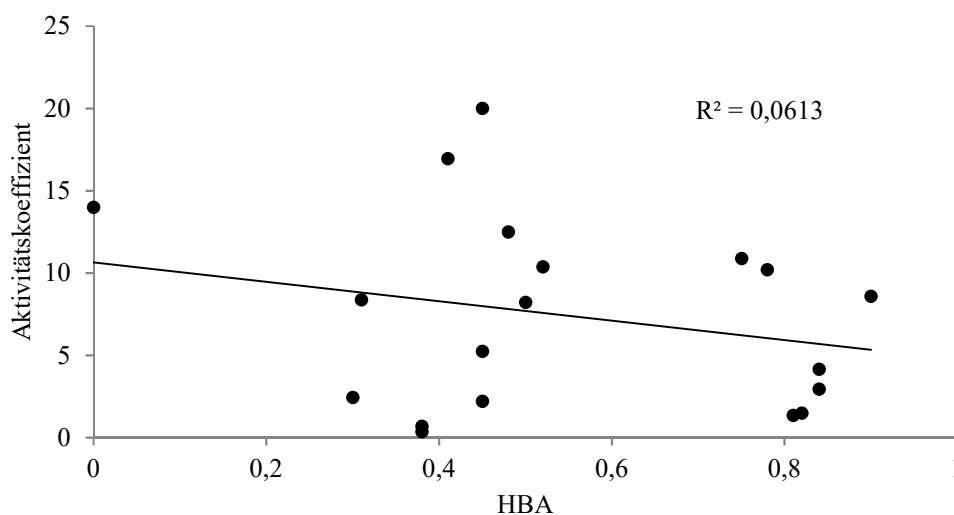


Abbildung 109: HBA-Eigenschaft der Entrainer korreliert mit den gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten für Biodiesel.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Wechselwirkung von Biodiesel als HBA anhand der spezifischen Wechselwirkungsanalysen der jeweiligen Entrainer nachgewiesen werden konnte. In Kapitel 7.3 wird ergänzend die Wechselwirkung von Biodiesel mit den untersuchten Entrainern simuliert und die gefundenen Ergebnisse werden durch zusätzliche Analysen unterstützt.

Im Folgenden soll eine Analyse des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (VLE) an ausgewählten Entrainern klären, ob aufgrund der starken Wechselwirkung der Entrainer Azeotrope gebildet werden, die den Austrag von Biodiesel hervorrufen. Daher wurde eine Korrelation des erziel-

ten Austrags von Biodiesel aus Kapitel 7.1 unter Verwendung der Ergebnisse der Wechselwirkungsanalysen und zusätzlicher Untersuchungen zur Azeotropbildung von Entrainern mit Biodiesel durchgeführt.

7.2.7. Azeotropbildung mit Biodiesel

Eine Untersuchung der Azeotropbildung von ausgewählten und erfolgreich getesteten Entrainern soll klären, ob eine Azeotropbildung infolge starker Wechselwirkungen der Entrainer nachzuweisen ist. Falls dies zutrifft, sollen die notwendigen Mischungsverhältnisse sowie die Effizienz der untersuchten Entrainer bewertet werden. Auch werden Entrainer untersucht, die nicht destillativ getestet wurden bzw. keinen Austrag zeigten, um ein einheitliches Bild zwischen Wechselwirkung und Azeotropbildung aufstellen zu können. Die Grundlagen der Untersuchung sind in Kapitel 4.3 sowie Kapitel 4.5 behandelt worden.

Tabelle 50 zeigt Entrainer mit hoher Wechselwirkung Biodiesel, die im Destillationsversuch erfolgreich getestet wurden, sowie weitere Entrainer mit mittlerer Wechselwirkung.

Tabelle 50: Entrainer mit starker bis mittlerer Wechselwirkung.

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*	γ^∞	Wechselwirkung	Biodiesel Austrag
Carbonsäuren						
Ameisensäure	1,23	0,38	0,65	0,36	Stark	Ja
Essigsäure	1,12	0,38	0,64	0,70	Stark	Ja
Propansäure	1,12	0,45	0,58	2,21	Mittel	Ja
Butansäure	1,10	0,45	0,56	5,26	Gering	Nicht getestet
Alkohole						
Ethanol	0,86	0,75	0,54	10,90	Schwach	Nicht getestet
1-Hexanol	0,80	0,84	0,40	2,96	Mittel	Nein
1-Heptanol	-	-	0,40	1,49	Stark/Mittel	Nein
1-Octanol	0,77	0,81	0,40	1,37	Stark/Mittel	Ja
Phenol	1,65	0,3	0,72	2,45	Mittel	Nein

Ameisensäure zeigt eine starke Wechselwirkung und sollte daher ein starkes Azeotrop bilden. Dieses Azeotrop wird grafisch als Schnittpunkt des Verlaufs mit der Konode angezeigt und ist gleichzeitig auch der azeotrope Punkt des untersuchten Systems. Butansäure als ein geringer wechselwirkender Entrainer kann ebenfalls ein Azeotrop bilden, jedoch wird die Lage des azeotropen Punkts deutlich ungünstiger ausfallen bzw. der Verlauf sich im Vergleich zur Ameisensäure deutlich unterscheiden. Grafisch kann dies auch durch eine Verschiebung des azeotropen Punkts zu größeren Molenbrüchen auffallen. Der azeotrope Punkt wandert damit entlang der Konode nach rechts.

Allein die Stärke der vorhandenen Wechselwirkung sagt nicht aus, ob ein Azeotrop gebildet wird. Es besteht auch die Möglichkeit, dass schwach wechselwirkende Entrainer durch eine Abschwächung der vorhandenen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen Azeotrope ausbilden [Mersmann, 2005]. Auch sollte beachtet werden, dass sich anhand der gemessenen Wechselwirkungen bzw. der Kamlet-Taft-Parameter noch keine Korrelation zum Austrag von Biodiesel finden lässt, da die Lage des azeotropen Punkts auch von der jeweiligen Wechselwirkung des Entrainers abhängig ist (Kapitel 4.3).

Abbildung 110 zeigt das gemessene VLE von Ameisensäure. Die Abszisse zeigt die Zusammensetzung des binären Gemischs. Auf der Ordinate ist der Verlauf des Leichtsieders, in diesem Fall der Ameisensäure, aufgetragen. Es zeigt sich, dass Ameisensäure ein Azeotrop mit Biodiesel bildet. Dies wird aus dem Schnittpunkt der Konode mit dem Verlauf des Leichtsieders ersichtlich. Zusätzlich ist der Schnittpunkt im Diagramm vergrößert dargestellt.

Der azeotrope Punkt kann mit $x = 0,20$ sowie einer Unsicherheit von ca. 10 % relativ angegeben werden. Aufgrund des niedrigen Aktivitätskoeffizienten für Ameisensäure ist die Bildung eines Azeotrops mit Biodiesel gegeben und beim Erreichen des azeotropen Punkts geht Biodiesel aus der Vorlage in das Destillat über. Im vorliegenden Fall würde das azeotrope Gemisch aus 5,3 % Ameisensäure und 94,7 % Biodiesel bestehen. Eine weitere Besonderheit ist die Abreicherung von Ameisensäure in der Gasphase für $x < 0,2$ mit einer verbundenen Anreicherung von Biodiesel in der Gasphase aufgrund der Gültigkeit von Gleichung (22) (Kapitel 4.3.2).

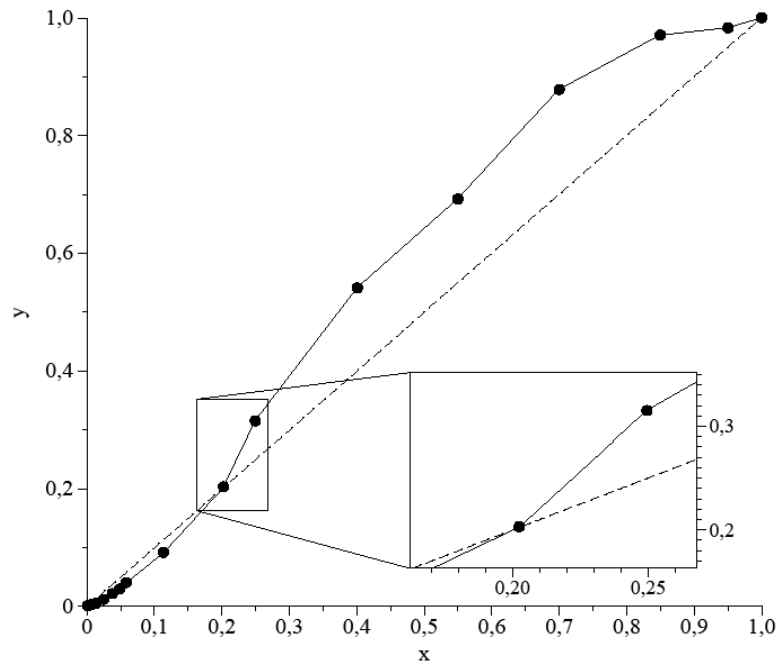


Abbildung 110: Gemessener VLE-Verlauf für Ameisensäure und Biodiesel.

Eine durchgeführte Destillation links vom azeotropen Punkt ($x < 0,20$) liefert den Schwersieder im Destillat (Biodiesel, Siedepunkt ca. 330 °C), während rechts vom azeotropen Punkt ($x > 0,2$) überwiegend der Leichtsieder als Destillat anfällt (Ameisensäure, Siedepunkt 100 °C) [Kandel, 2006]. Das Verhältnis des Schwer- zum Leichtsieder wechselt daher am azeotropen Punkt. Je „bauchiger“ die Kurve verläuft, desto größer ist der Effekt. Die erzielten Austräge für Biodiesel im Fall der Ameisensäure (Tabelle 38) sind aufgrund der flach verlaufenden Kurve für $0 < x < 0,2$ gering ausgeprägt.

Eine gute Abschätzung der zu erwartenden Destillatzusammensetzung kann über den azeotropen Punkt erfolgen. Beim Erreichen des azeotropen Punkts würde ein Gemisch aus Ameisensäure/Biodiesel im Verhältnis von 0,2/0,8 abdestilliert. Rechnet man dieses Verhältnis auf Volumenprozent um, ergibt sich eine theoretische Zusammensetzung des Azeotrops für angenommene 250 mL Biodiesel wie in Tabelle 51 gezeigt.

Tabelle 51: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops von Ameisensäure und Biodiesel.

Stoff	g/mol	Molenbruch	Dichte g/cm ³	Mol	Gramm	mL	% (v/v)
Ameisensäure	46,03	0,20	1,22	0,249	11,48	14	5,3
Biodiesel	294,86	0,80	0,84	1,01	297,62	250	94,70

Es zeigt sich, dass sich ein Azeotrop mit 94,7 % (v/v) Biodiesel im Destillat erreichen ließe, wenn eine entsprechende Mischung destilliert werden würde. Aufgrund des niedrigen Aktivi-

tätskoeffizienten < 1 für Ameisensäure (Tabelle 46) wird sich ein Minimumazeotrop bilden (Tabelle 10), was die hohe Siedetemperatur von 180 °C erklären könnte.

Im Vergleich mit den real ermittelten Destillatmengen ergibt sich im Falle der Ameisensäure eine größere Abweichung zur theoretischen Betrachtung. Durch den Einsatz von 20 mL Ameisensäure konnten $2,3\%$ (v/v) von 10 mL Biodiesel aus einem Gesamtvolumen von 200 mL Motoröl entfernt werden, siehe Tabelle 38. Dieser Wert liegt weit unterhalb des postulierten azeotropen Anteils von $94,7\%$ (v/v) Biodiesel. Der offensichtlichste Grund für diese große Diskrepanz ist der Umstand, dass die Ameisensäure in der vorliegenden Destillationsmethode in Anwesenheit von Motoröl vorliegt. Daher können Wechselwirkungen der Ameisensäure mit den vielfältigen Bestandteilen des Motoröls nicht ausgeschlossen werden. Eine Analyse des VLE Ameisensäure/Biodiesel in Anwesenheit von Motoröl schlug fehl, da aufgrund leichtsiedender Motorölbestandteile keine verwertbaren Verläufe der Ameisensäure gaschromatographisch erfasst werden konnten. Trotz der großen Abweichung zum theoretisch betrachteten Destillationsergebnis konnte die Bildung eines Azeotrops belastbar nachgewiesen werden.

Abbildung 111 zeigt das VLE für Butansäure und Ameisensäure im Vergleich. Der azeotrope Punkt liegt für Butansäure bei ca. $x = 0,7$ und damit deutlich höher als für Ameisensäure.

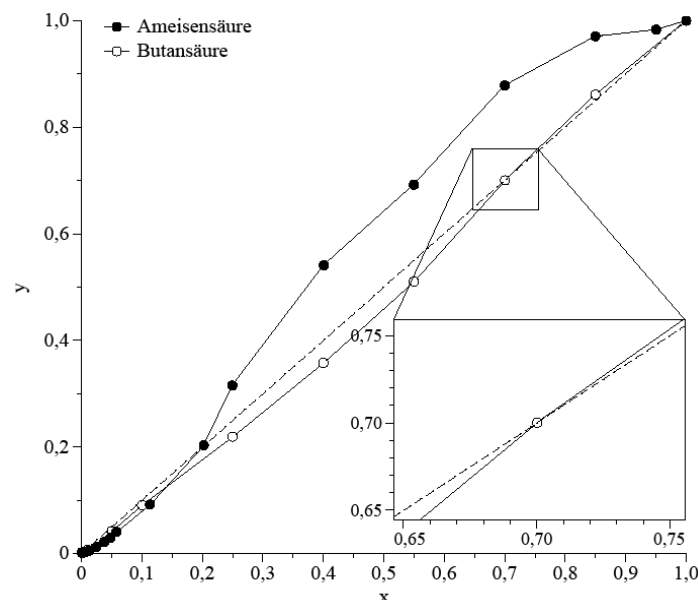


Abbildung 111: Gemessenes VLE für Ameisensäure bzw. Butansäure und Biodiesel.

Dies deutet auf die schwächere Wechselwirkung mit Biodiesel hin (Tabelle 50). Zudem liegt der Kurvenverlauf sehr nahe an der Konode, was insgesamt auch auf eine schwache Wechselwirkung schließen lässt. Beim Erreichen des azeotropen Punkts würde ein Gemisch von Butansäure/Biodiesel im Verhältnis von ca. 0,7/0,3 abdestilliert, was eine theoretische Zusammensetzung des Azeotrops in Tabelle 52 ergibt. Butansäure konnte leider im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden, so dass keine Destillationsergebnisse vorliegen.

Tabelle 52: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops von Butansäure und Biodiesel.

Stoff	g/mol	Molenbruch	Dichte g/cm ³	Mol	Gramm	mL	% (v/v)
Butansäure	88,11	0,70	0,96	2,41	212,50	204	44,93
Biodiesel	294,86	0,30	0,84	1,01	297,62	250	55,07

Es zeigt sich, dass im Vergleich zu Ameisensäure (5,3 % (v/v)) ein erheblich größerer Anteil an Butansäure (44,93 % (v/v)) zur Erzielung eines Azeotrops mit Biodiesel notwendig ist. Dies ist zudem ein Indiz für schwach wechselwirkende Entrainer, da die vorhandenen Wechselwirkungen innerhalb der Mischung abgeschwächt werden müssen. Für diesen Fall sind in der Regel Zumischungen im Bereich von ca. 40 % (v/v) bis 60 % (v/v) üblich. Theoretisch betrüge der benötigte Entraineranteil für fünf Liter Motorenöl mit einem Gehalt von ca. 5 % (v/v) Biodiesel 204 mL gegenüber 14 mL für Ameisensäure. Dies trifft nur unter der Annahme keiner Wechselwirkung des Entrainers mit Motoröl zu. In der Realität werden die benötigten Anteile jedoch höher liegen, da die erwähnte Wechselwirkung des jeweiligen Entrainers mit dem Motoröl nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann.

Im Falle der einwertigen Alkohole zeichnet sich ein ähnliches Bild ab. Abbildung 112 zeigt die mittels HSGC gemessenen VLE für Ethanol und Phenol. Phenol zeigte in den Versuchen eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel und gleichzeitig eine hohe HBD-Ausprägung (siehe auch Tabelle 50). Ethanol soll als Beispiel eines schlecht wechselwirkenden Entrainers dienen. Es zeigt sich, dass Phenol im Vergleich zu Ethanol zwar stärker wechselwirkt, aber kein Azeotrop mit Biodiesel formt. Phenol und Ethanol weisen in den Destillationsversuchen ebenfalls keinen Austrag auf.

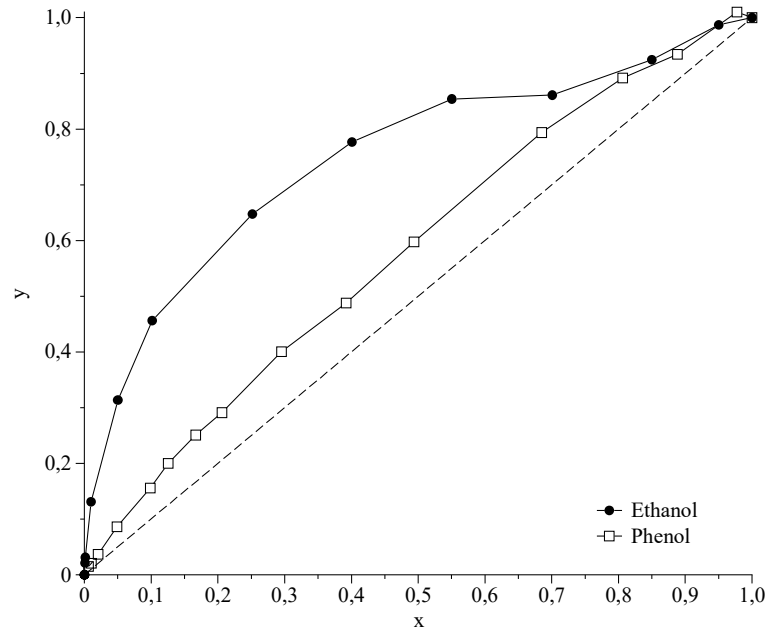


Abbildung 112: Gemessene VLE für Ethanol und Phenol.

Aufgrund der beobachteten, starken bis mittleren Wechselwirkung der länger-kettigen Alkohole werden diese im Folgenden auf eine Azeotropbildung untersucht. Abbildung 113 zeigt die gemessenen VLE für 1-Hexanol und 1-Heptanol.

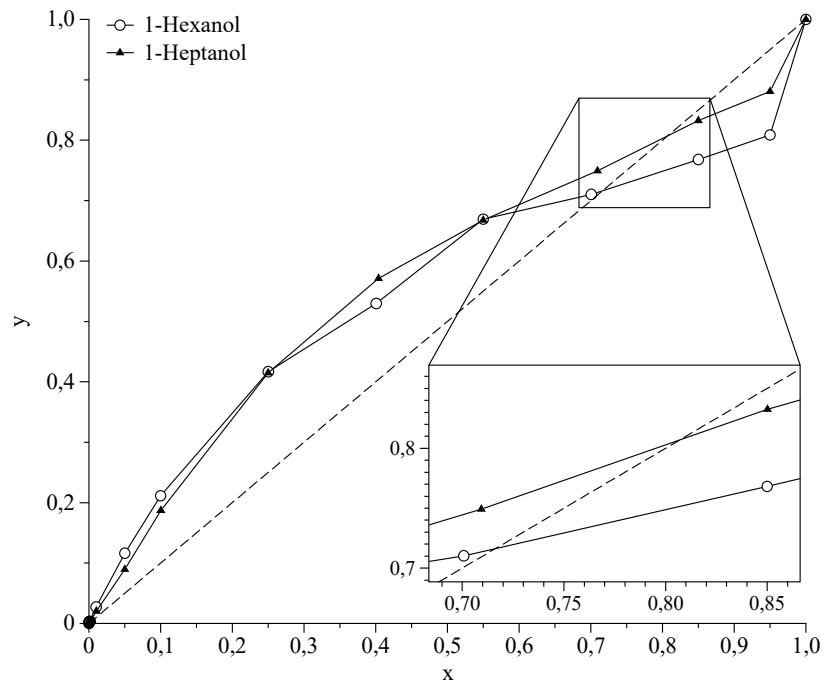


Abbildung 113: Gemessene VLE für 1-Hexanol, 1-Heptanol.

Die langkettigen Alkohole formen aufgrund der erhöhten Wechselwirkung mit steigender Kettenlänge Azeotrope mit Biodiesel (siehe auch Kapitel 7.2.5). Aufgrund des Aktivitätskoeffizienten > 1 (Tabelle 53) stellt sich ein Maximumazeotrop ein (Tabelle 10). 1-Hexanol sowie

1-Heptanol zeigen aufgrund ihrer strukturellen bzw. chemischen Eigenschaft ähnlich verlaufende VLE. Die Wechselwirkung der beiden Stoffe ist ähnlich stark ausgeprägt, wobei 1-Hexanol eine leicht schwächere Wechselwirkung zeigt. Im Rahmen der Messunsicherheit liegen beide Stoffe jedoch sehr ähnlich (siehe auch Tabelle 50). Die azeotropen Punkte können mit $x = 0,71$ für 1-Hexanol sowie $x = 0,80$ für 1-Heptanol aus dem VLE entnommen werden. Eine Berechnung der theoretischen Zusammensetzung des Azeotrops für 1-Hexanol ist in Tabelle 53 gezeigt sowie in Tabelle 54 für 1-Heptanol.

Tabelle 53: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops 1-Hexanol/Biodiesel.

Stoff	g/mol	Molenbruch	Dichte g/cm ³	Mol	Gramm	mL	% (v/v)
1-Hexanol	102,18	0,71	0,81	2,53	258,30	210	45,65
Biodiesel	294,86	0,29	0,84	1,01	297,62	250	54,35

Tabelle 54: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops 1-Heptanol/Biodiesel.

Stoff	g/mol	Molenbruch	Dichte g/cm ³	Mol	Gramm	mL	% (v/v)
1-Heptanol	116,20	0,81	0,82	4,20	487,80	400	61,54
Biodiesel	294,86	0,19	0,84	1,01	297,62	250	38,46

1-Hexanol besitzt einen Anteil von 45,65 % (v/v) im azeotropen Gemisch. Dies entspräche einem Anteil von 210 mL für 250 mL Biodiesel. 1-Heptanol liegt bei 61,54 % (v/v) oder 400 mL pro 250 mL Biodiesel.

Aufgrund der Ergebnisse der Azeotropbildung von 1-Hexanol sowie 1-Heptanol wurde eine weitere Untersuchung an 1-Octanol unternommen, das eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel zeigt. Dies wurde vor dem Hintergrund durchgeführt, ein eventuell vorhandenes Azeotrop mit Biodiesel zu finden und eine weitere Destillation mit angepassten Mischungsverhältnissen durchzuführen. Im Folgenden sollen die durchgeführten Untersuchungen diskutiert werden.

7.2.8. Destillation von 1-Octanol

1-Hexanol und 1-Heptanol wurden im Destillationsversuch getestet und zeigten keinen Auszug von Biodiesel, obwohl im vorangegangenen Kapitel nachgewiesen werden konnte, dass diese Stoffe Azeotrope mit Biodiesel bilden. Unter Nutzung der bisher gewonnenen Erkenntnisse kann dies mit dem deutlich größeren Anteil des betreffenden Alkohols im azeotropen Gemisch erklärt werden. Aufgrund der Anwesenheit von Motoröl in der Destillationsvorlage

besteht die Möglichkeit, dass die theoretischen Zusammensetzungen der Azeotrope sich im ungünstigen Fall zu deutlich niedrigeren Gehalten an Biodiesel, im Destillat verschieben können. Die erhaltenen Destillate liefern damit zu geringe Anteile an Biodiesel um diese noch belastbar nachzuweisen. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurde eine zusätzliche Destillationsuntersuchung an 1-Octanol nachgeführt, das sich neben 1-Hexanol oder 1-Heptanol als ein Azeotropbildner erwiesen hat. Abbildung 114 zeigt das VLE für 1-Octanol im Vergleich mit 1-Hexanol sowie 1-Heptanol.

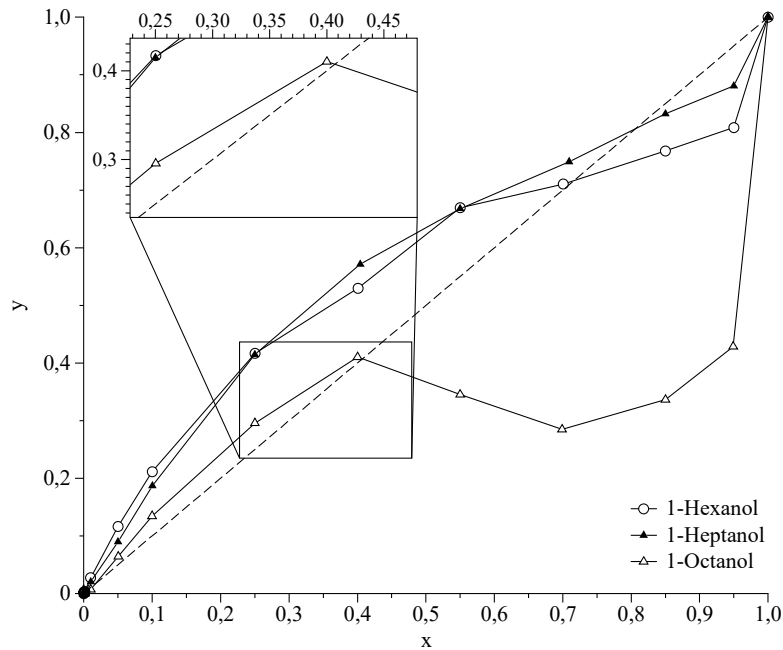


Abbildung 114: Gemessene VLE für 1-Hexanol, 1-Heptanol sowie 1-Octanol.

1-Octanol zeigt eine stärkere Wechselwirkung und formt einen azeotropen Punkt bei deutlich kleineren Molbrüchen. Der azeotrope Punkt wird bei ca. $x = 0,41$ gebildet und liegt damit niedriger als von der 1-Hexanol mit ca. $x = 0,71$ oder 1-Heptanol mit ca. $x = 0,80$, jedoch noch über der sehr stark wechselwirkenden Ameisensäure mit $x = 0,20$. Eine Berechnung der theoretischen Zusammensetzung des Azeotrops für 1-Octanol ist in Tabelle 55 gezeigt. Es wird deutlich, dass 1-Octanol einen Anteil von 23,08 % (v/v) benötigt, um mit Biodiesel ein Azeotrop zu bilden. Dies entspräche einem Anteil von 75 mL für 250 mL Biodiesel.

Tabelle 55: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops 1-Octanol/Biodiesel.

Stoff	Molmasse [g/mol]	Molenbruch	Dichte [g/cm ³]	Mol	Gramm	mL	% (v/v)
1-Octanol	130,23	0,41	0,83	0,69	90,36	75	23,08
Biodiesel	294,86	0,59	0,84	1,01	297,62	250	76,92

Zur Durchführung der Destillation wurde eine Mischung aus 200 mL Motoröl, 60 mL RME sowie 20 mL 1-Octanol angesetzt, wie in Tabelle 56 gezeigt.

Tabelle 56: Zusammensetzung der Destillationsvorlage für 1-Octanol,

Stoff	Molmasse [g/mol]	Molenbruch	Dichte [g/cm ³]	Mol	Gramm	mL	% (v/v)
1-Octanol	130,23	0,43	0,83	0,19	24,10	20,00	25,00
Biodiesel	294,86	0,57	0,84	0,24	71,43	60,00	75,00

Die Mischungsverhältnisse wurden so angepasst, dass die Destillation bei einem Molbruch von $x = 0,43$ rechts vom azeotropen Punkt gestartet wurde (Abbildung 114). Die Durchführung der Destillation orientierte sich an der Methode aus Kapitel 6.2.2. Da 1-Octanol einen hohen Siedepunkt von 195 °C aufweist, wurde die ursprüngliche Destillationstemperatur von 180 °C auf 200 °C erhöht. Die Ergebnisse der Destillation sind in Tabelle 57 dargestellt.

Tabelle 57: Ergebnisse der Destillation mit 1-Octanol.

Entrainer	Biodiesel im Destillat	Entrainervolumen	Wiederfindung
1-Octanol	3 µL	20 mL	ca. 90% (v/v)

Im Destillat konnte ein Anteil von 3 µL Biodiesel nachgewiesen werden. Der geringe Austrag von Biodiesel ist mit der schlechteren Zusammensetzung des azeotropen Gemischs von 1-Octanol zu erklären. Im Gegensatz zu den Minimumazeotropen der Ameisensäure oder Essigsäure wird ein erheblich größerer Anteil an Entrainer pro ml Biodiesel entfernt. Tabelle 58 zeigt den Anteil von entferntem Entrainer pro mL Biodiesel von 1-Octanol und Ameisensäure im Vergleich.

Tabelle 58: Vergleich der Destillationsergebnisse von 1-Octanol und Ameisensäure.

Entrainer	Azeotroper Punkt	Wiederfindung	Entfernter Entrainer pro mL Biodiesel [mL]	Entfernter Biodiesel absolut [µL]
1-Octanol	0,41	ca. 90% (v/v)	0,3	3
Ameisensäure	0,2	ca. 90% (v/v)	0,038	230,8

1-Octanol wird mit 0,3 mL ca. zehnmal so schnell abdestilliert wie Ameisensäure mit 0,038 mL. Daher ist der effektiv gefundene Anteil von Biodiesel im Destillat mindestens zehnmal kleiner als im Falle der Ameisensäure. Es zeigt sich an dieser Stelle auch, dass stark wechselwirkende Entrainer wie die Ameisensäure deutlich effizienter Biodiesel entfernen können. Vergleicht man die absolut erhaltenen Anteile von Biodiesel in den Destillaten, findet man den Faktor von zehn nicht wieder. Der Grund hierfür ist sicherlich wieder in der nicht quantifizierbaren Wechselwirkung von Entrainer und Biodiesel mit dem vorhandenen Motoröl zu finden. Auch sollte berücksichtigt werden, dass geringere Destillatmengen mit einer höheren

Unsicherheit, durch zusätzliche Adsorptionsverluste an den großen Oberflächen des Liebigkühlers, behaftet sind. Insgesamt jedoch konnte die Bildung eines Azeotrops von 1-Octanol und Biodiesel nachgewiesen und dessen Lage durch die HSGC-Analyse bestätigt werden.

In diesem Kapitel wurde die Wechselwirkung von vierzehn Entrainer mit Biodiesel gemessen und die Azeotropbildung mit Biodiesel untersucht. Kurzkettige Alkohole sowie Aldehyde und Ketone zeigen eine schwache Wechselwirkung mit Biodiesel. Kurzkettige Carbonsäuren sowie langkettige Alkohole zeigen eine stärkere Wechselwirkung mit Biodiesel, die zudem eine Azeotropbildung zur Folge haben kann, siehe Tabelle 59. Die Stärke der Wechselwirkung mit Biodiesel hängt im Falle der Carbonsäuren und Alkohole deutlich von der Kettenlänge des Entrainers ab (Abbildung 104, Abbildung 105). Dabei ist im Falle der Carbonsäuren die Wechselwirkung umgekehrt proportional und für Alkohole proportional zur Kettenlänge. Eine Korrelation der Kettenlänge mit dem Grenzaktivitätskoeffizienten konnte zudem nachgewiesen werden.

Die Messung der VLE bzw. Azeotropbildung der Entrainer wurde untersucht und es konnte der Nachweis erbracht werden, dass Maximumazeotrope vorrangig mit stark wechselwirkenden Entrainern, Minimumazeotrope von schwächer wechselwirkenden Entrainern gebildet werden, was in Tabelle 59 in der Übersicht gezeigt ist.

Tabelle 59: Azeotropbildung der Entrainer im Vergleich zur Wechselwirkungsstärke und zum Biodiesel-Austrag.

Entrainer	α (HBD)	β (HBA)	π^*	γ^∞	Wechselwirkung	Biodieselaustrag	Azeotrop
Ameisensäure	1,23	0,38	0,65	0,36	Stark	Ja	Minimum
Essigsäure	1,12	0,38	0,64	0,70	Stark	Ja	Minimum ^a
Propansäure	1,12	0,45	0,58	2,21	Mittel	Ja	Nicht getestet
Butansäure	1,10	0,45	0,56	5,26	Gering	Nicht getestet	Maximum
1-Hexanol	0,80	0,84	0,40	2,96	Mittel	Nicht getestet	Maximum
1-Heptanol			0,40	1,49	Stark/Mittel	Nicht getestet	Maximum
1-Octanol	0,77	0,81	0,40	1,37	Stark/Mittel	Ja	Maximum
Phenol	1,65	0,3	0,72	2,45	Mittel	Nein	Nein

^a angenommen aufgrund Azeotropbildung von Ameisensäure

Ein Austrag von Biodiesel war zu verzeichnen, wenn ein Azeotrop vorlag und die Destillation im oder rechts vom azeotropen Punkt stattfand (Kapitel 7.2.7). Dies konnte für Ameisensäure sowie an 1-Octanol nachgewiesen werden (Kapitel 7.2.8). Phenol formt kein Azeotrop und zeigt damit auch keinen Austrag von Biodiesel (Tabelle 59). Aufgrund des Aktivitätskoeffi-

zienten < 1 für Essigsäure kann von einem Minimumazeotrop ausgegangen werden. Butansäure wird aufgrund des Aktivitätskoeffizienten > 1 ein Maximumazeotrop mit Biodiesel bilden.

Insgesamt konnte aus den Analysen abgeleitet werden, dass Biodiesel voranging als HBA in Wechselwirkung tritt (Kapitel 7.2.6). Dies wird gut ersichtlich in Tabelle 59. Entrainer mit ausgeprägtem HBD-Wert zeigen hier insgesamt einen hohen Aktivitätskoeffizienten. Zusätzlich existieren im Falle der Carbonsäuren Minimumazeotrope mit Biodiesel, die sich insbesondere bei vorliegenden starken Wechselwirkungen bilden.

