

Entwicklung einer Methode zur Vorhersage des Alterungsverhaltens von Heizölen

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

zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Karin Engeländer, M.Sc.

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Herbert Pfeifer
Prof. Dr. Wolfgang Schrader

Tag der mündlichen Prüfung: 19.03.2026

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Beschäftigung als Projektingenieurin am OWI Science for Fuels gGmbH als Teil des Projekts „Entwicklung einer Schnellalterungs-Methode für Mitteldestillatsubstitute zur Nachbildung des (Langzeit-) Lagerstabilitätsverhaltens mittels paralleler Online-Messung mehrerer Stabilitätskennwerte“ durchgeführt. Die Arbeit wurde im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Das Projekt trägt die IGF-Nummer 21047 N und wurde über die Forschungsvereinigung DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für nachhaltige Energieträger, Mobilität und Kohlenstoffkreisläufe e.V. unter der Nummer DGMK 798 geführt.

Ich danke an dieser Stelle Prof. Dr.-Ing. Herbert Pfeifer für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit. Daneben danke ich Herrn Prof. Dr. Wolfgang Schrader für seine Bereitschaft, auch kurzfristig die Zweitprüfung zu übernehmen und für seinen Einsatz, gesundheitlichen Schwierigkeiten zum Trotz meine Prüfung zu ermöglichen.

Für inhaltliche Unterstützung, Diskussionen und fachliche Beratung möchte ich meiner internen Betreuerin Dr. Sangeetha Ramaswamy danken. Dank gilt auch Dr. Roy Hermans, der mir zu Beginn meiner Dissertation bei der Themenfindung und Ausformulierung der Problemstellung geholfen hat.

Danken möchte ich auch den Geschäftsführern des OWI, die mich immer unterstützt und beraten haben, zunächst Dr. David Diarra, später dann Dr. Wilfried Plum und Dr. Elmar Pohl.

Dazu danke ich für Unterstützung von Kollegen, mit denen ich meine Idee, und später meine Ergebnisse, ausführlich fachlich besprechen konnte. Besonderer Dank gilt hier Sebastian Feldhoff, Winfried Koch und Simon Eiden, die mich schon während der Antragsstellung und später in der Projektlaufzeit unterstützt und ihr Fachwissen eingebracht haben.

Auch meiner Familie möchte ich für die lieben Wünsche, Nachfragen und viel Rat und Tat danken. Sie war immer für mich da, auch wenn es mal nicht weiterging, wenn Ergebnisse schwierig zu interpretieren waren, oder wenn mathematische Grundlagen diskutiert werden mussten.

Nicht zuletzt möchte ich auch all denen danken, die mir beim Korrigieren und Ausmerzen der letzten Fehler und Unklarheiten geholfen haben.

Ohne euch alle wäre diese Arbeit nicht so geworden, wie sie nun ist.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XII
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung und Technik	5
2.1 Mitteldestillatsalterung	5
2.1.1 Alterungsmechanismen	5
2.1.2 Folgen der Alterungsreaktionen	9
2.1.3 Vermeidung der Alterungserscheinungen	10
2.2 Schnellalterungsverfahren	13
2.2.1 Sedimentmenge	15
2.2.2 Induktionszeit	16
2.2.3 Andere Auswertemethoden	17
2.2.4 Nachteile jeder Schnellalterung	18
2.3 Messung der Eigenschaften von Mitteldestillaten mittels Sensoren	18
2.3.1 Viskosität	20
2.3.2 Elektrische Leitfähigkeit	23
2.3.3 Permittivität	24
2.3.4 Temperaturabhängigkeit der Sensormessungen	27
2.4 Alterungsmodelle	28
2.4.1 Kinetische Studien von Surrogat-Komponenten	28
2.4.2 ‚Pseudo-detaillierte‘ Modellrechnungen	29
2.4.3 Empirische Methoden	30
3 Experimentelle Methoden	31
3.1 Langzeitlagerung	32

3.2	BigOxy-Prüfstand	33
3.3	Verwendete Sensortechnik	35
3.4	Sensormessungen für Langzeitlagerungsproben	37
3.5	Laboranalytik	38
3.5.1	PetroOxy (DIN 16091)	38
3.5.2	Rancimat (DIN EN 15751)	39
3.5.3	Säurezahl (DIN EN 14104)	39
3.5.4	Gesamtverschmutzung (DIN 12662:1998)	39
3.5.5	Wassergehalt (DIN EN ISO 12937)	39
3.5.6	Dichte (DIN EN ISO 12185)	40
3.5.7	Anforderungen an schwefelarmes Heizöl, Bioheizöl und Diesel	40
4	Weiterentwicklung der Alterungsmethode	41
4.1	Validierung der Sensormessungen	41
4.1.1	Anpassung des Reaktordeckels	41
4.1.2	Einfluss des Sensors auf die Alterung	43
4.1.3	Temperaturverhalten der Messwerte	45
4.2	Entwicklung der Temperaturanpassung	45
5	Messergebnisse	49
5.1	Verlauf der Laboranalytik	49
5.1.1	Eingangsanalytik	49
5.1.2	Verlaufsdaten der Oxidationsstabilität	50
5.1.3	Verlaufsdaten der Gesamtverschmutzung	53
5.1.4	Verlaufsdaten der Säurezahl	54
5.1.5	Verlaufsdaten des Wassergehalts	55
5.1.6	Verlaufsdaten der Dichte	55
5.1.7	Verlaufsdaten der Viskosität	56
5.2	Sensordaten	57
5.2.1	Verlaufsdaten der Viskosität	57

5.2.2	Verlaufsdaten der Permittivität	59
5.2.3	Verlaufsdaten der elektrischen Leitfähigkeit.....	61
6	Erstellung eines Vorhersagemodells	63
6.1	Entwicklung von Fit-Funktionen.....	63
6.2	Vorbereitung der Messdaten	66
6.3	Ergebnisse der Fits	67
6.3.1	Fits der Sensordaten aus der Schnellalterung	67
6.3.2	Fits der Sensordaten der Langzeitlagerung	68
6.3.3	Auswertung und Fits der Analysendaten.....	69
6.4	Korrelation der Fit-Ergebnisse.....	70
6.4.1	Ermittlung eines Zeitemrechnungsfaktors	70
6.4.2	Temperaturabhängigkeit des Zeitemrechnungsfaktors	72
6.4.3	Zeitliche Abfolge der Änderungen der Analysendaten	73
6.4.4	Umrechnung des Fit-Parameters dt in die Steigung bei t_0	75
6.5	Umsetzung der Erkenntnisse in ein Vorhersagemodell.....	76
6.5.1	Geschlossene Lagerung	76
6.5.2	Offene Lagerung	76
6.6	Validierung	78
6.7	Fehlerquellen.....	81
7	Zusammenfassung	83
8	Literaturverzeichnis	91
9	Anhang.....	101
9.1	Zu Abschnitt 6.3.1	101
9.2	Zu Abschnitt 6.4.3	106
	Kurzfassung.....	101
	Abstract	101

Abkürzungsverzeichnis

ATES	Anwendungstechnischer Prüfstand
ASTM	ASTM International, früher American Society for Testing and Materials
BO	BigOxy
D	Dichte
DGMK	Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für nachhaltige Energieträger, Mobilität und Kohlenstoffkreisläufe e.V.
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EDID	External Diesel Injector Deposits
GtL	Gas to Liquid, Produkt der Fischer-Tropsch-Synthese mit Ausgangsstoffen aus Erdgas
GV	Gesamtverschmutzung
HEL	Heizöl Extra Leicht
HVO	Hydrogenated Vegetable Oil, hydriertes Pflanzenöl
IDID	Internal Diesel Injector Deposits
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
IP	Institute of Petroleum
ISO	International Organization of Standardization
JFTOT	Jet Fuel Total Oxidation Test
Kat	Katalysator
LF	Leitfähigkeit
LL	Langzeitlagerung
P	Permittivität
PO	PetroOxy
R	Rest (in organischer chemischer Formel)
Rc	Rancimat
RT	Raumtemperatur
RME	Rapsmethylester
SBE	Sigmoidal Boltzmann Equation
SG	Savitzky-Golay (Glättungsverfahren)
SZ	Säurezahl
T	Temperatur
TOST	Thermal Oxidation Stability Test
UCOME	Used Cooking Oil Methyl Ester, Altspeisefettmethylester
V	Viskosität
VLP	Viskosität, Leitfähigkeit, Permittivität (für die Sensorbezeichnung)
WG	Wassergehalt

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung der Vorgehensweise in dieser Arbeit	3
Abbildung 2:	Grundstruktur möglicher stabiler Radikale in Diesel oder Heizöl	6
Abbildung 3:	Schematischer Verlauf des Aufbaus der Alterungsprodukte (blau) und die daraus resultierende Reaktionsgeschwindigkeit (orange) über die Zeit (eigene Darstellung).....	9
Abbildung 4:	Ausgewählte Strukturen von Antioxidantien, welche als Radikalfänger und Peroxidfänger wirken (nach Zroka et al. [Zroka 03]).....	11
Abbildung 5:	Mechanismus der Metallkatalyse und der Metalldeaktivierung (eigene Darstellung nach [Minami 17]).....	12
Abbildung 6:	Schematischer Ablauf der Alterungsverfahren mit Bestimmung der gebildeten Sedimentmenge	15
Abbildung 7:	Schematischer Ablauf der Verfahren zur Bestimmung der Induktionszeit	17
Abbildung 8:	Schematische Darstellung zur Viskosität.....	21
Abbildung 9:	Frequenzeinfluss auf den Realteil der Permittivität und Zuordnung zu den Einflüssen der verschiedenen Polarisationsregionen (eigene Darstellung nach [Ludwig 74]).....	27
Abbildung 10:	Frequenzeinfluss auf den Imaginärteil der Permittivität und Zuordnung zu den Einflüssen der verschiedenen Polarisationsregionen (eigene Darstellung nach [Ludwig 74]).....	27
Abbildung 11:	Schematisches Fließbild des BigOxy-Prüfstands (eigene Darstellung).....	34
Abbildung 12:	Foto des BigOxy-Prüfstands mit Beschriftungen der Teile	35
Abbildung 13:	Viskositäts-, Leitfähigkeits- und Permittivitäts-Sensorköpfe (VLP-Sensor) des Lubricon-Messsystems	37
Abbildung 14:	Aufbau für die VLP-Sensormessungen der Proben aus der Langzeitlagerung.....	38
Abbildung 15:	Querschnitt des Reaktordeckels mit Anpassungen für den Sensor.....	42
Abbildung 16:	Foto des modifizierten Reaktordeckels mit eingebautem Sensor (links) und abnehmbarer Teil des Deckels mit Sensor (rechts)	42

Abbildung 17:	Aufheizverhalten der Reaktoren mit und ohne Sensor	43
Abbildung 18:	Druck und Temperatur von zwei Reaktoren mit und ohne Sensor. Die gestrichelte Linie ist die Temperatur, die durchgehende Linie stellt den Druck dar	44
Abbildung 19:	Temperaturverlauf eines Reaktors bei konsekutiv erfolgter Abschaltung der übrigen Reaktoren nach 16 h, 24 h und 48 h (Rot eingezeichnet). Die Temperatur steigt jeweils um mehrere °C bei jedem Abschaltvorgang	46
Abbildung 20:	Temperaturverlauf eines Reaktors bei konsekutiv erfolgter Abschaltung der übrigen Reaktoren nach 16 h, 24 h und 48 h (wie in Rot eingezeichnet). Die Solltemperatur des Thermoöls wurde jeweils wenige Minuten vor der Abschaltung eines Reaktors angepasst, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu gewährleisten	47
Abbildung 21:	Induktionszeit von HEL1 bis HEL4 mittels PetroOxy, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung. Das linke Diagramm weist eine Achsunterbrechung der y-Achse auf, da der letzte Wert von HEL2 deutlich von den übrigen nach oben abweicht	51
Abbildung 22:	Induktionszeit von HEL1 bis HEL4 mittels Rancimat, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung	52
Abbildung 23:	Manuelle Auswertung der Rancimat-Rohdaten am Beispiel von HEL1 frisch und nach 15 Monaten	53
Abbildung 24:	Gesamtverschmutzungen von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung. Zusätzlich sind die Nachweisgrenze und der Grenzwert nach DIN 51603-1 eingetragen	54
Abbildung 25:	Säurezahlen von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung. Die Präzisionsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,05 mg KOH/g Probe.....	54
Abbildung 26:	Wassergehalte von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung.....	55

Abbildung 27:	Dichten von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung	56
Abbildung 28:	Viskosität von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung	57
Abbildung 29:	Dynamische Viskosität von HEL1 bis HEL4 aus dem ersten Lauf im Schnellalterungsprüfstand. Links: Rohdaten, Rechts: Geglättete Verläufe	58
Abbildung 30:	Dynamische Viskosität von HEL1 bis HEL4 aus dem zweiten Lauf im Schnellalterungsprüfstand. Links: Rohdaten, Rechts: Geglättete Verläufe	58
Abbildung 31:	Dynamische Viskosität von HEL1 bis HEL4 aus der Langzeitlagerung	59
Abbildung 32:	Permittivität von HEL1 bis HEL4 aus der Schnellalterung, Links: Lauf 1, Rechts: Lauf 2	60
Abbildung 33:	Permittivität von HEL1 bis HEL4 aus der Langzeitlagerung	61
Abbildung 34:	Elektrische Leitfähigkeit von HEL1 bis HEL4 aus der Schnellalterung, Links: Lauf 1, Rechts: Lauf 2	61
Abbildung 35:	Elektrische Leitfähigkeit von HEL1 bis HEL4 aus der Langzeitlagerung	62
Abbildung 36:	Plot der Funktionen, mit denen der Aufbau der Reaktionsprodukte, die Reaktionsgeschwindigkeit und die inverse Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden können. Die Funktionen wurden auf der y-Achse skaliert, um gleichzeitig gut sichtbar zu sein	64
Abbildung 37:	Beispieldaten von HEL3, Lauf 1. Der Verlauf wurde für die bessere Bewertung der Qualität des Fits geglättet	66
Abbildung 38:	Permittivität der Heizöle in der Langzeitlagerung mit Boltzmann-Fits	69
Abbildung 39:	Verlauf der Sensordaten über die Schnellalterung im BigOxy-Prüfstand der HEL V-Probe	80
Abbildung 40:	Boltzmann-Fits der Permittivität (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) aus dem Schnellalterungslauf der Validierungsprobe HEL V	80