7.3. Simulation der Entrainer-Wechselwirkungen

Dieses Kapitel widmet sich der theoretischen Betrachtung der Entrainer-Wechselwirkungen mittels Turbomole und COSMO-RS. Der Fokus des Kapitels liegt auf dem Vergleich der Ergebnisse aus Kapitel 7.2 mit den im Folgenden durchgeführten Berechnungen, um die Möglichkeit der Voraussage von Entrainer-Wechselwirkungen zu prüfen. Im Folgenden wird die grundlegende Berechnung der σ -Profile und σ -Potenziale und der relevanten Biodieselmoleküle behandelt. Anschließend wird auf die Simulation der mittels HSGC gemessenen Aktivitätskoeffizienten eingegangen.

7.3.1. Berechnung der σ -Profile und σ -Potenziale von Biodiesel

Für die vier relevantesten Fettsäuren C16:0, C18:1, C18:2 und C18:3 wurden mithilfe von Turbomole die Molekülstrukturen und hieraus mittels COSMO-RS die PCD sowie die σ -Profile und σ -Potenziale berechnet. Für die weiteren Betrachtungen sind vorwiegend die σ -Profile und σ -Potenziale von Interesse. Die Molekülstrukturen der untersuchten Fettsäuremethylester sind hinreichend bekannt und in Anhang 41 gezeigt. Im Folgenden liegt der Fokus auf C18:1, da diese den größten Anteil des Biodiesels darstellt und damit auch im Detail betrachtet werden sollte. Für die folgenden σ -Werte wird der Faktor von $\cdot 10^{-2}$ der Übersichtlichkeit halber nicht im Fließtext erwähnt und nur in den Diagrammen mit aufgeführt.

Abbildung 115 beschreibt die berechneten PCD von C18:1 und eines möglichen Konformers C18_C1. Um den Einfluss der Konformerie auf das σ -Profile und σ -Potenziale darzustellen, wurde die Estergruppe um 180° zur Molekülachse gedreht. Es fällt auf, dass C18:1_C1 eine

ausgeprägtere, negative PCD um die Estergruppe (Sauerstoffatom der C=O Doppelbindung) aufweist als C18:1 (Anteil roter Fläche C18:1 < C18:1_C1). Hervorgerufen wird dies durch die deutlich gewinkeltere Struktur von C18:1_C1. Legt man zwei Tangenten durch die Reihe der Wasserstoffatome von C18:1 und C18_C1 (ausgehend vom kürzesten Alkylrest Richtung Estergruppe), erkennt man im Falle von C18:1 die Parallelität der Tangenten, wohingegen für C18:1_C1 dies nicht mehr der Fall ist. Das C18:1_C1 Molekül ist im Bereich der Estergruppe konvex gekrümmt (Ansicht von rechts). Dies führt dazu, dass der Abstand des Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe zu den benachbarten Wasserstoffatomen steigt, und damit insgesamt die sterische Hinderung des Sauerstoffatoms sinkt.

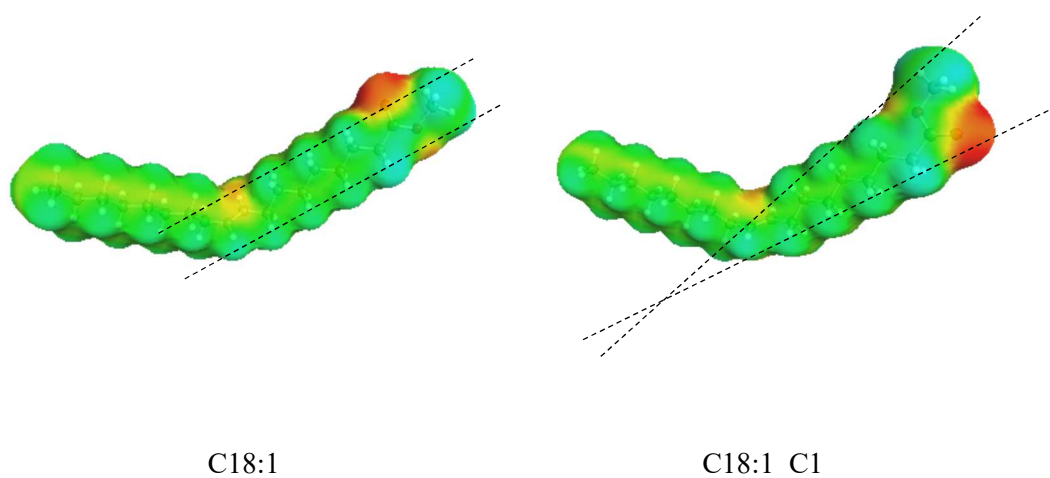


Abbildung 115: PCD von C18:1 sowie dessen Konformer C18:1_C1.

Abbildung 116 beschreibt die σ -Profile und σ -Potenziale von C18:1 sowie C18:1_C1. Es fällt sofort der deutlich ausgeprägte Peak im Bereich von $-0,8 \sigma$ bis $0,5 \sigma$ auf. Dieser wird verursacht durch die große neutrale Oberfläche von C18:1 und C18:1_C1. Die beiden Peaks im HBA-Bereich von $1,2 \sigma$ bis $1,3 \sigma$ werden durch die beiden Sauerstoffatome der Estergruppe verursacht. Im HBD-Bereich finden sich keine ausgeprägten Peaks. Um den neutralen Bereich ergeben sich aufgrund der veränderten Stellung der Estergruppe ebenfalls keine merklichen Unterschiede im σ -Profil.

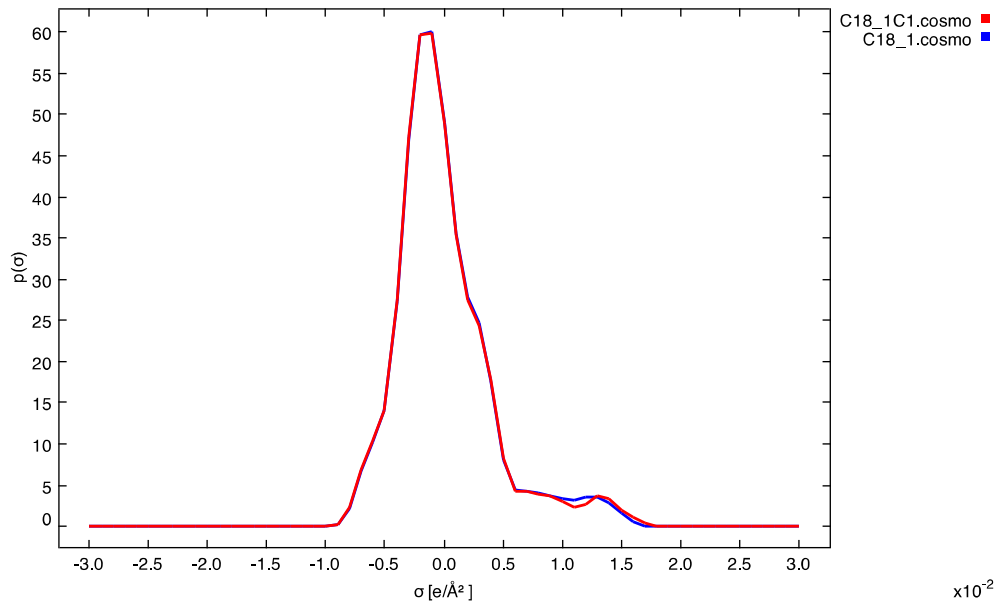


Abbildung 116: σ -Profile und σ -Potenziale von C18:1 sowie C18:1_C1.

Abbildung 117 zeigt den vergrößerten HBD-Bereich von $0,5 \sigma$ bis $2,0 \sigma$ aus Abbildung 116. In der Vergrößerung wird deutlich, dass C18:1_C1 aufgrund der geringer sterisch gehinderten Estergruppe eine geringfügig ausgeprägtere HBA Eigenschaft aufweist als C18:1. Die Unterschiede sind jedoch nur minimal ausgeprägt, so dass von einer nahezu gleichwertigen HBA-Eigenschaft der beiden untersuchten Strukturen ausgegangen werden kann.

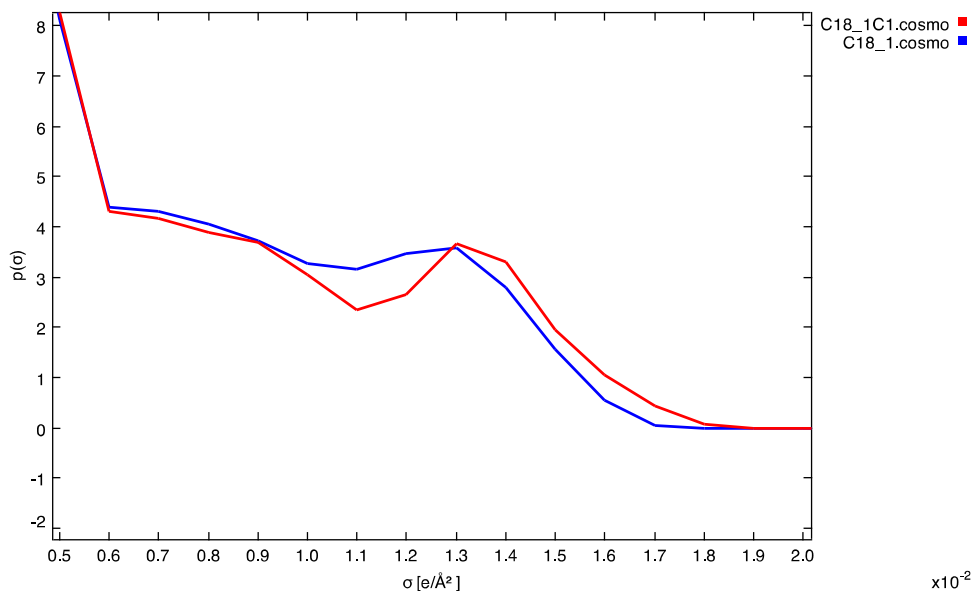


Abbildung 117: Vergrößerung des Bereichs von $0,5 \sigma$ bis $2,0 \sigma$ aus Abbildung 116.

Abbildung 118 zeigt die σ -Profile von C16:0, C18:1, C18:2 und C18:3 in der Übersicht. Auf die Darstellung der einzelnen Konformere wurde aufgrund des geringen ausgeprägten Ein-

flusses auf die weiteren Berechnungen verzichtet (außer C18:1_C1, siehe Abbildung 117). Des Weiteren kann, aufgrund des fast identischen PCD, die Struktur von C18:0 mit C16:0 belastbar abgebildet werden.

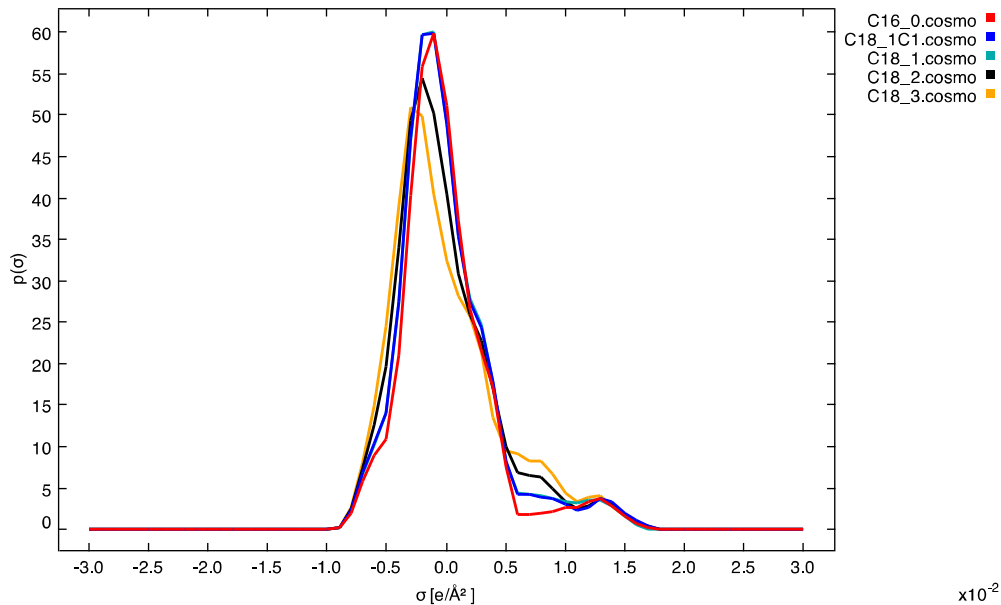


Abbildung 118: σ -Profile von C16:0, C18:1, C18:2 und C18:3.

Der unpolare Charakter der untersuchten Fettsäuremethylester nimmt mit steigender Anzahl an Doppelbindungen ab. Dies kann an der Abnahme des Peaks im Bereich von $-0,8 \sigma$ bis $0,5 \sigma$ deutlich beobachtet werden. Gleichzeitig findet eine Zunahme des Peaks bei $0,8 \sigma$ statt, der von der steigenden Anzahl an Doppelbindungen verursacht wird. C18:3 zeigt bei $0,8 \sigma$ auch den größten p Wert mit $p = 8$, wobei folgende Unterteilung für die Peakhöhe aufgeführt werden kann: $C18:3 > C18:2 > C18:1 > C16:0$, was mit der Anzahl der Doppelbindungen übereinstimmt. Des Weiteren ist es offensichtlich, dass der Peak bei $1,3 \sigma$ vom vorhandenen Sauerstoff verursacht wird, da die Peakhöhe für die untersuchten Fettsäuremethylester mit steigender Anzahl von Doppelbindungen konstant bleibt. Im HBD-Bereich sind keine relevanten Peaks zu erkennen.

Abbildung 119 beschreibt die σ -Potenziale von C16:0, C18:1, C18:2 sowie C18:3. Alle berechneten Moleküle weisen aufgrund des ausgeprägten Potenzial-Abfalls im HBD-Bereich eine hohe HBD-Affinität auf. C18:3 zeigt in dieser Ansicht aufgrund der höheren sterischen Hinderung des gewinkelten Moleküls die schlechteste Affinität. Die HBD-Affinität kann daher angegeben werden als $C16:0 > C18:1 > C18:2 > C18:3$. Aufgrund des steigenden Potenzi-

als im HBA-Bereich ist die HBA-Affinität für die betrachteten Fettsäuremethylester sehr schwach ausgeprägt.

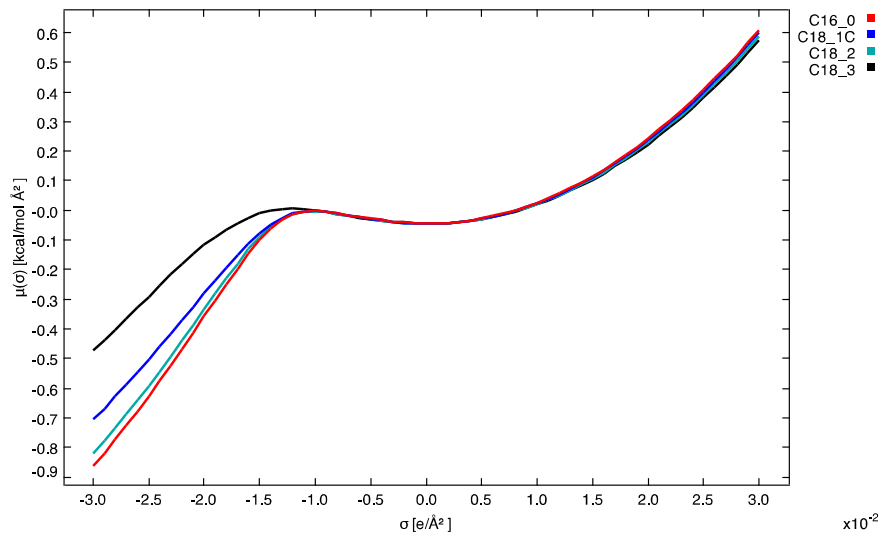


Abbildung 119: σ -Potenziale von C16:0, C18:1, C18:2 sowie C18:3.

Die durchgeführten Berechnungen bestätigen die Ergebnisse aus Mäder et al. [2012] bzw. die experimentellen Resultate in Kapitel 7.2. Biodiesel bzw. dessen relevante Methylester sind daher Stoffe, die eine hohe Affinität zu HBD aufweisen und so bevorzugt als HBA auftreten. Zudem sind auch ausgeprägte Van-der-Waal-Wechselwirkungsqualitäten vorhanden, was aus dem σ -Profil in Abbildung 118 ersichtlich wird.

Die Belastbarkeit der durchgeführten Untersuchungen werden zusätzlich unterstrichen durch eine sehr gute Korrelation mit den Berechnungen der σ -Profile von Fettsäuremethylestern von de Freitas Borghi et al. [2012]. Hierbei wurde eine ähnliche Simulationsmethode namens COSMO-SAC verwendet, die sich primär von der in dieser Arbeit verwendeten Methode ableitet.

7.3.2. Betrachtung ausgewählter σ -Profile und Potenzial von Entrainern

In Kapitel 7.2 konnte gezeigt werden, dass für Carbonsäuren und langkettige Alkohole eine Azeotropbildung stattfindet, die mit dem Austrag von Biodiesel sowie der Stärke der Wechselwirkung des Entrainers korreliert ist (siehe Tabelle 59). Im Folgenden sollen die σ -Profile und σ -Potenziale der positiv getesteten Entrainern Ameisensäure und 1-Octanol mit den negativ getesteten Entrainern Phenol und 1-Butanol und mit C18:1 verglichen werden, um die Möglichkeit der Vorhersage von potenziellen Entrainern anhand ihrer σ -Profile und σ -Potenziale zu überprüfen.

Abbildung 120 zeigt die σ -Profile von 1-Octanol, Phenol, 1-Butanol und C18:1. Die Wechselwirkungsstärke von 1-Octanol sowie Ameisensäure kann mit stark bis mittel bewertet werden (siehe Tabelle 59). Vergleicht man das σ -Profil von 1-Octanol, zeigt sich ein deutlicher Peak im Bereich von 0 σ , der die Eigenschaft von 1-Octanol aufzeigt, über Van-der-Waals-Kräfte zu wechselwirken. Ebenfalls zeigt sich ein schwach ausgeprägter Peak bei 1.6 σ , das einen schwachen HBA-Charakter ausdrückt. Die starke Wechselwirkung von 1-Octanol mit C18:1 kann daher über Van-der-Waals-Kräfte erklärt werden, da auch C18:1 im Bereich von 0 σ einen sichtbaren Peak aufweist und die σ -Profile sich überlappen.

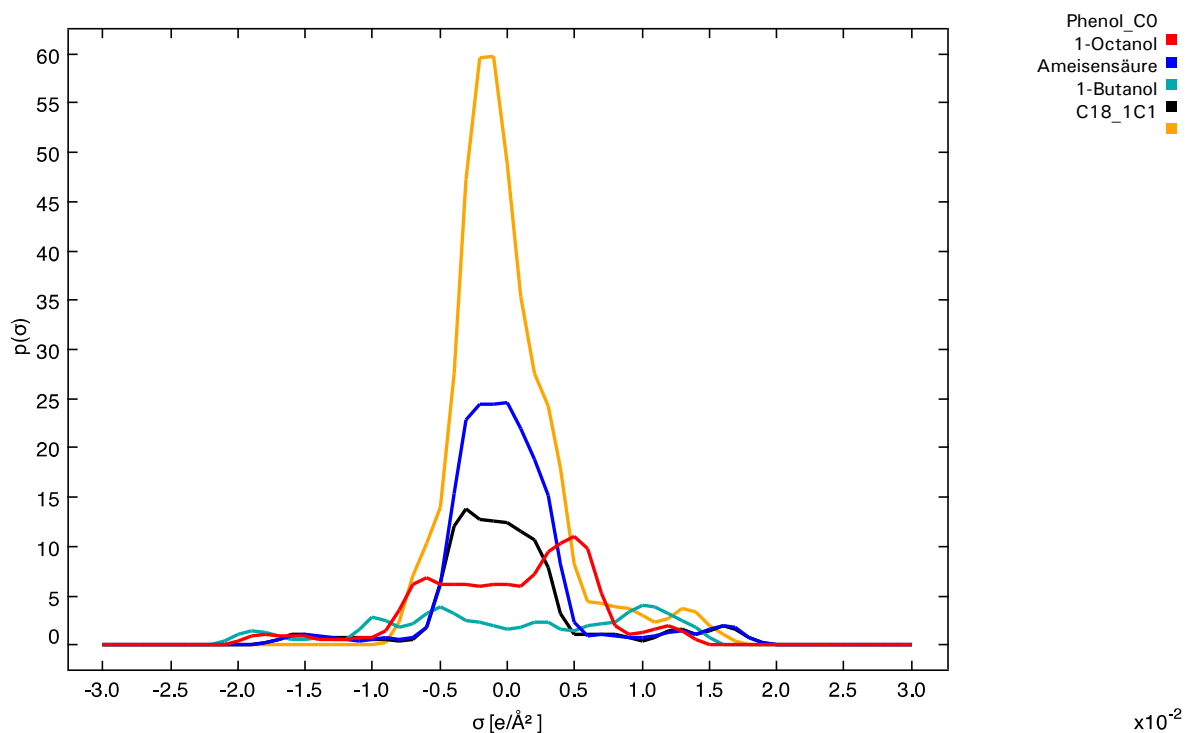


Abbildung 120: σ -Profile von 1-Octanol, Ameisensäure, 1-Butanol sowie C18:1.

Im Vergleich mit 1-Octanol weist 1-Butanol im Bereich 0 σ einen schwächer ausgeprägten Peak auf, was auf eine verringerte Fähigkeit hindeutet über Van-der-Waals-Kräfte zu wechselwirken. Dies erklärt auch die Azeotropbildung von 1-Octanol (siehe Abbildung 114) gegenüber 1-Butanol, das im Realversuch keine Azeotropbildung aufwies und zudem nur eine mittlere Wechselwirkung besitzt (siehe Tabelle 49). Ameisensäure zeigt keine ausgeprägten Peaks im Bereich 0 σ besitzt jedoch zwei Peaks in der HBD-Region bei -1,9 σ und -1,0 σ sowie in der HBA-Region bei 1,0 σ . Die Peaks in der HBD-Region sind ausschlaggebend für die sehr starke Wechselwirkung mit Biodiesel (siehe

Tabelle 49) und die deutliche Azeotropbildung (siehe Abbildung 111). Phenol weist weder im HBD noch im HBA-Bereich deutliche Peaks auf, was sich mit den Ergebnissen der hohen Aktivitätskoeffizienten deckt, Tabelle 49.

Abbildung 121 zeigt die σ -Potenziale von 1-Octanol, Ameisensäure, 1-Butanol, Phenol sowie C18:1. Ameisensäure und Phenol zeigen ein sehr schnell fallendes Potenzial in der HBA-Region, was auf eine sehr starke Affinität zu HBD hindeutet. 1-Octanol sowie 1-Butanol zeigen eine ähnliche Affinität zu HBA, jedoch schwächer ausgeprägt als Ameisensäure. In der HBD-Region fallen die Potenziale von 1-Octanol sowie 1-Butanol sehr schnell, gefolgt von Phenol, das die schwächste HBD-Affinität zeigt.

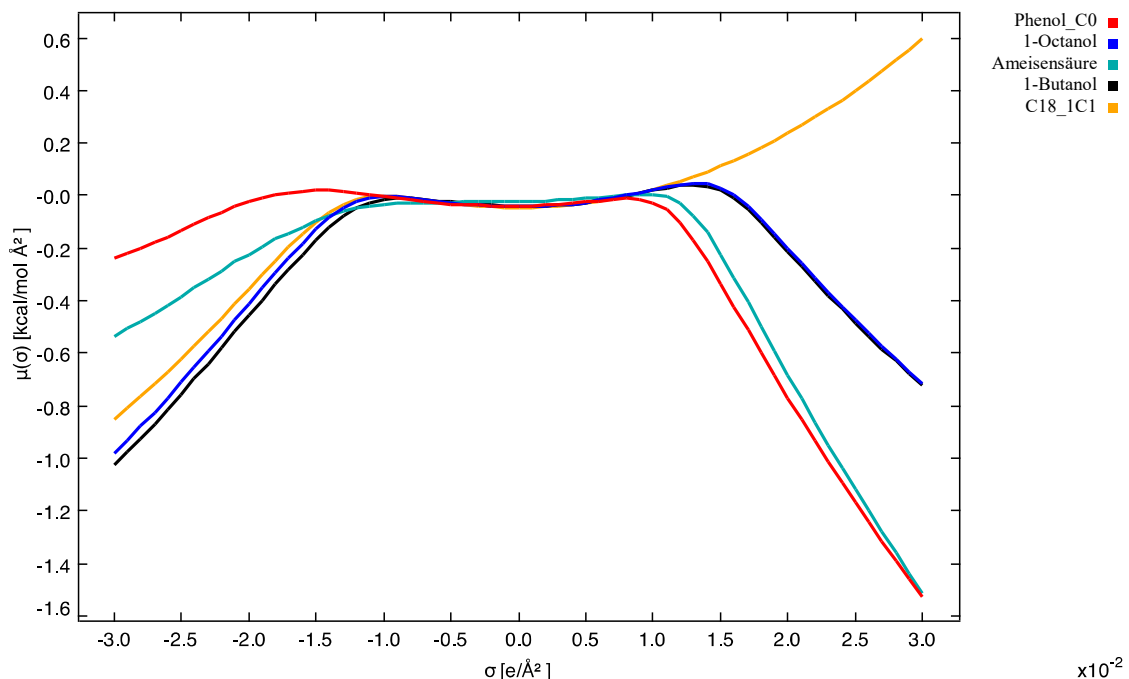


Abbildung 121: σ -Potenziale von 1-Octanol, Ameisensäure, 1-Butanol, Phenol sowie C18:1_C1.

In Kapitel 7.1 wurde für 1,2,3-Propantriol (Glycerin) sowie Cyclohexanhexol ein Austrag von Biodiesel nachgewiesen. Leider konnten für diese Entrainer keine Aktivitätskoeffizienten gemessen werden, da deren Dampfdruckänderung zu niedrig ist und unterhalb der Bestimmungsgrenze des HSGC-Systems liegt. Im Folgenden wurden jedoch die σ -Profile und -Potenziale ermittelt und erlauben eine Diskussion der Wechselwirkungsfähigkeiten im Vergleich mit positiv getesteten Entrainern wie z.B. Ameisensäure. Im Falle von Glycerin wurde

der Einfluss der intermolekularen Wasserstoffbrücke ergänzend untersucht. Der Einfluss auf die Simulationsergebnisse ist nicht ausgeprägt, so das im Folgenden mit der Molekülstruktur Glycerin_C0 gerechnet wurde, siehe auch Kapitel 4.4.4 sowie PCD in Anhang 38 und den Vergleich der σ -Profile und -Potenziale in Anhang 39 und Anhang 40.

Abbildung 122 zeigt die σ -Profile von Cyclohexanhexol, Ameisensäure, Glycerin sowie C18:1_C1. Deutlich ausgeprägt sind die Peaks im HBD-Bereich bei $-1,0 \sigma$ sowie $-1,9 \sigma$. Im Vergleich mit Ameisensäure zeigt sich hier die gute HBD-Fähigkeit von Cyclohexanhexol und Glycerin bedingt durch die hohe Anzahl von Hydroxygruppen (siehe auch PCD in Anhang 37 sowie Anhang 38).

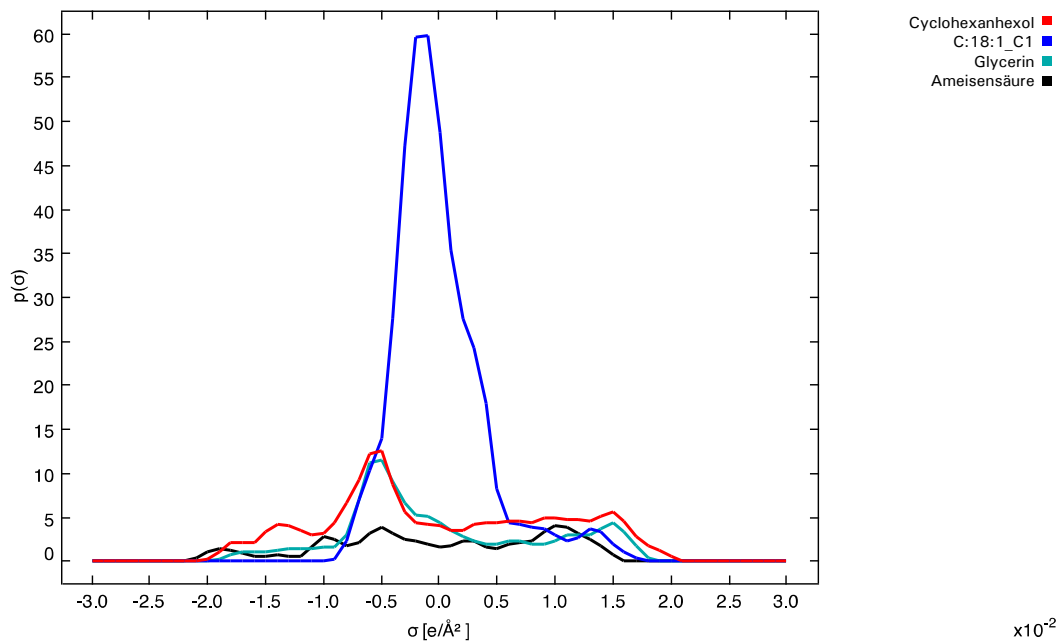


Abbildung 122: σ -Profile von Cyclohexanhexol, Ameisensäure, Glycerin sowie C18:1_C1.

Abbildung 123 zeigt die σ -Potenziale von Cyclohexanhexol, Ameisensäure, Glycerin sowie C18:1_C1. Hier ist die Ähnlichkeit der Wechselwirkungen zu Ameisensäure deutlich zu erkennen. Im HBD- und HBA-Bereich weisen die Entrainer schnell fallende Potenziale auf, e mit Ameisensäure vergleichbar sind. Im HBD-Bereich zeigen Glycerin und Cyclohexanhexol aufgrund der höheren Anzahl der Sauerstoffatome mit positiver PCD verstärkte Affinitäten.

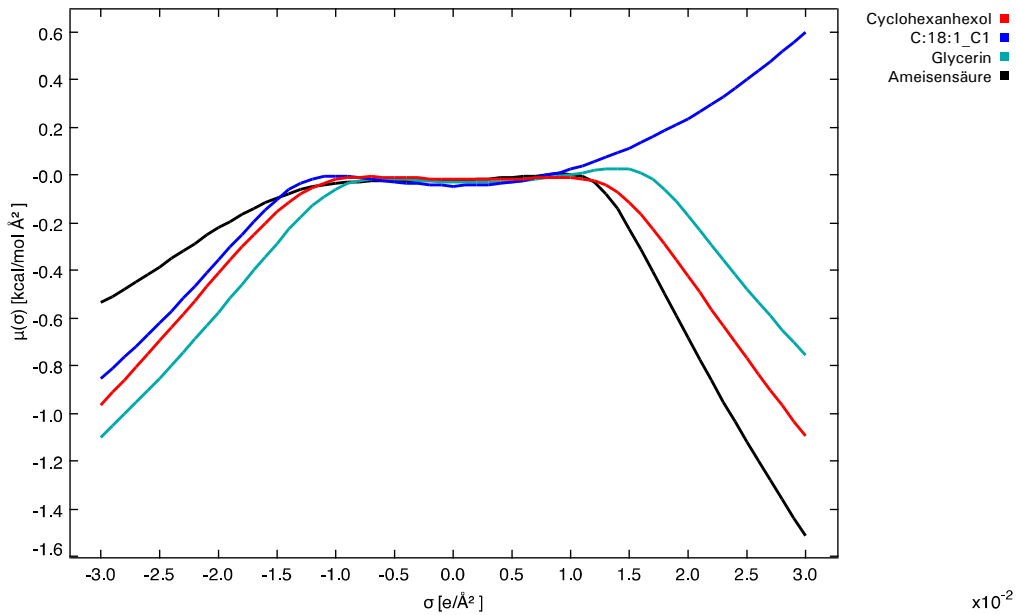


Abbildung 123: σ -Potenziale von Cyclohexanhexol, Ameisensäure, Glycerin sowie C18:1.

Tabelle 60 zeigt die Ergebnisse der untersuchten σ -Profile/Potenziale von 1-Octanol, Ameisensäure, 1-Butanol, Phenol, Cyclohexanhexol, 1,2,3-Propantriol sowie C18:1. Die ermittelten HBD- und HBA-Affinitäten korrelieren sehr gut mit den Ergebnissen aus Kapitel 7.2; Tabelle 50 sowie Tabelle 59 und bestätigen die hohe Wechselwirkung von Carbonsäuren und langkettigen Alkoholen, aufgrund ausgeprägter HBA-Eigenschaften von Biodiesel und komplementärer HBD-Eigenschaften von Carbonsäuren. Langkettige Alkohole zeigen hier ausgeprägte Van-der-Waals-Fähigkeiten, was auch experimentell in Kapitel 7.2.5, Abbildung 105, bestätigt wurde. Phenol weist zwar eine ähnlich starke HBD-Fähigkeit auf wie Ameisensäure, zeigt jedoch im HBA-Bereich die schwächsten Ausprägungen, was insgesamt die schwache Wechselwirkung erklärt. Zusätzlich muss beachtet werden, dass Phenol eine sehr starke sterische Hinderung durch das aromatische Ringsystem erfährt (siehe Molekülstruktur Anhang 36), was das Ausbilden von Wechselwirkungen erschwert.

Cyclohexanhexol und Glycerin orientieren sich in ihren Wechselwirkungsqualitäten an Carbonsäuren aufgrund der hohen Anzahl von Hydroxygruppen (siehe auch Tabelle 39), was sie zu starken HBD macht. Die Van-der-Waals-Fähigkeit liegt aufgrund der größeren Moleküloberfläche leicht über dem Niveau der Carbonsäuren. Die gefundenen Affinitäten zu HBD und HBA korrelieren zudem sehr gut mit den Kamlet-Taft-Parametern der entsprechenden Stoffe, was auf die Richtigkeit durchgeführten Berechnungen hindeutet.

Tabelle 60: Übersicht über HBD- und HBA-Affinität sowie Van-der-Waals-Fähigkeit.

	HBD-Affinität	HBA-Affinität	Van-der-Waals-Fähigkeit
C18:1	Stark	Schwach	Stark
Ameisensäure*	Mittel	Stark	Schwach
1-Butanol	Schwach	Mittel	Mittel
1-Octanol*	Mittel	Mittel	Stark
Phenol	Mittel	Mittel	Schwach
Cyclohexanhexol*	Mittel	Stark	Schwach
1,2,3-Propantriol*	Mittel	Stark	Schwach

*: Austrag von Biodiesel im Destillationsversuch

7.3.3. Simulation des Aktivitätskoeffizienten γ^i

Ausgehend von den ermittelnden σ -Profilen/Potenzialen wurden für ausgewählte Entrainer der Aktivitätskoeffizienten γ^i simuliert und mit experimentellen Daten aus Kapitel 7.2 verglichen. Zudem wurden die Konformere der betrachteten Moleküle berücksichtigt, (siehe auch Kapitel 6.5), um deren Einfluss auf die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten herauszuarbeiten. Für die vergleichenden Untersuchungen kam folgende Entrainer zum Einsatz: Ethanol sowie alle relevanten Konformere, 1- und 2- Propanol sowie alle relevanten Konformere, 1- und 2-Butanol sowie alle relevanten Konformere, 1-Hexanol sowie alle relevanten Konformere und Ameisensäure, Essigsäure sowie alle relevanten Konformere. Für Fettsäuremethylester wurde die Struktur von C18:1 sowie des relevanten Entrainer-Konformers, betitelt als Conf. und folgender Nummerierung (Conf. 0 = Konformer C0), als Vergleich gewählt. Ab Anhang 28 sind zudem alle untersuchten Molekülstrukturen mit ihren Konformeren übersichtlich abgebildet. Für den quantitativen Vergleich wurden die gemessenen und berechneten Aktivitätskoeffizienten bei $x = 0,001$, bzw. alternativ $x = 0,01$ im Falle keiner Daten für $x = 0,001$, sowie $x = 0,35$ anhand dem Faktor von Experiment zu Simulation verglichen. Die erhaltenen γ^i -Werte sind in logarithmischer Einheit und werden zu Gunsten der besseren Übersichtlichkeit in nicht logarithmischen Diagrammen dargestellt. Einige Resultate wurden schon in Mäder et al. [2014] veröffentlicht. Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus dieser Arbeit gezeigt werden, erweitert um weitere Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit.

Abbildung 124 zeigt die gemessenen und simulierten Aktivitätskoeffizienten von Ethanol. Die berechneten Verläufe weisen allgemein eine gute Korrelation mit den experimentellen Daten auf, wobei zu niedrige Aktivitätskoeffizienten mit fallendem Molenbruch beobachtet werden. Der Faktor Experiment zu Simulation beträgt für Conf. 0 $x = 0,001$ 1,8 sowie für $x = 0,35$ 1,07 sowie für Conf. 1 $x = 0,001$ 1,9 und $x = 0,35$ 1,03. Die Molekülstruktur Ethanol

Conf. 0 weist im Gegensatz zur Struktur Ethanol Conf. 1 eine um 100 ° gedrehte Hydroxygruppe auf (siehe Anhang 28) sodass die Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken theoretisch erschwert wird. Grund ist, dass das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe eine sterischer Hinderung durch die benachbarte endständige Methylgruppe erfährt. Merkbliche Unterschiede in den berechneten Verläufen sind jedoch nicht auszumachen, was auf einen geringen Einfluss der Stellung der Hydroxygruppe des Alkohols schließen lässt.

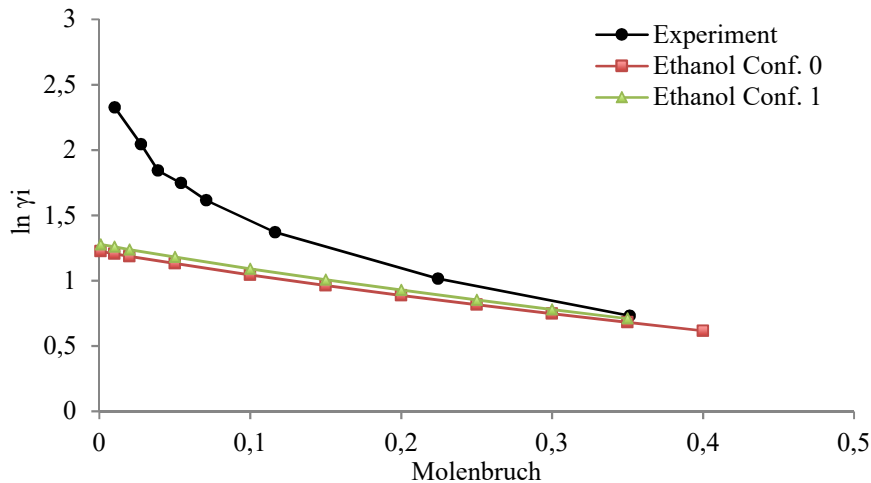


Abbildung 124: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von Ethanol und C18:1_C1.

Abbildung 125 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Aktivitätskoeffizienten von Ethanol und C18:1 sowie C18:1_C1. Offensichtlicher Unterschied ist der Trend zu höheren Aktivitätskoeffizienten unter Verwendung der Molekülstruktur C18:1.

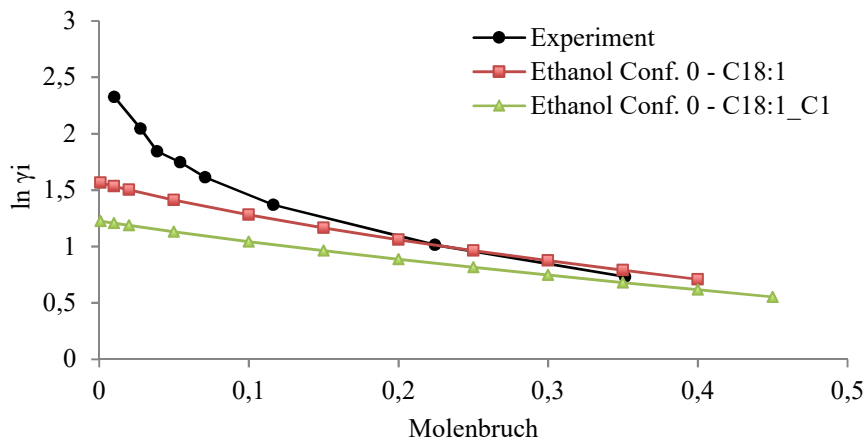


Abbildung 125: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von Ethanol und C18:1 sowie C18:1_C1.

Der Grund des Trends ist in der veränderten Stellung der Hydroxygruppe des Esters zu finden. Während die gewinkelte Struktur C18:1 das doppelbindige Sauerstoffatom des Esters

abschirmt, wird es durch die Struktur von C18:1_C1 exponiert (siehe Anhang 41). Der Offset von C18:1 zu C18:1_C1 ist jedoch nicht stark ausgeprägt und beträgt für $x=0,001$ 1,28 sowie für $x=0,35$ 1,16. Zweifelsohne ist dies ein zusätzlicher Hinweis darauf, dass der Konformerie bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Entrainern Beachtung geschenkt werden muss.

Abbildung 126 zeigt den Vergleich der gemessenen und simulierten Aktivitätskoeffizienten von 1-Propanol. Ähnlich des Ethanol zeigt sich auch hier ein Trend zu niedrigeren Aktivitätskoeffizienten mit fallendem Molenbruch. Dabei nimmt hier die Konformerie von 1-Propanol (gleiche Drehung der Alkoholgruppe um 100°) einen geringen Einfluss auf die Berechnung. Der Faktor des gemessenen zu berechnetem Aktivitätskoeffizienten beträgt für beide Konformere bei einem Molenbruch von $x = 0,001$ 1,48 und für $x = 0,35$ 0,75.

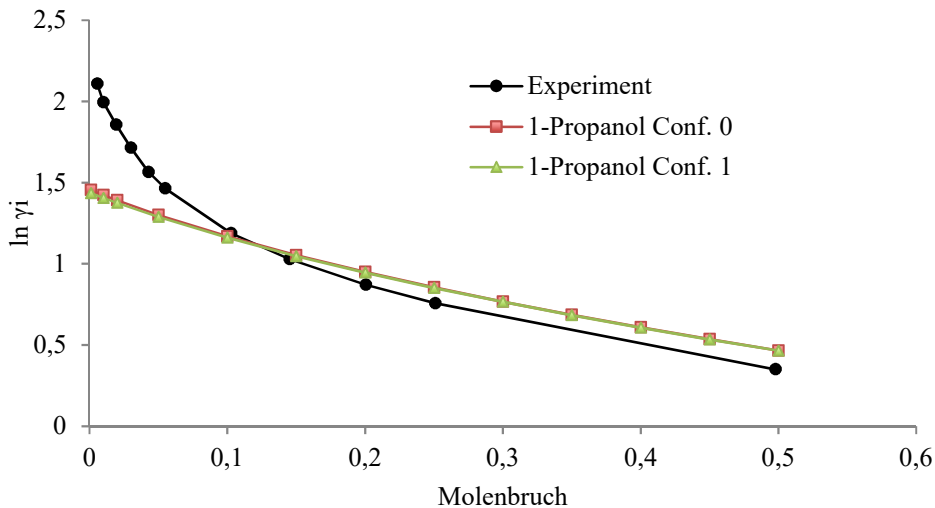


Abbildung 126: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Propanol sowie C18:1_C1.

Abbildung 128 zeigt den Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Propanol sowie C18:1 und C18:1_C1. Es ist ein Trend zu höheren Aktivitätskoeffizienten für die Molekülstruktur von C18:1 zu erkennen. Die getroffenen Annahmen für Ethanol können auch auf 1-Propanol übertragen werden, so dass auch in diesem Beispiel die gewinkelte Struktur von C18:1 das doppelbindige Sauerstoffatom des Esters abschirmt und im Gegensatz die Molekülstruktur von C18:1_C1 das doppelbindige Sauerstoffatom exponiert. Der Unterschied von C18:1 zu C18:1_C1 ist für $x=0,001$ mit 1,36 sowie für $x=0,35$ mit 1,17 anzugeben. Dies ist vergleichbar zu den Abweichungen von Ethanol.

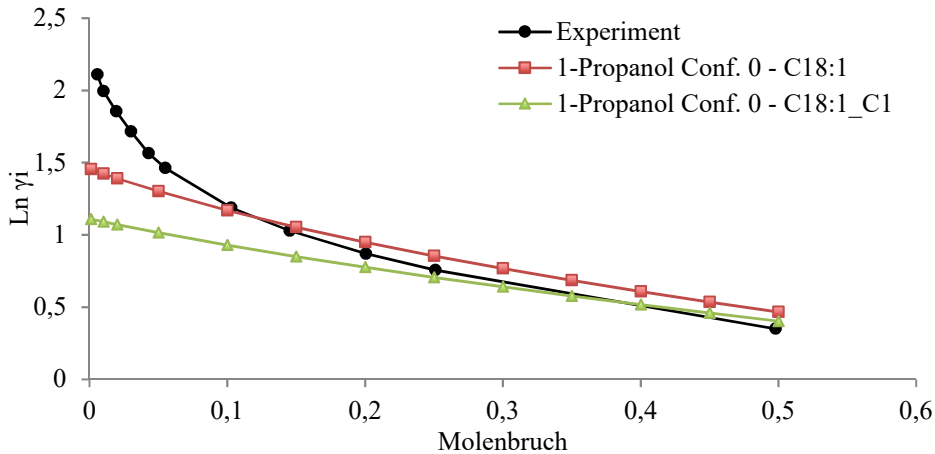


Abbildung 127: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Propanol sowie C18:1 und C18:1_C1.

Abbildung 128 zeigt den Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Propanol und C18:1_C1. Die Simulation zeigt auch hier ein Offset zu niedrigeren Aktivitätskoeffizienten mit fallendem Molenbruch, wobei die Struktur von 2-Propanol (Drehung der Alkoholgruppe um 100 °, siehe Anhang 30) einen geringen Einfluss auf die Berechnung nimmt. Vergleicht man die Abweichung zum Experiment im unteren Molenbruchbereich < 0,1 mit 1-Propanol fällt auf, dass die Abweichung im Falle von 2-Propanol größer ausfällt. Dies entspricht für Conf. 0 mit $x=0,001$ 2,31 sowie für Conf. 1 2,64 mit $x=0,001$, was sich für $x=0,35$ für beide Konformere auf 1,23 reduziert.

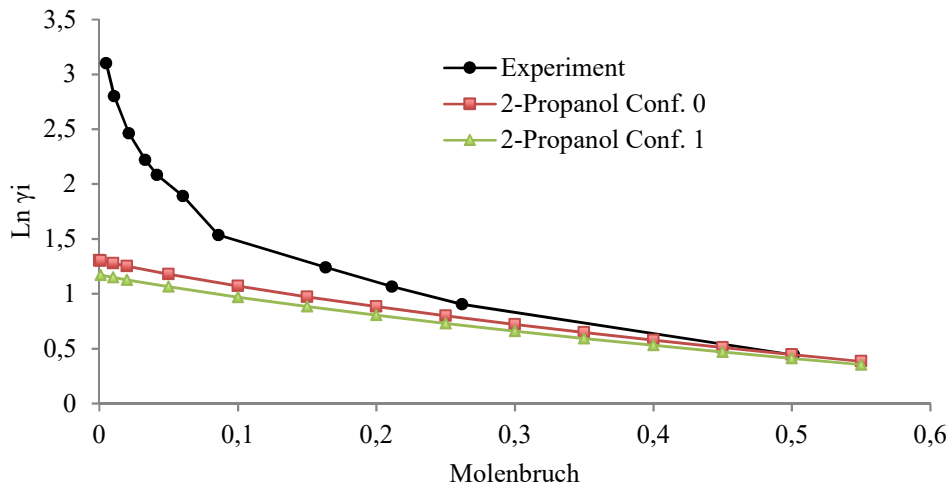


Abbildung 128: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Propanol und C18:1_C1.

Abbildung 129 zeigt den Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Propanol, C18:1 sowie für C18:1_C1. Auch in dieser Analyse weist das Konformer C18:1 eine geringere Wechselwirkung auf als das Konformer C18:1_C1, was auf die exponierte

Estergruppe von C18:1_C1 zurückzuführen ist. Der Unterschied von C18:1 zu C18:1_C1 kann für $x=0,001$ mit 1,30 sowie $x=0,35$ mit 1,18 angegeben werden und ist damit vergleichbar zu dem errechneten Unterschieden von 1-Propanol und Ethanol.

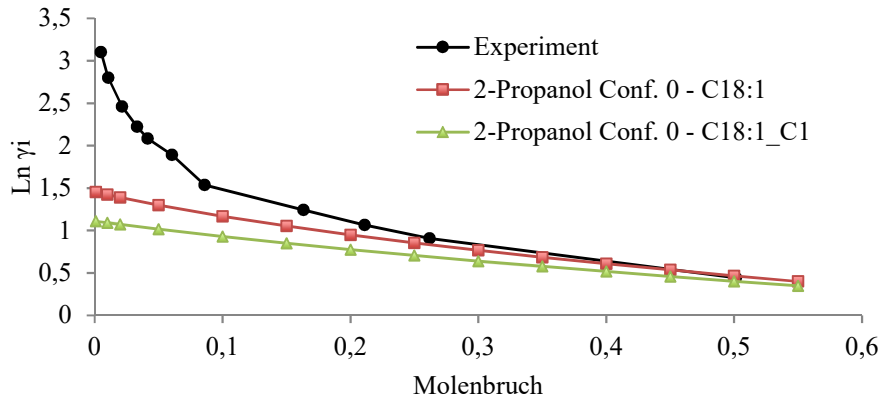


Abbildung 129: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Propanol und C18:1 sowie C18:1_C1.

Abbildung 130 zeigt den Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Butanol. Die Simulation ist im Vergleich zu Ethanol oder 1-Propanol deutlich näher am experimentellen Wert. Die Konformerie (siehe Anhang 31) besitzt einen schwachen Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten. Für einen Molenbruch von $x = 0,001$ kann eine Abweichung zum experimentellen Wert für Conf. 0 mit ca. 1,13 sowie für Conf. 1 mit 1,18 angegeben werden, welcher sich für $x=0,35$ auf ca. 1,08 für beide Konformere reduziert.

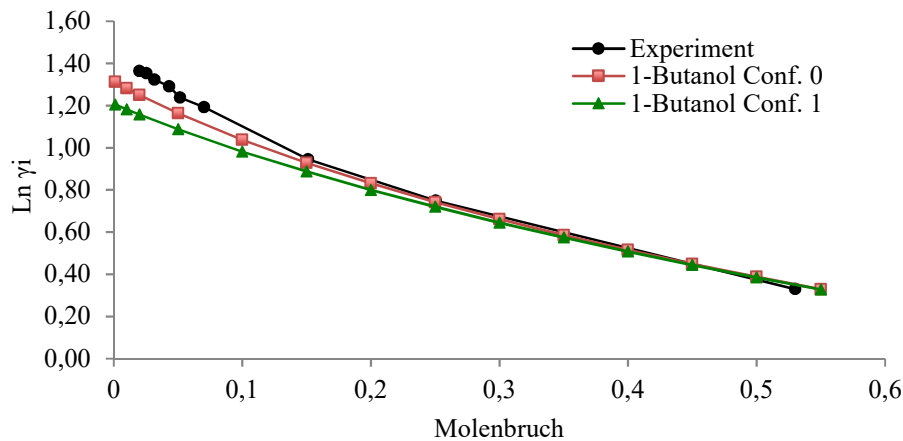


Abbildung 130: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Butanol und C18:1_C1.

Abbildung 131 zeigt den Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Butanol und C18:1 sowie C18:1_C1. Die Abweichung unter den Konformeren beträgt für einen Molenbruch von $x = 0,001$ 1,35 sowie für $x = 0,35$ 1,25.

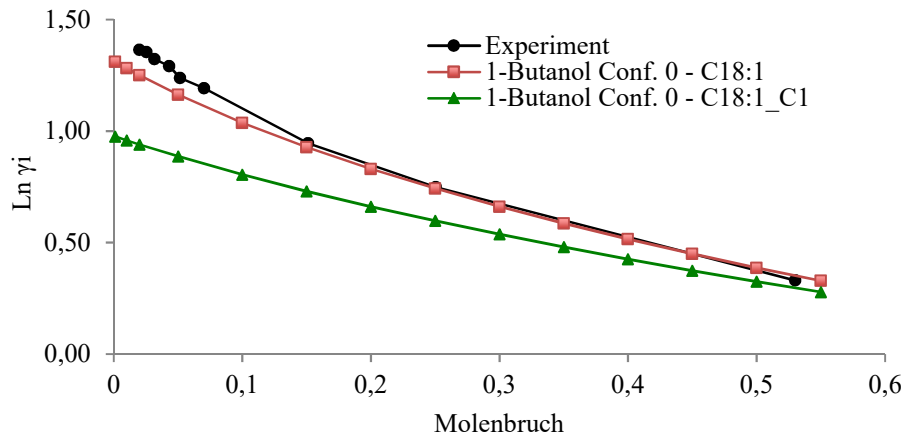


Abbildung 131: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1- Butanol und C18:1 sowie C18:1_C1.

Abbildung 132 zeigt den Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Butanol und C18:1_C1. Für 2-Butanol konnten vier relevante Konformere berechnet werden, welche in Anhang 32 gezeigt sind. In dieser Darstellung werden die Unterschiede innerhalb der verwendet Konformere sehr gut deutlich. Die Abweichung zum experimentellen Wert des am stärksten wechselwirkenden Konformers Conf. 1 beträgt für $x = 0,001$ 2,93 sowie für $x = 0,35$ 1,81. Demgegenüber steht das schwächer wechselwirkende Konformer 2-Butanol Conf. 3, welches mit 1,68 für $x = 0,001$ sowie 1,16 für $x = 0,35$ deutlich näher am experimentellen Wert verläuft. Die Abweichungen der übrigen Konformere, Conf. 0 und Conf. 2, Reihen sich zwischen Conf. 3 und Conf. 1 ein und sind in Tabelle 61 gezeigt.

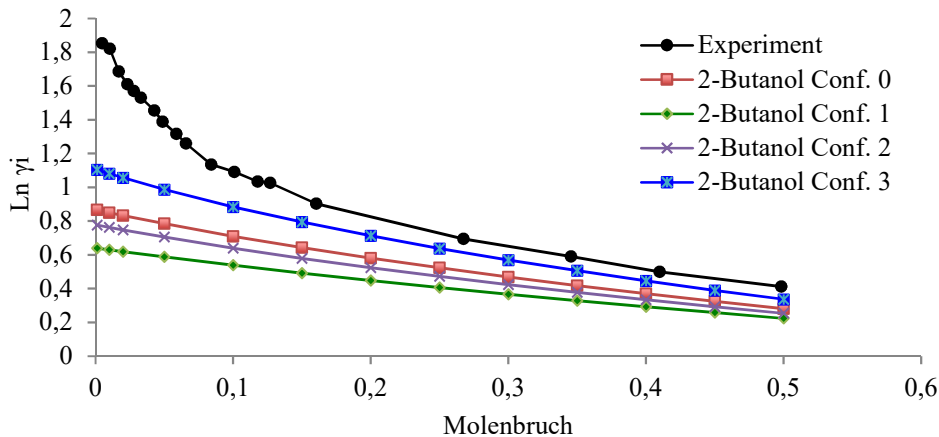


Abbildung 132: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Butanol und C18:1_C1.

Am Beispiel des 2-Butanols lässt sich sehr deutlich der Konformerie-Einfluss erkennen. Das Konformer Conf. 3 zeigt hier, aufgrund des stark sterisch gehinderten Wasserstoffs der Hydroxygruppe, die geringste Wechselwirkung. Dem gegenüber steht das Konformer Conf. 1, welches aufgrund des exponierten Wasserstoffs der Hydroxygruppe die stärkste Wechselwirkung aufweist. Auch im Vergleich zu der ähnlichen Struktur des Konformers Conf. 2 zu Conf. 1, mit sehr ähnlichem Verlauf, zeigt sich der starke Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten durch die sterische Hinderung des Wasserstoffs der Hydroxygruppe. Die stärkeren Abweichungen zum experimentellen Wert mit fallendem Aktivitätskoeffizienten korrelieren mit den Ergebnissen von 2-Propanol oder 2-Butanol.

Abbildung 133 zeigt den Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Butanol Conf. 3 und C18:1_C1 sowie C18:1. Die Abweichung für die Konformere korreliert mit 2-Propanol und beträgt für $x = 0,001$ 1,41 sowie für $x = 0,35$ ca. 1,30.

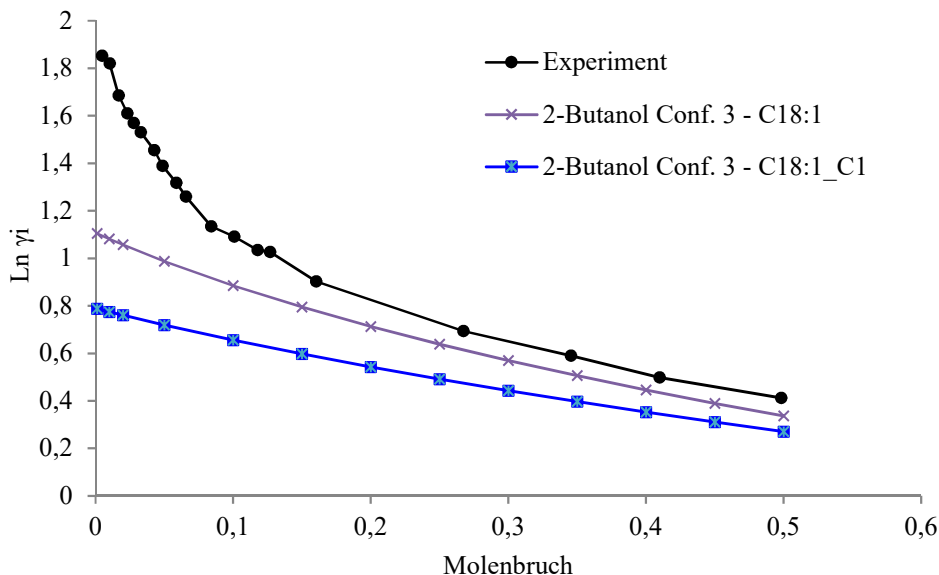


Abbildung 133: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Butanol Conf. 3 und C18:1_C1 sowie C18:1.

Abbildung 134 zeigt den Vergleich von gemessenen und simulierten Aktivitätskoeffizienten von 1-Hexanol und C18:1_C1 (siehe Anhang 33 für die Molekülstrukturen). Die Abweichung zum experimentellen Wert betragen für $x = 0,001$ Conf. 0. 0,81 sowie für Conf. 1 0,83 , des Weiteren für $x = 0,35$ 0,67 für beide Konformere. Die Konformere Conf. 0 und Conf. 1 zeigen einen fast identischen Verlauf, weichen jedoch im unteren Molbruchbereich leicht ab. Die stärkste Abweichung beträgt für $x = 0,001$ ca. 3,3 % und fällt damit sehr niedrig aus.

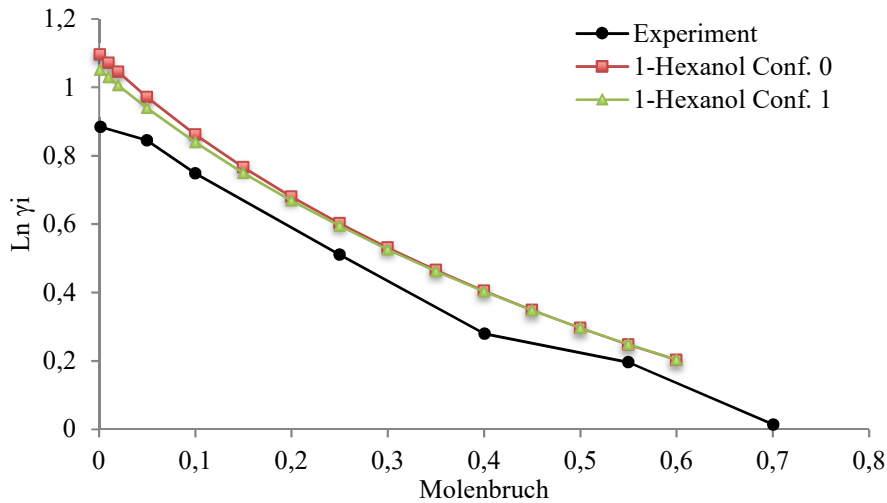


Abbildung 134: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Hexanol und C18:1_C1.

Abbildung 135 zeigt den Vergleich von gemessenen und simulierten Aktivitätskoeffizienten von 1-Hexanol Conf. 0 und C18:1 sowie C18:1_C1. Die Abweichung für die Konformere korreliert mit den betrachteten Alkoholen und beträgt für $x = 0,001$ 0,85 sowie für $x = 0,35$ 1,06.

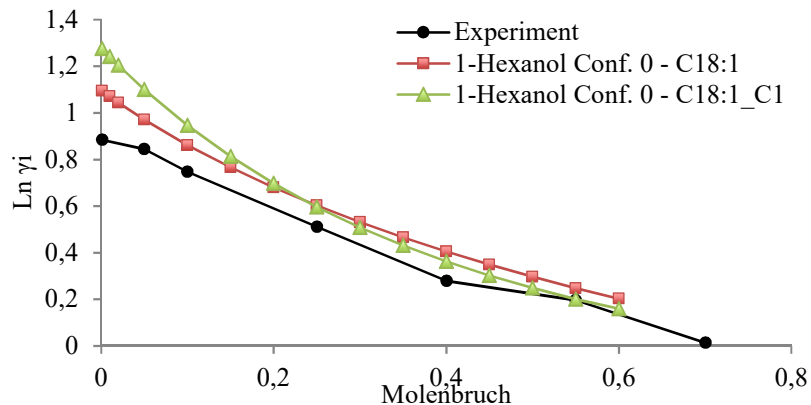


Abbildung 135: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Hexanol Conf. 0 und C18:1 sowie C18:1_C1.

Abbildung 136 zeigt den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für Ameisensäure (siehe Anhang 34 für die Molekülstruktur) für C18:1 und C18:1_C1. Ausfällig ist der deutliche Abfall des Aktivitätskoeffizienten mit fallendem Molbruch sowie dessen hohe Abweichung zum experimentellen Wert. Diese beträgt für Conf. 0 $x = 0,001$ 0,03 und 0,13 für $x = 0,35$. Für C18:1_C1 reduziert sich die Abweichung auf 0,17 für $x = 0,001$ sowie auf 0,44 für $x = 0,35$. Die Abweichung C18:1 zu C18:1_C1 ist im unteren Molbruchbereich ebenfalls stark ausgeprägt und beträgt für $x = 0,001$ 2,57 sowie für $x = 0,35$ 1,81. Der qualitative Verlauf des Aktivitätskoeffizienten wird trotz der vergleichsweise hohen Abweichungen gut wiedergeben.

Insbesondere für C18:1_C1 wird der Abfall des Aktivitätskoeffizienten mit kleineren Molbrüchen angedeutet.

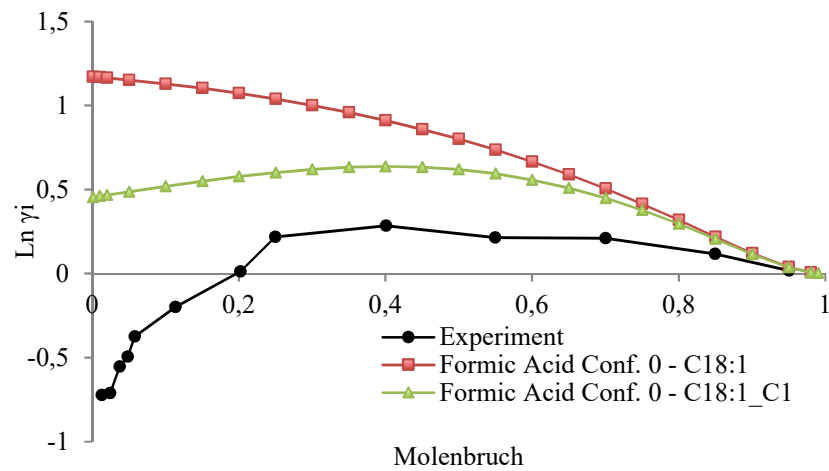


Abbildung 136: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von Ameisensäure C18:1 und C18:1_C1.

In Abbildung 137 ist der Vergleich der gemessenen und simulierten Aktivitätskoeffizienten von Essigsäure für C18:1_C1 abgebildet.

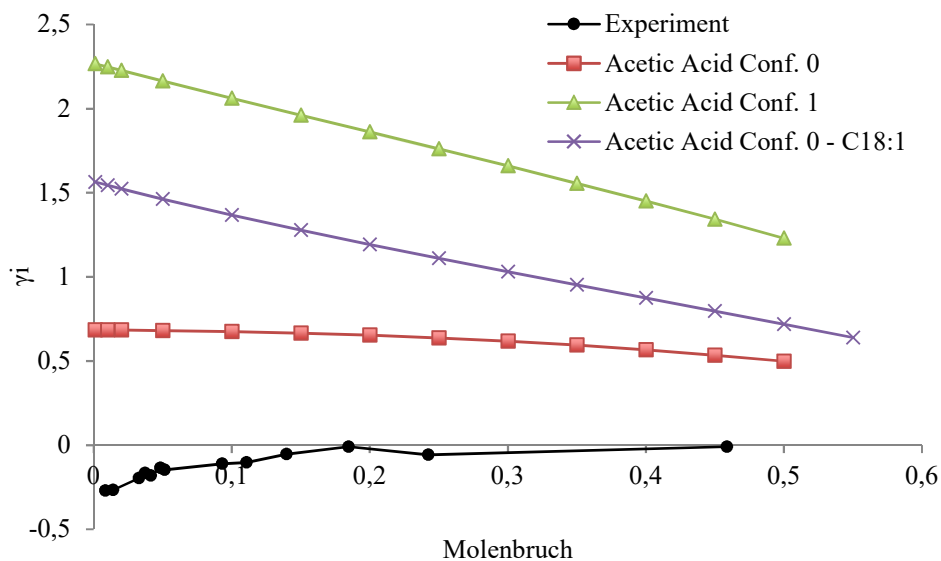


Abbildung 137: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von Essigsäure für C18:1_C1.

Die Abweichungen zum experimentellen Wert sind im Vergleich mit Ameisensäure ähnlich stark ausgeprägt. Diese betragen für Conf. $x = 0,001$ 0,13 und sowie für Conf. 1 0,03. Für $x = 0,35$ beträgt die Abweichung für Conf. 0 0,2 sowie für Conf. 1 0,015. Der Experimentelle Wert verläuft insgesamt nahe der Abszisse und steigt nur leicht an. Der Verlauf des Aktivitätskoeffizienten, im Falle von Conf. 1, ist abgeflacht und mit einem deutlichen Offset behaf-

tet, zeigt jedoch gute qualitative Übereinstimmung. Die Abweichung zwischen den Konformeren C18:1 und C18:1_C1 ist deutlich ausgeprägt und kann für $x = 0,001$ mit 2,2 und für $x = 0,35$ mit 1,6 angegeben werden.

Tabelle 61 zeigt die ermittelnden Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten und Abbildung 138 die Faktoren von Experiment zu Simulation für die simulierten Entrainer in der Übersicht.

Tabelle 61: Übersicht über berechnete sowie simulierte Aktivitätskoeffizienten für Entrainer für C18:1 und C18:1_C1.