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der Schnellalterungsverfahren. *Zusätzlich Lichteinstrahlung als Einfluss, #Säurezahl, +[Järvis. 08], ~[Neulen 15].....	14
Tabelle 2:	Messparameter von Sensoren und ihre zugrundeliegenden Veränderungen in Brenn- und Kraftstoffen.....	19
Tabelle 3:	Übersicht der Zusammensetzung im Projekt eingesetzter Blends und ihrer Bezeichnungen.....	32
Tabelle 4:	Übersicht über den Messbereich des VLP-Sensors	35
Tabelle 5:	Übersicht über relevante Grenzwerte aus den Anforderungsnormen für Heizöl EL (DIN 51603-1), Bioheizöl (DIN SPEC 51603-6) und Dieselmkraftstoff (EN 590).....	40
Tabelle 6:	Vergleich der Analysenergebnisse mit und ohne Sensor zur Identifikation von Alterungseinflüssen durch den Sensor	44
Tabelle 7:	Messdaten von HEL1 bis HEL4 im frischen Zustand	49
Tabelle 8:	Fit-Ergebnisse für die Sensordaten der Schnellalterungsversuche. Es gibt jeweils einen ersten Lauf HELx-1 und einen zweiten Lauf HELx-2 *Fit-Ergebnisse nur für einen Teilbereich der Daten. LF: Leitfähigkeit, P: Permittivität, V: Viskosität. Die Parameter A1 und A2 haben jeweils die Einheit des ausgewerteten Messwerts, t0 hat die Einheit Stunden.....	68
Tabelle 9:	Übersicht über die Fit-Parameter der Permittivität der vier Heizöle aus der Langzeitlagerung. Die Parameter A1 und A2 haben jeweils die Einheit des ausgewerteten Messwerts, t0 hat die Einheit Stunden	69
Tabelle 10:	Übersicht über die Parameter der Fits der Analysenwerte von HEL1 bis HEL4 aus der Schnellalterung. Die Parameter A1 und A2 haben jeweils die Einheit des ausgewerteten Messwerts, t0 hat die Einheit Stunden	70
Tabelle 11:	Berechnung des Zeitumrechnungsfaktors aus den Fit-Parametern. In der letzten Spalte ist die Herkunft der Daten angegeben (Analysenwert oder aus den Sensordaten). Der	

	zuerst genannte Wert ist aus der Langzeitlagerung, der zweite aus der Schnellalterung ermittelt	71
Tabelle 12:	Reihenfolge auftretender Änderungen verschiedener Messgrößen während der Alterung	75
Tabelle 13:	Übersicht über die gemessenen Eigenschaften der Heizölprobe HEL V im frischen Zustand (0 Monate) und über die sechsmonatige Langzeitlagerung sowie Messwerte am Ende der Schnellalterung	78
Tabelle 14:	Vergleich der Messdaten der Langzeitlagerung und der vorhergesagten Werte für HEL V. Mit * gekennzeichnete Spalten enthalten Fit-Werte, die übrigen Spalten enthalten Messwerte des jeweiligen Zeitpunkts. n.g.: nicht gemessen n.b.: nicht bestimmbar	81

1 Einleitung

Für den Einsatz in technischen Geräten wie Motoren und Brennern werden von den verwendeten Kraft- und Brennstoffen spezifische Eigenschaften verlangt. Dies ist wichtig für die Effizienz, die emissionsarme Verbrennung und die Lebensdauer der Geräte. Daher gelten für Produkte wie Diesel (DIN EN 590), Heizöl (DIN 51603-1, DIN SPEC 51601-6), Kerosin (ASTM D1655-16a) und Ottokraftstoff (DIN EN 228) Normen, die die verschiedenen Parameter für die jeweiligen Produkte festlegen. In den Verkauf gelangen nur die Produkte, die diese Normen erfüllen. Bereits seit vielen Jahren ist jedoch bekannt, dass fossiles Öl und die daraus gewonnenen Produkte nicht stabil sind, sondern im Laufe der Zeit und im Kontakt mit Luftsauerstoff sowohl chemische als auch physikalische Veränderungen durchlaufen [Bowden 39, Hansen 59, Pedley 87]. Das bedeutet, dass nach einer längeren Lagerzeit die in der Norm spezifizierten Anforderungen durch den Eintrag von Wasser, Oxidationsreaktionen oder durch Polymerisationsreaktionen und Sedimentbildung nicht mehr erfüllt werden [Beaver 05, Bergma. 14, Czarno. 15, Giles 85, Kamm 36, Owczuk 15]. Dies kann zu einer Reihe von Problemen bei der Anwendung führen, angefangen bei verstopften Filtern [Komari. 18], über Korrosion metallischer Bauteile [Groysm. 10, Komari. 19] und Ablagerungen an (External Diesel Injector Deposits, EDID) und in Injektoren (Internal Diesel Injector Deposits, IDID) [Hoang 19, Hoffma. 17, Xu 15], bis hin zu mikrobiellem Befall [Hill 03, Hill 08]. Auch bei biogenen und synthetischen Brenn- und Kraftstoffen treten entsprechende Effekte auf.

Im Zuge der Steigerung der Effizienz von Anwendungstechnologien sowie der Entwicklung von Hybridtechnologien ergeben sich heutzutage längere Lagerzeiten für Brenn- und Kraftstoffe. Dabei haben sich gleichzeitig die Empfehlungen der Mineralölhändler, Brennstoffe innerhalb von zwei Jahren zu verbrauchen, und im Falle von Kraftstoffen, diese innerhalb von drei Monaten zu verbrauchen, nicht verändert. Die hinzugefügten Additive sind also nur auf einen Mindestzeitraum ausgelegt, der aber im Rahmen der oben beschriebenen Weiterentwicklungen immer öfter überschritten wird. In der Folge treten die im ersten Absatz beschriebenen Alterungsvorgänge vermehrt auf und können dementsprechend auch öfter ihre Wirkung zeigen.

Eine weitere Entwicklung auf dem Markt für flüssige Energieträger stellt die Zunahme der Zahl der alternativen Produkte, die aus Biomasse oder auf synthetischem Weg

hergestellt werden, dar. Diese Produkte verfolgen das Ziel der CO₂-Reduktion. Gleichzeitig erhöht sich dadurch aber die Diversität an chemischen Bestandteilen, die in einem Brenn- oder Kraftstoff vorhanden sind. Dadurch können neue Reaktionswege für die Alterungsvorgänge auftreten und außerdem für Mischungen aus mineralölstämmigen und alternativen Komponenten Wechselwirkungen entstehen [Christ. 14, Owczuk 15, Singer 15]. Als Folge der neuen Entwicklungen müssen auch Additive weiterentwickelt werden und auf die biogenen und synthetischen Komponenten abgestimmt werden.

Die Untersuchung der Alterungsvorgänge ist zeitaufwendig, da einige der Folgen und Wechselwirkungen erst nach Monaten bzw. Jahren auftreten. Um diese frühzeitig zu erkennen, wird bereits seit längerem an Schnellalterungsmethoden geforscht. Damit soll das Auftreten unerwünschter Wechselwirkungen im Zusammenspiel mineralölstämmiger und alternativer Komponenten sowie von Additiven in kürzerer Zeit erkannt werden. Dadurch kann eine Wissensbasis zur Vermeidung und Verzögerung von Alterungserscheinungen geschaffen werden. Des Weiteren erlauben die Ergebnisse verschiedener Schnellalterungsverfahren die Einschätzung zur Neigung der Bildung von Sedimenten und anderer Alterungsprodukte des untersuchten Brenn- oder Kraftstoffs. Bisherige Ansätze zur Schnellalterung arbeiten meist mit erhöhten Temperaturen (u. a. DIN 51371, ASTM D873-12), um die relevanten Reaktionen zu beschleunigen. Teilweise werden auch katalytische Metalle wie Kupfer (u. a. DIN EN ISO 4263-1, DIN 51471), Druck (u. a. ASTM D873-12, DIN EN 16091) und weitere Einflussfaktoren wie Licht (u. a. DIN 51471, ATES-Test [Neulen 15]) eingesetzt.

Ein oft verfolgter Ansatz, gerade im Bereich von chemisch eng definierten Produkten wie Motoröl und Hydrauliköl, ist der Einsatz von Sensoren zur Verfolgung des Alterungszustands. Dabei werden je nach Anwendung Parameter wie Viskosität [Agoston 05, Wang 02], Dichte, Leitfähigkeit [Mauntz 13, Moon 06], Permittivität [Han 17, Liu 19, Pérez 11, Unglert 18] oder die spektralen Eigenschaften im Infrarotbereich verwendet [Rausch. 17]. Für Anwender ergibt sich dadurch der Vorteil, dass eine Live-Überwachung des Zustands der Betriebsmittel ermöglicht wird und ein Austausch rechtzeitig, aber nicht verfrüht, stattfinden kann. Nach bisherigen Erfahrungen ist eine solche Art der Überwachung des Alterungszustands für mineralölstämmige und biogenen Produkten nicht möglich, da die Bandbreite der verschiedenen Ausgangsprodukte zu groß ist. Mit einer einfachen Verfolgung messbarer Größen wie der Viskosität oder mit einer Infrarotspektroskopie kann keine Aussage zur Betriebssicherheit und

zum Zustand des Produkts getroffen werden, da die absoluten Messwerte vom eingesetzten Produkt abhängig sind. Erst die Betrachtung des gesamten Verlaufs von Messdaten über die Alterungszeit kann eine Aussage über den Zeitpunkt geben, ab dem signifikante Veränderungen im betrachteten Brenn- oder Kraftstoff auftreten. Das bedeutet also, dass die Kombination der Schnellalterungsverfahren mit der Sensortechnik einen Aufschluss über das Verhalten einer Mischung geben kann.

Das Ziel dieser Arbeit ist es ein Modell zu erstellen zur Abbildung und Vorhersage des Alterungsverhaltens von Mitteldestillaten. Das Modell basiert auf theoretischen Betrachtungen, Literaturdaten und empirischen Daten, die aus einer Langzeitlagerung und Schnellalterungstests gewonnen wurden. Für das Erreichen einer guten Datendichte über die Zeit wurde ein Sensor zur kontinuierlichen Erfassung von Produktdaten eingesetzt. Für die Erfüllung des Ziels musste ein geeigneter Sensor gefunden werden, mit dem sich alterungsrelevante Eigenschaften von Heizölen messen lassen. Ausgewählt wurde anhand von mehreren Kriterien ein Kombinationsensor für Viskosität, Leitfähigkeit und Permittivität (VLP-Sensor). Damit musste eine ausreichende Anzahl an Messungen durchgeführt werden. Zuletzt erfolgt die Validierung des Modells. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

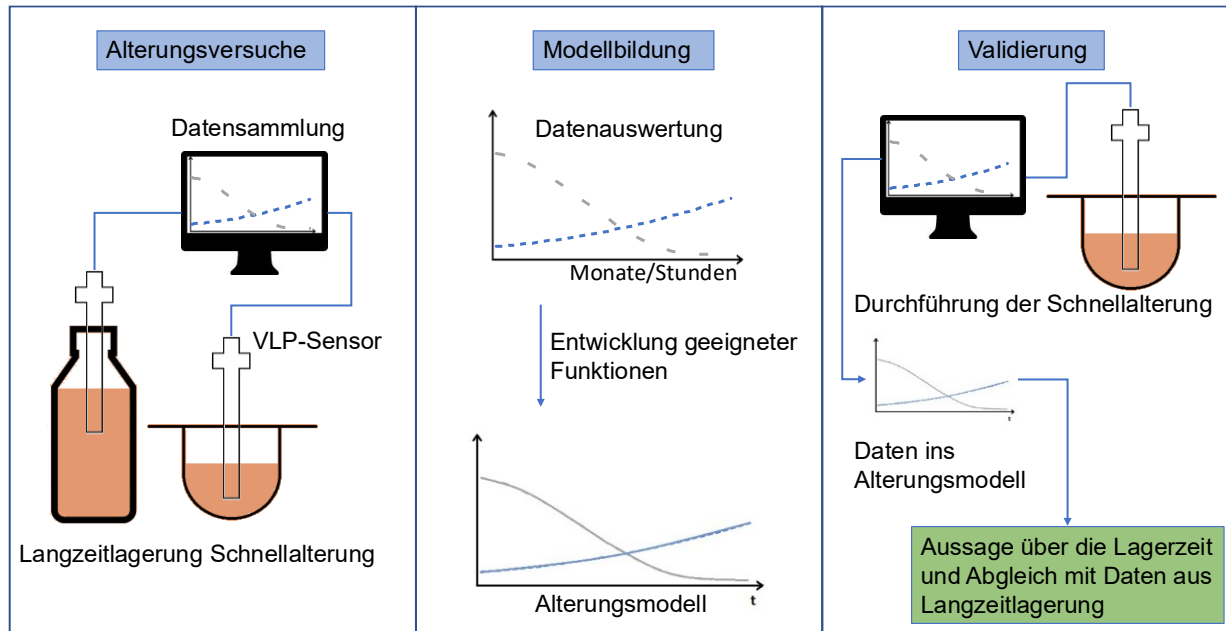


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise in dieser Arbeit

Das Ergebnis der Arbeit ist eine Methode, mit der der Verlauf der Brennstoffdaten für die Langzeitlagerung berechnet werden kann. Die gewonnenen Daten erlauben die

Bestimmung eines Zeitpunkts, ab dem mit signifikanten Änderungen der Produkteigenschaften zu rechnen ist. Nach diesem Zeitpunkt werden technische Probleme aufgrund von Alterung wahrscheinlicher.

2 Stand der Forschung und Technik

2.1 Mitteldestillatsalterung

Es ist bekannt, dass Mitteldestillate und andere mineralölstämmige Produkte sowie alternative Komponenten während der Lagerung Veränderungen durchlaufen. Ein erstes Patent für Additive zur Stabilisierung von Mineralöl und Schmierfett wurde bereits 1927 eingereicht [Evans 27]. Direkt beobachtbar sind Veränderungen der Farbe, Trübung sowie die Bildung von Sedimenten. Andere Veränderungen und zugrunde liegende Reaktionen können dagegen nur mit geeigneter Messtechnik erfasst werden [Owczuk 15].

2.1.1 Alterungsmechanismen

Für die Alterung von Mineralölen spielen verschiedene Faktoren eine Rolle, die die relevanten Reaktionen entweder beschleunigen oder verzögern. Typische beschleunigende Faktoren sind erhöhte Temperaturen, erhöhter Sauerstoffdruck, die Anwesenheit katalytischer Oberflächen wie Buntmetalle und der Einfluss von Licht [Czarno. 15, Hazlett 91, Owczuk 15, Zhang 04]. Um die verzögernden Faktoren besser nachvollziehen zu können, ist ein Blick auf die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen der Alterung notwendig. Es gibt verschiedene Reaktionstypen, die während der Alterung auftreten können. Zum einen gibt es autokatalytische Oxidationen, auf der anderen Seite sind die Polymerisation und Kondensation von im Heizöl enthaltenen Molekülen mit Doppelbindungen und Fremdatomen wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel zu finden [Czarno. 15, Owczuk 15]. Der erste Ansatz, die an der Alterungsreaktion beteiligten Komponenten genauer aufzuschlüsseln, wurde von Sauer et al. erarbeitet [Sauer 58].

Die Oxidationsreaktionen beginnen mit einer Initiation, wobei von einem Molekül ein Wasserstoffatom durch ein Sauerstoffmolekül abstrahiert wird. Es entsteht auf der einen Seite ein Radikal $\text{HO}_2^\bullet$ und auf der anderen Seite ein Radikal $\text{R}^\bullet$ (Gleichung (1)). Das R steht hier für ‚Rest‘, und kann je nach Zusammenhang eine andere Struktur aufweisen, die nicht näher definiert ist. Abgesehen davon kann es auch vorkommen, dass unter dem Einfluss eines Katalysators ein Wasserstoffatom direkt von dem Molekülrest dissoziiert, wie beispielsweise an einer Metalloberfläche [Peders. 56]. Auch die Reaktion mit Sauerstoff wird durch einen Katalysator vereinfacht. Zudem kann eine erhöhte Temperatur die Reaktion beschleunigen.



Besonders anfällig für eine Reaktion mit gelöstem Sauerstoff sind Moleküle, bei denen ein Radikal gut stabilisiert werden kann. Dazu zählen solche mit tertiären Kohlenstoffatomen, mit Fremdatomen, mit Doppelbindungen und/oder aromatische Systeme. Ohne diese Moleküle kann die Reaktion nicht starten. Nach der Theorie von Pedley et al. [Pedley 87] sind die Bedingungen für die Bildung von Ablagerungen das gleichzeitige Vorhandensein von Sauerstoff, reaktiven ungesättigten Kohlenwasserstoffen, nicht-basischen Stickstoffheterozyklen sowie organischen Säuren. Für die Initiation nach Reaktionsgleichung (1) sind Sauerstoff und reaktive ungesättigte Kohlenwasserstoffe entscheidend. In Abbildung 2 sind einige Beispiele möglicher stabilisierter Radikale gezeigt.

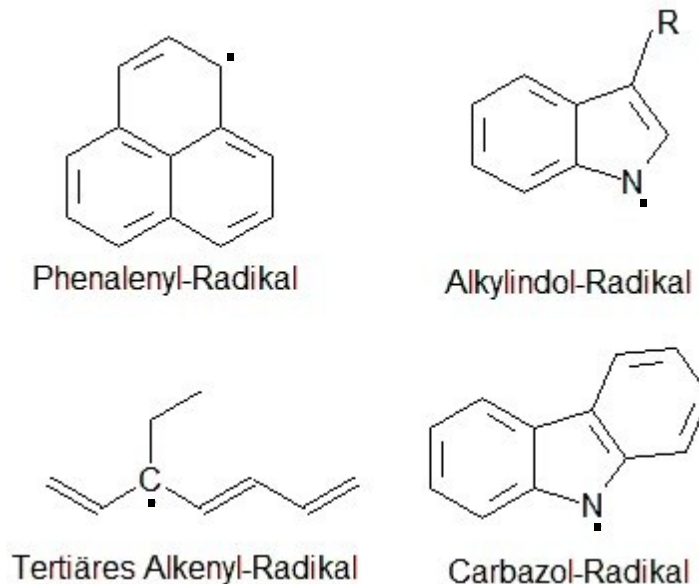
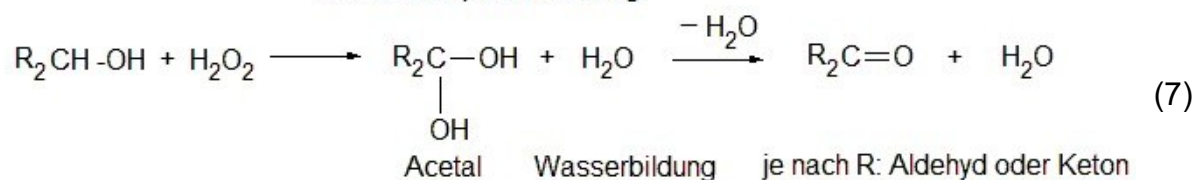
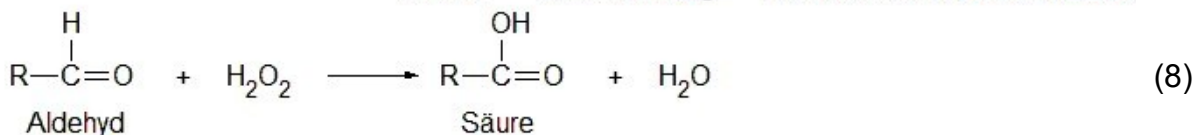


Abbildung 2: Grundstruktur möglicher stabiler Radikale in Diesel oder Heizöl

Die Aktivierungsenergie für die Startreaktion (Gleichung(1)) ist hoch, sodass sie unter gewöhnlichen Umgebungs- und Lagerbedingungen nur langsam abläuft.

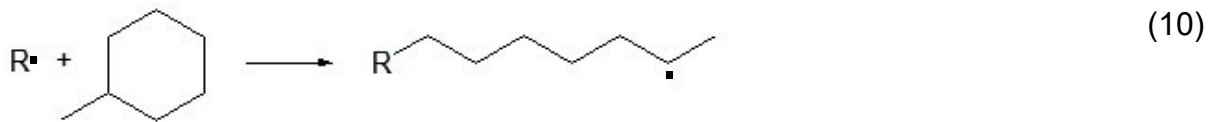
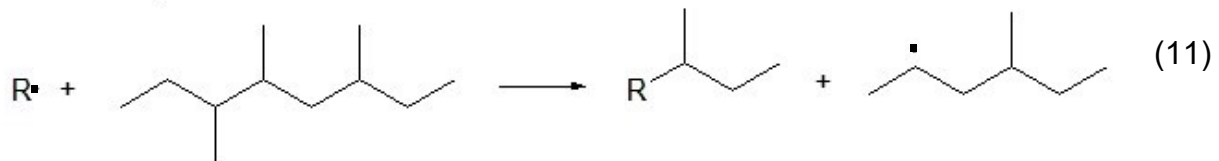
Eine Übersicht über verschiedene mögliche Reaktionswege geben die Gleichungen (2) bis (8) [Ben Am. 13, Owczuk 15].



Durch die Reaktion des Radikals $R^\bullet$ mit Sauerstoff entsteht ein Peroxid-Radikal (Reaktionsgleichung (2)), welches mit einem weiteren Molekül RH ein Peroxid und ein neues Radikal $R^\bullet$ bilden kann (Reaktionsgleichung (3)). Das entstandene Peroxid kann zerfallen (Reaktionsgleichung (4)) und die entstandenen Radikale weiterreagieren zu Alkoholen (Reaktionsgleichung (5)). Das $HO_2^\bullet$ -Radikal aus (1) kann durch die Aufnahme eines weiteren Wasserstoffatoms und unter der Bildung eines weiteren Radikals zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) reagieren (Reaktionsgleichung (6)). Säuren, Ketone und Aldehyde entstehen in weiteren Reaktionen mit Peroxiden (Reaktionsgleichungen (7) und (8)).

Des Weiteren sind die Hydroperoxide ein wichtiger Faktor für die Kinetik der Alterungsreaktionen. Zum einen wird für ihre Entstehung ein Wasserstoffatom von einem weiteren Alkylrest abstrahiert (und dabei das Radikal nur weitergegeben) (Reaktionsgleichung (6)), und zum anderen kann das Hydroperoxid zerfallen in ein Hydroxyradikal und ein $RO^\bullet$ -Radikal (Reaktionsgleichung (4)). Die Anzahl an bestehenden Radikalen verdreifacht sich also durch diese Vorgänge (Reaktionsgleichungen (3) und (4)). Die Radikale verursachen eine Reihe von Folgereaktionen. Durch den

Angriff von Alkylketten entstehen Oligomere. An Doppelbindungen können ebenfalls Angriffe erfolgen, die zu Verzweigungen und Oligomeren führen (Gleichungen (9)-(11)).



Schließlich kann es zur Terminierung der Reaktion kommen indem zwei Radikale miteinander rekombinieren. Dies geschieht vor allem gegen Ende der Alterungsreaktion häufiger, da bis dahin die Anzahl an Radikalen gewachsen ist und somit die Wahrscheinlichkeit größer geworden ist, dass sich zwei Radikale treffen. Zudem verlangsamt sich die Reaktion irgendwann, da die Konzentration reaktiver Komponenten sinkt [Czarno. 15, Hazlett 91, Owczuk 15].



Für die Kinetik dieser radikalischen Alterung ist zu erwarten, dass in der Anfangsphase nur gelegentlich Radikale entstehen. Dann erhöht sich nach und nach die Radikalkonzentration und die Reaktion beschleunigt sich durch die Autokatalyse. Am Ende sinkt die Konzentration der noch verbleibenden reaktiven Komponenten und es werden Rekombinationen häufiger als neue Radikalbildung und Kettenreaktionen [Grishi. 09, Ingold 61, Xin 09]. In geschlossenen Behältern verlangsamt sich die Reaktion auch, wenn kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, so zu beobachten beispielsweise in der PetroOxy-Methode (DIN EN 16091). Die meisten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen enden jedoch, bevor die letzte Phase erreicht wird. Sowohl bei Grishina et al. als auch bei Järviste et al. wird ein linearer Verlauf des Aufbaus von Alterungsprodukten beschrieben [Grishi. 09, Järvis. 08]. Järviste beschreibt den Aufbau von Alterungsprodukten anhand von UV-VIS-Messungen bei der Langzeitlagerung in verschiedenen Behältern im Vergleich mit einem Schnellalterungsverfahren bei erhöhter Temperatur und unter Sauerstoffeinleitung. Ben Amara et al. [Ben Am. 13] beschreiben den kinetischen Verlauf von Reaktionen, in denen Kohlenwasserstoffe verbraucht werden, aber

ebenfalls nur innerhalb der Induktionsphase. Dabei zeigt sich, dass zunächst die Reaktion mit Sauerstoff entscheidend ist, später dann dominieren Reaktionen mit Peroxiden. Abbildung 3 zeigt den schematischen Verlauf des Aufbaus von Alterungsprodukten und davon abgeleitet den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit.

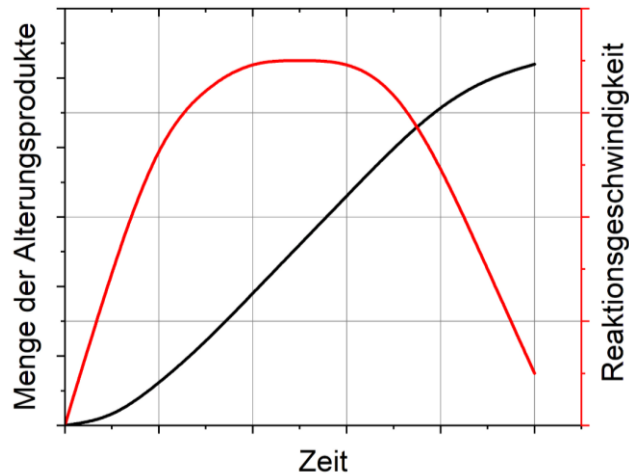


Abbildung 3: Schematischer Verlauf des Aufbaus der Alterungsprodukte (blau) und die daraus resultierende Reaktionsgeschwindigkeit (orange) über die Zeit (eigene Darstellung)

Insgesamt ist es schwierig die vorkommenden Reaktionen vollständig zu erfassen, da die Anzahl verschiedener Verbindungen in einem Naturprodukt immer sehr groß ist. In Heizöl kommen je nach Rohölquelle mehrere hunderttausend bis über eine Million verschiedene Verbindungen vor [Beens 99, Panda 07]. Dies gilt sowohl für Mineralöl als auch in etwas geringerem Umfang für die aus Biomasse erzeugten Komponenten. Einzig die synthetischen Brenn- und Kraftstoffkomponenten sind chemisch enger definiert, aber auch hier handelt es sich aufgrund der Herstellungsmethoden um Mischungen aus verschiedenen Molekülen.

2.1.2 Folgen der Alterungsreaktionen

Die Folgen der verschiedenen Alterungsreaktionen sind vielseitig. Auf chemischer Seite entwickeln sich während der Alterung vor allem mehr sauerstoffhaltige Verbindungen sowie höhermolekulare Alterungsprodukte. Dies führt zum einen zu einer höheren Polarität [Hazlett 89, Unglert 18], was für eine stärkere Wasseraufnahmefähigkeit sorgt, zum anderen ergibt durch die Alterungsprodukte eine sehr geringfügige Veränderung der Viskosität [Bezerg. 12]. Des Weiteren kommt es durch die Entstehung von Säuren zu einer höheren Korrosivität gegenüber Metallober-

flächen [Groysm. 10, Hill 03, Hill 08, Komari. 19]. Ein anderer Faktor sind Farbveränderungen, die vor allem durch die Veränderung von Substituenten an aromatischen Systemen entstehen [Czarno. 15, Jarvis. 08]. Czarnocka et al. fanden in Tests mit Ottokraftstoffen, dass vor allem Phenalenone für die veränderte Färbung verantwortlich sind [Czarno. 15]. Leichtflüchtige Bestandteile können bei einer offenen Lagerung über die Zeit verdampfen, im zurückbleibenden Teil erhöht sich dadurch die Dichte [Bezerg. 12, Brendel 20].