Entrainer	Faktor Experiment/Simulation C18:1_C1		Faktor C18:1 zu C:18:1_C1	
	$x = 0,001$	$x = 0,35$	$x = 0,001$	$x = 0,35$
Ethanol_C0	1,8	1,07	1,3	1,2
Ethanol_C1	1,9	1,03	-	-
1-Propanol_C0	1,5	1,04	1,4	1,9
1-Propanol_C1	1,5	1,04	-	-
2-Propanol_C0	2,31	1,64	1,3	1,18
2-Propanol_C1	1,23	1,23	-	-
1-Butanol_C0	1,13	1,18	1,35	1,25
1-Butanol_C1	1,08	1,08	-	-
2-Butanol_C0	2,15	1,56	-	-
2-Butanol_C1	2,93	1,81	-	-
2-Butanol_C2	2,40	1,38	-	-
2-Butanol_C3	1,68	1,16	1,41	1,30
1-Hexanol_C0	0,81	0,67	0,85	1,06
1-Hexanol_C1	0,83	0,67	-	-
Formic Acid_C0	0,03	0,13	2,57	1,81
Acetic Acid_C0	0,13	0,02	2,2	1,6
Acetic Acid_C1	0,03	0,015	-	-

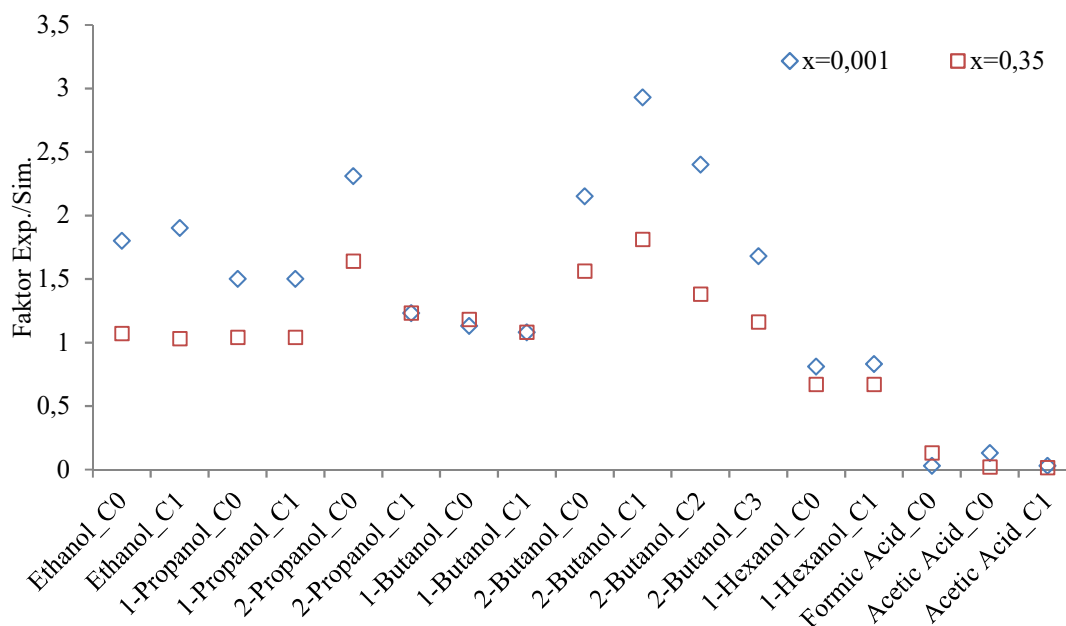


Abbildung 138: Übersicht der Faktoren Experiment/Simulation der simulierten Entrainer für $x = 0,001$ und $x = 0,35$ am Beispiel C18:1_C1, ein Wert von Eins bedeutet keine Abweichung von Experiment zu Simulation.

Auffällig sind die Abweichungen der Alkohole mit nicht endständiger Hydroxygruppe im unteren Molbruchbereich (2-Propanol, 2-Butanol), sowie der Carbonsäuren. Für kleine Molbrüche sind die Abweichungen der meisten untersuchten Entrainer zum experimentellen Wert erhöht und mit steigendem Molbruch nähern sich die Simulationen dem Experiment an (Abbildung 138). Endständige Alkohole zeigen die geringsten Abweichungen während die nicht endständigen Alkohole durchwegs höhere Abweichungen aufweisen. Allgemein kann gesagt werden, dass Carbonsäuren und Alkohole mit verdeckter HBD- oder HBA-Gruppe erhöhte Abweichungen zum experimentellen Wert aufweisen. Abbildung 139 zeigt eine Übersicht der Faktoren der Simulation für C18:1 zu C18:1_C1 für $x = 0,001$ und $x = 0,35$. In dieser Darstellung zeigt sich, dass für die Carbonsäuren große Abweichungen in den Ergebnissen für die verwendeten Konformere C18:1 und C18:1_C1 bestehen. Die übrigen Entrainer zeigen deutlich geringere konformerabhängige Abweichungen.

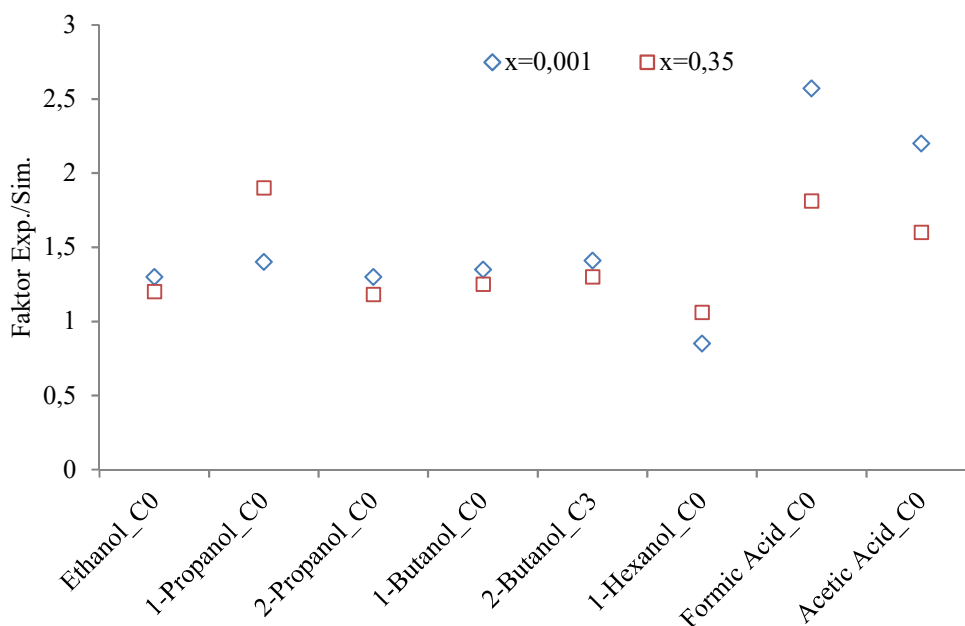


Abbildung 139: Übersicht der Faktoren der Simulation für C18:1 zu C18:1_C1 für $x=0,001$ und $x=0,35$.

Die hohen Abweichungen, insbesondere für Carbonsäuren und nicht endständigen Alkoholen, sind bedingt durch die Methodik von COSMO-RS, welche die Handhabung von sterische Hinderungen zwischen Molekülen auf einer gemittelten Basis betrachtet. Dies führt dazu, dass Abweichungen für stark exponierte oder verdeckte HBD und HBA auftreten können [Cosmologic, 2011], wie es besonders bei den Carbonsäuren der Fall ist. Dieser Effekt tritt auch zutage wenn ein polarer Analyt in ein schwächer polares Lösemittel eingebacht wird [Klamt, 2009], was für Biodiesel und Carbonsäuren ebenfalls zutrifft. Alkohole mit nicht endständiger Hydroxygruppe sind ebenfalls von dieser Limitierung betroffen, da teilweise eine Abschirmung der Hydroxygruppe durch die benachbarten Methylgruppen vorliegt.

Die grundsätzliche Eignung der verwendeten Programme für QM-Analysen wird dadurch jedoch nicht eingeschränkt. Auch im Falle höherer Abweichungen können die grundsätzlichen Verläufe der Aktivitätskoeffizienten bestimmt werden, was eine gute Aussage über die Wechselwirkungsfähigkeit anhand der Simulationsergebnisse zulässt. Man sollte sich jedoch dieser möglichen Fehlerquelle bewusst sein und die Molekülstrukturen dementsprechend auf verdeckte HBA und HBD prüfen. Dies kann anhand der berechneten Molekülstrukturen geschehen, beispielsweise durch Auswerten des Bindungswinkels der benachbarten Atome von HBA und HBD.

Ein Entrainer sollte in jedem Fall ein Hydrogen-Bond-Donator darstellen und evtl. eine große Moleküloberfläche für zusätzliche π^* -Wechselwirkungen bereitstellen. In den Untersuchungen zeigte sich zusätzlich, dass mehrwertige Alkohole mit einer hohen Anzahl von polaren Hydroxygruppen (Glycerin, Cyclohexanhexol) Biodiesel entfernten. Daher ist anzuraten, durch die Einführung zusätzlicher polarer Gruppen die Wechselwirkung mit Biodiesel weiter zu erhöhen. Jedoch darf die damit steigende Molekülgröße des Entrainers nicht auf Kosten der damit verbundenen steigenden Siedetemperatur gehen. Eine zu hohe Siedetemperatur verhindert die Destillation des Entrainers bei typischen Motoröltemperaturen von ca. 120 °C

Es wird daher eine Balance zwischen Molekülgröße, Anzahl der HBD im Molekül und der Siedetemperatur des Entrainers gefunden werden müssen. Grundsätzlich sollte eine maximale Oberfläche, bei gleichzeitig minimalem Volumen bereitgestellt werden, um die Wahrscheinlichkeit der HBD-Wechselwirkungen weiter zu erhöhen. Um die Wechselwirkungseigenschaften dieser komplexeren Strukturen zu erörtern sind zweifelsfrei weitere intensive Forschungen notwendig.

8. Fazit und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Alkohole und Carbonsäuren durch Azeotropbildung in der Lage sind Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen. Es wurden die theoretischen Grundlagen sowie die mechanistischen Hintergründe der Biodieselenfernung untersucht und geklärt. Zusätzlich wurden drei Möglichkeiten aufgezeigt (Kamlet-Taft-Wechselwirkungsparameter, Aktivitätsmessungen und COSMO-Simulationen), um potentielle Entrainern und deren Eignung im Vorfeld zu bewerten. Dies wurde zusätzlich anhand experimenteller Untersuchungen bestätigt und validiert. Im Folgenden sollen die gewonnenen Erkenntnisse abschließend zusammengefasst werden.

8.1. Notwendige Wechselwirkungen von Biodiesel und Entrainer zur Azeotropbildung

Aus den Untersuchungen zu den Aktivitätskoeffizienten sowie den durchgeführten Simulationen konnte belastbar abgeleitet werden, dass Biodiesel überwiegend als HBA in Wechselwirkung tritt. Daher sind Stoffe, die als HBD auftreten, bevorzugt geeignet, um mit Biodiesel in Wechselwirkung zu treten. Hierbei ist eine Fallunterscheidung durchzuführen, je nach gewünschter Art des Azeotrops. Wird ein Minimum-Azeotrop gewünscht, sind starke HBD-Wechselwirkungen seitens des Entrainers notwendig. Diese starken HBD-Wechselwirkungen wurden im Versuch insbesondere von kurzkettigen Carbonsäuren gebildet. Ein Maximumazeotrop bildet sich bei der Verwendung von schwacher wechselwirkenden Entrainern. Dies trifft für die verwendeten Alkohole, Aldehyde und Ketone zu, wobei mit steigender die Kettenlänge der Alkohole die Wechselwirkung mit Biodiesel verstärkt wird (7.2.5). Im Allgemeinen wird aber eine deutlich abgeschwächte Wechselwirkung von Biodiesel mit Alkoholen, Aldehyden und Ketonen im Vergleich zu den Carbonsäuren beobachtet, Tabelle 49.

Die Art des Azeotrop ist für den Destillationsprozess in erster Linie nicht ausschlaggebend. Solange die Mischung im azeotropen Punkt gehalten wird fällt ein azeotropes Gemisch anhand des VLE des betreffenden Entrainers an (Kapitel 7.2.7). In der Regel lassen sich Maximum-Azeotrope durch eine ausreichende Abschwächung der Wechselwirkungen in der Mischung einfacher realisieren. Der Nachteil hierbei ist, dass deutlich mehr Anteil an Entrainer zum Einsatz kommen muss. Für die Bildung von Minimumazeotropen ist ein größeres Verständnis der stattfindenden Wechselwirkungen innerhalb der Mischung von Nöten. Der Vorteil dieser Form der Azeotropie ist jedoch der größere Anteil an entferntem Biodiesel pro ent-

fernten Anteil von Entrainer. Im Falle der Ameisensäure lag dieser theoretisch ca. zehnmal höher als für 1-Octanol.

8.2. Verlängerung des Ölwechselintervalls durch den Einsatz von Entrainern

Die tatsächliche Verlängerung des Ölwechselintervalls durch die Entfernung von Biodiesel aus dem Motoröl kann ohne weiterführende Motorversuche nicht abschließend beantwortet werden. Wenn ein linearer Zusammenhang zwischen Biodieselenfernung und Verlängerung des Ölwechselintervalls angenommen wird, kann die Verlängerung des Ölwechselintervalls abgeschätzt werden. In Abbildung 140 ist die theoretische Verlängerung des Ölwechselintervalls für die Entrainer Ameisensäure und 1-Octanol berechnet. Die Schätzung beruht auf fünf Liter Motorenöl und einem Ölwechselintervall von 18.500 km.

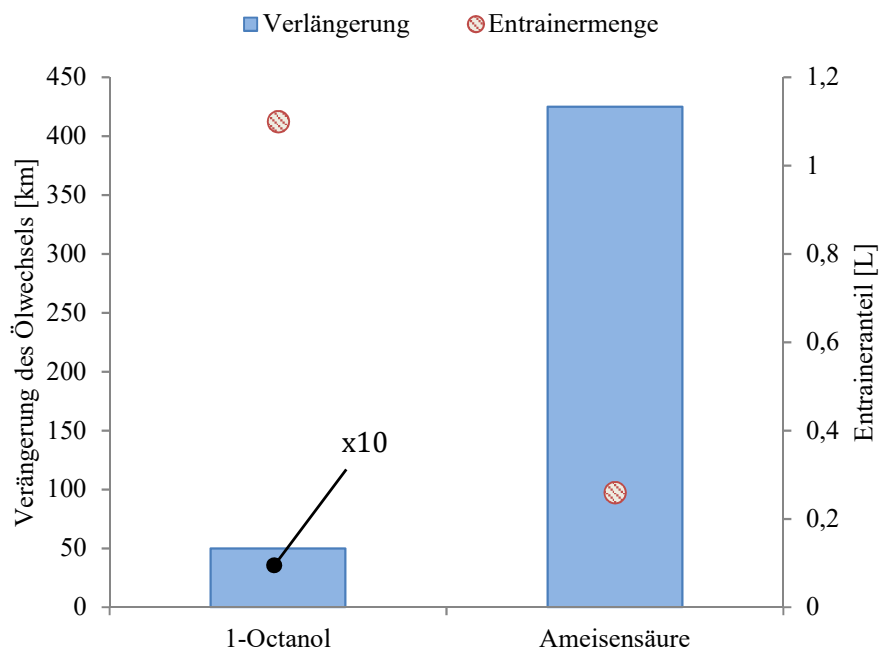


Abbildung 140: Theoretische Verlängerung des Ölwechselintervalls, mit Daten aus Tabelle 62.

Im Falle von 1-Octanol wäre ein Anteil von 1,2 L Entrainer nötig (für fünf Liter Motoröl, siehe auch Tabelle 55). Die geringe Verlängerung des Ölwechselintervalls von 0,5 km steht in keinem Verhältnis zum Aufwand des Verfahrens. Für Ameisensäure reduziert sich der Entraineranteil auf ca. 0,26 L (siehe auch Tabelle 51) und die Verlängerung des Ölwechselintervalls steigt auf ca. 425 km. Vergleicht man die in Tabelle 62 gezeigten Stoffe hinsichtlich eingesetztem Entraineranteil und Verlängerung zeigt sich im Falle der Ameisensäure eine Perspektive, welche weitere Forschungen hinsichtlich alternativen Entrainern rechtfertigen würde.

Tabelle 62: Theoretische Verlängerung des Ölwechselintervalls

Entrainer	Verlängerung des Ölwechsels (km)	Notwendiger Entraineranteil (Liter)
1-Octanol	0,5	1,2
Ameisensäure	425	0,26

Obwohl Carbonsäuren Biodiesel aus dem Motoröl entfernten (Kapitel 7.1), sind sie aufgrund ihres korrosiven Charakters als potentielle Entrainer für Biodiesel nicht geeignet, da Schädigungen des Motors oder eine beschleunigte Versauerung des Motoröls nicht ausgeschlossen werden können (Kapitel 3.3). Entgegen der in Presse und Wissenschaft diskutierten korrosiven Eigenschaften von Ethanol (E10 Debatte), was auch auf andere Alkohole übertragen werden kann, sind Alkohole im allgemeinen jedoch mit dem Motor verträglich und nur schädlich für unbeschichtete Aluminiumbauteile [Andersohn et al., 2012], welche in modernen Motoren nicht mehr verbaut werden [Prechow, 2011]. Des Weiteren zeigen mehrwertige Alkohole wie Glycerin oder Cyclohexanhexol deutlich höhere Austräge, bis zu 0,3 % (v/v), und könnten damit eine potentielle motorverträgliche Alternative zu den aggressiven Carbonsäuren oder den austragsarmen einwertigen Alkoholen darstellen. Dies bringt den Schluss nahe, dass Potenzial der mehrwertigen Alkohole in weiterführenden Untersuchungen näher zu beleuchten. Die umfangreichen geschaffenen Untermethoden dieser Arbeit (Destillation, Aktivitätsmessungen, Simulation) stellen hierfür einen sehr guten Einstieg zu Verfügung.

8.3. Ausblick

Es ist zielführend, anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse weitere Untersuchungen zur HBD-Wechselwirkung von Carbonsäuren, sowie ein Screening an weiteren Entrainern mit ausgeprägten HBD/HBA Eigenschaften durchzuführen, um jene Stoffe herauszufiltern, welche potentielle Wechselwirkungsqualitäten mit Biodiesel aufweisen. Für die notwendigen Berechnungsdaten kann einerseits auf kostenpflichtige Datenbanken zurückgegriffen werden z.B. COSMObase bzw. es werden die notwendigen Berechnungen selbständig durchgeführt, wie es in dieser Arbeit erfolgte. Hierfür leisten die verwendeten Programm Turbomole und COSMOtherm sehr gute Dienste. Ein guter Einstieg zu einem umfangreichen Screening mit den genannten Programmen ist in Bender et al. [2005] zu finden.

Der Einsatz von Entrainern im Motor bedarf noch weiterer Überlegungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erörtert werden konnten und damit Raum für weitere Forschungsaktivitäten lassen. Beispielsweise setzen die untersuchten Azeotrope in dieser Arbeit eine definiertes Mengenverhältnis von Entrainer zu Biodiesel voraus (Kapitel 7.2.7). Hierfür ist ein System

notwendig, um zum einen den aktuellen Anteil von Biodiesel und Entrainer im Motoröl sicher zu erkennen, und zum anderen eine Dosiervorrichtung zur definierten Zugabe von Entrainer in das Motoröl. Solch eine entsprechende Sensorik muss auch in der Lage sein die Unterschiede des Motorölfüllstands, beispielsweise durch Ölwechsel oder Zugabe von Motoröl, korrekt zu erkennen, auszuwerten und im Bedarfsfall den benötigten Entraineranteil anzugleichen. Um eventuelle Dosiervorrichtungen bzw. Sensoriken auch unter Realbedingungen zu testen sind letztendlich Motorversuche notwendig wobei hierbei auch die Langzeitverträglichkeit der Entrainer mit dem Motoröl untersucht werden muss.

Literaturverzeichnis

- Abraham M. H., Whiting G. S. A new method for the characterization of solutes and solvent phases using solvatochromic parameters. Fort Belvoir: Defense Technical Information Center; 1991. Report Num.: 5390-CH-01.
- Adkins L. Using gretl for Principles of Econometrics. 4. Oklahoma: 2014.
- Aesar A. Datenblatt Inositol 2013; Zuletzt besucht: 17 November 2013; Verfügbar unter: <http://www.alfa.com/de/GP100w.pgm?DSSTK=A13586>.
- Agilent Technologies. Agilent 7695 Headspace Sampler - Operating Manual. Wilmington: Agilent Technologies; 2000. Verfügbar unter: <http://ms.fiu.edu/instruments/shared-instrumentation/agilent-gcfd/agilent-7694-headspace-manual.pdf>.
- Agoston A., Dörr N., Jakoby B. Corrosion sensors for engine oils—laboratory evaluation and field test. *Sensors and Actuators B* 2007; 127:15–21.
- Agoston A., Ötsch C., Jakoby B. Viscosity sensors for engine oil condition monitoring—Application and interpretation of results. *Sensors & Actuators: A. Physical* 2005; 121:327–332. doi:10.1016/j.sna.2005.02.024.
- Ahlich R. TURBOMOLE: Program Package for ab initio Electronic Structure Calculations. Turbomole [INTERNET] 2013; Zuletzt besucht: 17 January 2014; Verfügbar unter: <http://www.turbomole-gmbh.com>.
- Ahmed M., Gong S., Fuentes D., Sestak S., Theobald F., Silvia K. D. Molecular Characterisation of Petroleum. Thermo Scientific; 2013. Report Num.: 30263 Verfügbar unter:.
- Aliske M. A., Zagonel G. F., Costa B. J., Veiga W., Saul C. K. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. *Fuel* 2007; 86:1461–1464. doi:10.1016/j.fuel.2006.11.008.
- American Oil Chemists Society. Oil Stability Index (OSI). Official Method code 12b-92. *Journal of the American Oil Chemists Society* 1999.
- Andersohn G., Bauer K., Troßmann T., Wagner K. Korrosion von Aluminiumlegierungen in bioethanolhaltigen Kraftstoffen—Korrosion in Biokraftstoffen. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt; 2012.
- Andersson K., Lingnert H. Influence of oxygen and copper concentration on lipid oxidation in rapeseed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 1998; 75:6–1041.
- Andreae M., Fang H., Bhandary K. Biodiesel and Fuel Dilution of Engine Oil. *Society of Automotive Engineers* 2007; doi:10.4271/2007-01-4036.
- Angyal C. L., Angyal S. J. Dipole Moments of Some Cyclitol Acetates. *Journal of the Chemical Society* 1952;695–697. doi:10.1039/JR9520000695.
- Artmann C., Rabl H.-P., Faulstich M. Online Oil Dilution Measurement at Gasoline Engines. *Motortechnische Zeitschrift* 2012; 73:54–59.

- Banat F. A., Al-Rub F. A. A., Simandl J. Analysis of vapor–liquid equilibrium of ethanol–water system via headspace gas chromatography: effect of molecular sieves. *Separation and Purification Technology* 2000; 18:111–118. doi:10.1016/S1383-5866(99)00057-X.
- Basu A., Berndorfer A., Buelna C., Campbell J., Ismail K., Lin Y., Rodriguez L., Wang S. S. “Smart sensing” of Oil Degradation and Oil Level Measurements in Gasoline Engines. *Society of Automotive Engineers* 2000; doi:10.4271/2000-01-1366.
- Baumgarten J., Haupt J., Garbe T., Ludzay J., Schmidt M. Einflüsse und Parameter von Dieselmotoren mit 10 Prozent (V/V) FAME-Anteilen. Hamburg: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle; 2008. Report Num.: 686.
- Bay K. Neue Anwendungsmöglichkeiten für biogene Ester. Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität; 2006. Verfügbar unter: <http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/berichte/22023900.pdf>.
- Bay K. Biodiesel - hoch siedendes Absorbens für die Abluftreinigung. Cuvillier Verlag Göttingen; 2007. doi:10.1002/cite.200403334.
- Behr A., Agar D. W., Jörissen J. Technische Chemie. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg; 2010.
- Belitz H. D., Grosch W., Schieberle P. Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag; 2006.
- Belloir M., Sakushima N., Lahjaily H. A CFD Study to Optimize Injection Strategy for Diesel Particulate Filter Regeneration. *Society of Automotive Engineers*, 2007.
- Bender A., Klamt A., Wichmann K., Thormann M., Glen R. C. Molecular Similarity Searching Using COSMO Screening Charges (COSMO/3PP). *Computational Life Sciences* 2005;175–185.
- Bender R., Lange S. Was ist der p-Wert? *DMW - Deutsche Medizinische Wochenschrift* 2007; 132:e15–e16. doi:10.1055/s-2007-959030.
- Beran E. Experience with evaluating biodegradability of lubricating base oils. *Tribology International* 2008; 4:1212–1218.
- Bernard J. Nachhaltig produziertes Ethanol - Eine Premium Kraftstoffkomponente. *Mineralöltechnik* 2013;1–16.
- Bieker T. Ein Beitrag zur Auswahl von Hilfsstoffen und Hilfsstoffgemischen für die Extraktiv- und Azeotroprektifikation. Verlag Shaker; 1995.
- Blass E. Entwicklung Verfahrenstechnischer Prozesse. Springer Verlag; 1997.
- Bleischleim G. Lubricant Base Oil effects on Regulated Euro II Heavy-duty Diesel Engine Emissions and Fuel Economy. *Mineralöltechnik* 2003.
- Blokzijl W. Organic reactivity in mixed aqueous solvents. 2005;1–190.
- Blomberg J., Schoenmakers P. J., Brinkman U. A. T. Gas chromatographic methods for oil

- analysis. 2002;137–173.
- Blumenthal G., Linke D., Vieth S. Chemie: Grundwissen für Ingenieure. Teubner Stuttgart; 2006.
- Boffa A. B. Lubricating oil compositions comprising a biodiesel fuel and a detergent. US Patent Office 7,838,474. 2010.
- Bohner M., Gscheidle R., Keil W., Leyer S., Schmidt W. S. H., Siegmayer P., Wimmer A., Zwickel H. Fachkunde Kraftfahrzeugtechnik. Europa Lehrmittel; 1999.
- Bolland J. L. Kinetics of Olefin Oxidation. Quaterly Reviews, Chemical Society 1949; 3:1–21.
- Bowman W. F., Stachowiak G. W. Determining stability of lubricating oils using sealed capsule differential scanning calorimetry (SCDSC). Tribology International 1996; 29:27–34.
- Bölter J. Auswirkungen von Rußim Schmieröl von DI-Dieselmotoren auf das tribologische Verhalten und Tribomutationenvon hochbelasteten Motorkomponenten. Karlsruhe: Universität Karlsruhe; 2010.
- Braithwaite A., Smith F. J. Chromatographic Methods. 5. Dordrecht / Boston / London: Kluwer Academic Publishers; 1999.
- Brands G. Einführung in die Quanteninformatik. Springer; 2011. doi:10.1007/978-3-642-20647-4.
- Braun O. Zur Beziehung zwischen Struktur und Lösungsmittleigenschaften von ionischen Flüssigkeiten mittels Headspace-Gaschromatographie. Jena: Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2007.
- Brouwer M. D., Gupta L. A., Sadeghi F., Peroulis D., Adams D. High temperature dynamic viscosity sensor for engine oil applications. Sensors & Actuators: A. Physical 2012; 173:102–107. doi:10.1016/j.sna.2011.10.024.
- Buggert M. Modellierung von Verteilungskoeffizienten pharmazeutischer Wirkstoffe in kolloidalen Systemen. Technische Universität Berlin; 2008.
- Bullock G. P. Determination of Partition and Activity Coefficients Using Headspace-Gas Chromatography. Seton Hall: Seton Hall University; 2009.
- Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle - BAFA. Entwicklung der Inlandsablieferungen für Mineralölprodukte 1995 bis 2013 2013; Zuletzt besucht: 10 February 2015; Verfügbar unter:
http://www.bafa.de/bafa/de/energie/mineraloel_rohoel/ausgewaehlte_statistiken/energie_1995_2009_schmierstoffe_inlandsablieferungen.xsl.
- Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle - BAFA. Entwicklung der Inlandsablieferungen für Mineralölprodukte 2013 bis 2014 2014; Zuletzt besucht: 10 February 2015; Verfügbar unter:
http://www.bafa.de/bafa/de/energie/mineraloel_rohoel/ausgewaehlte_statistiken/entwicklung_schmierstoffe_inlandsablieferungen.xls.

- Burk W. M., Domonkos B. D., Donnelley K., Duncan D. A., Gieselmann M. D., Gundic D. T., Hamilton J. R., Jayne D. T., Sutton M. Are the Traditional Methods for Determining Depletion of Total Base Number Providing Adequate Engine Protection? Society of Automotive Engineers 2007; doi:10.4271/2007-01-4001.
- BVU I. Prognose der deutschlandweiten Verkehrsverflechtungen 2025. München/Freiburg: Oberste Bundesbehörde für Verkehr, Bauwesen, Städtebau und Raumordnung sowie das Wohnungswesen; 2007.
- Carloni P., Alber F. Quantum medicinal chemistry. Wiley-VCH; 2003.
- Castrol. Basiswissen Motoröl 2010; Zuletzt besucht: 16 October 2012; Verfügbar unter: www.castrol.com/castrol/faq.do?categoryId=\\82916602\\&contentId=6005166.
- Cerny J., Strnad Z., Sebor G. Composition and oxidation stability of SAE 15W-40 engine oils. Tribology International 2001; 34:127–134.
- Christen D. S. Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure. 1. Berlin: Springer Berlin Heidelberg New York; 2005.
- Chuck C. J., Bannister C. D., Jenkins R. W., Lowe J. P., Davidson M. G. A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions. Fuel 2012; 96:426–433. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.043.
- Church D. F., Pryor W. A. Free-radical chemistry of cigarette smoke and its toxicological implications. Environmental Health Perspectives 1985; 64:26–111.
- Clayden, Greeves, Warren, Wothers. Organic Chemistry. Oxford University Press New York; 2001.
- Cooke M., Poole C. F. Encyclopedia of Separation Science. Detroit: Academic Press; 2000.
- Cosgrove J. P., Church D. F., Pryor W. A. The Kinetics of The Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acids. Lipids 1987; 22:229.
- Cosmologic. COSMOtherm-Release-Notes-C30-1201. COSMOlogic [INTERNET] 2011; Zuletzt besucht: 29 May 2014; Verfügbar unter: <http://cacheresearch.com/COSMOtherm-Release-Notes-C30-1201.pdf>.
- Cosmologic. COSMOthermX- A Graphical User Interface to the COSMOtherm Program 2012; Zuletzt besucht: 5 September 2013; Verfügbar unter: <http://www.cosmologic.de/data/docs/COSMOthermX-tutorial-2013.pdf>.
- Cottrell A., Lucchetti R. Gretl - Gnu Regression, Econometrics and Time-series Library 2014; Zuletzt besucht: 29 May 2014; Verfügbar unter: <http://gretl.sourceforge.net>.
- Cowan J. C. Encyclopedia of chemical technology. 3rd. Wiley Interscience; 1979.
- Czeslik C., Seemann H., Winter R. Basiswissen Physikalische Chemie. Springer; 2009.
- Dachang Du, Kim S.-S., Moon W.-S., Jin S.-B., Kwon W.-S. Oxidation performance of oils containing ZnDTC, ZnDDP and their mixture after oxidation test by PDSC. Thermo-

chimica Acta 2003; 407:17–23.

DDBST. DDBST - Thermophysical Data for Process Design. DDBST Online Calculation [INTERNET] 2014; Zuletzt besucht: 3 May 2014; Verfügbar unter: <http://www.ddbst.com>.

de Freitas Borghi D., de Almeida Abreu C. R., Guirardello R. Thermochemical properties estimation for biodiesel related mixtures. Proceedings of the International Conference on Engineering Optimization; 2012; Rio de Janeiro.

Demirbas A. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. 2008.

Demtröder W. Experimentalphysik 3 - Kern-, Teilche- und Astrophysik. 4. Springer; 2010.

Destailats F., Angers P. Thermal induced formation of conjugated isomers of linoleic acid. Eur. J. Lipids Sci. Technol. 2005; 107:167–172.

Deutscher Bundestag. RICHTLINIE 2009/28/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG. Deutscher Bundestag; 2009.

Devlin C. C., Passut C. A., Campbell R. L., Jao T. C. Biodiesel Fuel Effect on Diesel Engine Lubrication. Society of Automotive Engineers 2008; doi:10.4271/2008-01-2375.

Dialer K., Onken U., Leschonski K. Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik. Carl Hanser Verlag München Wien; 1986.

Diedrichs A. Evaluation und Erweiterung thermodynamischer Modelle zur Vorhersage von Wirkstofflöslichkeiten. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; 2010.

DIN 14213. Heating fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) - Requirements and test methods. Deutsches Institut für Normung e. V. 2003.

DIN 32645. Nachweis- Erfassungs und Bestimmungsgrenze. 1994. Report Num.: DIN 32645.

DIN 51380. Prüfung von Schmierstoffen; Bestimmung der leichtsiedenden Anteile in gebrauchten Motorenölen; Gaschromatographisches Verfahren. Deutsches Institut für Normung e. V.; Report Num.: DIN 51380:1990-11

Verfügbar unter: <http://www.beuth.de/de/norm/din-51380/1614538>.

DIN EN 590. Spezifikation für Dieselkraftstoff. Deutsches Institut für Normung e. V.; 2002.

DIN EN14214. Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods. Deutsches Institut für Normung e. V.; 2009. Report Num.: DIN EN 14214.

Ebbing D. D., Gammon S. D. General Chemistry, Enhanced Edition. Cengage Learning; 2010.

Eckert F. COSMOtherm Users Manual. Leverkusen: COSMOlogic GmbH & Co KG; 2013.