Besonders relevant für die Verwendung der Produkte ist die Bildung von Sedimenten. Sedimente können dann entstehen, wenn sich zunächst höhermolekulare Alterungsprodukte bilden, welche aufgrund ihrer erhöhten Polarität und größeren Molmasse Agglomerate bilden und dadurch unlöslich im übrigen Öl werden. Aus den gleichen Alterungsprodukten können in der Anwendung an heißen Metalloberflächen auch feste Ablagerungen entstehen, die dann beispielsweise Ventile und Düsen oder Injektoren verstopfen bzw. schädigen können [Mayo 88].

2.1.3 Vermeidung der Alterungserscheinungen

Wie in Abschnitt 2.1 zu Beginn beschrieben, beschäftigen sich Wissenschaftler seit langer Zeit mit der Stabilisierung von Mineralölprodukten. Dabei kann unterschieden werden zwischen Verbesserungen der Lagerbedingungen, Unterbrechung der Alterungspropagation durch Antioxidantien, Hinderung der Initiierung der Reaktion durch Metalldeaktivatoren, und Additiven welche die Auswirkungen der Alterungsprodukte reduzieren.

Die optimalen Lagerungsbedingungen sind unter Ausschluss von Sauerstoff, Wasser, Licht und metallischen Oberflächen gegeben. Die Temperatur sollte möglichst niedrig liegen, aber noch oberhalb des Cloudpoints. Unterhalb bilden sich durch Kristallisation Sedimente, die bei der Handhabung Schwierigkeiten verursachen können, wie beispielsweise Filterverblockungen. Ein Beispiel für die lange Lagerung unter möglichst günstigen Bedingungen ist die strategische Ölreserve, die viele Länder besitzen, um kurzfristige Lieferengpässe zu überbrücken. In Deutschland werden dafür aufgrund der europäischen Ölbevorratungsrichtlinie Rohöl und Erdölprodukte wie Diesel, Benzin und auch Erdgas bevorratet, um eine Vollversorgung des Landes für 90 Tage gewährleisten zu können [RL 2009/119/EG]. Zur Einhaltung dieser Bedingung wird das Öl in Salzkavernen gelagert, wo es unter Ausschluss von Licht, Sauerstoff und Metalloberflächen verbleibt. Die Temperatur in solchen Kavernen ist für gewöhnlich ähnlich der

Temperatur des eingefüllten Öls, da sich die sehr große Masse nur sehr langsam abkühlt oder aufwärmt. Einzig mit Salzsole ist das Öl in Kontakt, da aber Salz auch hygroskopische Eigenschaften hat, verbleibt das Wasser im Salz und geht kaum in das Öl über. Unter diesen Bedingungen kann das Öl viele Jahre aufbewahrt werden.

Im Gegensatz zur Beeinflussung der äußeren Umstände der Probe setzen Antioxidantien im Inneren der Probe an. Sie greifen in der ersten Phase der Oxidationsreaktionen ein und neutralisieren freie Radikale oder Peroxide, sodass diese nicht mehr weiter reagieren können [Ingold 61]. Folgereaktionen werden so erstmal verhindert, solange noch ausreichend Additiv vorhanden ist. Die Additive sind daher Moleküle die sehr gut Radikale stabilisieren und dann so sterisch hindern, dass sie nur wenig weiter reagieren. Beispiele sind in Abbildung 4 gezeigt [Sroka 03]. Eine weitere Möglichkeit sind Additive, die Peroxide ohne Radikalbildung zersetzen [Veliye. 21]. Meist handelt es sich bei solchen Additiven um Phenolderivate. Besonders effektiv sind beispielsweise Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) oder Pyrogallol (1,2,3-Trihydroxybenzol). Einen ähnlichen Effekt weisen zweiwertige Hydroxybenzoesäuren wie Protocatechusäure (3,4-Dihydroxybenzoesäure) auf, jedoch etwas schwächer [Sroka 03]. Abbildung 4 zeigt die Strukturen dieser Antioxidantien.

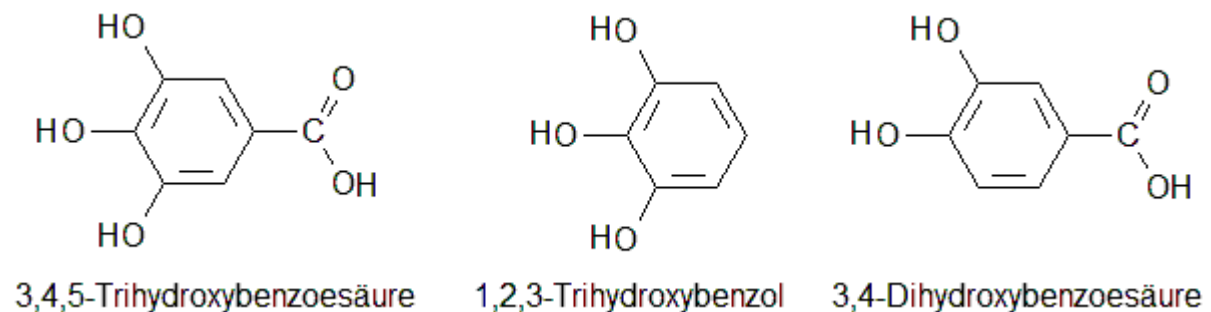


Abbildung 4: Ausgewählte Strukturen von Antioxidantien, welche als Radikalfänger und Peroxidfänger wirken (nach Zroka et al. [Zroka 03])

Für ihren Effekt wird diese Art von Additiven jedoch verbraucht. Wenn nicht mehr genug Additiv vorhanden ist, setzt die Alterung ein. Allerdings kann die erreichte Verzögerung der Alterung je nach Anwendung ausreichen, bis der Brenn- oder Kraftstoff verbraucht ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung von Alterung ist die Deaktivierung von Metalloberflächen [Minami 17]. Dafür werden Moleküle eingesetzt, die die Oberflächen bedecken und diese damit für die Katalyse unbrauchbar machen. Die Alterungsreaktionen werden dadurch signifikant verlangsamt. Dieser Effekt ist von Dauer, es sei denn, es geschieht ein Metalleintrag in die flüssige Phase. Dies kann durch Korrosion oder

mechanische Einflüsse, wie sehr feinen Abrieb, geschehen, sodass sich die Oberfläche derart vergrößert, dass die Additivmenge nicht mehr ausreicht. Die wichtigste Eigenschaft einer Metalloberfläche, um katalytisch aktiv zu wirken, ist das Vorhandensein freier d-Orbitale. Dies ist auch der Grund, warum Übergangsmetalle eine besonders hohe katalytische Aktivität aufweisen. Metalldeaktivatoren sind von ihrer Funktionalität her somit meist Liganden, das heißt solche Moleküle, die mit leeren d-Orbitalen von Metallen interagieren können. Diese Moleküle haben freie Elektronenpaare und können damit Komplexbindungen eingehen. Am meisten verwendet werden dabei stickstoffbasierte Verbindungen, die mehr als eine aktive Stelle im Molekül aufweisen. In Abbildung 5 ist schematisch gezeigt, wie ein leeres d-Orbital typischerweise katalysiert (oben) und wie ein Hydrazonmolekül als Beispiel dieses deaktiviert (unten).

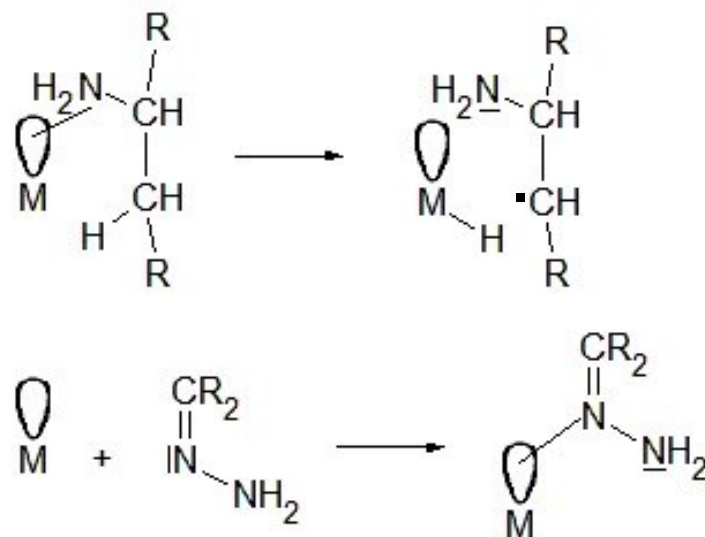


Abbildung 5: Mechanismus der Metallkatalyse und der Metalldeaktivierung (eigene Darstellung nach [Minami 17])

Andere mögliche Funktionalitäten für die Deaktivierung von Metalloberflächen sind Guanidine, Semicarbazone, Imine und Nitrile [Schmer. 54]. Auch Metallionen in Lösung können durch solche Liganden deaktiviert werden.

Ein weiterer Typ von Additiven sind Dispergiermittel und Detergentien [Žak 14]. Diese setzen sich an die Oberfläche von polaren Partikeln und verbessern durch ihre Tensidstruktur die Löslichkeit von Partikeln. Im Gegensatz zu den bisher genannten Typen wird nicht die Alterung verhindert, sondern die Bildung größerer unlöslicher Ablagerungspartikel. Bleiben die Partikel in Lösung, können sie bei hinreichend kleiner Größe noch immer Filter, Düsen oder Injektoren passieren und damit verbrannt werden. Die Auswirkungen durch die Alterungsprodukte werden somit minimiert und Ausfälle verringert. Gleichzeitig können auch Fremdkörper wie Rußpartikel und

Metallpartikel in Lösung gehalten werden und deren Ansammlung und katalytische Wirkung verhindert werden [Minami 17].

In Kombination können diese Maßnahmen und Additive helfen, die Alterung und deren Auswirkungen zu minimieren. Es gibt jedoch immer verbleibende Reaktionen, die auf Dauer die Qualität eines Brennstoffs beeinträchtigen.

2.2 Schnellalterungsverfahren

Es gibt diverse Verfahren, mit denen man die natürlichen Alterungsvorgänge in einem Brennstoff oder Kraftstoff beschleunigen kann. Dazu werden verschiedene Kombinationen der Einflussfaktoren Temperatur, Licht, Sauerstoffüberschuss (durch Überdruck oder Einleiten) und Kontakt mit Katalysatoren wie Kupfer oder weiteren Buntmetallen eingesetzt. Viele der entwickelten Verfahren sind normiert, entweder in Form deutscher oder europäischer Normen, aber auch eine große Vielfalt amerikanischer Standards für Alterungs- und Sedimentbildungsverfahren existiert. Die relevanten Normarten sind DIN (Deutsche Industrienorm), ASTM (ASTM International, früher American Society for Testing and Materials), ISO (International Organization for Standardization) und IP (Institute of Petroleum). Die meisten dieser Verfahren zielen darauf ab einen Kennwert für die Stabilität des untersuchten Öls zu ermitteln. Dabei lassen sich allerdings immer nur relative Ergebnisse erzielen, vergleichbar sind nur mit der gleichen Methode gemessene Ergebnisse. Zudem sind diese Verfahren üblicherweise auf frische Produkte im Rahmen der Eingangsanalytik anzuwenden. Im Folgenden werden die Methoden nach dem erzielten Messergebnis gegliedert. Unterschieden wird zwischen Sedimentmenge, Induktionszeit und weiteren Methoden mit anderen Auswertekriterien. Dazu gibt Tabelle 1 eine Übersicht über relevante Schnellalterungsverfahren mit den verwendeten Parametern.

Tabelle 1: *Übersicht der Schnellalterungsverfahren. *Zusätzlich Lichteinstrahlung als Einfluss, #Säurezahl, +[Järvis. 08], ~[Neulen 15]*

Verfahren	Norm	T in °C	Druck in bar	Cu	Luft/ O ₂	Zeit	Fuel
Thermische Stabilität	DIN 51371	105		ja	nein	16 h	Heizöl EL
Lagerstabilität*	DIN 51471			ja	nein	24 h	Heizöl EL
Oxidationsstabilität	ASTM D873-12	100	7	nein	O ₂	16 h / nach Bedarf	Jet Fuel
Lagerstabilität bei 43 °C	ASTM D4625	43		nein	nein	24 Wochen	Mitteldestillate
Oxidationsstabilität	ASTM D2274; DIN EN ISO 12205	95		nein	O ₂	16 h	Diesel
Rancimat-test	EN 15751/14112	110		nein	Luft	bis 48 h	FAME-haltige Diesel und Heizöle
Stabilitätstest TOST	DIN EN ISO 4263-1	95		ja	O ₂	bis SZ# bei 2, oder 1000 h	Turbinenöle
Oxidationsstabilität	IP 306	120		nein	Luft	16 h	Mineralöle
PetroOxy-Test	DIN EN 16091	140	7	nein	O ₂	bis 10 % Druckabfall, in min	Mitteldestillate
Alterung nach Järviste*	keine	variabel		nein	Luft	variabel, bis 600 min	Diesel
ATES Fuels Test~	keine	105	15	ja	nein	Variabel, bis 1000 h	Heizöl EL
Lagerstabilität Überdruck	ASTM D5304	90	8	nein	nein	16 h	Mitteldestillate
JFTOT	ASTM D3241	260		nein	nein	150 min	Jet Fuel
BigOxy	DGMK 763	105	4,8	nein	Luft	variabel	Flüssige Energieträger

2.2.1 Sedimentmenge

Es gibt viele Verfahren, die eine gewogene Sedimentmenge pro Probenmenge als Messergebnis haben. Zu diesen Verfahren zählen die Thermische Stabilität (DIN 51371), die Lagerstabilität (DIN 51471), die Oxidationsstabilität nach ASTM D873-12, ASTM D2274-14, DIN EN ISO 12205 und nach IP 306, die Stabilität mittels TOST (DIN EN ISO 4263-1) sowie die Lagerstabilität mittels Überdrucks (ASTM D5304).

Die Verfahren enthalten üblicherweise eine Vorfiltration, sodass bereits enthaltene Sedimente entfernt werden. Danach wird eine definierte Probenmenge unter festgelegten Voraussetzungen gealtert. Im Anschluss wird dann die gebildete Sedimentmenge ermittelt. Häufig wird zwischen sogenanntem filtrierbarem und nicht filtrierbarem Rückstand unterschieden. Der filtrierbare Rückstand kann über die Filtration der Probe nach der Alterung gravimetrisch bestimmt werden. Der nicht filtrierbare Rückstand wird dagegen aus dem Probengefäß mittels Lösungsmittel ausgespült und nach Verdampfung des Lösungsmittels ebenfalls ausgewogen. Die Abbildung 6 zeigt schematisch den Ablauf des Grundprinzips der verschiedenen Verfahren.

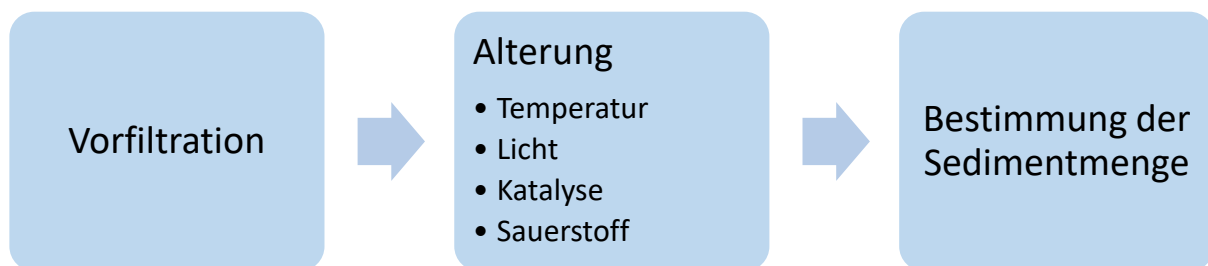


Abbildung 6: Schematischer Ablauf der Alterungsverfahren mit Bestimmung der gebildeten Sedimentmenge

Die Unterschiede zwischen den Verfahren liegen in den Bedingungen, unter denen die Alterung stattfindet. Dabei kommt bis auf beim Verfahren aus DIN 51471 immer eine erhöhte Temperatur zum Einsatz. Daneben gibt es Verfahren bei denen zusätzlich eine Katalyse durch Kupfer erfolgt (DIN 51371, DIN 51471, DIN EN ISO 4263-1). Einige Verfahren arbeiten mit einem Überschuss an Sauerstoff (ASTM D873-12, ASTM D2274, DIN EN ISO 12205, DIN EN ISO 4263-1). Bei der Lagerstabilität nach DIN 51471 wird zudem noch Lichteinstrahlung als beschleunigender Faktor eingesetzt.

Diese Verfahren geben Informationen zur Neigung der Sedimentbildung eines Fuels. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dies vor allem für frische Brenn- und Kraftstoffe eine aussagekräftige Größe ist. Dies hängt mit der Vorfiltration zusammen. In einem frischen Fuel gibt es kaum Sedimente, es kann aber je nach Inhaltsstoffen ein

unterschiedlich großes Potential für die Sedimentbildung bestehen. Die verantwortlichen Moleküle reagieren unter den Alterungsbedingungen und bilden Sedimente, die dann detektiert werden können. In bereits gealterten Proben haben einige der Reaktionen bereits stattgefunden und die entstandenen Sedimente werden schon in der Vorfiltration eliminiert. In der verbleibenden Probe sind dann weniger sedimentbildende Bestandteile enthalten, sodass der Messwert für eine bereits gealterte Probe niedriger liegen kann als bei derselben Probe im frischen Zustand. Dies muss zur Einschätzung des Zustands einer Probe berücksichtigt werden.

2.2.2 Induktionszeit

In einigen Verfahren wird während des Versuchs kontinuierlich ein Messwert aufgezeichnet. Über ein definiertes Kriterium wird aus den Daten die Induktionszeit für die Alterungsreaktionen ermittelt. Als Induktionszeit wird der Zeitraum bezeichnet, der vergeht, bis in einer Probe die Alterung von der Anfangsphase mit langsamer Reaktion übergeht in die Phase der schnelleren Folgereaktionen. Zu diesen Verfahren zählen der Rancimat-Test (EN 15751, EN 14112), der PetroOxy-Test (DIN EN 16091), der ATES Fuels Test [Neulen 15] und der bereits im Abschnitt 2.2.1 enthaltene Stabilitätstest mittels TOST (DIN EN ISO 4263-1).

Bei allen diesen Verfahren wird die Alterung nicht nach einer definierten Zeit beendet, sondern abhängig von dem aufgezeichneten Messwert. Im Falle des Rancimat-Tests wird die Leitfähigkeit in einer mit Wasser gefüllten Messzelle aufgezeichnet. Unter erhöhter Temperatur wird ein Luftstrom durch die Probe und anschließend durch das Wasser geleitet, sodass flüchtige Bestandteile, wie gebildete Säuren, eingetragen werden. Die Induktionszeit wird anhand des (zeitlichen) Verlaufs der Leitfähigkeit bestimmt. Beim PetroOxy-Test wird dagegen ein Druckreaktor eingesetzt. Die Probe wird unter Sauerstoffüberdruck erhitzt und der Verlauf des Drucks über die Zeit aufgezeichnet. Der Druck sinkt im Zeitverlauf durch den Einbau von Sauerstoff in der Probe. Bei einem Druckverlust von 10 % verglichen mit dem erreichten Maximaldruck nach Aufheizen wird der Versuch beendet. Die verstrichene Zeit ist die Induktionszeit. Der Stabilitätstest mittels TOST misst neben der Sedimentmenge am Ende des Versuchs auch kontinuierlich die Säurezahl der Probe und ermittelt daraus eine Induktionszeit. Beim ATES Fuels Test wird ein Brennersystem ohne Verbrennung nachgebildet und der Durchfluss durch die Brennerdüse wird über die Zeit gemessen. Bei einem Ein-

bruch des Durchflusses von mehr als 10 % durch Sedimentansammlung auf dem Düsenfilter wird der Versuch beendet. Die Einflussfaktoren hier sind Licht, Temperatur, Druck und Katalyse.

Die Abbildung 7 zeigt den schematischen Ablauf der Verfahren zur Bestimmung der Induktionszeit.

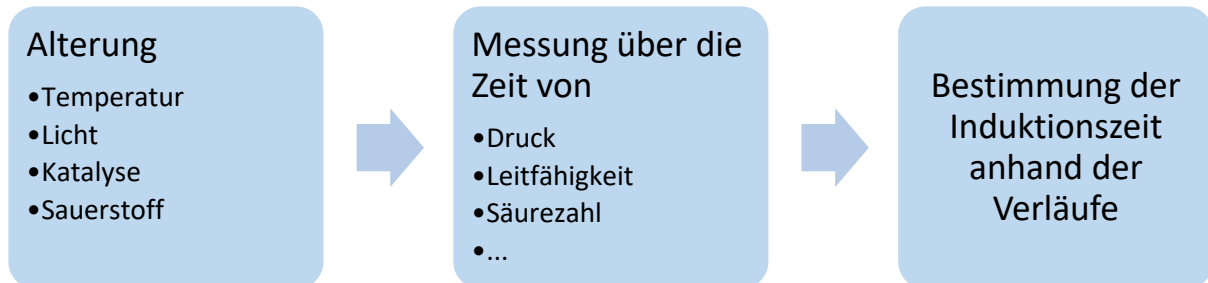


Abbildung 7: Schematischer Ablauf der Verfahren zur Bestimmung der Induktionszeit

Die genannten Methoden geben damit einen Einblick in die Kinetik der Alterungsreaktionen. Stablere Proben weisen eine höhere Induktionszeit auf als instabile Proben. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass die Methoden für frische Produkte gedacht sind. Bereits vorhandene Alterungsprodukte können die Leitfähigkeit beim Rancimat-Test und die Säurezahl beim TOST sofort ansteigen lassen und die Ermittlung der Induktionszeit dadurch stören. Beim PetroOxy-Test ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme entscheidend. Wenn bereits Alterungsreaktionen stattgefunden haben, können weniger reaktive Moleküle verbleiben und die weitere Reaktion daher länger dauern als in frischen Proben.

2.2.3 Andere Auswertemethoden

Für die Bestimmung der Alterung nach Järviste [Järvis. 08] wird ein eingeleiteter Luftstrom unter erhöhter Temperatur eingesetzt, wobei ausdampfende Bestandteile über eine Rücklaufkühlung wieder zurück in die Probe geleitet werden. Das Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der Kinetik der Alterungsreaktionen. Diese werden anhand der Entwicklung der Peaks verschiedener reaktiver funktioneller Gruppen in Infrarotspektren verfolgt.

Daneben gibt es noch Arbeiten, in denen die bereits aufgeführten Methoden mit zusätzlichen Sensoren oder Analysenmethoden erweitert werden. In der Untersuchung von Christensen et al. [Christ. 14] sind die Brennstoffe mithilfe von ASTM D4625 gealtert worden und neben der Sedimentmengenbestimmung auch die aktuelle Induktionszeit mittels Rancimat der gealterten Proben untersucht worden. Schober et al.

[Schober 04] dagegen verwenden die Apparatur des Rancimat-Tests, um die Alterung durchzuführen und untersuchen im Anschluss die Säurezahl, Viskosität, Dichte und weitere analytische Parameter zur Einschätzung des Alterungszustands der Proben.

Xin et al. [Xin 09] verwenden den Rancimat-Test mit abweichenden Temperaturen und mit unterschiedlichen Konzentrationen eines Additivs, um dann aus der Induktionszeit kinetische Informationen zu erhalten.

2.2.4 Nachteile jeder Schnellalterung

Durch die Beschleunigung der Alterung geschieht auch immer ein Eingriff in die Reaktionen durch die veränderten Reaktionsbedingungen im Vergleich mit einer realistischen Langzeitlagerung. Die entstehenden Alterungsprodukte einer Schnellalterung sind somit nicht vollständig identisch mit denen aus einer Langzeitlagerung [Duchow. 23, Engelä. 22]. Dies gilt beispielsweise für die Bildung von lackähnlichen Ablagerungen, welche nur bei hohen Temperaturen in Düsen und Injektoren auftreten kann [Hong 16, Xiao 18].

Es ist dennoch möglich bestimmte Aspekte der Alterung abzubilden, um Rückschlüsse auf das tatsächliche Alterungsverhalten zu ziehen. Mithilfe der Sedimentbildungsverfahren kann beispielsweise getestet werden, wie stark eine Probe dazu neigt Sedimente zu bilden. Kommt dabei ein niedriger Wert heraus, so ist es unwahrscheinlich, dass die Probe in einer Lagerung viele Sedimente bildet. Jedoch zeigen diese Verfahren nur Möglichkeiten auf und lassen keine Rückschlüsse auf die Zeitdimension der Alterung zu.

Kinetische Untersuchungen dagegen eröffnen auch die zeitliche Dimension der Alterung. Wird nicht nur der Endpunkt einer beschleunigten Alterung betrachtet, sondern der gesamte Verlauf, können auch zeitliche Entwicklungen in der Langzeitlagerung abgebildet werden. Jedes Verfahren, das auf eine Vorhersage abzielt, kann dies jedoch nur für konkret mit untersuchte Lagerungsbedingungen gewährleisten. Da dies für eine reale Lagerung nicht gegeben ist, kann in diesem Fall immer nur eine Abschätzung getroffen werden. Gerade für eine Differenzierung verschiedener Brennstoffe sind die Verfahren jedoch sehr nützlich.

2.3 Messung der Eigenschaften von Mitteldestillaten mittels Sensoren

Es gibt eine Reihe von physikalischen Größen, die sich mithilfe von Sensoren kontinuierlich oder nahezu kontinuierlich erfassen lassen und die gleichzeitig für die Alterung

von Brenn- und Kraftstoffen relevant sind. Eine gute Übersicht aus der Literatur haben Wu et al. zusammengetragen für Schmieröle, die grundlegenden Prinzipien gelten auch für Heizöle [Wu 13]. In Tabelle 2 sind einige dieser Größen aufgeführt. Es ist auch angegeben welche Veränderungen während der Brenn- und Kraftstoffalterung einen Einfluss auf diese Parameter haben.

Tabelle 2: Messparameter von Sensoren und ihre zugrundeliegenden Veränderungen in Brenn- und Kraftstoffen

Parameter	Einfluss nehmende Veränderungen
Wassergehalt / relative Feuchte	Eintrag von Wasser über die Umgebung, Bildung von Wasser als Reaktionsnebenprodukt
Dichte	Verdampfung von leichtflüchtigen Bestandteilen, Reaktionen welche die intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussen, Bildung größerer Moleküle
Viskosität	Verdampfung leichtflüchtiger Bestandteile, Bildung größerer Moleküle, veränderte Wechselwirkung von Molekülen untereinander durch veränderte Polarität
Elektrische Leitfähigkeit	Bildung polarer Bestandteile und Ionen, Wassereintrag, Abbau von Antistatik-Additiven
Permittivität	Erhöhung der Polarität durch Oxidationsreaktionen, veränderte Beweglichkeit der Moleküle durch Änderung der Dichte
Trübung	Bildung von Sedimenten und Emulsionen
spektrale Eigenschaften im Infrarotbereich	Reaktionen mit Sauerstoff, Bildung besser schwingender Bindungen, Wassereintrag

All diese Parameter bilden damit eine oder mehrere verschiedene Entwicklungen während der Alterung ab. Für den Einsatz in dem Prüfstand dieser Arbeit scheiden einige davon jedoch aufgrund der Versuchsbedingungen aus. Da es sich um ein geschlossenes System während des Versuchsablaufs handelt, kann beispielsweise kein Wassereintrag stattfinden. Die einzige Änderung des Wassergehalts ist daher sowohl auf die stattfindenden Reaktionen zurückzuführen als auch auf das Probenhandling vor und nach dem Alterungsversuch. Auch wenn diese Messung interessante Ergebnisse verspricht, so kann sie hier dennoch nicht verwendet werden, da mit einer offenen Lagerung verglichen wird und die Bedingungen somit unterschiedlich sind. Ähnlich verhält es sich mit der Dichte. In vergangenen Arbeiten wurden die größten Änderungen in einer offenen Lagerung bei 40 °C festgestellt. Dagegen wurden bei ansonsten gleichen Bedingungen bei 8 °C kaum Dichteänderungen gemessen [Brendel 20]. Der Schluss liegt also nahe, dass die Veränderung größtenteils auf der Verdampfung der leichtflüchtigen Bestandteile basiert. Da, wie beschrieben, der Prüfstand geschlossen ist, kann diese Veränderung nur begrenzt auftreten.