- Ehrlicher G., Danzer K. Nachweisvermögen von Analysenverfahren. Berlin - Heidelberg - New York: Springer; 2006.
- Ehrly M., Jakob M., Budde M., Pischinger S. Simulationsmethode für den Dieselkraftstoffeintrag ins Motoröl. *Automobiltechnische Zeitschrift* 2012; vol. 6.
- Exxonmobil. Lubrication oil compositions for biodiesel fuel engines. International Patent WO 2011/041342 A1. 2011.
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. Technische Bioöle - Grundlagen - Produkte - Rahmenbedingungen. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe; 2012.
- Falk O. Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten. Technische Universität München; 2004.
- Fang H., Whitacre S. D., Yamaguchi E. S., Boons M. Biodiesel Impact on Wear Protection of Engine Oils. Society of Automotive Engineers 2007; doi:10.4271/2007-01-4141.
- Farmer E. H., Bloomfield G. F., Sundralingam A., Sutton D. A. The Course and Mechanism of Autoxidation Reactions in Olefinic and Polyolefinic Substances, Including Rubber. *Transactions of the Faraday Society* 1942; 38:348–356.
- Fehrentz P. Trend zum spritsparenden Auto bremst Kraftstoffverbrauch. Deutsches Statistisches Bundesamt [INTERNET] 2010; Zuletzt besucht: 2 June 2013; Verfügbar unter: https://www.destatis.de/DE/Publikationen/STATmagazin/Umwelt/2010_01/2010_01Kraftstoffverbrauch.html.
- Ford-Werke Aktiengesellschaft. Method for controlling the lubrication of oil dilution of an internal combustion engine and device for monitoring and reducing the oil dilution. European Patent Office 1586752 A1. 2005.
- Ford-Werke Aktiengesellschaft. Reduzierung von Ölverdünnung. European Patent Office 1744022A1. 2007.
- Fredriksson M., Petersson P., Jörntén-Karlsson M. An objective comparison of pre-processing methods for enhancement of liquid chromatography–mass spectrometry data. ... of *Chromatography A* 2007; doi:10.1016/j.chroma.2007.09.077.
- Frenzel B., Gebhard F. Physik Formelsammlung. Springer; 2009.
- Fromm S. Logistische Regressionsanalyse. *Bamberger Beiträge zur empirischen Sozialforschung* 2005; vol. 11. Verfügbar unter: http://www.uni-bamberg.de/fileadmin/uni/fakultaeten/sowi_lehrstuehle/empirische_sozialforschung/pdf/bambergerbeitraege/Log-Reg-BBES.pdf.
- Fujimoto K., Yamashita M., Kaneko T., Ishikawa M. Influence of Bio Diesel Fuel on Engine Oil Performance. Society of Automotive Engineers 2010; 3:362–368. doi:10.4271/2010-01-1543.
- Furche F., Ahlrichs R., Hättig C., Klopper W., Sierka M., Weigend F. Turbomole. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 2013;

doi:10.1002/wcms.1162.

Gangopadhyay A. K., Carter R. O. III, Uy D., Simko S. J., Riley M. The Effect of Oil Drain Interval on Valvetrain Friction and Wear. Society of Automotive Engineers 2007; doi:10.4271/2007-01-4133.

Geitmann S. Alternative Kraftstoffe Erdgas & Flüssiggas, Biodiesel & Pflanzenöl, Wasserstoff & Strom ; womit fahre ich am besten? 2. Oberkrämer: Hydrogeit Verlag; 2010.

George E., Platthaus M. Statische Headspace-GC analysiert flüchtige Stoffe. Laborpraxis Vogel [INTERNET] 2012; Zuletzt besucht: 16 September 2013; Verfügbar unter: <http://www.laborpraxis.vogel.de/analytik/chromatographie/gaschromatographie/articles/384436/>.

Gmehling J., Kolbe B., Kleiber M., Rarey J. Chemical Thermodynamics for Process Simulation. WILEY-VCH; 2012. Verfügbar unter:.

Godfree S. Publisher's Note: The Meaning of "Synthetic." Journal of Synthetic Lubrication 2000; vol. 17.

Gosalia A. To Sustain Ability in the Global Lubricants Industry. Proceedings of the ICIS World Base Oils & Lubricants Conference; Verfügbar unter: http://www.fuchs-oil.de/fileadmin/fuchs_upload/pdf_addons/CSR/ICIS_2013_London_Key_Note_Apu_Gosalia_FUCHS_PETROLUB_SE.pdf.

Graboski M. S., McCormick R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. Progress in Energy and Combustion Science 1998.

Grob R. L., Barry E. F. MODERN PRACTICE OF GAS CHROMATOGRAPHY. 5th edition. Wiley Interscience; 2004.

Grossmann W. Additives for Lubricants. Erdöl Erdgas Kohle 1991; 107:417–421.

Hachenberg H., Beringer K. Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode. [Geitmann, 2010] Society of Automotive Engineers 2006; doi:10.4271/2006-01-0701.

Harndorf H., Wichmann V., Schümann U. Betriebsverhalten von Schmieröl im Pflanzenöl- und Biodieselbetrieb. Proceedings of the Gülzower Fachgespräche Bioschmierstoffkongress 2012; 5 June 2012; Oberhausen. Verfügbar unter: <http://mediathek.fnr.de/tagungsband-bioschmierstoff-kongress-2012.html>.

Haycock R., Caines A., Hillier J. Automotive Lubricants Reference Book. Society of Automotive Engineers; 2004. Verfügbar unter: http://www.finalube.com/reference_material/ACEA_LDH.pdf.

Hebre W. J. A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. Irvine: Wavefunction; 2003.

Heine C., Fischer D. Pflanzenoeleintraege in modernen Dieselmotoren - Auswirkungen, Bestimmungsmethoden, Grenzwerte. Mineralöltechnik 2008; vol. 1.

- Hellweg A. On the importance and treatment of conformations in COSMO-RS. Proceedings of the COSMO-RS Symposium; 31 March 2009; Wermelskirchen. Verfügbar unter: http://www.cosmologic.de/data/symposium/public/Talk_10_Hellweg.pdf.
- Hellwich K. H. Stereochemie - Grundbegriffe. 2. Offenbach: Springer; 2007. doi:10.1007/978-3-540-71708-9.
- Herbert A Stuart G. K. Kurzes Lehrbuch der Physik. 19. Springer; 2009. doi:10.1007/978-3-540-89046-1.
- Hermann K. Auswirkungen der Regeneration von Dieselpartikelfiltern auf die Schmierstoffqualität. Motortechnische Zeitschrift 2008; 6:512–517.
- Hicks J., Vandersall M., Babrogic Z., Eisenthal K. B. Chemical Physical Letters 1985; vol. 116.
- Hildebrandt J. H., Scott R. L. The Solubility of Nonelectrolytes. Journal of Chemical Education 1965; 42:318. doi:10.1021/ed042pA318.1.
- Hohenthal M.-Y., Tschöke H. Am Verbrennungsmotor führt noch kein Weg vorbei. Automobiltechnische Zeitschrift [INTERNET] 2010; Zuletzt besucht: 2 June 2013; Verfügbar unter: <http://www.atzonline.de/Aktuell/Nachrichten/1/11505/Am-Verbrennungsmotor-fuehrt-noch-kein-Weg-vorbei.html>.
- Hopp V. Grundlagen der chemischen Technologie. Wiley-VCH; 2001.
- Hovorka S., Dohnal V., Roux A. H., Roux-Desgranges G. Determination of temperature dependence of limiting activity coefficients for a group of moderately hydrophobic organic solutes in water. Fluid Phase Equilibria 2002; 201:135–164.
- Howard L. F., Alleman T. L., McCormick R. L. Quantification of Biodiesel Content in Fuels and Lubricants by FTIR and NMR Spectroscopy. Society of Automotive Engineers 2006; doi:10.4271/2006-01-3301.
- Howard L. F., McCormick R. L. Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways. Society of Automotive Engineers 2006; doi:10.4271/2006-01-3300.
- Hubbert M. K. Nuclear Energy and The Fossil Fuels, Drilling and Production Practice. American Petroleum Institute 1956.
- Hunklinger S. Festkörperphysik. Oldenbourg Verlag; 2009.
- Hübschmann H.-J. Handbook of GC/MS. WILEY-VCH; 2012.
- Ibach H., Lüth H. Festkörperphysik. 7. Springer; 2009. doi:10.1007/978-3-540-85795-2.
- IEA. World Energy Outlook 2010 - Fact and Sheets. 2010.
- IEA. World Energy Outlook 2013. 12 November 2013; London.
- IEA. Key World Energy Statistics 2014. Paris Cedex: International Energy Agency; 2014. Verfügbar unter: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>.

- Jain S., Sharma M. P. Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of *Jatropha curcas* biodiesel. *Fuel* 2011; 90:2045–2050.
- Jakoby B. *Sensors and Interface Electronics for Oil Condition Monitoring*. Proceedings of the Proceedings GMe Forumz; 2003.
- Jakoby B., Vellekoop M. J. Physical sensors for water-in-oil emulsions. *Sensors & Actuators: A. Physical* 2004; 110:28–32. doi:10.1016/j.sna.2003.08.005.
- Jaubert S. *Berechnung von Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der Quantenchemie und Vergleich mit experimentellen Daten bei der Bildung von Halbacetalen*. Universität Kaiserslautern; 2012.
- Jebe C. T. A., Matlock M. G., Sleeter R. T. Collaborative Study of the Oil Stability Index Analysis. *Journal of the American Oil Chemists Society* 1993; 70:1055–1061.
- Jeffrey G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press; 1997.
- Jennings W., Mittlefehldt E., Stremple P. *Analytical gas chromatography*. San Diego London Boston New York Sydney Tokyo Toronto: Academic Press; 1997.
- Jerković I., Marijanović Z. A short review of headspace extraction and ultrasonic solvent extraction for honey volatiles fingerprinting. *Croatian Journal of Food Science and Technology* 2009; 1:28–34.
- Jork C. *Optimierung von ionischen Flüssigkeiten als selektive Zusatzstoffe in der thermischen Trenntechnik*. Universität Erlangen-Nürnberg; 2006.
- Kabatek R. *Einfluss der Azeotropie auf die "wahre" Siedekurve komplexer Vielstoffsysteme aus Aliphaten, Aromaten und n-Butanol*. Halle: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; 1999.
- Kamlet M. J., Abboud J. L., Taft R. W. *Journal of the American Chemical Society* 1977; 99:6027–6038.
- Kamlet M. J., Taft R. W. *Journal of the American Chemical Society* 1976; 98:377–383.
- Kandel H. G. *Verfahrenstechnische Methoden in der Wirkstoffherstellung*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2006. doi:10.1002/3527607803.
- Kenderson K. O., Sticking J. M. *The Effect of Shear Rate and Shear Stress on Viscosity Determinations at Low Temperature for Engine Oils*. Society of Automotive Engineers 1990.
- Kerton F. M. *Alternative solvents for green chemistry*. Royal Society of Chemistry; 2009.
- Klamt A. *From Quantum Chemistry to Fluid Thermodynamics: The basics of COSMO-RS theory*. Proceedings of the COSMO-RS Symposium; 31 March 2009; Wermelskirchen. Verfügbar unter: http://www.cosmologic.de/data/symposium/public/Opening_COSMO-RS_basics.pps.
- Klamt A. *The COSMO and COSMO-RS solvation models*. Wiley Interdisciplinary Reviews:

- Computational Molecular Science 2011; 1:699–709. doi:10.1002/wcms.56.
- Klamt A., Eckert F., Arlt W. COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 2010; 1:102–122.
- Klamt A., Reinisch J., Eckert F., Graton J., Le Questel J.-Y. Interpretation of experimental hydrogen-bond enthalpies and entropies from COSMO polarisation charge densities. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 2013; 15:7147–7154. doi:10.1039/c3cp44611e.
- Knothe G. Structure indices in fatty acid chemistry how relevant is the iodine value? *Journal of the American Oil Chemists Society* 2002; 79:54–847.
- Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 2005; 86:1059–1070. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.002.
- Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* 2007; 88:669–677.
- Knothe G., Dunn R. O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *Journal of the American Oil Chemists Society* 2003; vol. 80.
- Knothe G., Steidley K. R. Kinematic viscosit of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparision to petrodiesel fuel components. *Fuel* 2005; 84:1059–1065.
- Knörr W., Dünnebeil F., Lambrecht U., Schacht A. Daten- und Rechenmodell: Energieverbrauch und Schadstoffemissionen des motorisierten Verkehrs in Deutschland 1960-2030. ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH; 2012.
- Kojima K., Zhang S., Hiaki T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. *Fluid Phase Equilibria* 1997; 131:145–179. doi:10.1016/S0378-3812(96)03210-4.
- Kolb B., Ettre L. S. *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice*. Newark: Wiley-VCH; 1997.
- Kollmann K., Gürtler T., Land K., Warnecke W., Müller H. D. Extended Oil Drain Intervals - Conservation of Resources or Reduction of Engine Life (PartII). *Society of Automotive Engineers* 1998; doi:10.4271/981443.
- Korus R. A., Mousetis T. L., Lloyd L. Polymerization of vegetable oils. *Society of Agricultural Engineering* 1982;18–223.
- Kotrba R. Understanding the Post-Injection Problem. *Biodiesel Magazine* [INTERNET] 2008; Zuletzt besucht: 2 February 2014; Verfügbar unter: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/2290/understanding-the-post-injection-problem>.
- Kotrba R. Engine oil additive addresses biodiesel fuel dilution. *Biodiesel Magazine* [INTER-

- NET] 2009; Zuletzt besucht: 9 February 2014; Verfügbar unter:
<http://biodieselmagazine.com/articles/3605/engine-oil-additive-addresses-biodiesel-fuel-dilution>.
- Kraftfahrtbundesamt. Bestand an Personenkraftwagen in den Jahren 2004 bis 2005 nach ausgewählten Kraftstoffarten (Teil 1). Deutsches Kraftfahrtbundesamt [INTERNET] 2005; Zuletzt besucht: 2 June 2013; Verfügbar unter:
http://www.kba.de/cln_031/nn_269000/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Umwelt/b__umwelt__z__teil__1.html.
- Kraftfahrtbundesamt. Bestand an Personenkraftwagen in den Jahren 2006 bis 2013 nach ausgewählten Kraftstoffarten (Teil 2). Deutsches Kraftfahrtbundesamt [INTERNET] 2013; Zuletzt besucht: 10 May 2014; Verfügbar unter:
http://www.kba.de/cln_031/nn_269000/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Umwelt/b__umwelt__z__teil__2.html.
- Krahl J., Munack A., Haupt J. Verfahren und Stoffzusammensetzung zur Verminderung der Motorölverdünnung bei Verbrennungskraftmaschinen und/oder deren Auswirkung. Deutsches Patent und Markenamt DE 102008024382 A1. 2009.
- Krstic M. An Integrated Fluid Concept - Delivering a Machine that Requires no Oil change. 7. International Fluid Conference Aachen 2010; 2:103–116.
- Krummen M. Experimentelle Untersuchung des Aktivitätskoeffizienten bei unedlicher Verdünnung in ausgewählten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen als Grundlage für die Synthese thermischer Trennprozesse. 2002.
- Krüger M. Regenerationsbetrieb und motorische langzeiteffekte beim Dieselmotor. Proceedings of the 3. Aachener kolloquium Fahrzeug- und Motoren- technik; 2004; Aachen.
- Latscha H. P., Kazmaier U., Klein H. A. Organische Chemie - Chemie Basiswissen II. 6. Berlin - Heidelberg: Springer; 2008. doi:10.1007/978-3-540-77107-4.
- Leach A. R. Molecular modelling: principles and applications. Pearson Education; 2001.
- Lechner M. D. Physikalisch chemische Daten. Springer Verlag Heidelberg; 1992.
- Leung D. Y. C., Koo B. C. P., Guo Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. Bioresource Technology 2006; 97:250–256.
- Liang X., Gong G., Wu H., Yang J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst. Fuel 2009; 88:pp 613–616.
- Lide D. R. CRC handbook of Chemistry and Physics. CRC Press; 2005. Verfügbar unter:
<http://www.hbcpnetbase.com>.
- Liebing A. Tauglichkeit von Motorölen, persönliches Fachgespräch. Coburg; 2013.
- Luther R. Alternative Kraftstoffe aus Sicht der Motorenschmierung. Motortechnische Zeitschrift 2008; 69:230–236.

- Lüdecke D., Lüdecke C. Thermodynamik: physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik. Springer; 2000.
- Mackay D., Shiu W. Y., Ma K.-C., Lee S. C. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Second Edition. CRC; 2006.
- Maduako A. U. C., Ofunne G. C., Ojinnaka C. M. The role of metals in the oxidative degradation of automotive crankcase oils. Tribology International 1996; 29:153–169.
- Mang T., Dresel W. Lubricants and lubrications. Weinheim: Wiley-VCH; 2007.
- Marcus Y. The Effectiveness of Solvents as Hydrogen Bond Donors. Journal of Solution Chemistry 1991; 20:929–944.
- Marcus Y. The Properties of Solvents. Chister New York Weinheim Brisbane Singapore Toronto: John Wiley & Sons; 1999.
- Mayerl J., Urban D. Binär-logistische Regressionsanalyse. Grundlagen und Anwendung für Sozialwissenschaftler. Universität Stuttgart; 2010.
- Mäder A. Untersuchung der Wechselwirkung von biogenen Kraftstoffen mit Motoröl sowie Maßnahmen zur Verlängerung des Ölwechselintervalls. 5. Biokraftstoffsymposium der Hochschule Coburg [INTERNET] 2013; Zuletzt besucht: 24 May 2013; Verfügbar unter: <http://www.hs-coburg.de/9970+M59882209138.html>.
- Mäder A., Fleischmann A., Fang Y., Ruck W., Krahl J. Influences of the chemical structure of entrainers on the activity coefficients in presence of biodiesel. IOP Science - Journal of Physics: Conference Series 2012; vol. 364. doi:10.1088/1742-6596/364/1/012010.
- Mäder A., mustafa E., Burger C., Rossner M., Krahl J. Concentration measurements of biodiesel in engine oil and in diesel fuel. Journal of Physics.: Conference Series 2012; doi:10.1088/1742-6596/364/1/012018.
- Mäder A., Zimon A., Fleischmann A., Munack A., Ruck W., Krahl J. Influences of entrainers to engine oil to improve the drag-out of biodiesel – Experiments and simulations. Fuel 2014; 117:488–498. doi:10.1016/j.fuel.2013.09.039.
- McNair H. M., Miller J. M. Basic Gas Chromatography: Techniques in Analytical Chemistry. New York Chister Weinheim Brisbane Singapore Toronto: John Wiley & Sons; 1998.
- Mersmann A. Thermische Verfahrenstechnik. Springer; 2005.
- Mertl I. Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1972; 37:366.
- Michelle Misselwitz J. C. C. E. A. B. B. Fingerprinting Crude Oils and Tarballs Using Biomarkers and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. 2013;1–14.
- Moidoveanu S. C., David V. Sample Preparation in Chromatography. Journal of Chromatography Library; 2002.
- Mollenhauer K., Tschöke H. Handbuch Dieselmotoren. 3th edition. Berlin Heidelberg New York: Springer; 2007.

- Mondello L., Lewis A. C., Bartle K. D. *Multidimensional Chromatography*. John Wiley & Sons; 2002.
- Monyem A., Canakci M., Van Gerpen J. Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions. *Applied Engineering in Agriculture* 2000; 16:373–378.
- Moore W. J. *Physikalische Chemie*. Walter de Gruyter; 1986.
- Mortier, Roy M. *Chemistry and technology of lubricants*. 3. Springer Dordrecht Heidelberg London New York; 2010.
- Mortimer R. G. *Physical Chemistry*; 3rd ed. Burlington: Elsevier Science; 2008.
- Munack A., Herbst L., Kaufmann A., Ruschel Y., Schröder O., Krahl J., Bünger J. Vergleich von Shell Mittel-Destillat, Premium- Dieselkraftstoff und fossilem Dieselkraftstoff mit Rapsölmethylester. Braunschweig Coburg Göttingen: Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft; 2006.
- Murrenhoff H. *Umweltverträgliche Tribosysteme die Vision einer umweltfreundlichen Werkzeugmaschine*. Berlin ; Heidelberg: Springer; 2010. doi:10.1007/978-3-642-04997-2.
- Nadkarni R. A. K. *Elemental Analysis of Fuels and Lubricants: Recent Advances and Future Prospects*. Baltimore: ASTM International; 2005.
- Neff W. E., El-Agaimy M. A., Mounts T. L. Oxidative stability of blends and inter esterified blends of soybean oil and palm olein. *Journal of the American Oil Chemists Society* 1994; 71:6–1111.
- Neff W. E., Mounts T. L., Rinsch W. M., Konishi H. *Journal of the American Oil Chemists Society* 1993; 70:8–163.
- Neil C. Use of antioxidants in automotive lubricants. *Tribology & Lubrication Technology* 2008;12–19.
- Nelson B. Oil Stability Index. medallionlabs.com [INTERNET] 1999; Zuletzt besucht: 5 February 2014; Verfügbar unter: <http://www.medallionlabs.com/Downloads/Oil%20Stability%20Index.pdf>.
- NIST. NIST Chemistry Webbook. National Institute of Standards and Technology [INTERNET] 2013; Zuletzt besucht: 3 September 2013; Verfügbar unter: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- Ogawa T., Kajiya S., Kosaka S., Tajima I., Okada M. Y. M. Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel. *Society of Automotive Engineers* 2008; doi:10.4271/2008-01-2502.
- Okuyama Y., Aikawa K., Hoshikawa W., Maruyama M. Development of Engine Oil Deterioration Monitoring System Using Estimation Method of Oxidation Induction Time. *Society of Automotive Engineers* 2007; doi:10.4271/2007-01-4091.
- Parks J., Partridge B., Whitacre S. Rapid In Situ Measurement of Fuel Dilution of Oil in a Diesel Engine using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *Society of Automotive*

- Engineers 2007; doi:10.4271/2007-01-4108.
- Prechow P. „Ethanol ist ein hervorragender Kraftstoff für Benzin-Direkteinspritzer“ 2011; Zuletzt besucht: 7 July 2014; Verfügbar unter: <http://www.ingenieur.de/Branchen/Rohstoffindustrie/Ethanol-hervorragender-Kraftstoff-fuer-Benzin-Direkteinspritzer>.
- Prikler S. Entrauschen chemischer Messsignale zur Verbesserung der Nachweisgrenze. Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2011.
- Quinn J. J., Yi K.-S. Solid State Physics. Springer; 2009. doi:10.1007/978-3-540-92231-5.
- Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Wiley-VCH, Weinheim; 2004.
- Restek. A Technical Guide for Static Headspace Analysis Using GC. RESTEK [INTERNET] 2000; Zuletzt besucht: 13 February 2014; Verfügbar unter: <http://www.restek.com/pdfs/59895B.pdf>.
- Riga A. T., Roby S. H. Lubrication Engineering 1994; 50:441–417.
- Rinn J. Neues Motoröl verträgt Biodieselmotor besser. Automobiltechnische Zeitschrift [INTERNET] 2010; Zuletzt besucht: 23 June 2013; Verfügbar unter: <http://www.amz.de/news/newsartikel/neues-motoroel-vertraegt-biodieselmotor-besser.html>.
- Robben, Luther, Seyfert. Motorölschmierung für Biokraftstoffe: Oelauffschichtung statt häufiger Ölwechsel. Mineralöltechnik 2007; vol. 4.
- Rogers D. W. Concise Physical Chemistry. Wiley; 2011.
- Rome K., McIntyre A., Macclesfield A. Intelligent use of Relative Response Factors in Gas Chromatography-Flame Ionisation Detection. CHROMATOGRAPHY TODAY 2012; 1–5. Verfügbar unter: http://www.chromatographytoday.com/articles/gc-mdgc-gc-ms/32/karen_rome_and_allyson_mcintyre/intelligent_use_of_relative_responsefactors_in_gas_chromatography-flame_ionisation_detection/1205/.
- Rosenblad A. Gretl 1.7.3. Journal of Statistical Software 2008; vol. 25.
- Rudnick L. R. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants. CRC; 2005.
- Ruschel Y. Größenverteilung und Zusammensetzung von Dieselpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu unterschiedlichen Dieselmotorkraftstoffen. Universität Braunschweig; 2010 Verfügbar unter: <http://www.gbv.de/dms/bs/toc/62755654X.pdf>.
- Sagawa T., Fujimoto H., Nakamura K. Study of Fuel Dilution in Direct-Injection and Multipoint Injection Gasoline Engines. Society of Automotive Engineers 2002; doi:10.4271/2002-01-1647.
- Sandler S. I. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics. John Wiley & Sons; 2006.

- Sarin A., Arora R., Singh N. P., Sharma M., Malhotra R. K. Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel. *Energy* 2009; 34:1271–1275.
- Sattler K. *Thermische Trennverfahren*. John Wiley & Sons; 2012.
- Sauermann P. Die Entwicklung der Kraftstoffe von heute und morgen. Proceedings of the ATZ/MTZ- Konferenz Motor; 2007; Hamburg. Verfügbar unter: http://www.atzlive.de/pdf/kraftstoffe33807024_56741.pdf.
- Schaller H. Troubleshooting in der Chromatographie-Lösungsansätze zu Fehlerfindungsstrategien. Proceedings of the NOVA Analytiker-Tage; 10 November 2004; Mannheim.
- Schäfer T. Logistische Regression - Ein Verfahren zum Schätzen von Wahrscheinlichkeiten. Proceedings of the Seminar Multivariate Analysenmethode; 26 June 2012; Chemnitz.
- Schenk H. Anforderungen an Motorenöle für MB Motoren. *Mineralöltechnik* 2008.
- Schrader W. Massenspektroskopie in der Energieforschung - Extreme Anforderungen an die Analytik. Proceedings of the LC/MS Anwender-Forum 2013; 2013; Fulda.
- Schreiner K. *Basiswissen Verbrennungsmotor*. Wiesbaden: Vieweg/Teubner; 2011.
- schumacher S. Einfluss von Diesel-Modellkomponenten auf die Alterung von Diesel/Biodiesel/Grundöl-Mischungen und die Bildung von Ölschlamm. Hochschule Coburg: WISAU-Tagung; 2010.
- Schümann U., Berndt S., Flüge E., Harndorf H. Wechselwirkungen von Biokraftstoffen mit dem Motorschmieröl. *Automobiltechnische Zeitschrift* 2012; vol. 1.
- Schümann U., Berndt S., Harndorf H. Betriebsverhalten von Schmieröl im Pflanzenöl- und Biodieselbetrieb. Universität Rostock - Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren; 2011. doi:10.2314/GBV:717300439.
- Settle F. A. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. Prentice Hall; 1997.
- Sharafutdinov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Batchvarov A., Petkov P., Rudnev N. Cold flow properties and oxidation stability of blends of near zero sulfur diesel from Ural crude oil and FAME from different origin. *Fuel* 2012; 96:556–567.
- Sharma B. K., Stipanovic A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 2003; 402:1–18.
- Sharp C. A., Howell S. A., Jobe J. The Effect of Biodiesel Fuels on Transient Emissions from Modern Diesel Engines, Part II Unregulated Emissions and Chemical Characterization. Society of Automotive Engineers 2000; doi:10.4271/2000-01-1968.
- Shayler P. J., Winborn L. D., Scarisbrick A. The Build-Up of Oil Dilution by Gasoline and the Influence of Vehicle Usage Pattern. Society of Automotive Engineers 2000; doi:10.4271/2000-01-2838.

- Shen W., Wang C. Multiple Headspace Extraction for the Quantitative Determination of Residual Monomer and Solvents in Polystyrene Pellets Using the Agilent 7697A Headspace Sampler. Agilent Technologies; 2012. Report Num.: 5991-0974EN.
- Shibamoto T. Chromatographic Analysis of Environmental and Food Toxicants. New York: Marcel Dekker; 1998.
- Shubkin R. L. Synthetic Lubricants, in Alpha Olefins Applications Handbook. Marcel Dekker - New York; 1989.
- Simanzhenkov V. Crude Oil Chemistry. New York ,Basel: Marcel Dekker; 2003.
- Smallwood I. M. Handbook of organic solvent properties. New York: John Wiley & Sons; 1996.
- Snow N. H., Slack G. C. Head-space analysis in modern gas chromatography. Trends in Analytical Chemistry 2002; 21:608–617.
- Song B.-H., Choi Y.-H. Investigation of variations of lubricating oil diluted by post-injected fuel for the regeneration of CDPF and its effects on engine wear. Journal of Mechanical Science and Technology 2008; 22:2526–2533. doi:10.1007/s12206-008-0903-x.
- Speight J. Petroleum Chemistry And Refining (Applied Energy Technology Series). CRC Press; 1999.
- Speight J. G., Heinemann H. The Chemistry and Technology of Petroleum. Boca Raton - Florida: CRC Press; 2014.
- Spuhl O. Anwendung quantenchemischer Methoden in der Thermodynamik der Stofftrennung. Nürnberg: Universität Erlangen Nürnberg; 2006.
- Stein S. E. The NIST Mass Spectral (MS) Search Program for Windows, Version 2.0d. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology; 2008.
- Tageszeitung Berlin. Nach Essen auf Rädern nun das Tier im Tank. taz - die tageszeitung 2012; Verfügbar unter:
<http://www.taz.de/1/archiv/digitaz/artikel/?ressort=wu&dig=2012%2F11%2F26%2Fa0051&cHash=2e183a88a957ae4731c53e156d3d3908>.
- Theissen H. Effects of contamination of biobased hydraulic fluids with mineral oil. Journal of ASTM International 2009.
- Theobald F., Huebschmann H.-J. Analysis of Molecular Fossils:Crude Oil Steroid Biomarker Characterization Using Triple Quadruple GC-MS/MS. Thermo Scientific; 2008. Report Num.: 10261.
- Thornton M. J., Alleman T. L., Luecke J., McCormick R. L. Impacts of Biodiesel Fuel Blends Oil Dilution on Light-Duty Diesel Engine Operation. Proceedings of the SAE International Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting; 2009; Florence.
- Thuncke K., Wilharm T., Stotz K. Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenölsauglichen Motoren. Straubing: Technologie-

- und Förderzentrum (TFZ); 2005.
- Tiscione N. B., Alford I., Yeatman D. T., Shan X. Ethanol analysis by headspace gas chromatography with simultaneous flame-ionization and mass spectrometry detection. *Journal of Analytical Toxicology* 2011; 35:501–511.
- TOYOTA Motor Corporation. Evaporated fuel processing device of cylinder injection type internal combustion engine. Japanese Patent Office 2003322052A. 2002.
- TOYOTA Motor Corporation. Fuel injection control device of internal combustion engine. Japanese Patent Office 2007071121 A. 2007.
- Tschöke H., Braungarten G., Patze U. Ölverdünnung bei Betrieb eines Pkw-Dieselmotors mit Mischkraftstoff B10. Magdeburg: Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg: Institut für Mobile Systeme - Lehrstuhl Kolbenmaschinen; 2008. Report Num.: 22010007 (07NR100) Verfügbar unter:
http://www.ufop.de/files/1213/3907/6092/Abschlussbericht_Oelverduennung_0709.pdf.
- UFOP. Biokraftstoffverbände präsentieren Vorschlag zur Novellierung der deutschen Biokraftstoffregelung. Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. 2010.
- UFOP. Internationale Biodiesel-Märkte. Berlin: Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V.; 2011.
- UFOP. UFOP begrüßt Beschluss des Bundestages zur Anpassung der Treibhausgasminderungs und Berichtspflicht 2014; Zuletzt besucht: 10 February 2015; Verfügbar unter:
<http://www.ufop.de/presse/aktuelle-pressemitteilungen/ufop-begruesst-beschluss-des-bundestages-zur-anpassung-der-treibhausgasminderungs-und-berichtspflicht/>.
- van Dam W., de Vries Feijens, van Leeuwen J. A., Narasaki K. Modern Heavy Duty Diesel Engines Oil with Lower TBN Showing Excellent Performance. *Society of Automotive Engineers* 2007; doi:10.4271/2007-01-3999.
- Vollhardt P., Schore N. *Organic Chemistry - Structure and Function*. 6. New York: W.H Freeman and Company; 2011.
- Völtz M. Motorölverbrauch und Einflüsse der Ölformulierung. *Mineralöltechnik* 2010;1–10.
- Vrbka P., Rozbroj D., Dohnal V. Limiting activity coefficients in binary mixtures of 1-alkanols and toluene. *Fluid Phase Equilibria* 2003; 209:265–280. doi:10.1016/S0378-3812(03)00114-6.
- Wadle H. Novel Efficient Base Oil Production - Overview, Potentials and Challenges. *Mineralöltechnik* 2013;1–12.
- Wang S. S. Road tests of oil condition sensor and sensing technique. *Sensors and Actuators* 2001; 73:106–111.
- Watson S. A. G., Wong V. W. The Effects of Fuel Dilution with Biodiesel on Lubricant Acidity, Oxidation and Corrosion – a Study with CJ-4 and CI-4 PLUS Lubricants. *Proceedings of the Diesel Engine-Efficiency and Emissions Research (DEER) Conference*; 2008; Dearborn, Michigan.

- Weast R. C., Grasselli J. G. Handbook of data on organic compounds. Boca Raton: CRC Press; 1989.
- Weiskirch C., Kaack M., Blei I., Eilts P. Alternative Fuels for Alternative and Conventional Diesel Combustion Systems. Society of Automotive Engineers 2008; doi:10.4271/2008-01-2507.
- Weismann B. Liebherr Partikelfilter für den Schutz von Mensch und Umwelt 2010; Zuletzt besucht: 10 February 2015; Verfügbar unter: www.oelcheck.de.
- Whitby D. Market share of bio-lubricants in Europe and the USA. Lipid Technology 2004; 16:125–129.
- Whitehead P. G., Sandler S. I. Headspace gas chromatography for measurement of infinite dilution activity coefficients of C4 alcohols in water. Fluid Phase Equilibria 1999; 157:111–120. doi:10.1016/S0378-3812(99)00014-X.
- Windig W., Phalp J. M., Payne A. W. A Noise and Background Reduction Method for Component Detection in Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. Analytical Chemistry 1996; 68:3602–3606. doi:10.1021/ac960435y.
- Wittig R., Lohmann J., Gmehling J. Vap. Liq. Equ. UNIFAC Group Contribution vol. 6 - Revision and Extension. Industrial & Engineering Chemistry Research 2003; 42:183–188.
- Woodrow J. E., Seiber J. N. Vapor-pressure measurement of complex hydrocarbon mixtures by headspace gas chromatography. 1988; 455:53–65.
- Wünsch M. Ternäre polymerhaltige Lösungen – Phasenverhalten und Grenzflächenspannung. Universität Mainz; 2001.
- Yamamoto M., Narahara H. The Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium Data by Headspace Gas Chromatography. Sumitomo Kagaku 2004; Verfügbar unter: <http://sciencelinks.jp/j-east/display.php?id=000020041604A0448527>.
- Yen T. F. Proceedings of the Second International Conference on the Future of Heavy Crude and Tar Sands; 1982; McGraw-Hill, New York.
- Yuan W., Hansen A., Zhang Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. Fuel 2005; 84:943–950. doi:10.1016/j.fuel.2005.01.007.
- Yüksek L., Kaleli H., Özener O., Özoguz B. The Effect and Comparison of Biodiesel-Diesel Fuel on Crankcase Oil, Diesel Engine Performance and Emissions. FME Transactions 2009; 37:1–7.
- Zhu J. Y., S C. X. Some Recent Developments in Headspace Gas Chromatography. Current Analytical Chemistry 2005; 1:79–83.
- Engine Oil Licensing and Certification System. American Petroleum Institute [INTERNET] 2002; Zuletzt besucht: 24 May 2013; Verfügbar unter: <http://www.api.org/certification-programs/engine-oil-diesel-exhaust-fluid/~media/Files/Certification/Engine-Oil->

Diesel/Publications/150917editionfinal.ashx.