Auch Trübungsmessungen können während dieser Arbeit nicht sinnvoll verwendet werden. Trübung entsteht, wenn Alterungsprodukte ausfallen oder sich Emulsionen aufgrund höherer Wassermengen bilden. Beide Effekte sind jedoch deutlich temperaturabhängig. In früheren Arbeiten wurde beobachtet, dass sich Sedimente oft erst dann bilden, wenn die Temperatur abnimmt [Brendel 20, Koch 17, Mayo 88]. Bei höheren Temperaturen bleiben sie leichter in Lösung. Da im Prüfstand bei hohen Temperaturen gearbeitet wird, kann eine Trübung erst nach dem Versuch auftreten, sodass die Verlaufsmessung nicht sinnvoll ist.

Geeignet ist dagegen die Messung von Viskosität, Leitfähigkeit, Permittivität und der Einsatz der Infrarotspektroskopie. Für die vorliegende Arbeit wurde ein kombinierter Sensor für die Messungen von Viskosität, Permittivität und elektrischer Leitfähigkeit eingesetzt. Ein Infrarotsensor konnte aus Kostengründen nicht im Projekt beschafft werden. Die folgenden Absätze beschreiben daher jeweils die physikalischen Hintergründe der drei Eigenschaften und Messprinzipien und darüber hinaus welche Veränderungen bei Heizöl und Dieselpben erwartet werden.

2.3.1 Viskosität

Die Viskosität ist definiert als der Widerstand einer Flüssigkeit gegen Verformung. Dafür ist die interne Reibung im Fluid verantwortlich. Wichtig bei der Verformung eines Fluids ist, im Gegensatz zu einem Festkörper, nicht das Ausmaß der schon erfolgten Verformung, sondern die Verformungsgeschwindigkeit [Braith. 17]. Bei der mathematischen Beschreibung gibt es Parallelen zum zweiten Newtonschen Gesetz (Gleichung (13)), welches die Kraft F mit der Masse m und Beschleunigung a in Beziehung setzt.

$$F = m \cdot a \quad (13)$$

Das einfachste Modell zur Veranschaulichung der Viskosität sind zwei parallele Platten, zwischen denen sich die zu betrachtende Flüssigkeit befindet (Abbildung 8). Die untere Platte ist stationär und die obere bewegt sich mit der Geschwindigkeit v nach rechts. Der Abstand der beiden Platten ist y . Zwischen den Platten bewegt sich die Flüssigkeit aufgrund der Haftbedingung oben mit der gleichen Geschwindigkeit wie die obere Platte und unten nicht [Leblanc 00].

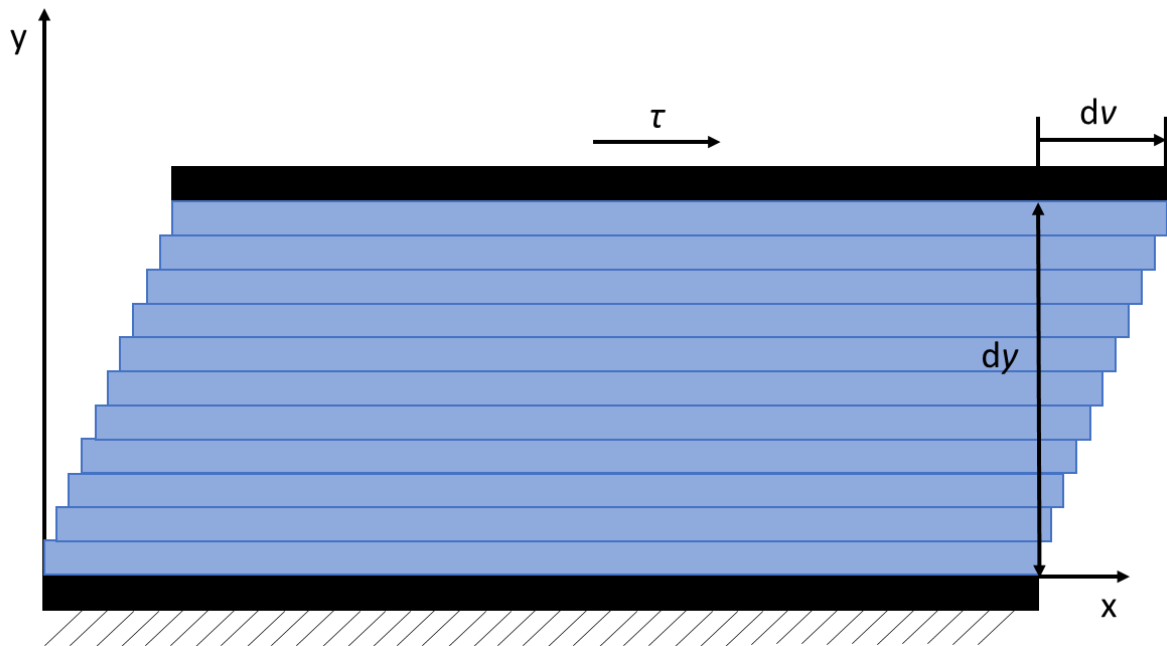


Abbildung 8: Schematische Darstellung zur Viskosität.

Wird nun die obere Platte mit einer Kraft F parallel verschoben, so übt diese eine Kraft pro Fläche A auf die Flüssigkeit aus. Dies nennt man auch die Schubspannung τ .

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (14)$$

Da eine Flüssigkeit jedoch in sich verschiebbar ist, bildet sich für sogenannte Newtonsche Flüssigkeiten und einen kleinen Abstand zwischen den Platten ein linearer Geschwindigkeitsgradient aus. An der unteren stationären Platte ist die Geschwindigkeit null, nach oben nähert sie sich der Geschwindigkeit der bewegten Platte an. Entscheidend für die Viskositätsbeschreibung ist nicht die Geschwindigkeit v , sondern die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen benachbarten Schichten, die sogenannte Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (15)$$

Parallel zu (13) ergibt sich damit:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (16)$$

Die Viskosität η wird bestimmt, indem die benötigte Kraft gemessen wird, um die obere Platte mit einer bestimmten Geschwindigkeit zu bewegen. Aufgetragen wird dies meist in Form der Schubspannung gegen die Schergeschwindigkeit, sodass die Steigung wie in Gleichung (16) die Viskosität ergibt. Die so gemessene Viskosität nennt man auch die dynamische Viskosität. Ein weiteres verbreitetes Maß der Viskosität ist die

sogenannte kinematische Viskosität ν , die der Quotient aus dynamischer Viskosität und Dichte ρ ist.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (17)$$

In der Praxis ist dieser Aufbau aus parallelen Platten jedoch unpraktisch. Daher gibt es verschiedene Verfahren mit alternativem Aufbau, bei denen das Grundprinzip jedoch gleich ist. Die meisten Verfahren nutzen dafür zwei Oberflächen, von denen sich eine bewegt, jedoch zumeist in Form eines drehenden Kegels oder Zylinders [Leblanc 00]. Das Ziel ist für eine möglichst einfache Berechnung immer nah an einem isometrischen Fluss zu bleiben. Dabei gibt es sowohl Verfahren mit kontinuierlichen rotierenden Bewegungen als auch mit oszillierender Bewegung. Daneben existieren Verfahren, bei denen ein Prüfkörper mit einer signifikant anderen Dichte als die zu untersuchende Flüssigkeit entweder fallen oder aufsteigen gelassen wird, wobei die Zeit für eine zurückgelegte Strecke erfasst wird, sowie Kapillarmethoden, in denen die Flüssigkeit langsam durch eine enge Öffnung läuft [Leblanc 00, Viswan. 07].

In industriell eingesetzten Sensoren wird die Viskosität meist über die Veränderung der Eigenschwingung eines Messkörpers beim Eintauchen in die Probe bestimmt, da dieser Aufbau die Messung in situ ermöglicht. Die unterschiedlichen Ausführungen beinhalten sogenannte Biegeschwingerviskosimeter, deren Aufbau einer Stimmgabel ähnelt, Torsionsviskosimeter, die mit einem einzelnen schwingenden Metallstab arbeiten, sowie Kugelschwingerviskosimeter, bei denen eine Metallkugel um ihre eigene Achse hin und her dreht. Die mathematische Beschreibung solcher Verfahren ist komplexer als für das einfache Modell. Es spielen anstatt einer konstanten Geschwindigkeit nun die Frequenz und die Amplitude der Schwingung eine Rolle. Des Weiteren kann auf diese Weise nur die kinematische Viskosität bestimmt werden. Nur wenn die Dichte bekannt ist, kann auch die dynamische Viskosität errechnet werden [Leblanc 00, Viswan 07]. Gemessen wird entweder die zusätzlich benötigte Kraft, um die Amplitude aufrecht zu erhalten im Vergleich zu einer ungedämpften Schwingung, oder es wird ein Schwingungsimpuls aufgegeben und anschließend die Abnahme der Amplitude über die Zeit beobachtet.

Die mathematische Beschreibung aller frequenzbasierten Messungen kann entweder über die Frequenz ω ausgedrückt werden oder über das Äquivalent in komplexen Zahlen. Die genaue Beschreibung hängt jedoch von der verwendeten Geometrie des Oszillators ab. Solche Messgeräte benötigen aufgrund des Einflusses der Geo-

metrie auch immer eine Kalibrierung, um kleine Unterschiede bei der Fertigung zu berücksichtigen. Zusätzlich zur Mathematik ist ein Gerätefaktor notwendig. Der zusätzliche Aufwand lohnt sich jedoch aufgrund der einfachen Anwendbarkeit solcher Sensoren.

In der vorliegenden Arbeit werden Mitteldestillate mittels eines Viskositäts-sensors mit Torsionskörpermessung untersucht. Mitteldestillate haben üblicherweise eine etwas höhere Viskosität als Wasser (3 mPas gegenüber 0,65 mPas bei 40 °C). Steigt der Anteil an polaren Bestandteilen und Polymeren, wie es bei Alterungsvorgängen der Fall ist, so steigt die Viskosität, da sich die Wechselwirkungen im Fluid verstärken [Al-Sha. 11]. Ein weiterer Einfluss kann das Verdampfen leichtflüchtiger Bestandteile sein, durch die sich die Dichte erhöht. Auch dies bewirkt die Zunahme der Viskosität. Der umgekehrte Effekt kann bei längererkettigen Ölen wie Thermoölen beobachtet werden. In diesen Fällen sinkt die Viskosität im Laufe der Alterung, da es zum Cracken und damit der Verkürzung der Kohlenstoffketten kommt. Dieses Prinzip wird auch für das sogenannte Viscracking angewendet, um schwere Bestandteile von Mineralölen in leichtere Bestandteile umzuwandeln. [Zhao 21]

2.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Mediums, elektrische Ladung zu transportieren. Mathematisch wird die Leitfähigkeit G einer Probe als Kehrwert des elektrischen Widerstands R definiert und gibt nach dem Ohm'schen Gesetz den Zusammenhang zwischen Spannung U und Strom I an [Figura 04].

$$I = \frac{U}{R} = U \cdot G \quad (18)$$

Materialien können anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit eingeteilt werden in Nichtleiter, Halbleiter und Leiter. Kohlenwasserstoffe in reiner Form gehören zu den elektrischen Nichtleitern und haben nahezu keine elektrische Leitfähigkeit. Erst wenn Verunreinigungen in Form von Wasser oder sauerstoffhaltigen Verbindungen hinzukommen, steigt die elektrische Leitfähigkeit messbar an. Aus diesem Grund ist die elektrische Leitfähigkeit grundsätzlich geeignet um die Alterung nachzuverfolgen. Sowohl Wasser als auch Verbindungen mit Sauerstoff entstehen mit der Zeit und diese ermöglichen den Transport von elektrischer Ladung.

Ein weiterer für die Betrachtung der Leitfähigkeit von Heizölen wichtiger Punkt ist die Anwendung von Antistatik-Additiven [Paushk. 69]. Zur Vermeidung statischer

Aufladung und damit möglicher Selbstentzündung durch Funkenbildung werden Raffinerieprodukten Additive zugesetzt, die die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Dadurch kann es sein, dass sich der Abbau dieser Additive durch Zunahme von Alterungsprodukten überlagert und so die gesamte elektrische Leitfähigkeit sowohl steigen als auch sinken kann. Ackermann et al. haben im Rahmen von Impedanzspektroskopiemessungen beide Phänomene beobachtet [Ackerm. 20]. Der Abbau der Additive überwog, sodass die Leitfähigkeit insgesamt über die Alterung gesunken ist. Produkte ohne Antistatikadditive sind üblicherweise nicht erhältlich, da diese aufgrund der Sicherheitsrelevanz bereits in den Raffinerien zugegeben werden. In der Arbeit von Ackermann et al. konnte ein solches Produkt jedoch mit untersucht werden, hier wurde ein Anstieg der Leitfähigkeit gemessen.