DIN EN590. Deutsches Institut für Normung e. V; 2002.

LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR DIESEL ENGINE CORRESPONDING TO
BIOFUEL. Japanese Patent Office JP2009024123. 2009.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Szenario des Weltenergieverbrauchs bis zum Jahre 2035 [IEA, 2013]..... 8

Abbildung 2: Bedarf in Mtoe und prozentualer Anteil am Weltenergieverbrauch nach Ländern bis zum Jahre 2035 [IEA, 2013]..... 8

Abbildung 3: Anteil der Hauptenergieträger im weltweiten Energiemix. Die fossilen Energieträger Erdöl, Kohle und Erdgas decken mit 81,7% den totalen Energiebedarf von 13.371 Mtoe [IEA, 2014]. 9

Abbildung 4: Prognose der Weltölförderung bis zum Jahre 2035 [IEA, 2010]. 10

Abbildung 5: Übersicht der Zunahme des Personenverkehrs in Deutschland [Knörr et al., 2012]..... 11

Abbildung 6: Entwicklung des Personenverkehrs bis zum Jahre 2030 in Deutschland [BVU, 2007]..... 11

Abbildung 7: Zeitlicher Verbrauch (Absatz) an Kraftstoffen, für Deutschland, Daten nach [Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle – BAFA, 2013; Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle – BAFA, 2014]..... 12

Abbildung 8: Entwicklung des Primärenergieverbrauchs des Gesamtverkehrs in Deutschland bis zum Jahre 2030 in Petajoule (PJ) [Knörr et al., 2012]..... 13

Abbildung 9: Zulassungszahlen von Personenkraftwagen von 2003 bis 2012 gelistet nach Benzin- und Dieselmotor [Kraftfahrtbundesamt, 2005; Kraftfahrtbundesamt, 2013]. 14

Abbildung 10: Übersicht des weltweiten Verbrauchs von ca. 36 Megatonnen Schmierstoffen aufgeschlüsselt nach Anwendungsgebiet[Gosalia, 2013]. 16

Abbildung 11: Überblick des Schleppeffekts der eingesetzten Beimischkomponenten im Laborversuch. Das Chromatogramm stellt die gefundenen Anteile von RME und die Abbauprodukte im Motoröl dar [Krahl et al., 2009]. 18

Abbildung 12: Qualitative Auswertung der gefundenen Signale von RME und Abbauprodukt aus Abbildung 11, nach Krahl et al. [2009]..... 18

Abbildung 13: Typische Einsatzstellen von Motoröl in einem Verbrennungsmotor mit den dort anzutreffenden Belastungen für das Motoröl [Mang et al., 2007]. 24

Abbildung 14: Typische Zusammensetzung eines Mehrbereichsmotorenöls für den Einsatz in Verbrennungsmotoren in der Übersicht, Anteile sind ca.-Angaben [Castrol, 2010]. 25

Abbildung 15: Vergleich der Siedepunkte mit den raffinierten Komponenten des Rohöls, nach [Speight, 1999; Speight et al., 2014]. 28

Abbildung 16: Mechanismus der Ölverdünnung, nach Song et al. [2008]..... 31

Abbildung 17: Vergleich der Siedeverläufe für Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff, gemessenen mittels simulierter Destillation [Mäder et al., 2014]. 32

Abbildung 18: Online-Verlauf des Kraftstoffeintrags durch erhöhte DPF-Regenerationszyklen [Baumgarten et al., 2008].	33
Abbildung 19: Anteile von DK und FAME im Motoröl unterschieden nach Kraftstoff und Laufzeit bestimmt nach [DIN 51380; Baumgarten et al., 2008].	33
Abbildung 20: Kraftstoffeintrag von B10 in das Motoröl, ohne DPF-Regeneration). Lin. fit. bezeichnet einen durchgeführten linearen Fit der Messdaten [Tschöke et al., 2008].	35
Abbildung 21: Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl aufgrund von DPF-Regeneration [Tschöke et al., 2008].	35
Abbildung 22: Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl nach 100 Kaltstarts [Tschöke et al., 2008].	36
Abbildung 23: Austrag von DK und RME im Prüfstandsversuch [Tschöke et al., 2008].	37
Abbildung 24: Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl bei Verwendung von B20 und ULSD [Andreae et al., 2007].	38
Abbildung 25: Austrag von ULSD und der Biodieselanteil des B20 [Andreae et al., 2007].	38
Abbildung 26: Kraftstoffeintrag in das Motoröl in Abhängigkeit von der DPF-Regenerationsstrategie [Hermann, 2008].	39
Abbildung 27: Säurezahlen der Biodieselalterung unter verschiedenen Lagerungsbedingungen. (i) unter Luftabschluss, (ii) belüftet, (iii) Luftabschluss + Wasser, (iv) belüftet + Wasser. (♦) 0°C; (■) 20 °C; (▲) 40 °C [Leung et al., 2006].	45
Abbildung 28: Abhängigkeit der Oxidationsstabilität von JME unter Anwesenheit von Metallen bei 110 °C ermittelt durch die Rancimat Methode [Sarin et al., 2009].	47
Abbildung 29: Einfluss des Biodiesel/Rapsöl-Anteils auf die oxidative Stabilität von Motorölen [Harndorf et al., 2012; Schümann et al., 2012].	49
Abbildung 30: Viskositätszunahme von unterschiedlichen Motorölen in Abhängigkeit der Alterungszeit [Schümann et al., 2012].	49
Abbildung 31: Möglichkeiten der Flüssig-Flüssig-Extraktion. a: Scheidetrichter, b: Kontinuierliche Extraktion, c: Mischer-Scheide-Einheit [Behr et al., 2010].	56
Abbildung 32: Einfacher Destillationsaufbau im Labormaßstab. a: Retorte, b: Stoffgemisch, c: Destillatvorlage, d: Kühlwasser, e: Destillat [Behr et al., 2010].	56
Abbildung 33: Möglichkeiten der Labordestillation mittels Liebig-Kühler [Behr et al., 2010].	57
Abbildung 34: VLE des Stoffgemischs Ethanol Wasser [Behr et al., 2010].	61
Abbildung 35: VLE einer idealen Mischung beim Gesamtdruck P_{tot} [Christen, 2005].	61
Abbildung 36: VLE des Systems n-Propanol-Wasser [Behr et al., 2010].	62

Abbildung 37: VLE des Systems Wasser-Salpetersäure nach [Christen, 2005].	63
Abbildung 38: Azeotropie in binären Gemischen [Mersmann, 2005].	63
Abbildung 39: Dampfdruckverläufe des Gemischs Wasser-Essigsäure bei 110 °C [Behr et al., 2010].	65
Abbildung 40: Verlauf des Aktivitätskoeffizienten von n-Propanol-Wasser [Behr et al., 2010].	67
Abbildung 41: Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration der Mischung [Krummen, 2002].	67
Abbildung 42: Partialladungen des Chlorwasserstoffs.	69
Abbildung 43: Partialladung des Kohlenstoffdioxids.	70
Abbildung 44: Dipol-Dipol-Wechselwirkung für Stoffe mit permanentem Dipolmoment, a: parallele Ausrichtung, b: antiparallele Ausrichtung [Reichardt, 2004].	70
Abbildung 45: Prinzip der Wasserstoffbrückenbildung [Ebbing et al., 2010].	71
Abbildung 46: Arten der Wasserstoffbrückenbindung in der Übersicht.	72
Abbildung 47: Intramolekulare (a) und intermolekulare (b) Wasserstoffbrückenbindung am Beispiel von 2-Nitrophenol.	72
Abbildung 48: Schematische Darstellung der Headspace-Analytik [Grob et al., 2004].	75
Abbildung 49: Automatisierte Probennahme mittels „Balanced Pressure Sampling“ entnommen aus [Grob et al., 2004].	77
Abbildung 50: Headspace-Gefäß mit Volumen der Gasphase V_G und Volumen der flüssigen Phase V_L .	80
Abbildung 51: Typisches Detektorsignal (Peakfläche) A_{0i} für steigende p_{0i} .	82
Abbildung 52: Verlauf des Fugazitätskoeffizienten von Stickstoff in Abhängigkeit vom Druck [Frenzel et al., 2009].	83
Abbildung 53: Verlauf der logistischen Regression nach Fromm [2005].	84
Abbildung 54: Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen CO_2 und H_2O . A: elektrostatisch, B: Wasserstoffbrücken [Cosmologic, 2012].	88
Abbildung 55: Visualisierung des σ -Profils am Beispiel von H_2O , nach [Buggert, 2008].	90
Abbildung 56: Berechnete σ -Profile von Acetylaceton, Wasser, Pentan sowie Chloroform.	90
Abbildung 57: Berechnete σ -Potenziale von Acetylaceton, Wasser, Pentan sowie Chloroform.	92

Abbildung 58: Vergleich der gemessenen Peakflächen für Ethanol zum Nachweis der Methoden-Reproduzierbarkeit.....	104
Abbildung 59: Erhaltene Peakflächen für Essigsäure in Abhängigkeit vom Entrainervolumen bei 70 °C.....	106
Abbildung 60: Erhaltenen Peaks von Biodiesel bei 120°C in der Übersicht, von links: C18:1, C18:2, C18:3.....	109
Abbildung 61: Detailansicht der erhaltenen Peaks von C18:1.	109
Abbildung 62: Verlauf der Peakflächen für C18:1, C18:2 sowie C18:3 in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit.	110
Abbildung 63: Übersicht der gemessenen Headspace-Gaschromatogramme von RME: Temperaturbereich: 70 °C - 90 °C.....	111
Abbildung 64: Gemessenes TIC von RME bei einer Temperatur von 140 °C mit detektierten Analyten im Zeitbereich von 24 Minuten bis 35 Minuten.	112
Abbildung 65: TIC von RME in einem Temperaturbereich von 120 °C - 150 °C und von 0 bis 14 Minuten.....	113
Abbildung 66: Gemessene Linearität des Detektors im unteren Dampfdruckbereich für C18:1.	116
Abbildung 67: Gemessene Linearität des Detektors im oberen Dampfdruckbereich für Cyclohexan.	117
Abbildung 68: Gemessener Verlauf des Aktivitätskoeffizienten von Ethanol-Wasser.....	119
Abbildung 69: Eingabe der Gretl-Daten für die HBD-Wechselwirkung von 17 Entrainern.	121
Abbildung 70: Konformere des Ethanols.	123
Abbildung 71: Logistische Regression für den Biodieselaustrag in Abhängigkeit des Dipolmoments.	126
Abbildung 72: Korrelation des entfernten Biodiesels zum Dipolmoment der eingesetzten Carbonsäuren unter Verwendung von Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 38.	127
Abbildung 73: Korrelation des entfernten Biodiesels zur Siedetemperatur der eingesetzten Carbonsäuren unter Verwendung von Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 38.	127
Abbildung 74: Korrelation der Siedetemperatur von Carbonsäuren mit der Anzahl der Kohlenstoffatome unter Verwendung von Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 38.....	128
Abbildung 75: Korrelation der Kettenlänge von Carbonsäuren mit den Austrägen von Biodiesel unter Verwendung von Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 38.	129
Abbildung 76: Logistische Regression des Einflusses der Hydroxygruppen.	130
Abbildung 77: Signifikanzanalyse für die HBD-Fähigkeit der untersuchten Entrainer.	132

Abbildung 78: Signifikanzanalyse für die HBA-Fähigkeit der untersuchten Entrainer.	132
Abbildung 79: Signifikanzanalyse für die Van-der-Waals-Wechselwirkungsfähigkeit der untersuchten Entrainer.	133
Abbildung 80: Korrelation der HBA-Fähigkeit zur HBD-Fähigkeit unter Verwendung von 32 Entrainern mittels Literaturwerten.	134
Abbildung 81: Ausprägungen der Entrainer und Austrag in der Übersicht. Entrainer mit hohen HBD und niedrigen HBA zeigen einen Austrag.	135
Abbildung 82: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Cyclohexan in doppelt logarithmischer Darstellung.	137
Abbildung 83: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Cyclohexan für kleine Molenbrüche.	137
Abbildung 84: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Ameisensäure in einfach logarithmischer Darstellung.	138
Abbildung 85: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Essigsäure in einfach logarithmischer Darstellung.	139
Abbildung 86: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Propansäure in doppelt logarithmischer Darstellung.	139
Abbildung 87: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Butansäure in doppelt logarithmischer Darstellung.	140
Abbildung 88: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Pentansäure in doppelt logarithmischer Darstellung.	140
Abbildung 89: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Carbonsäuren in logarithmischer Darstellung.	141
Abbildung 90: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Ethanol in doppelt logarithmischer Darstellung.	142
Abbildung 91: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Propanol sowie 2- Propanol in doppelt logarithmischer Darstellung.	142
Abbildung 92: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Butanol sowie 2-Butanol in doppelt logarithmischer Darstellung.	143
Abbildung 93: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 2-Propanol, 2-Butanol und 2-Pentanol in doppelt logarithmischer Darstellung.	144
Abbildung 94: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Hexanol in doppelt logarithmischer Darstellung.	145
Abbildung 95: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Heptanol in doppelt logarithmischer Darstellung.	145

Abbildung 96: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1-Octanol in doppelt logarithmischer Darstellung.	146
Abbildung 97: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Phenol in doppelt logarithmischer Darstellung.	146
Abbildung 98: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol sowie 1-Butanol in doppelt logarithmischer Darstellung.	148
Abbildung 99: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Butanon in doppelt logarithmischer Darstellung.	150
Abbildung 100: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für Butanal in doppelt logarithmischer Darstellung.	150
Abbildung 101: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 2-Pentanon in doppelt logarithmischer Darstellung.	151
Abbildung 102: Verlauf des gemessenen Aktivitätskoeffizienten für 2,3-Butandion in doppelt logarithmischer Darstellung.	151
Abbildung 103: Gemessene Grenzaktivitätskoeffizienten für die untersuchten Carbonsäuren in Abhängigkeit von der Länge des Alkylrests in einfach logarithmischer Darstellung.	153
Abbildung 104: Verlauf der gemessenen Aktivitätskoeffizienten für die einwertigen Alkohole in doppelt logarithmischer Darstellung.	154
Abbildung 105: Gemessene Grenzaktivitätskoeffizienten für die untersuchten endständigen n-Alkylalkohole in Abhängigkeit der Länge des Alkylrests in einfach logarithmischer Darstellung.	155
Abbildung 106: HBD-Eigenschaft der Entrainer korreliert mit den gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten für Biodiesel.	157
Abbildung 107: HBD-Eigenschaft der Entrainer korreliert mit den gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten für Biodiesel und normiert auf die Kettenlänge für Alkohole und Carbonsäuren.	159
Abbildung 108: Korrelierte HBD-Eigenschaften der Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren inkl. Cyclohexan und Phenol.	159
Abbildung 109: HBA-Eigenschaft der Entrainer korreliert mit den gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten für Biodiesel.	160
Abbildung 110: Gemessener VLE-Verlauf für Ameisensäure und Biodiesel.	163
Abbildung 111: Gemessenes VLE für Ameisensäure bzw. Butansäure und Biodiesel.	164
Abbildung 112: Gemessene VLE für Ethanol und Phenol.	166
Abbildung 113: Gemessene VLE für 1-Hexanol, 1-Heptanol.	166
Abbildung 114: Gemessene VLE für 1-Hexanol, 1-Heptanol sowie 1-Octanol.	168

Abbildung 115: PCD von C18:1 sowie dessen Konformer C18:1_C1.....	172
Abbildung 116: σ -Profile und σ -Potenziale von C18:1 sowie C18:1_C1.....	173
Abbildung 117: Vergrößerung des Bereichs von 0,5 σ bis 2,0 σ aus Abbildung 116.....	173
Abbildung 118: σ -Profile von C16:0, C18:1, C18:2 und C18:3.....	174
Abbildung 119: σ -Potenziale von C16:0, C18:1, C18:2 sowie C18:3.....	175
Abbildung 120: σ -Profile von 1-Octanol, Ameisensäure, 1-Butanol sowie C18:1.....	176
Abbildung 121: σ -Potenziale von 1-Octanol, Ameisensäure, 1-Butanol, Phenol sowie C18:1_C1.....	177
Abbildung 122: σ -Profile von Cyclohexanhexol, Ameisensäure, Glycerin sowie C18:1_C1.....	178
Abbildung 123: σ -Potenziale von Cyclohexanhexol, Ameisensäure, Glycerin sowie C18:1.....	179
Abbildung 124: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von Ethanol und C18:1_C1.....	181
Abbildung 125: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von Ethanol und C18:1 sowie C18:1_C1.....	181
Abbildung 126: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Propanol sowie C18:1_C1.....	182
Abbildung 127: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Propanol sowie C18:1 und C18:1_C1.....	183
Abbildung 128: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Propanol und C18:1_C1.....	183
Abbildung 129: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Propanol und C18:1 sowie C18:1_C1.....	184
Abbildung 130: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Butanol und C18:1_C1.....	184
Abbildung 131: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Butanol und C18:1 sowie C18:1_C1.....	185
Abbildung 132: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Butanol und C18:1_C1.....	185
Abbildung 133: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 2-Butanol Conf. 3 und C18:1_C1 sowie C18:1.....	186
Abbildung 134: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Hexanol und C18:1_C1.....	187

Abbildung 135: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von 1-Hexanol Conf. 0 und C18:1 sowie C18:1_C1..... 187

Abbildung 136: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von Ameisensäure C18:1 und C18:1_C1. 188

Abbildung 137: Vergleich gemessener und simulierter Aktivitätskoeffizienten von Essigsäure für C18:1_C1. 188

Abbildung 138: Übersicht der Faktoren Experiment/Simulation der simulierten Entrainer für $x = 0,001$ und $x = 0,35$ am Beispiel C18:1_C1, ein Wert von bedeutet keine Abweichung von Experiment zu Simulation. 190

Abbildung 139: Übersicht der Faktoren der Simulation für C18:1 zu C18:1_C1 für $x=0,001$ und $x=0,35$ 191

Abbildung 140: Theoretische Verlängerung des Ölwechselintervalls, mit Daten aus Tabelle 62. 194

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der erfolgreich getesteten Beimischkomponenten zur Entfernung von Biodiesel aus Motoröl.....	3
Tabelle 2: Überblick über die Fettsäurezusammensetzung von Pflanzenölen für die Biodieselherstellung [Demirbas, 2008].	23
Tabelle 3: Übersicht einiger Performance Additive mit ihren Funktionen [Mang und Dresel, 2007].	26
Tabelle 4: Klassifizierung der Basisöle auf Grundlage des American Petroleum Institute [2002].	29
Tabelle 5: Induktionszeit von Fettsäuren bei 25 °C. Die Oxidationsstabilität der Fettsäuren nimmt mit Anzahl der Allylgruppen deutlich ab [Belitz et al., 2006].	41
Tabelle 6: Notwendiger Energieaufwand in kJ/Mol der Abspaltung eines H-Atoms in alkyli-scher, allyli-scher und bisallyli-scher Stellung [Belitz et al., 2006].	43
Tabelle 7: Übersicht der Abbauprodukte von Fettsäuren und Gehalte in (µg/g) nach [Belitz et al., 2006].	43
Tabelle 8: Vergleich der Zersetzung von Linolensäurehydroperoxid durch Metalle bei 23 °C. Angabe der relativen Geschwindigkeitskonstante k_{rel} bezogen auf Fe^{3+} [Belitz et al., 2006].	46
Tabelle 9: OSI-Werte für die Oxidationsstabilität von 5g Methyloleat bei 90 °C unter Anwesenheit von Metallen nach Knothe et al. [2003] sowie Knothe [2007].	47
Tabelle 10: Bedeutung des Aktivitätskoeffizienten hinsichtlich Wechselwirkung, Mischungsenthalpie und Azeotropbildung [Christen, 2005].	66
Tabelle 11: Wechselwirkung und Löslichkeit im Überblick nach [Reichardt, 2004]	68
Tabelle 12: Energie unterschiedlicher Wechselwirkungsarten [Ebbing et al., 2010].	73
Tabelle 13: Kamlet-Taft-Parameter nach [Marcus, 1999; Reichardt, 2004].	74
Tabelle 14: Übersicht der verwendeten Gerätschaften und Glasgeräte und Kleinteile zur Untersuchung der Schleppwirkung von Entrainern.....	94
Tabelle 15: Übersicht weiterer verwendeter Chemikalien im Projekt.	95
Tabelle 16: Stoffdaten nach [Angyal et al., 1952; Lechner, 1992; Lide, 2005; Mackay et al., 2006] und Kamlet-Taft Wechselwirkungsparameter nach [Marcus, 1999; Marcus, 1991].	97
Tabelle 17: Temperaturdifferenz von Heizplatte und Dreihalskolben im Destillationsversuch.	99
Tabelle 18: Beispieldaten der Probenmischung für Ameisensäure.	99

Tabelle 19: Beispieldaten der zweiten Probenmischung für Ameisensäure.....	100
Tabelle 20: Methodenparameter zur Analytik von Biodiesel in Destillaten.....	101
Tabelle 21: Analysierte Fettsäuremethylester des Biodiesels mit entsprechenden CAS- Nummern, Retentionszeiten und Ionenspuren (m/z).....	101
Tabelle 22: Methodenparameter der verwendeten Messmethode.	104
Tabelle 23: Übersicht der integrierten Peakflächen von Ethanol und ermittelte Standardabweichung.....	105
Tabelle 24: Erhaltene Peakflächen in Abhängigkeit vom Entrainervolumen für 70 °C.....	106
Tabelle 25: Beispiel einer Probenvorbereitung von 1-Butanol/Biodiesel zur Herstellung eines Molenbruchs von 0,61/99,39.....	107
Tabelle 26: Erhaltene Peakflächen für Biodiesel in Abhängigkeit von der Equilibrierungszeit.	110
Tabelle 27: Gemessener Signal to Noise Ratio von C16:0 und C18:1 für unterschiedliche Temperaturen.....	111
Tabelle 28: Übersicht der detektierten Analyten des RME mittels HSGC bei 140 °C.....	112
Tabelle 29: Anteil der gemessenen Abbauprodukte in Abhängigkeit der Equilibrierungstemperatur.....	113
Tabelle 30: C18:1 Dampfdrucke für verschiedene Temperaturen.....	115
Tabelle 31: Berechnete Dampfdrucke für C18:1 und Cyclohexan.....	115
Tabelle 32: Erhaltenen Peakfläche von C18:1 in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. vom Dampfdruck.....	115
Tabelle 33: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für die in dieser Arbeit entwickelten HSGC-Methode nach DIN32645 an C18:1.....	116
Tabelle 34: Erhaltenen Peakfläche von Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. vom Dampfdruck.....	117
Tabelle 35: Dampfdrucke der untersuchten Entrainer [Marcus, 1999; NIST, 2013].	118
Tabelle 36: Gemessener Aktivitätskoeffizient für Ethanol-Wasser im Vergleich mit Literaturwerten.....	119
Tabelle 37: Anzahl der berechneten Entrainer-Konformere.....	122
Tabelle 38: Übersicht der getesteten Entrainer mit den gefundenen Biodieselanteilen im Destillat, Dipolmoment sowie Wiederfindung des eingesetzten Anteils an Entrainer...	124
Tabelle 39: Übersicht der Anzahl von polaren Gruppen der untersuchten Entrainer mit den entfernten Anteilen von Biodiesel.....	129

Tabelle 40: Stoffdaten nach [Marcus, 1999] [Marcus, 1991] [Reichardt, 2004].....	131
Tabelle 41: Übersicht der statistischen Signifikanz der untersuchten Entrainer Ausprägungen.	133
Tabelle 42: Kamlet-Taft-Parameter der Konstitutionsisomere von Propanol bzw. Butanol.	144
Tabelle 43: Kamlet-Taft-Parameter der untersuchten Alkohole nach Marcus et al. [1999]..	149
Tabelle 44: Kamlet-Taft-Parameter der untersuchten Aldehyde und Ketone [Marcus, 1999].	150
Tabelle 45: Kamlet-Taft-Parameter der untersuchten Aldehyde und Ketone [Marcus, 1999] sowie ermittelte Grenzaktivitätskoeffizienten.	152
Tabelle 46: Ermittelte Aktivitätskoeffizienten für Carbonsäuren in Biodiesel in unendlicher Verdünnung.	153
Tabelle 47: Ermittelte Aktivitätskoeffizienten für Alkohole in Biodiesel bei in unendlicher Verdünnung (γ^∞).....	154
Tabelle 48: Kamlet-Taft-Parameter der einwertigen Alkohole [Marcus, 1999].....	155
Tabelle 49: Gemessene Aktivitätskoeffizienten sowie Kamlet-Taft-Parameter für Entrainer nach Reichardt [2004] und Marcus [1999].....	157
Tabelle 50: Entrainer mit starker bis mittlerer Wechselwirkung.	161
Tabelle 51: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops von Ameisensäure und Biodiesel.	163
Tabelle 52: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops von Butansäure und Biodiesel.	165
Tabelle 53: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops 1-Hexanol/Biodiesel.	167
Tabelle 54: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops 1-Heptanol/Biodiesel.....	167
Tabelle 55: Theoretische Zusammensetzung des Azeotrops 1-Octanol/Biodiesel.....	168
Tabelle 56: Zusammensetzung der Destillationsvorlage für 1-Octanol,.....	169
Tabelle 57: Ergebnisse der Destillation mit 1-Octanol.	169
Tabelle 58: Vergleich der Destillationsergebnisse von 1-Octanol und Ameisensäure.....	169
Tabelle 59: Azeotropbildung der Entrainer im Vergleich zur Wechselwirkungsstärke und zum Biodiesel-Austrag.	170
Tabelle 60: Übersicht über HBD- und HBA-Affinität sowie Van-der-Waals-Fähigkeit.	180
Tabelle 61: Übersicht über berechnete sowie simulierte Aktivitätskoeffizienten für Entrainer für C18:1 und C18:1_C1.	189

Tabelle 62: Theoretische Verlängerung des Ölwechselintervalls..... 195

Anhang

Anhang 1: Spezifikationen und Grenzwerte für Biodiesel nach DINEN14214.	230
Anhang 2: Schematischer Aufbau eines Headspace-Systems mit Headspace Sampler, welcher mittels einer Transferline an ein Gaschromatograph gekoppelt ist, hier im Standby gezeigt.....	231
Anhang 3: TIC für Ameisensäure.	232
Anhang 4: TIC für Essigsäure.....	232
Anhang 5: TIC für Propansäure.....	233
Anhang 6: TIC für Butansäure.....	233
Anhang 7: TIC für Pentansäure.	233
Anhang 8: TIC für Cyclohexan.....	234
Anhang 9: TIC für Ethanol.	234
Anhang 10: TIC für 1-Propanol.....	234
Anhang 11: TIC für 2-Propanol.....	235
Anhang 12: TIC für 1-Butanol.....	235
Anhang 13: TIC für 2-Butanol.....	236
Anhang 14: TIC für 2-Pentanol.	236
Anhang 15: TIC für 1-Hexanol.....	236
Anhang 16: TIC für 1-Heptanol.....	237
Anhang 17: TIC für 1-Octanol.....	237
Anhang 18: TIC für Phenol.....	237
Anhang 19: TIC für 1,2-Ethandiol.....	238
Anhang 20: TIC für 1,3-Propandiol.	238
Anhang 21: TIC für Butanon.	239
Anhang 22: TIC für 2,3-Butandiol.....	239
Anhang 23: TIC für Butanal.	239
Anhang 24: TIC für 2-Pentanon.	240

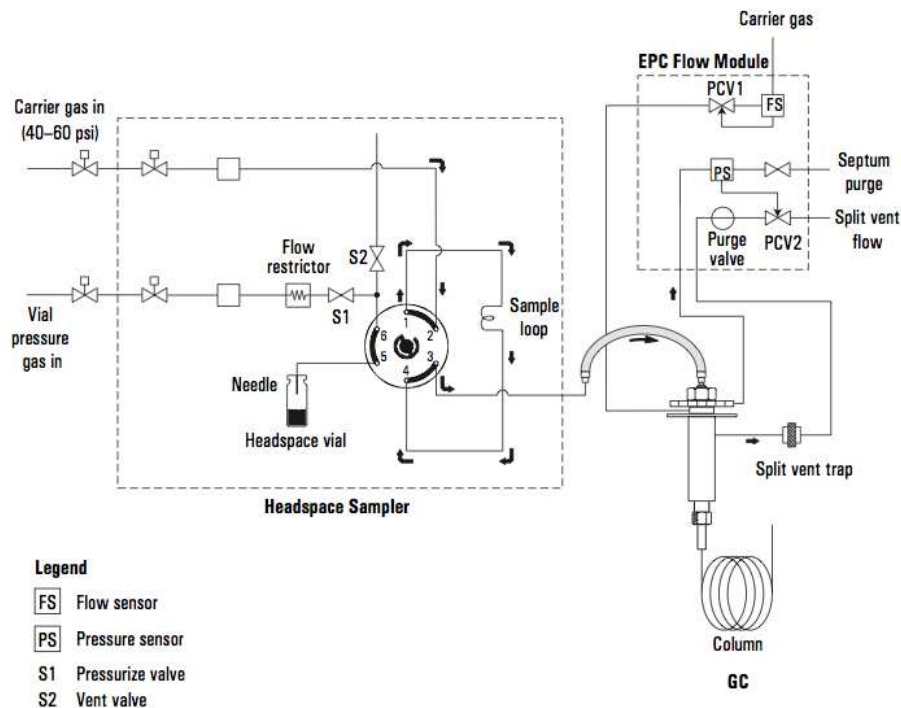
Anhang 25: TIC für Biodiesel.....	240
Anhang 26: Konfidenzbanden für C18:1 im unteren Dampfdruckbereich aus Anhang 25...	241
Anhang 27: Excel-Berechnung zu Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für Anhang 25 und Anhang 26.....	241
Anhang 28: PCD von Ethanol.....	242
Anhang 29: PCD von 1-Propanol	242
Anhang 30: PCD von 2-Propanol	242
Anhang 31: PCD von 1-Butanol.	243
Anhang 32: PCD von 2-Butanol.	243
Anhang 33: PCD von 1-Hexanol.	244
Anhang 34: PCD von Ameisensäure	244
Anhang 35: PCD von Essigsäure.....	244
Anhang 36: PCD von Phenol.....	245
Anhang 37: PCD von Cyclohexanhexol.....	245
Anhang 38: PCD von Glycerin (Glycerol) mit intramolekularen Wasserstoffbrücken für C0 und C1.....	246
Anhang 39: σ -Profil für Konformere von Glycerin. Deutliche Unterschiede sind nicht vorhanden. Konformer C2 besitzt keine intermolekulare Wasserstoffbrücke und zeigt stärkeren Peak für -1.6 σ	246
Anhang 40: σ -Potenzial für Konformere von Glycerin. Deutliche Unterschiede sind nicht vorhanden. C0- und C1-Konformer nahezu identisch. C2-Konformer zeigt leicht erhöhte HBD- und leicht erniedrigte HBA-Wechselwirkungen.....	247
Anhang 41: Berechnete Molekülstrukturen der relevanten Fettsäuremethylester.....	248

Spezifikationen und Grenzwerte des verwendeten Biodiesels nach DIN 14214:

Anhang 1: Spezifikationen und Grenzwerte für Biodiesel nach DINEN14214.

Eigenschaft	Einheit	unterer Grenzwert	oberer Grenzwert	Prüfverfahren
Fettsäure-Methylester-Gehalt	% (m/m)	96,5	–	EN 14103
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 / EN ISO 12185
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	101	–	EN ISO 2719 / EN ISO 3679
Schwefel-Gehalt	mg/kg	–	10	EN ISO 20846 / EN ISO 20884 / EN ISO 13032
Koksrückstand (von 10 % Des- tillationsrückstand)	% (m/m)	–	0,3	EN ISO 10370
Cetanzahl	–	51,0	–	EN ISO 5165
Asche-Gehalt (Sulfat-Asche)	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Wassergehalt	mg/kg	–	500	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg	–	24	EN 12662
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosionsgrad	Klasse 1	Klasse 1	EN ISO 2160
Oxidationsstabilität, 110 °C	h	6	–	EN 14112 / EN 15751
Säurezahl	mg KOH/g	–	0,5	EN 14104
Iodzahl	g Iod/100 g	–	120	EN 14111 / EN 16300
Gehalt an Linolensäure- Methylester	% (m/m)	–	12	EN 14103
Mehrfach ungesättigte (>= 4 Doppelbindungen) Methylester	% (m/m)	–	1	EN 15779
Methanol-Gehalt	% (m/m)	–	0,2	EN 14110
Monoglycerid-Gehalt	% (m/m)	–	0,7	EN 14105
Diglycerid-Gehalt	% (m/m)	–	0,2	EN 14105
Triglycerid-Gehalt	% (m/m)	–	0,2	EN 14105
Gehalt an freiem Glycerin	% (m/m)	–	0,02	EN 14105 / EN 14106
Gehalt an Gesamt-Glycerin	% (m/m)	–	0,25	EN 14105
Gehalt an Alkali-Metallen (Na+K)	mg/kg	–	5	EN 14108 / EN 14109 / EN 14538
Gehalt an Erdalkali-Metallen (Ca+Mg)	mg/kg	–	5	EN 14538
Phosphor-Gehalt	mg/kg	–	4	EN 14107 / EN 16294

Schematischer Aufbau des Headspace-GC Systems mit Samplerkopplung über eine Transferline:



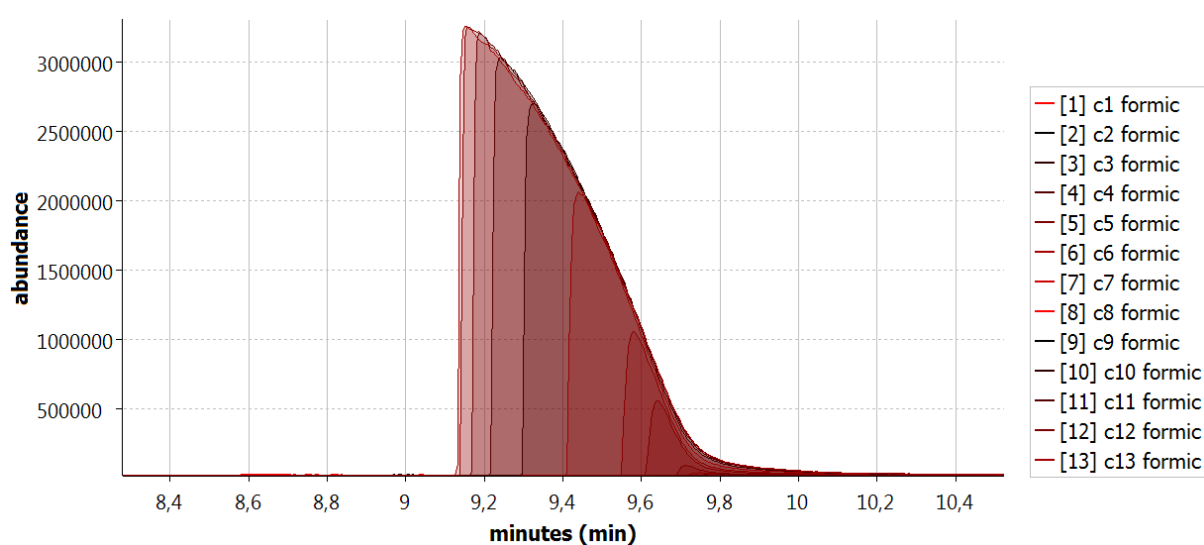
Anhang 2: Schematischer Aufbau eines Headspace-Systems mit Headspace Sampler, welcher mittels einer Transferline an ein Gaschromatograph gekoppelt ist, hier im Standby gezeigt.

Es stehen zwei fluss- bzw. druckgeregelte Gasflüsse für das Trägergas zur Injektion in den Gaschromatographen (Carrier gas flow) und Druckaufbau für das Probengefäß (Auxiliary Gas) zur Verfügung. Im Standby des Systems erfolgt eine stetige Spülung der Hohlneedle und der Sample Loop mittels des Auxiliarygas, um Kontaminationen zu vermeiden. Die Schaltung der Gasflüsse geschieht über ein zentrales 6-Kanal-Ventil. Das Ventil S1 öffnet gleichzeitig mit dem Durchstoßen des Septums, bleibt für eine definierte Dauer geöffnet zum Druckaufbau (Pressurization Time) und schließt wieder zur Druckerhaltung. Nach erfolgreichem Druckaufbau wird der Druck durch kurzzeitiges Öffnen von S2 (Loop Fill Time) in die Sample Loop auf Atmosphärendruck entspannt und dort mit definierter Temperatur und Zeit (Loop Equilibrium Time) konditioniert. Nach Abschluss der Konditionierung erfolgt die Injektion in den Gaschromatographen mittels einer beheizten Transferline. Hierfür wird das 6-Sechs-Kanal-Ventil geschaltet, um das Carrier gas mit der Sample Loop und der Transferline zu verbinden. Das Carriergas strömt eine definierte Zeit (Inject Time) durch die Sample Loop und spült die entnommene Gasphase in den Injektor des GC. Nach der Injektion in den GC

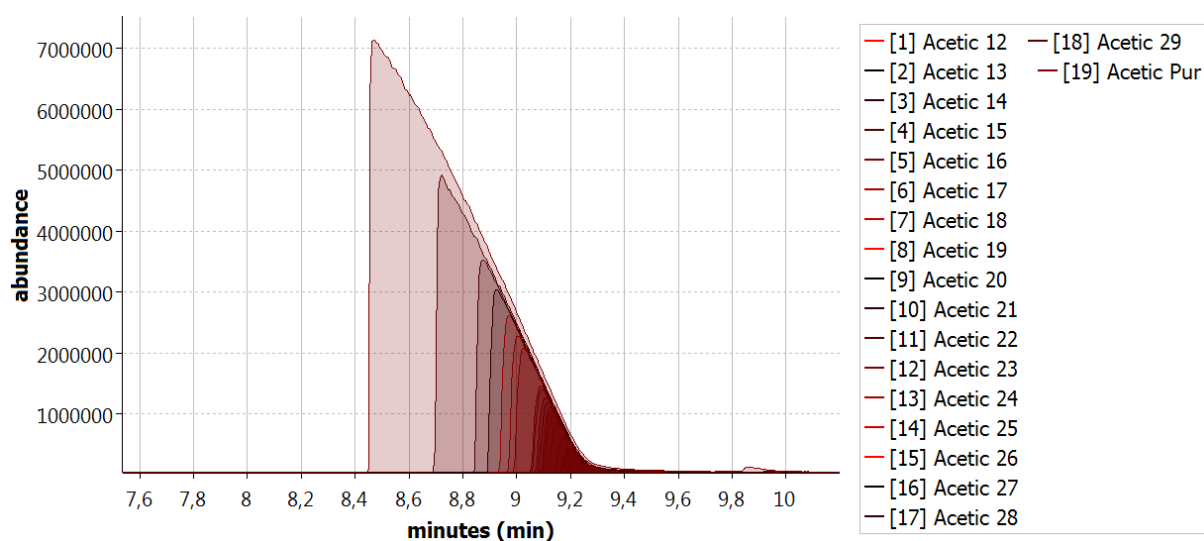
erfolgt die Spülung der Hohnadel, Sample Loop, Transferline und des Vents-Ventils und das System befindet sich wieder im Standby, bereit zur nächsten Probennahme.

TIC der HSGC Messungen (Aktivitätsmessungen):

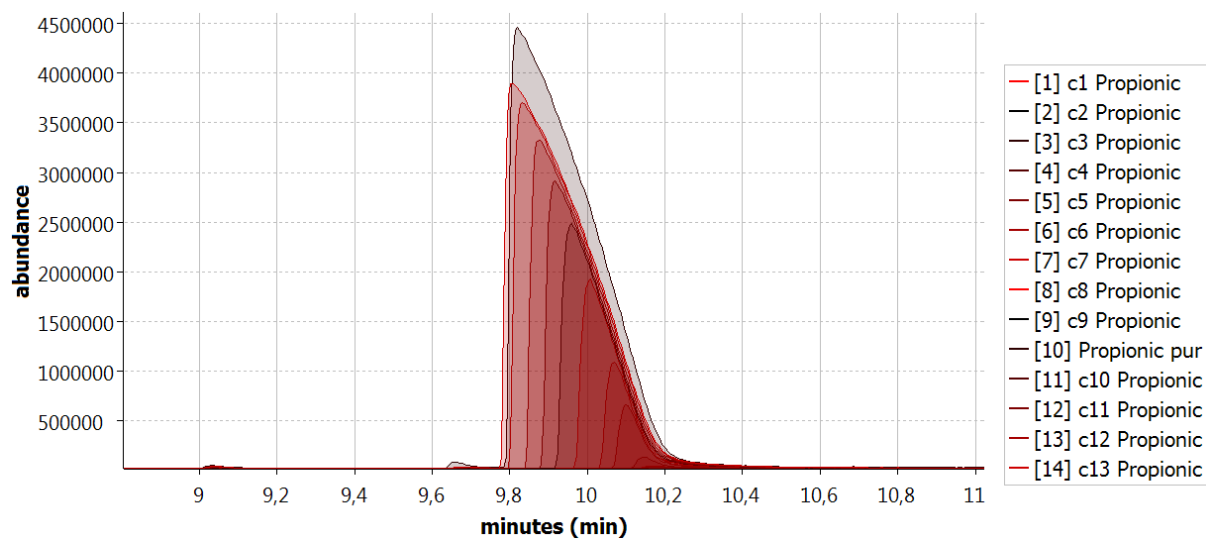
Im Folgenden werden die TIC der untersuchten Entrainer gezeigt. Alle TIC sind zentriert auf die Retentionszeit des jeweiligen Entrainers. Eventuell sichtbare Peaks im Zeitbereich von 4,3 min. bis 4,5 min. sind Stickstoff und Sauerstoff zuzuordnen. Eventuelles Fronting oder Tailing der Peaks wirkt sich nicht auf die Messgenauigkeit oder die ermittelnden Werte aus.



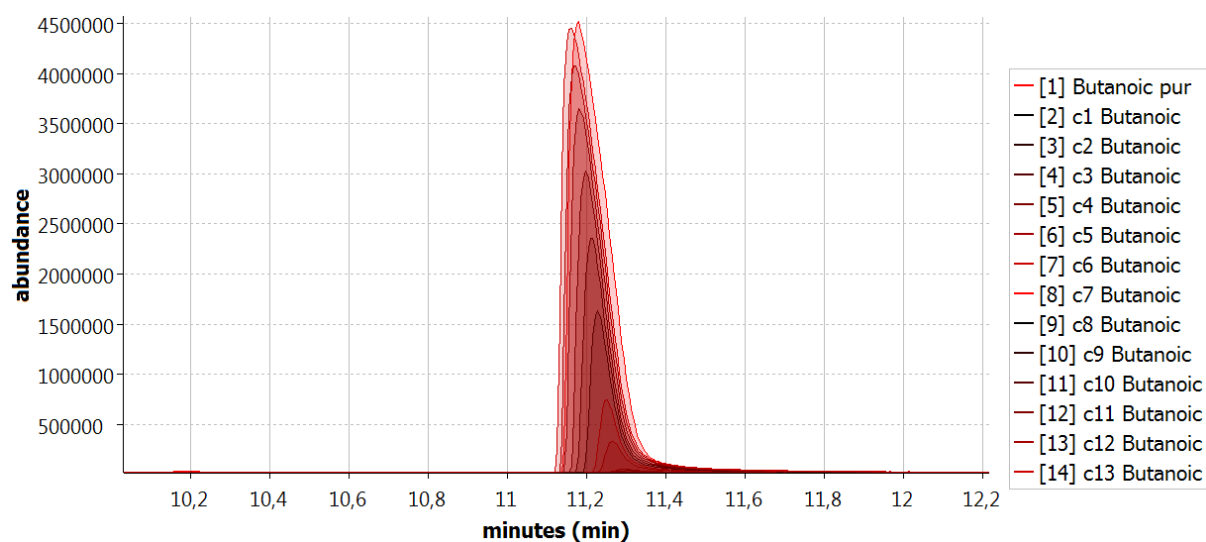
Anhang 3: TIC für Ameisensäure.



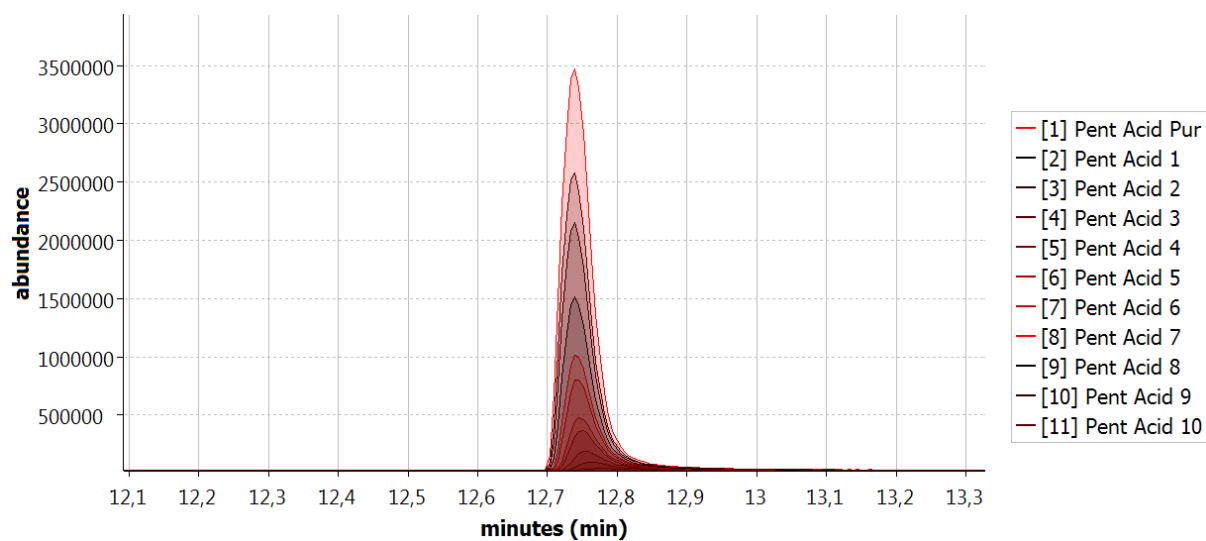
Anhang 4: TIC für Essigsäure.



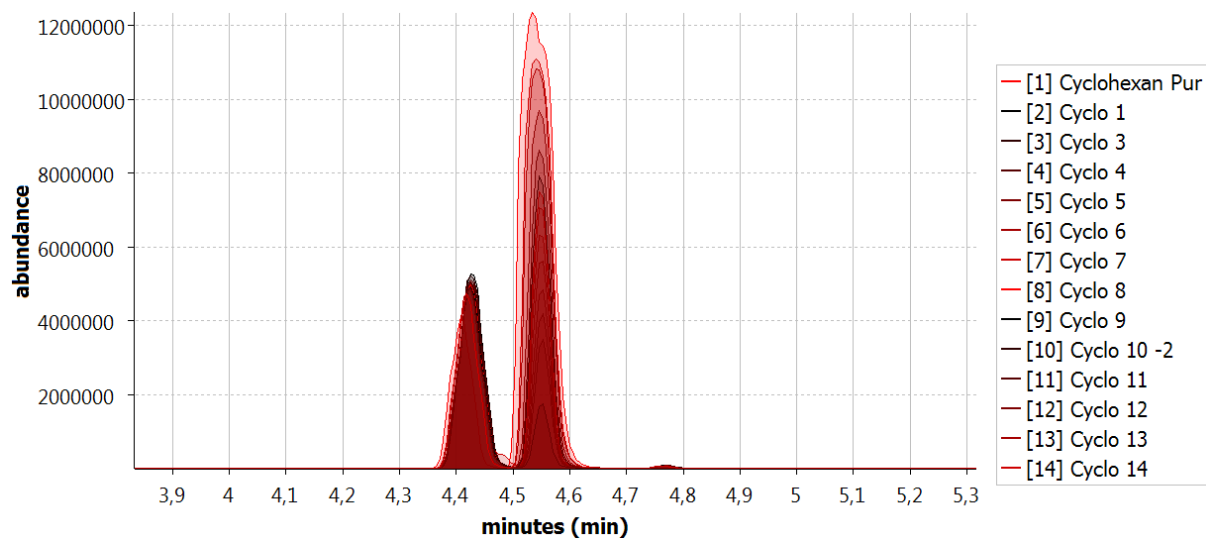
Anhang 5: TIC für Propansäure.



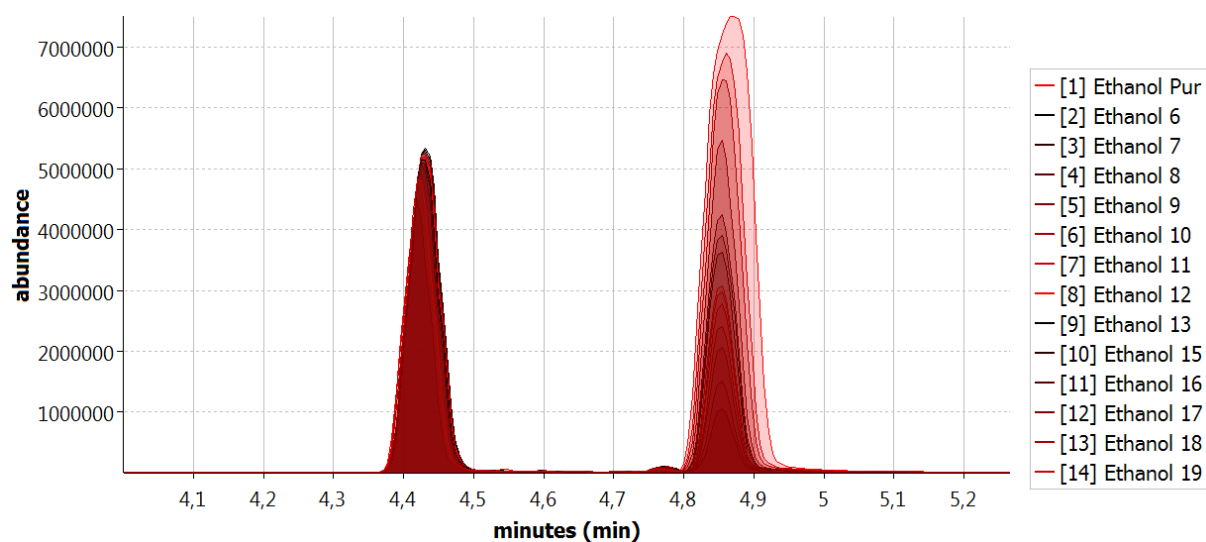
Anhang 6: TIC für Butansäure.



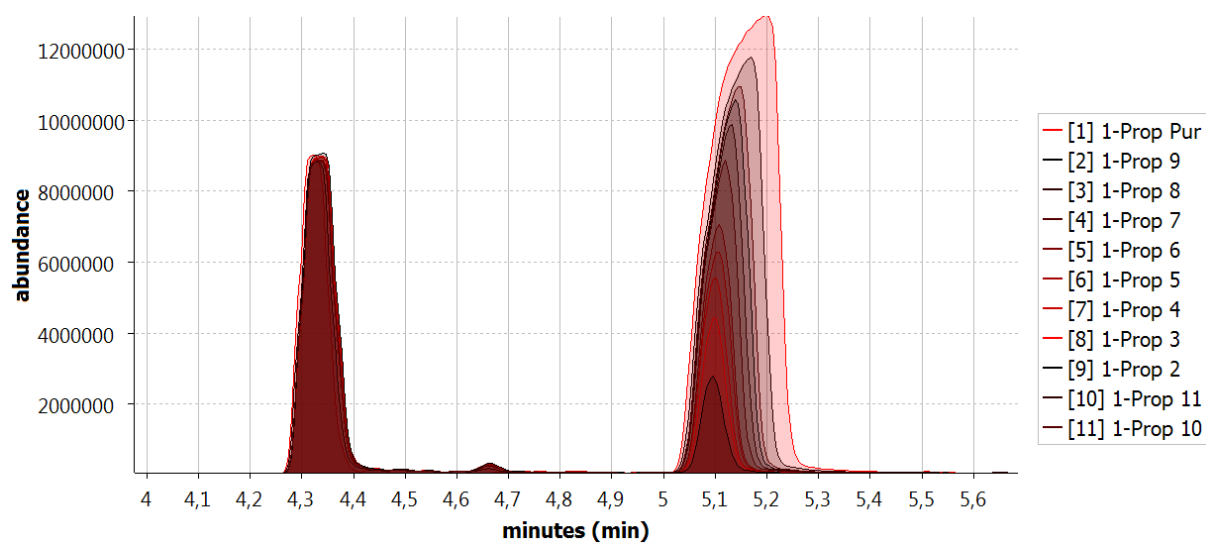
Anhang 7: TIC für Pentansäure.



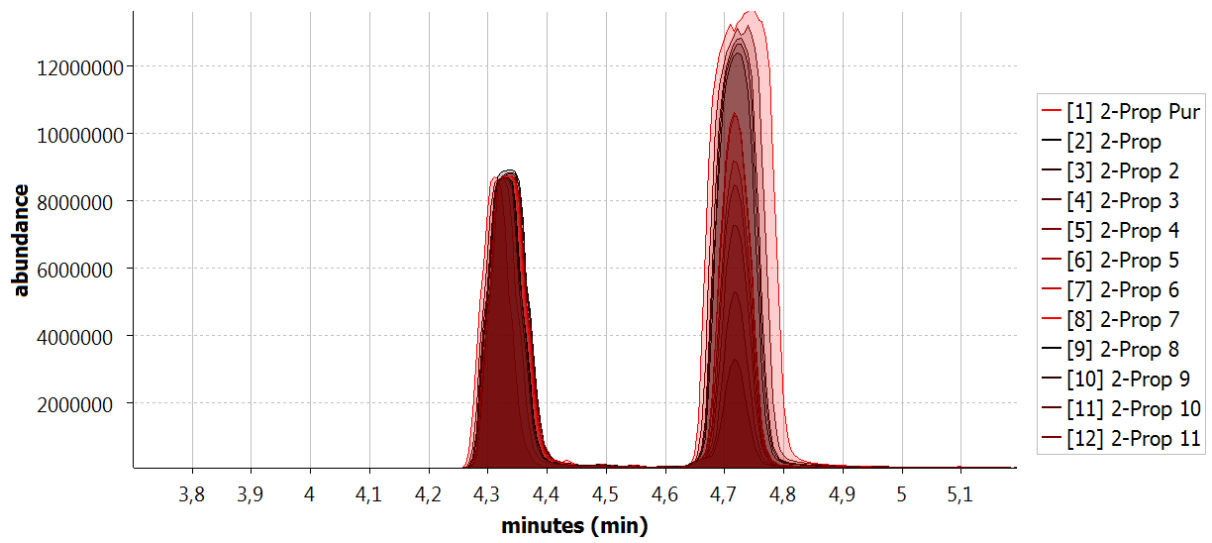
Anhang 8: TIC für Cyclohexan.



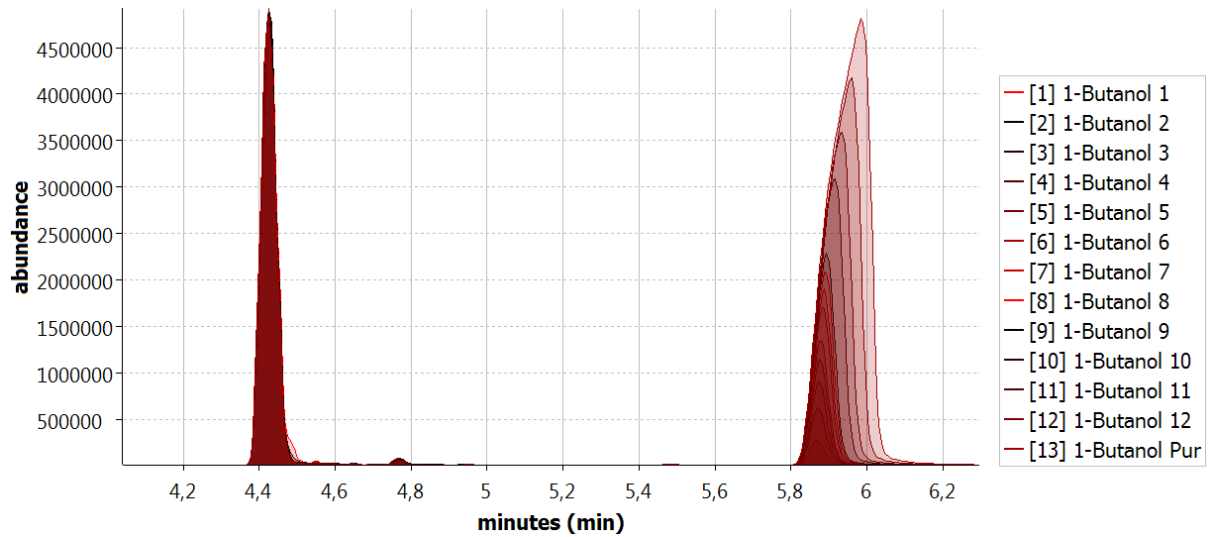
Anhang 9: TIC für Ethanol.



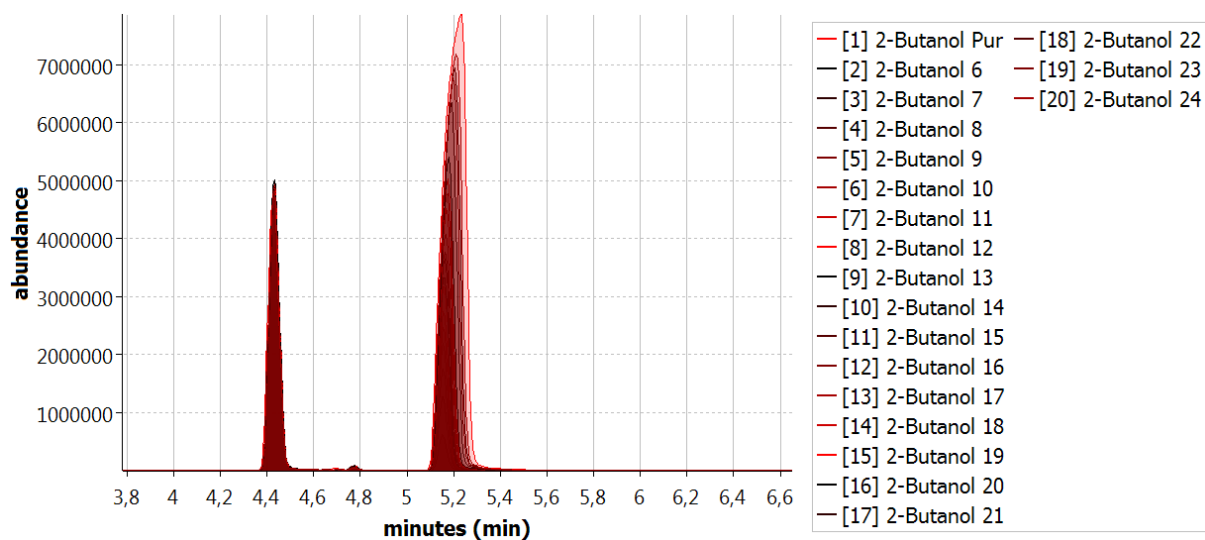
Anhang 10: TIC für 1-Propanol



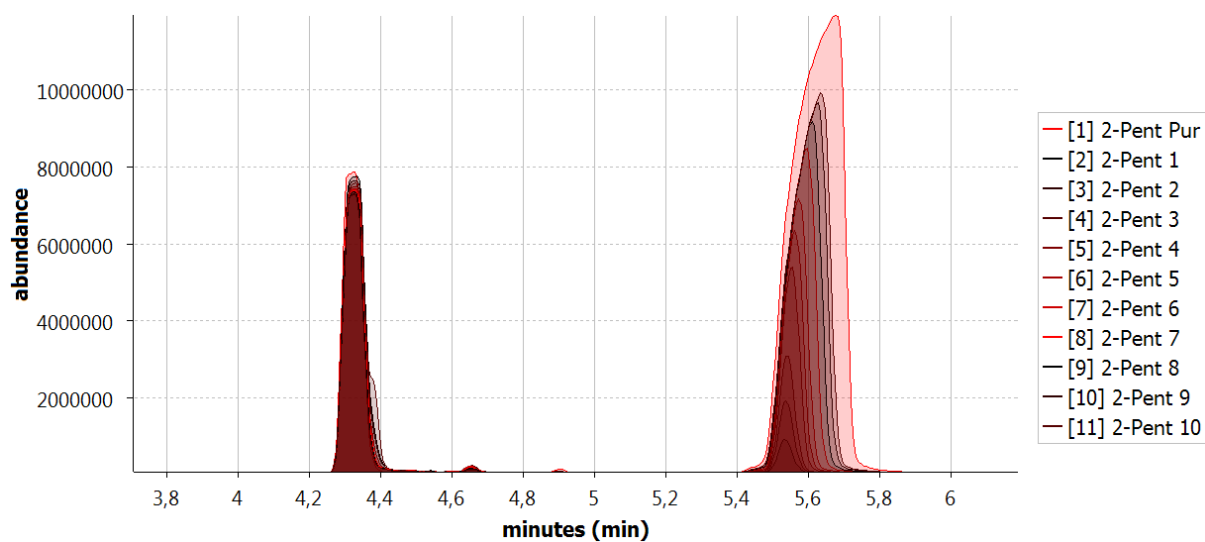
Anhang 11: TIC für 2-Propanol



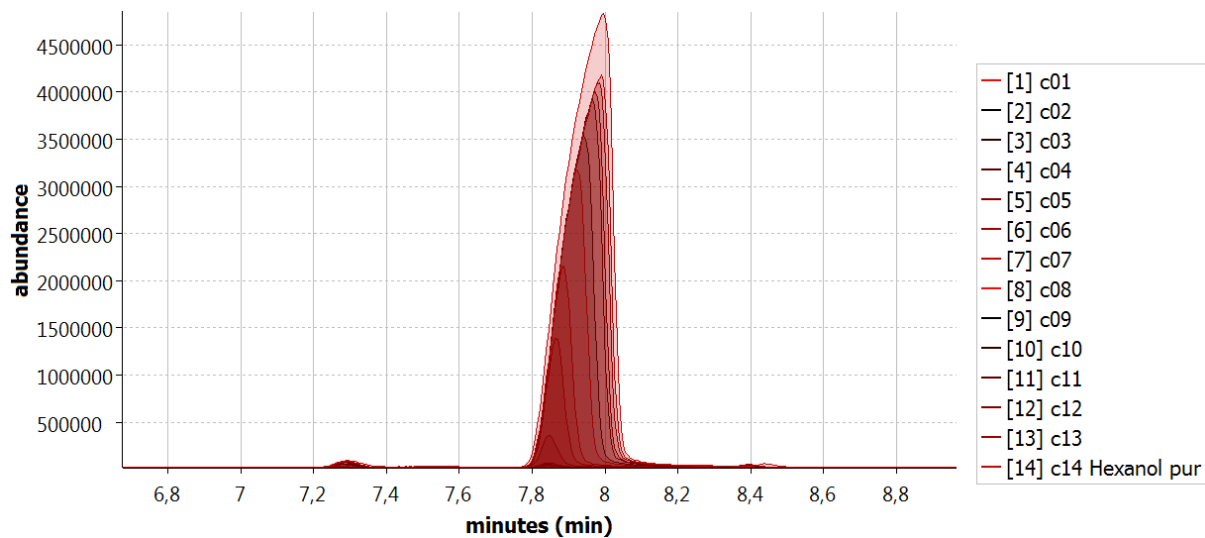
Anhang 12: TIC für 1-Butanol



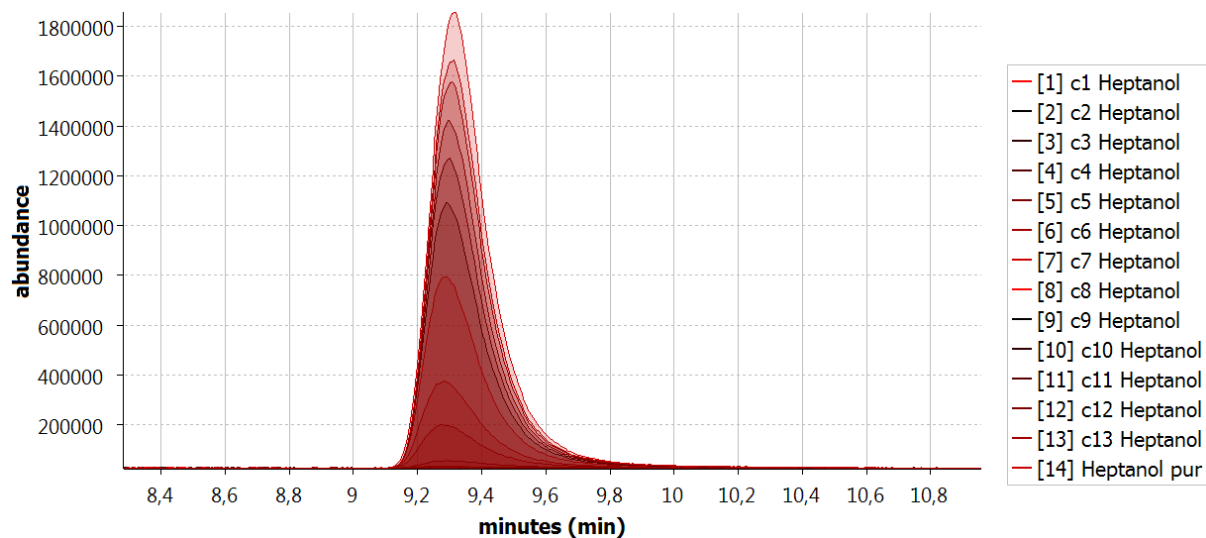
Anhang 13: TIC für 2-Butanol



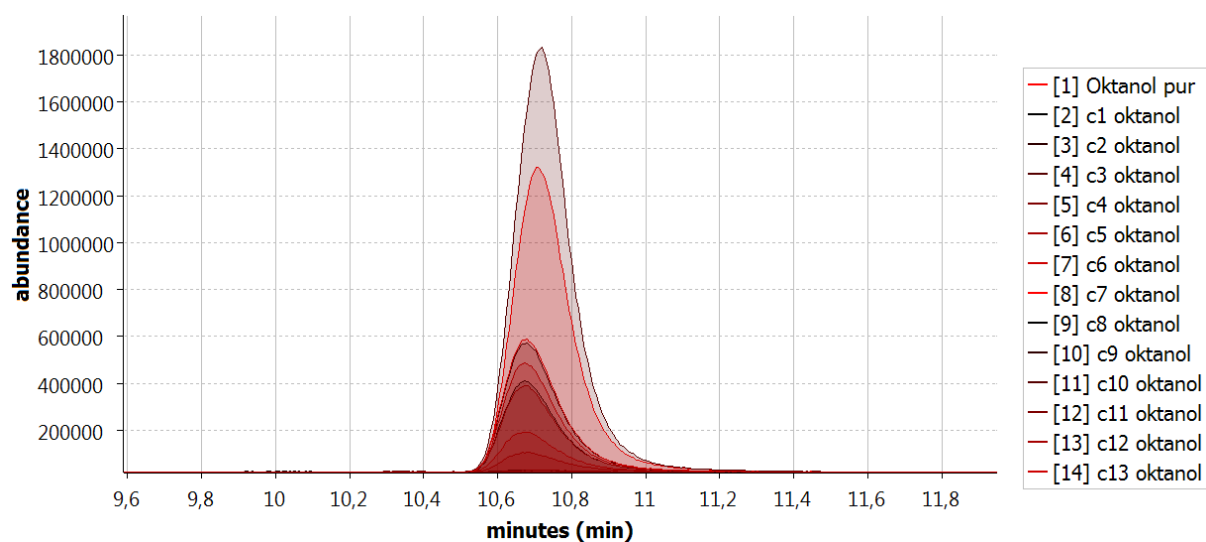
Anhang 14: TIC für 2-Pentanol.