2.3.3 Permittivität

Die Permittivität ε ist eine physikalische Größe, die die Interaktion eines Materials oder Objekts mit einem oszillierenden elektrischen Feld beschreibt. Es gibt auch die Bezeichnungen Dielektrizitätskonstante und Impedanz für ähnliche Phänomene, und auch mit dem Brechungsindex ist die Permittivität verwandt. Die unterschiedlichen Bezeichnungen und Definitionen rühren von der Relevanz des Phänomens der Permittivität in verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen und in verschiedenen Frequenzbereichen her [Hippel 95].

Die Grundlage der Interaktion von Materie mit elektrischen Feldern liegt im elektrischen Dipolmoment von Molekülen und Atomen. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so richten sich Dipole darin aus. Je stärker die einzelnen Dipole sind und je dichter sie im Material vorliegen, desto stärker wird das elektrische Feld im Inneren des Mediums abgeschwächt, dies entspricht einer höheren Resistenz und damit einer höheren Permittivität [Hippel 95].

Die Beschreibung der Permittivität für Materialien erfolgt mit einem relativen Wert. Die relative Permittivität ε_r setzt sich zusammen aus der absoluten Permittivität ε des Materials und der Permittivität des Vakuums ε_0 :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (19)$$

Für die meisten Materialien gilt $\varepsilon_r > 1$ [Elling. 18], da Materie in der Regel durch ihre Interaktion mit dem elektrischen Feld dieses abschwächt. Es existieren jedoch Ausnahmen, wie beispielsweise einige Metalle bei optischen Frequenzen, die eine negative relative Permittivität aufweisen können [Johnson 72].

Für die Erfassung der Permittivität von Materialien gibt es verschiedene Messmethoden. Während bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit eine Gleichspannung angelegt wird, ist für die Messung der Permittivität eine Wechselspannung erforderlich. Gemessen wird die Antwort des Systems auf diese Wechselspannung. Dabei können Parameter wie die Frequenz und die Amplitude der Spannung verändert werden. Die Messung mit einer sinusförmigen Spannung ergibt als Antwort des Systems eine komplexe Größe, die sich aus einem Real- und einem Imaginärteil der Permittivität zusammensetzt. Angewendet auf einen Schaltkreis nennt man die Messung der Antwort auf verschiedene Spannungsfrequenzen Impedanzspektroskopie und ergibt die komplexe Impedanz. Mathematisch kann die komplexe Permittivität gemäß Gleichung (20) ausgedrückt werden [Hippel 95].

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r(\omega, T)' - j\varepsilon_r(\omega, T)'' \quad (20)$$

Der Realteil ε_r' steht für den Speicheranteil und der imaginäre Anteil ε_r'' für den Verlust- oder Dissipationsanteil. Abhängig ist die Permittivität von der Temperatur T und der Kreisfrequenz ω .

Besonders für elektrische Bauteile ist das Wissen über die Permittivität von Nutzen. Bei Kondensatoren ist die Permittivität des Materials zwischen den Kondensatorplatten entscheidend. Dieses Material nennt man auch Dielektrikum. Der Strom I , der in einem Kondensator abhängig von den Materialeigenschaften des Dielektrikums bei Anlegen einer Wechselspannung v mit der Kreisfrequenz ω fließt, lässt sich mithilfe der folgenden Gleichung ausdrücken:

$$I = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'') \frac{C_0}{\varepsilon_0} v \quad (21)$$

C_0 ist die Kapazität des Kondensators, wenn sich Vakuum zwischen den Platten befindet (geometrische Kapazität). Die Permittivität eines Materials hat also großen Einfluss auf die Kapazität eines Kondensators. Umgekehrt lassen Messungen kapazitiver Eigenschaften Rückschlüsse über das dielektrische Material zu.

Die Permittivität ist eine Funktion vieler Variablen. Dazu zählen die Zusammensetzung des Materials und die Eigenschaften wie Temperatur und Feuchtigkeit. Daneben beeinflussen Parameter wie die Feldstärke, Amplitude und Frequenz des angelegten Feldes die Antwort des untersuchten Systems. Lässt man die äußeren Faktoren konstant, so erlaubt die Messung der Kapazität und der Antwort des Systems auf eine Wechselspannung Rückschlüsse auf die Eigenschaften des zwischen den

Elektroden befindlichen Materials. Besonders Änderungen können so verfolgt werden, da in diesem Fall keine Kenntnis über die absoluten Werte erforderlich ist.

Wichtige Änderungen, die in Materialien auftreten und die Permittivität beeinflussen, sind beispielsweise die der Dichte und der Viskosität, da sich dadurch sowohl die Anzahl als auch die Beweglichkeit vorhandener Dipole verändern. Daneben spielt die Ausbildung oder Ansammlung neuer polarer Moleküle wie Wasser oder Säuren eine Rolle. Eine Möglichkeit den Zusammenhang zwischen den molekularen Eigenschaften und der Polarisierung zu beschreiben ist die Debye-Gleichung (22):

$$P_m = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (22)$$

Hier ist P_m die molare Polarisierung, M die molare Masse, ρ die Dichte, N_A die Avogadrokonstante, α die elektrische Polarisierbarkeit, μ das permanente Dipolmoment, k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur [Debye 29].

Wichtig zu erwähnen ist auch, dass der Einfluss unterschiedlicher Änderungen im Material auf die Permittivität frequenzabhängig ist. Dies hängt damit zusammen, dass die Ausrichtung der Dipole in einem elektrischen Feld, je nach Umgebung und Größe der Dipole, unterschiedlich lange braucht. Sehr hohe Frequenzen sorgen also dafür, dass nur kleine Moleküle bis hin zu Ionen oder Elektronen sich ausrichten können, während bei niedrigen Frequenzen auch größere und gebundene Moleküle eine Rolle spielen und der Realteil der Permittivität größer wird (siehe Abbildung 9) [Hippel 95].

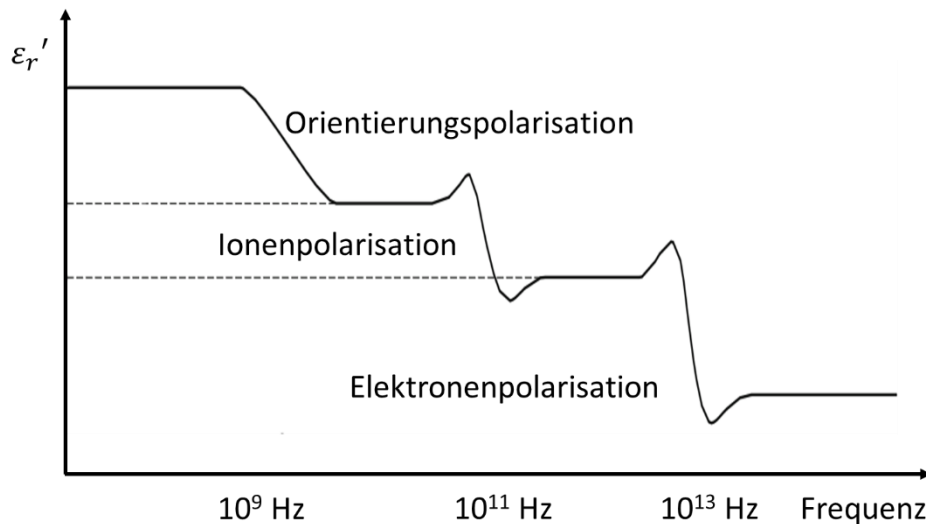


Abbildung 9: Frequenzeinfluss auf den Realteil der Permittivität und Zuordnung zu den Einflüssen der verschiedenen Polarisationsregionen (eigene Darstellung nach [Ludwig 74])

Auch der Imaginärteil ist frequenzabhängig. Dies zeigt sich jedoch vor allem in den Übergangsbereichen zwischen den Polarisationsarten, wo es stärker zu Energiedissipation kommt (siehe Abbildung 10).

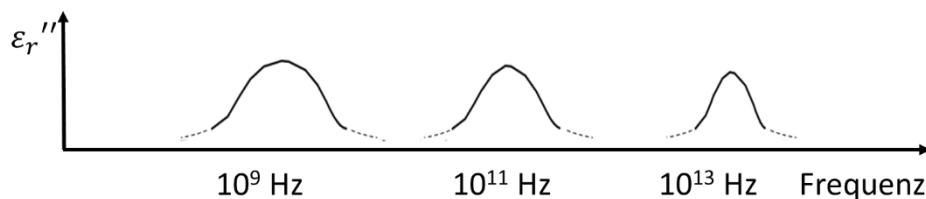


Abbildung 10: Frequenzeinfluss auf den Imaginärteil der Permittivität und Zuordnung zu den Einflüssen der verschiedenen Polarisationsregionen (eigene Darstellung nach [Ludwig 74])

Die Messfrequenz des in dieser Arbeit eingesetzten Sensors beträgt $7,5 \cdot 10^4$ Hz. Damit liegt die verwendete Frequenz deutlich im Bereich der Orientierungspolarisation und erfasst damit alle relevanten Veränderungen, welche in der Alterung auftreten können, über den Realteil.

2.3.4 Temperaturabhängigkeit der Sensormessungen

Alle in den Abschnitten 2.3.1 bis 2.3.3 aufgeführten Parameter sind temperaturabhängig. Das bedeutet, dass für reproduzierbare Ergebnisse bei konstanter und gleicher Temperatur gemessen werden muss. Viele Sensoren werden daher entweder mit einem eingebauten Thermoelement versehen oder sogar mit einem Thermostaten. Veränderungen bei gleichzeitig schwankender Temperatur zu erfassen ist nur dann möglich, wenn vorher das Temperaturverhalten der Probe im frischen Zustand genau

untersucht wird. Dies ermöglicht einen rechnerischen Abgleich der Messwerte mit denen der frischen Probe, sodass auf diese Weise tatsächliche Veränderungen der Probe detektiert werden können. Praktisch ist eine solche Messung jedoch schwierig, da mit erhöhter Temperatur auch sofort Alterungsreaktionen beginnen und so die Messung des Temperaturverlaufs stören.

Im relevanten Temperaturbereich nimmt die Dichte von Heizölen linear mit der Temperatur ab. Die Viskosität dagegen folgt einem exponentiell abnehmenden Verlauf [Gutmann 52]. Aufgrund des exponentiellen Verlaufs der Viskosität steigt die elektrische Leitfähigkeit in Flüssigkeiten mit der Temperatur ebenfalls an. Hier überlagern sich jedoch zwei Effekte. Der erste ist die steigende Mobilität von Ladungsträgern im Fluid. Dieser Effekt ist direkt von der Viskosität abhängig. Daneben können steigende Temperaturen weitere Moleküle dissoziieren und zusätzliche Ladungsträger freisetzen, was die elektrische Leitfähigkeit zusätzlich erhöht. Gleiche Effekte gelten für die Permittivität [Schober 13].

2.4 Alterungsmodelle

Die Beschreibung des Alterungsverlaufs von Mitteldestillaten ist das Ziel vieler Studien gewesen, ein allumfassendes Modell gibt es jedoch bisher nicht. Dies liegt vor allem an der Komplexität der zu untersuchenden Mischungen. Schon die Identifizierung der Komponenten in einem Heizöl ist aufwendig und erfordert den Einsatz hochauflösender Massenspektrometer. Die genauen Beschreibungen und Bestimmungen aller beteiligten Reaktionen sind so umfassend, dass die vollständige Betrachtung nicht möglich ist. Dennoch haben sich einige Forschergruppen daran versucht einzelne oder wenige Komponenten genauer zu untersuchen oder umfassendere empirische Modelle zu finden. Im Folgenden werden unterschiedliche Ansätze näher beschrieben. Die Beschreibung der Hintergründe für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell erfolgt in Kapitel 6.

2.4.1 Kinetische Studien von Surrogat-Komponenten

Zu einzelnen Reaktionen gibt es kinetische Untersuchungen, wie beispielsweise von Ben Amara et al. anhand einer Surrogatmischung zur Nachstellung der Alterung von Mischungen aus FAME und einem Mitteldestillat. Selbst diese Untersuchungen mit nur zwei Komponenten (n-Dodecan und Methyloleat) beinhalten im Berechnungsmodell

174 unterschiedliche Spezies und 3275 Reaktionen [Ben Am. 13]. Die verwendete Alterungsmethode in der Studie ist das Rancimat-Verfahren (siehe Abschnitt 2.2.2). Neben der starken Vereinfachung durch die Auswahl von nur zwei Komponenten hat auch der Austrag der leichtflüchtigen Komponenten aus der Mischung durch den eingeleiteten Luftstrom Auswirkungen auf den Alterungsverlauf. Zudem wurden selbst in diesem Modell noch einige der möglichen Reaktionsmechanismen vernachlässigt. Die Berechnungsergebnisse stimmen daher zwar gut, aber immer noch nur näherungsweise, mit den experimentellen Daten überein. Einen experimentellen Ansatz haben Huang et al. verfolgt und die Alterungsreaktionen bei verschiedenen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken von Polydicyclopentadien untersucht [Huang 19]. Hier wurde sogar nur eine Komponente betrachtet, dafür aber experimentell bei unterschiedlichen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen und anhand dieser Messdaten die Kinetik modelliert.

Ein großer Vorteil stark vereinfachter Modelle ist, dass sich Geschwindigkeitskonstanten für einzelne Reaktionen bestimmen lassen, indem die Konzentrationen der Komponenten genau gemessen werden. Dies ist aufwendig, jedoch können solche kinetischen Parameter auch für weniger detaillierte Modelle als Grundlage herangezogen werden.