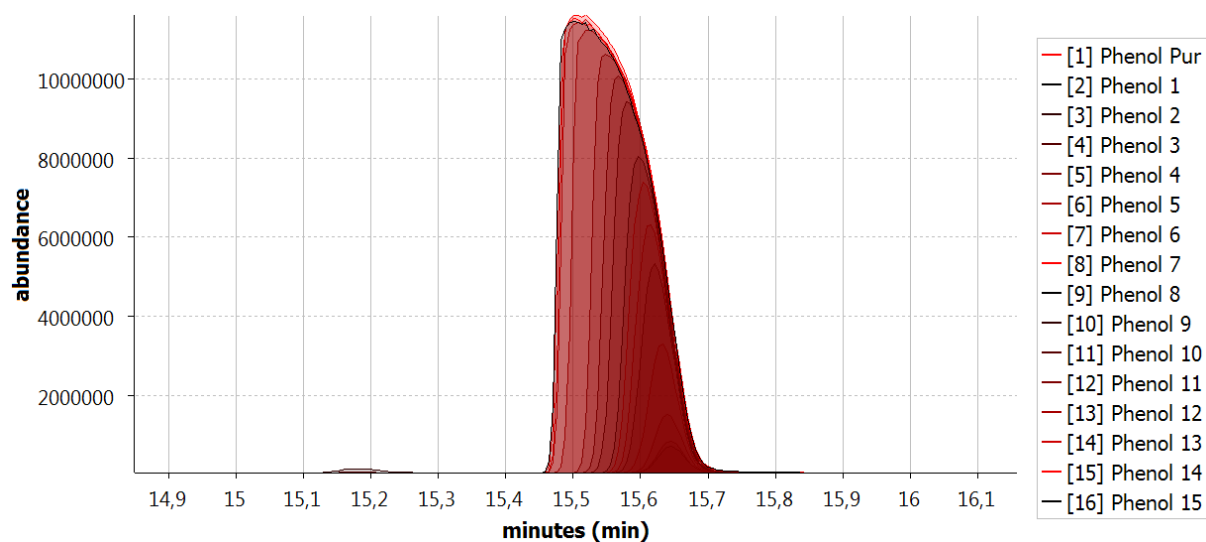
Anhang 15: TIC für 1-Hexanol.



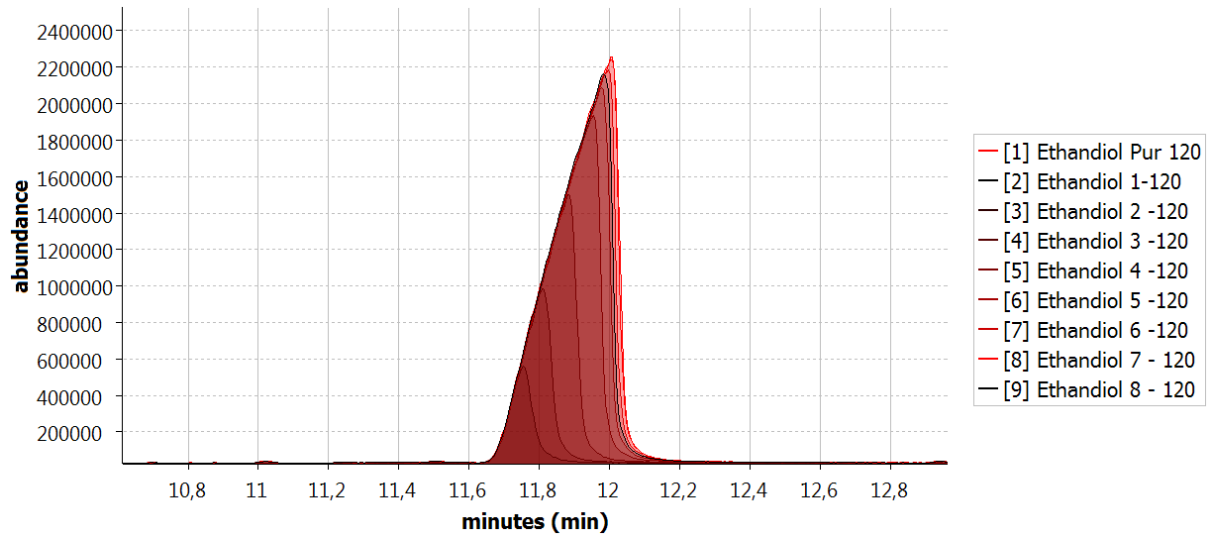
Anhang 16: TIC für 1-Heptanol.



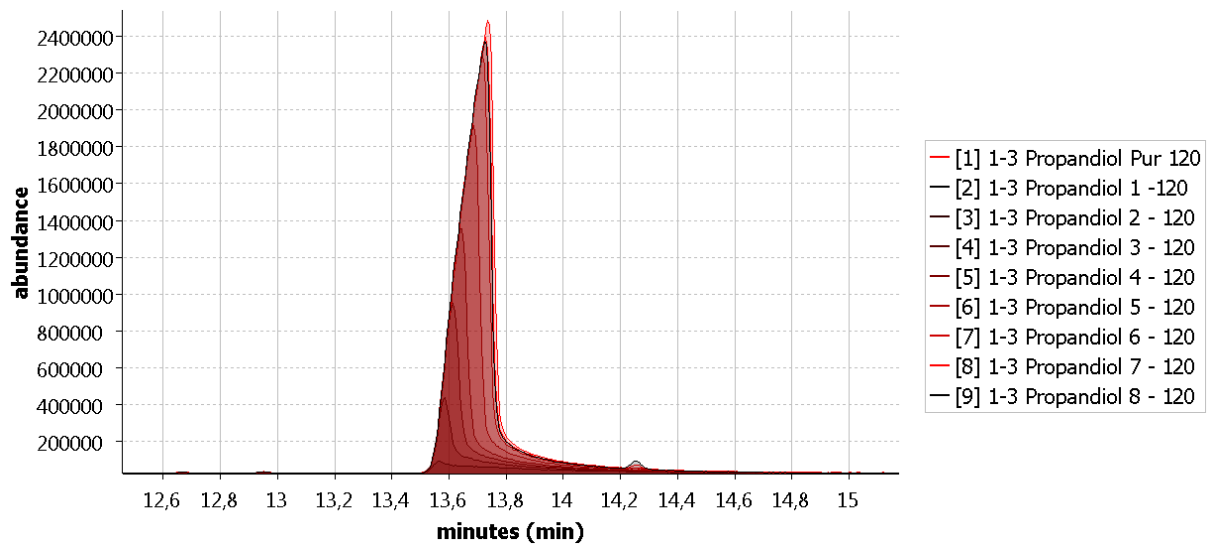
Anhang 17: TIC für 1-Octanol.



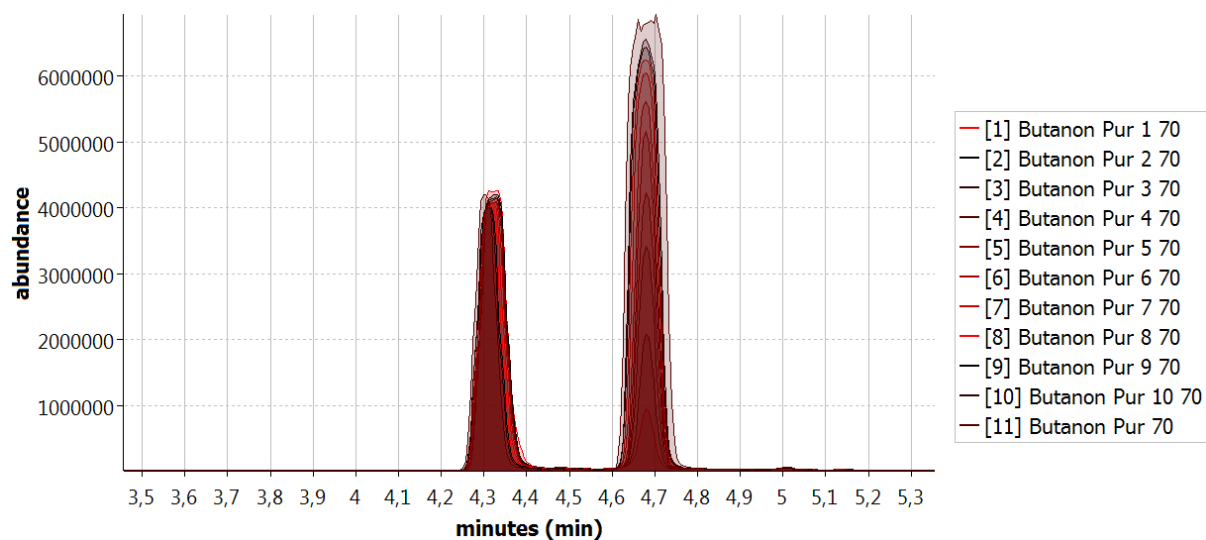
Anhang 18: TIC für Phenol.



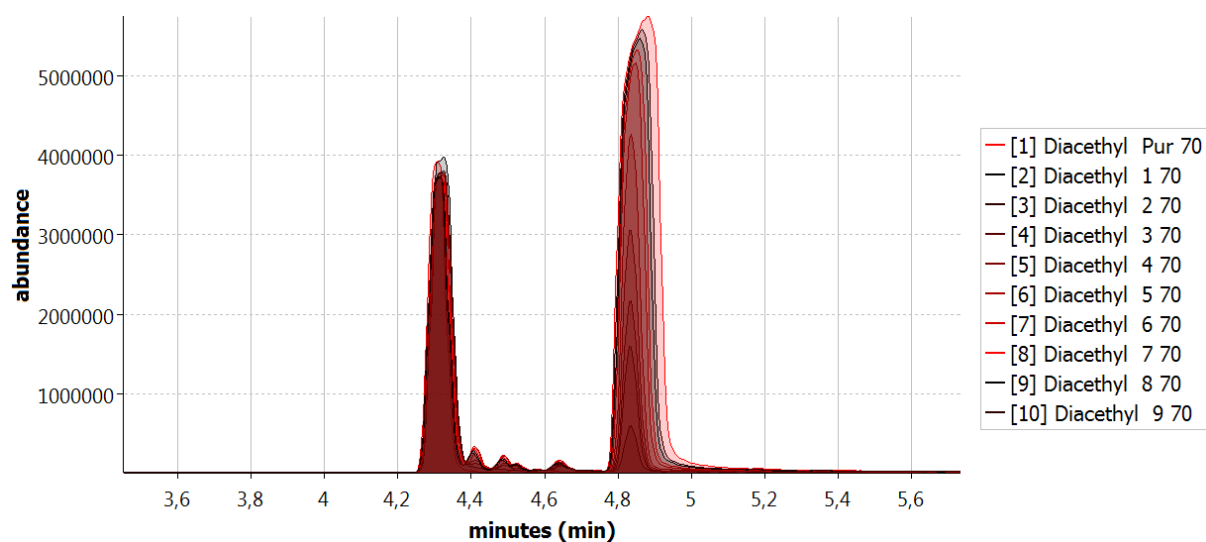
Anhang 19: TIC für 1,2-Ethandiol.



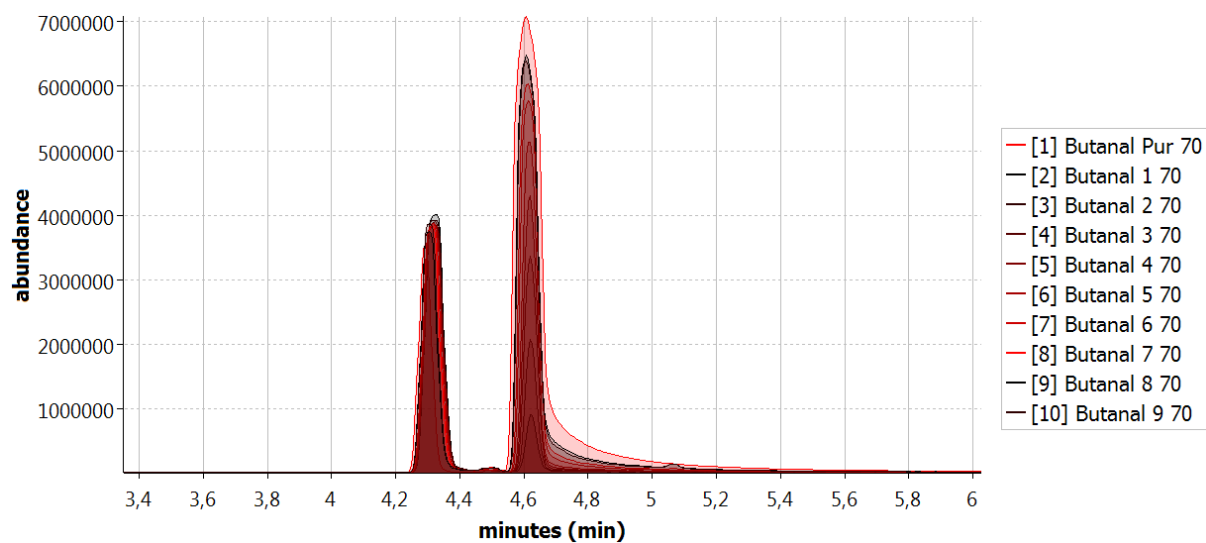
Anhang 20: TIC für 1,3-Propandiol.



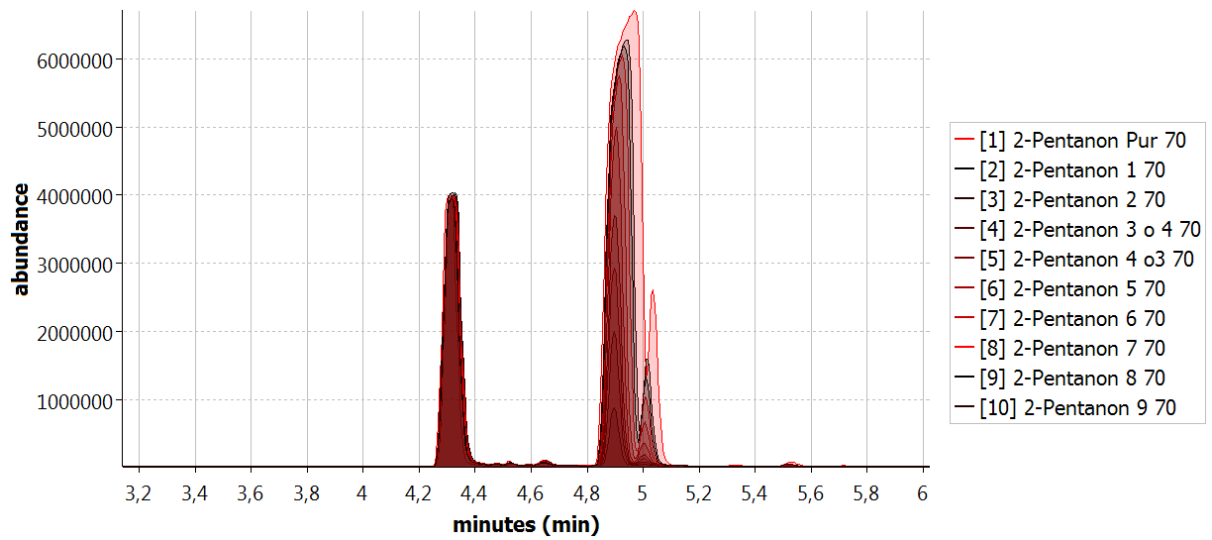
Anhang 21: TIC für Butanon.



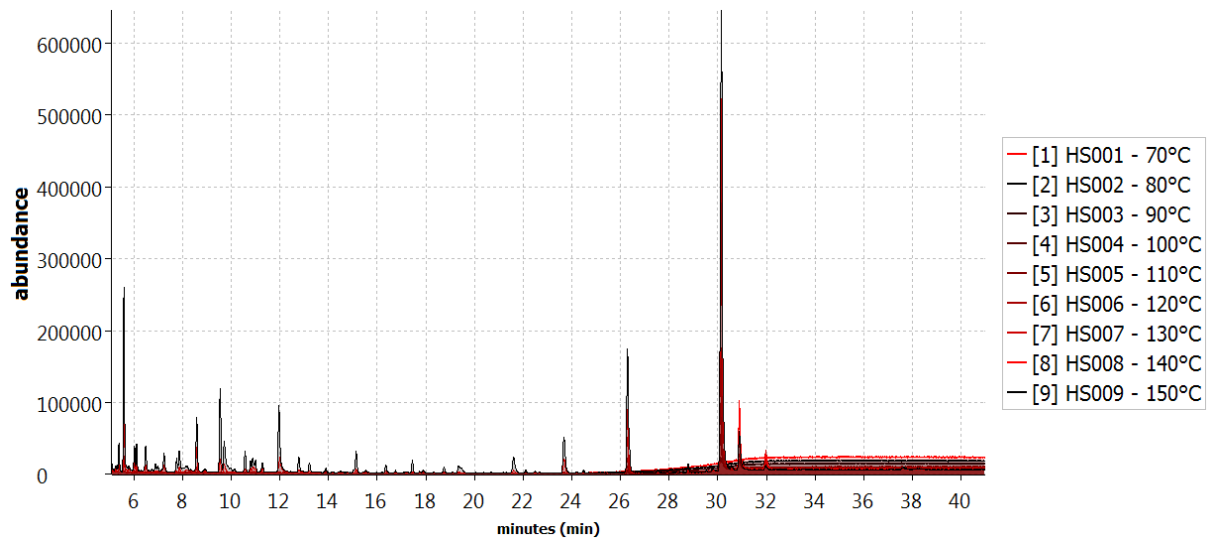
Anhang 22: TIC für 2,3-Butandiol.



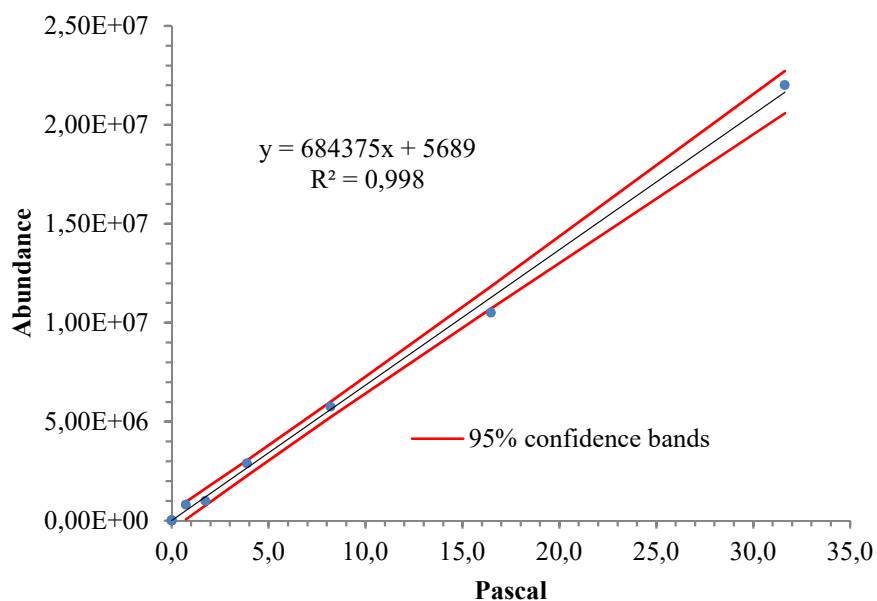
Anhang 23: TIC für Butanal.



Anhang 24: TIC für 2-Pentanon.



Anhang 25: TIC für Biodiesel.



Anhang 26: Konfidenzbanden für C18:1 im unteren Dampfdruckbereich aus Anhang 25.

n	X	Y	Yber	Band	Upper Band	Lower Band
					95% confidence bands	
1	0,730	8,03E+05	505282,9	441252,6	946535,5	64030,3
2	1,740	1,00E+06	1196501,9	423254,3	1619756,2	773247,6
3	3,880	2,88E+06	2661065,0	395599,8	3056664,8	2265465,2
4	8,200	5,75E+06	5617566,1	391819,1	6009385,2	5225747,1
5	16,470	1,05E+07	11277349,6	554318,3	11831667,9	10723031,3
6	31,630	2,20E+07	21652478,6	1064447,6	22716926,2	20588031,0
7						
8						
9						
10						

Syx	Xqer	Qx	Tyalpha	n	k	Measurements
338727,89	6,27	579,042	2,78	6	2	1

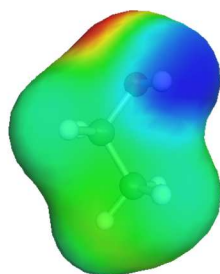
Regression	a	b				
	6,84375E+05	5,68896E+03				
Upper Band	a	b	c	Diskriminante	x1	x2
	9,98174E+02	6,72476E+05	4,54178E+05	6,72544E+05	0,0338	-673,74
Lower Band	a	b	c	Diskriminante	x1	x2
	-9,98174E+02	6,96274E+05	-4,42800E+05	6,93698E+05	1,29	696,26

Point of intercept:	4,54E+05
Detection limit:	0,07 Pa
Capability of detection:	1,31 Pa
Limit of quantification	2,58 Pa

Freiheitsgrade $\mu = n-2$	Signifikanzniveau α	
	0,05	0,01
1	12,70	63,70
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,36	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
∞	1,96	2,58

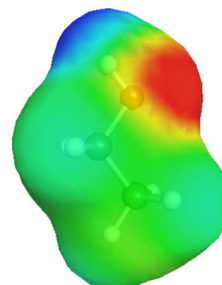
Anhang 27: Excel-Berechnung zu Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für Anhang 25 und Anhang 26.

Molekülstrukturen sowie Oberflächenpotenziale der verwendeten Entrainer und Fettsäuremethylestern im Rahmen der COSMO-Berechnungen:

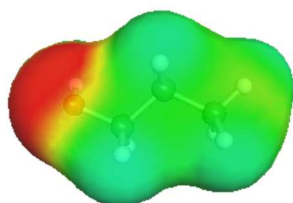


Ethanol_C0

Anhang 28: PCD von Ethanol

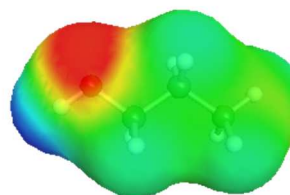


Ethanol_C1

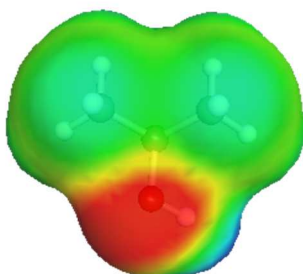


1-Propanol_C0

Anhang 29: PCD von 1-Propanol

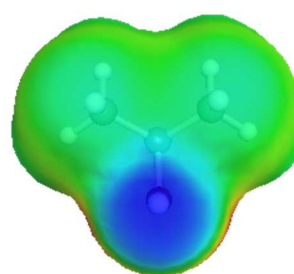


1-Propanol_C1

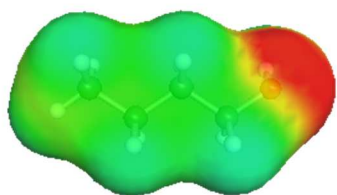


2-Propanol_C0

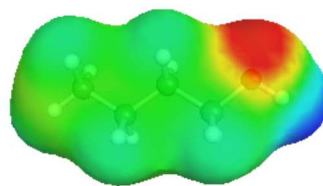
Anhang 30: PCD von 2-Propanol



2-Propanol_C1

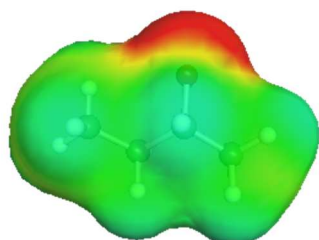


1-Butanol_C0

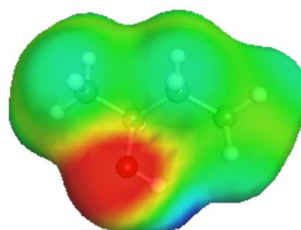


1-Butanol_C1

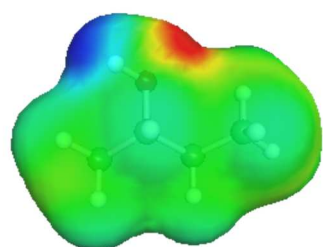
Anhang 31: PCD von 1-Butanol.



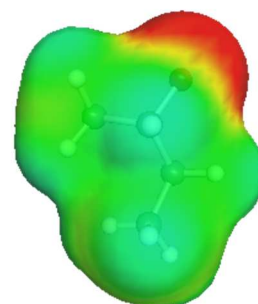
2-Butanol_C0



2-Butanol_C1

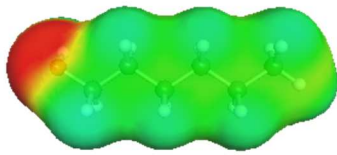


2-Butanol_C2

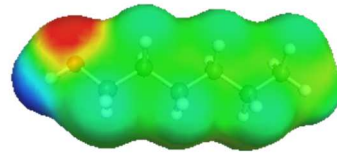


2-Butanol_C3

Anhang 32: PCD von 2-Butanol.

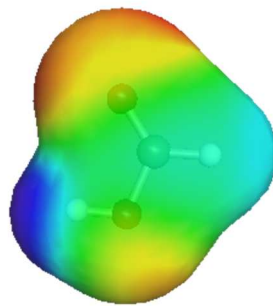


1-Hexanol_C0



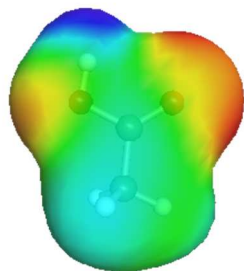
1-Hexanol_C1

Anhang 33: PCD von 1-Hexanol.

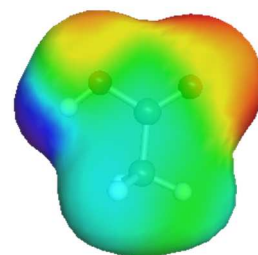


FormicAcid_C0

Anhang 34: PCD von Ameisensäure

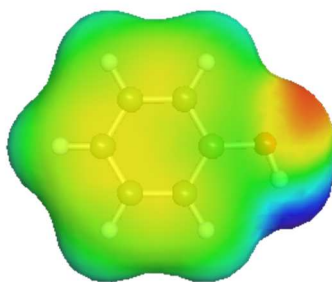


Acetic Acid_C0



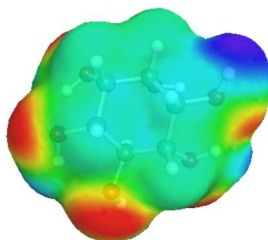
Acetic Acid_C1

Anhang 35: PCD von Essigsäure.



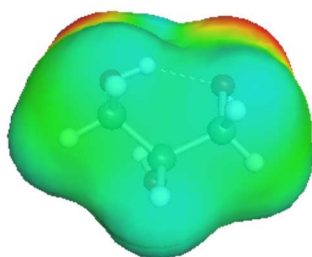
Phenol_C0

Anhang 36: PCD von Phenol.

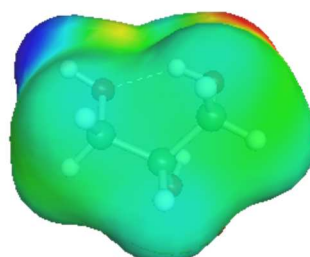


Cyclohexanhexol_C0

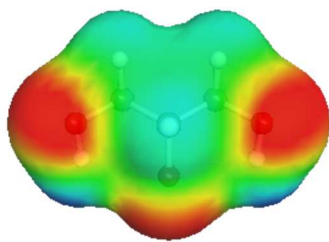
Anhang 37: PCD von Cyclohexanhexol.



Glycerol_C0

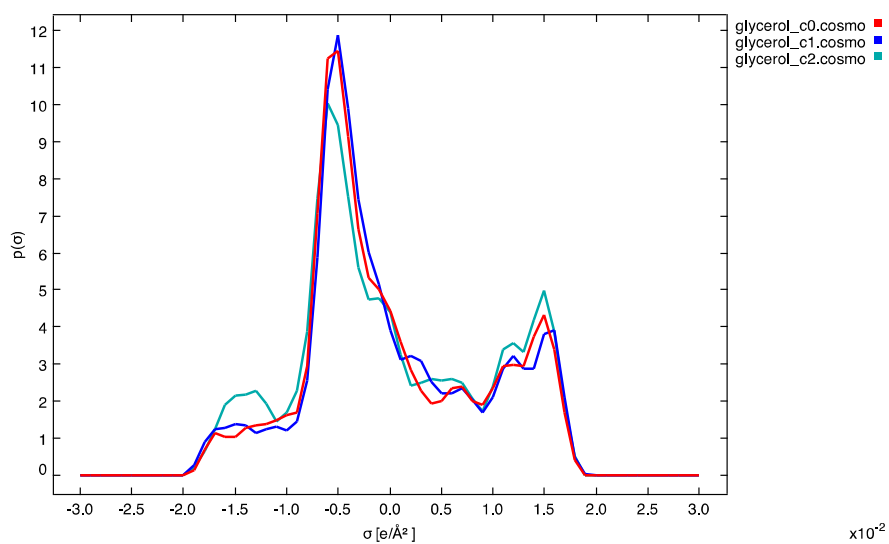


Glycerol_C1

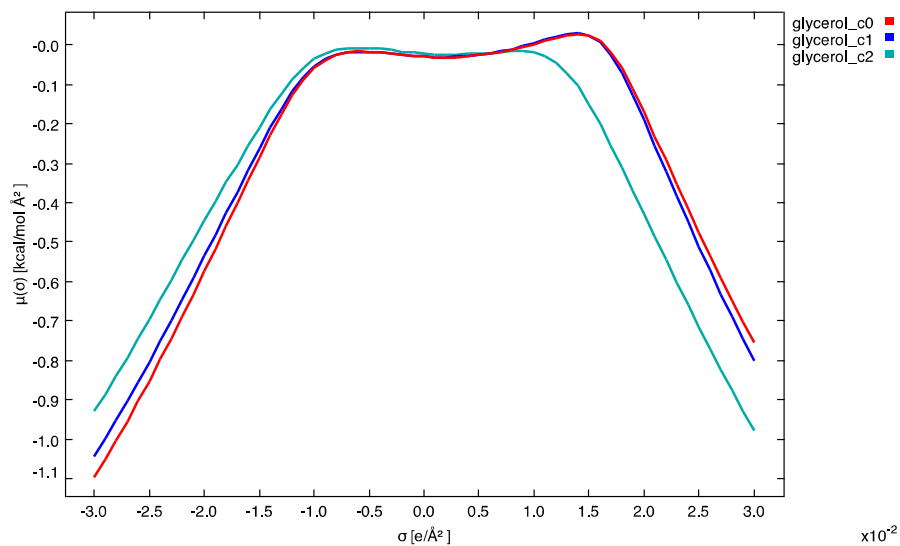


Glycerol_C2

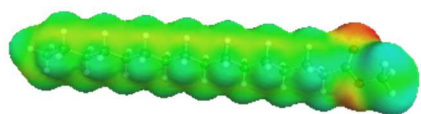
Anhang 38: PCD von Glycerin (Glycerol) mit intramolekularen Wasserstoffbrücken für C0 und C1.



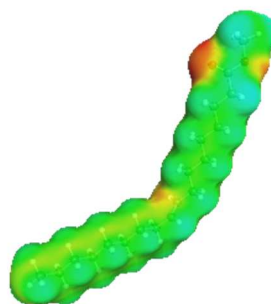
Anhang 39: σ -Profil für Konformere von Glycerin. Deutliche Unterschiede sind nicht vorhanden. Konformer C2 besitzt keine intermolekulare Wasserstoffbrücke und zeigt stärkeren Peak für -1.6σ .



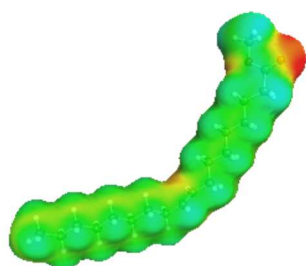
Anhang 40: σ -Potential für Konformere von Glycerin. Deutliche Unterschiede sind nicht vorhanden. C0- und C1-Konformer nahezu identisch. C2-Konformer zeigt leicht erhöhte HBD- und leicht erniedrigte HBA-Wechselwirkungen.



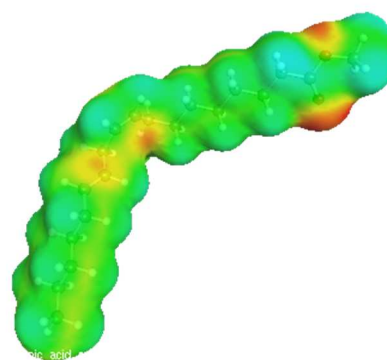
C16:0



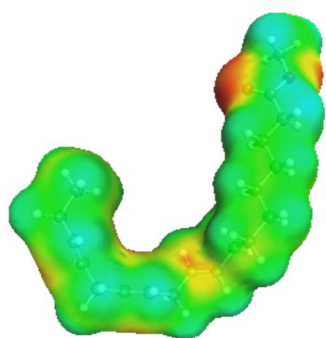
C18:1



C18:1_C1



C18:2



C18:3

Anhang 41: Berechnete Molekülstrukturen der relevanten Fettsäuremethyl-
thylester.