2.4.2 ,Pseudo-detaillierte‘ Modellrechnungen

Reales Heizöl beinhaltet hunderttausende verschiedener Komponenten. Es ist daher nach aktuellem Stand nicht möglich eine vollständige Betrachtung aller Spezies und Reaktionen in einem echten, fossilen Heizöl nachzustellen, da die Anzahl der möglichen Reaktionen ins Unendliche geht und diese für einen heutigen Computer nicht zu erfassen ist. Allerdings lassen sich wichtige Reaktionen zusammenfassen und vereinfachen. Einige Modelle arbeiten daher mit zusammengefassten Gruppen von Spezies und Modellkomponenten, die sich in der Realität aus mehreren Verbindungen zusammensetzen [Zabarn. 06]. Auf diese Weise wird der zugrundeliegende Mechanismus vereinfacht dargestellt und somit die Berechnung vereinfacht. Hierfür gibt es keine exakten Daten zu den kinetischen Parametern, aber es können Parameter aus grundlegenden Modellen als Startwerte eingesetzt und dann anhand experimenteller Daten optimiert werden. In einer Publikation von Zabarnick zu Jet Fuel und Antioxidantien wurde dafür das Jet Fuel als eine einzige Komponente modelliert [Zabarn. 93]. Es wurden für Jet Fuel die Eigenschaften von n-Dodecan zugrunde gelegt und als weitere

Komponenten eine Antioxidant-Spezies und gelöster Sauerstoff betrachtet. Selbst mit diesen wenigen Spezies gibt es wieder eine Reihe von Reaktionen, die berücksichtigt werden müssen. Das Ergebnis kommt jedoch nahe an die realen Messdaten heran.

2.4.3 Empirische Methoden

Datenbasierte Ansätze, die sich rein auf empirische Daten stützen, liefern Aussagen zur Alterung, können jedoch per se keine tiefergehenden theoretischen Erkenntnisse liefern. Ein solcher Ansatz wurde von Koch et al. verfolgt. Dafür wurde eine Langzeitlagerung parallel zu einer Schnellalterung durchgeführt und die Probe nach verschiedenen Zeitintervallen mithilfe verschiedener Analysemethoden wie Oxidationsstabilität, Säurezahl und Wassergehalte untersucht. Die Analysenwerte wurden zu einem Stabilitätskennwert zusammengefasst und dieser dann über die Zeit betrachtet. Es wurden dann Korrelationen zwischen der Schnellalterung und der Langzeitlagerung ermittelt. Das Modell hat die Bestimmung von Zeitraffaktoren für die Alterung der verschiedenen untersuchten Komponenten ermöglicht, die den zeitlichen Zusammenhang der Alterung im Prüfstand mit der Langzeitlagerung beschreiben. Diese sind allerdings noch mit großem Fehler behaftet, da die Zeitintervalle zwischen den Datenpunkten groß sind [Koch 17].

Ähnliche Untersuchungen gibt es auch vielfach zu einfachen Kohlenwasserstoffen unter Sauerstoffeinfluss, wo experimentell die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Parametern wie der Temperatur und der Kettenlänge untersucht wurden [Chatel. 16, Chatel. 18].

3 Experimentelle Methoden

In dem Projekt, das dieser Arbeit zugrunde liegt, wurden insgesamt 14 Heizöle und Blends mit alternativen Komponenten untersucht [Brendel 20]. Diese Arbeit ist fokussiert auf die vier Heizöle. Diese stammen von unterschiedlichen Mineralölkonzernen und daher auch aus verschiedenen Raffinerien und Rohölquellen. Die Öle werden benannt als HEL1, HEL2, HEL3 und HEL4. Ein weiteres Öl aus einem anderen Projekt wird für die Validierung des mit den Daten für HEL1 bis HEL4 erstellten Alterungsmodells eingesetzt. Dieses Öl wird HEL V genannt.

Die verwendeten alternativen Komponenten sind Rapsmethylester (RME, auch Biodiesel genannt), hydriertes Pflanzenöl (Hydrogenated Vegetable Oil, HVO), ein Gas-to-Liquid-Produkt (GtL) aus der Fischer-Tropsch-Synthese und ein Altspeisefettmethylester (Used Cooking Oil Methyl Ester, UCOME). Die Bezeichnungen und Zusammensetzungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Übersicht der Zusammensetzung im Projekt eingesetzter Blends und ihrer Bezeichnungen

Mischungen	HEL1	HEL2	HEL3	HEL4	RME	HVO	GtL	UCOME
HEL1	100%							
HEL2		100%						
HEL3			100%					
HEL4				100%				
RME					100%			
RME10	90%				10%			
RME20	80%				20%			
HVO						100%		
HVO10	90%					10%		
HVO50	50%					50%		
GtL							100%	
GtL10	90%						10%	
UCOME								100%
UCOME10	90%							10%

3.1 Langzeitlagerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verlaufsdaten einer Langzeitlagerung gemessen und ausgewertet. Die Lagerung fand unter leicht beschleunigten Bedingungen statt, damit in der Laufzeit von 18 Monaten signifikante Veränderungen der Analysenwerte beobachtet werden können. Es wurden für jede Probe folgende Bedingungen eingestellt:

- Offene Lagerung in 1 l Glasflaschen mit 1 l Füllmenge
- Anwesenheit einer Kupferwendel (entsprechend der Kupferwendel aus u. a. DIN 51371)
- Temperatur von 40 °C

Es wurden insgesamt sieben Flaschen pro Probe vorbereitet und davon sechs eingelagert. Anhand der siebten Flasche wurde die Eingangsanalytik durchgeführt. Alle drei

Monate wurde eine der Flaschen entnommen und das Öl analysiert. Die Lagerzeit der letzten Flasche betrug somit 18 Monate.

Die offene Lagerung ermöglicht die Verdunstung leichtflüchtiger Bestandteile ohne Sauerstofflimitierung. Durch die Anwesenheit der Kupferoberfläche wird die Reaktion leicht beschleunigt, da Kupfer eine katalytische Wirkung auf die Startreaktion und den Peroxidzerfall hat. Die Temperaturerhöhung sorgt für eine größere Reaktionsgeschwindigkeit verglichen mit niedrigeren Temperaturen.

3.2 BigOxy-Prüfstand

Im Rahmen des Projekts DGMK 714 [Jaschi. 12] wurde erstmals eine größere Variante der PetroOxy-Methode konzipiert und aufgebaut. Die Reaktoren fassten 125 mL pro Stück und es konnten somit weitere Untersuchungen des gealterten Öls durchgeführt werden. Das Verfahren wurde zu dem Zeitpunkt als ‚DGMK 714-Verfahren‘ bezeichnet. Weiterentwickelt wurde der Prüfstand im Projekt DGMK 763, wo die Größe der Reaktoren auf 1 l mit 500 ml Probenvolumen erhöht wurde und mit verschiedenen Drücken und Temperaturen getestet wurde. Daneben wurde ein Abgleich mit einer Langzeitlagerung durchgeführt und der Name BigOxy-Prüfstand eingeführt [Koch 17]. Ein neuerer Prüfstand mit anderer Bauart aber gleicher Funktion wurde im Projekt C3-Mobility aufgebaut [Engelä. 22b]. Dieser Prüfstand wird in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Der Prüfstand altert die Proben mithilfe erhöhter Temperatur unter Luftüberdruck. Angelehnt ist die Methode an die Labormessmethode für die Oxidationsstabilität mittels PetroOxy (DIN EN 16091). Im Gegensatz zum Laborgerät aus der Norm werden 500 ml pro Reaktor gealtert. Weitere Unterschiede zum PetroOxy-Verfahren sind die Verwendung von Luft anstelle reinen Sauerstoffs sowie die verwendeten Startdrücke und Temperaturen. Der verwendete Prüfstand hat vier baugleiche Reaktoren, die gleichzeitig betrieben werden können. Die Beheizung der Reaktoren erfolgt mithilfe eines gemeinsamen Thermoölkreislaufs, sodass alle Reaktoren annähernd die gleiche Temperatur haben.

Für die Durchführung werden 500 ml der Probe in den Reaktor gefüllt. Anschließend wird dieser luftdicht verschlossen und mit Luft der gewünschte Überdruck eingestellt. Es folgt eine Dichtigkeitsprüfung über 10 Minuten. In diesem Zeitraum muss der Druck konstant bleiben. Anschließend erfolgt die Aufheizung auf die gewünschte Temperatur. Der Versuch läuft so lange, bis die eingestellte Zeit abgelaufen ist. Anschließend

werden die Reaktoren abgekühlt. Dazu wird die Heizung abgeschaltet und der Thermoölkreislauf mittels Umgebungsluft über einen Wärmetauscher gekühlt. Wenn die Temperatur kleiner $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist, wird der Druck im Reaktor durch die Öffnung des Auslassventils auf Umgebungsdruck abgesenkt. Anschließend wird das Ventil wieder geschlossen, sodass der Reaktor bis zur Entnahme der Probe verschlossen ist. Die gealterte Probe kann im Anschluss durch an den Reaktoren angebrachte Hähne entnommen werden.

Vor dem nächsten Versuchslauf werden die Reaktoren sorgfältig mittels Aceton gesäubert.

Die Abbildung 11 zeigt ein Fließbild des Prüfstands und ein Foto des Prüfstands ist in Abbildung 12 zu sehen.

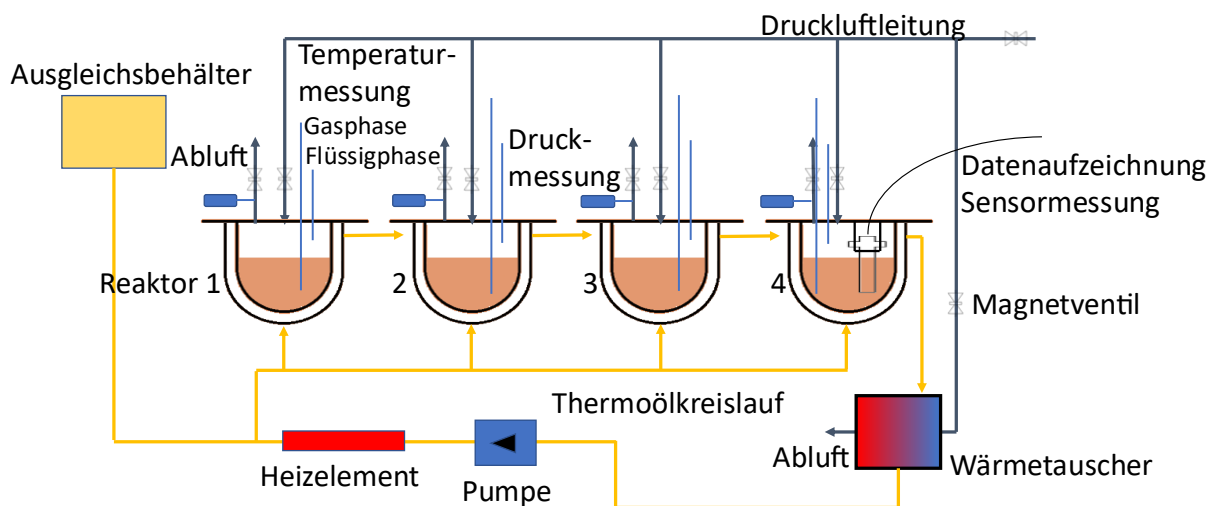


Abbildung 11: Schematisches Fließbild des BigOxy-Prüfstands (eigene Darstellung)

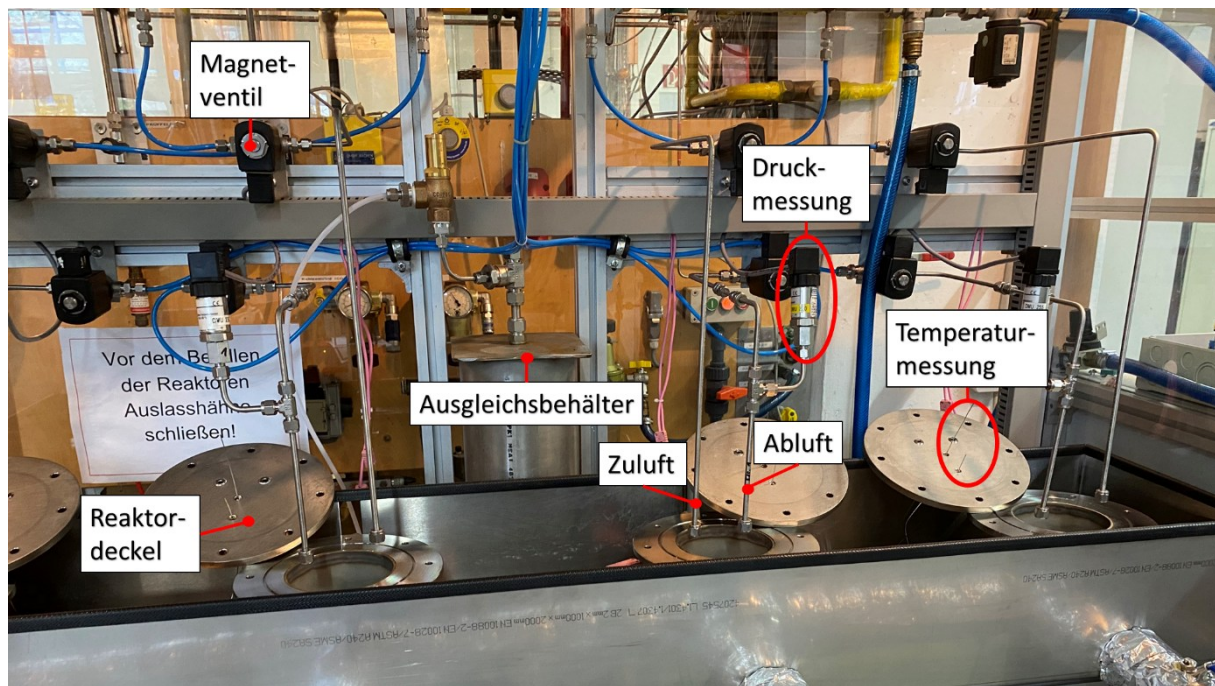


Abbildung 12: Foto des BigOxy-Prüfstands mit Beschriftungen der Teile

Die Befüllung der Reaktoren mit Druckluft erfolgt wie die Druckprüfung manuell. Sind die Reaktoren dicht, so wird im Anschluss das automatische Ablaufprogramm gestartet, welches von der Aufheizung bis hin zum Versuchsende die weiteren Schritte steuert. Die Entnahme der Proben erfolgt manuell. Während der Versuche werden über das Steuerungsprogramm die Messdaten aufgezeichnet. Dazu gehören Temperaturen, Drücke und die Laufzeit.

3.3 Verwendete Sensortechnik

Für die Versuche wurde der Kombinationssensor Lubricon der Firma flucon eingesetzt. Dieser kann parallel die Viskosität, Permittivität und elektrische Leitfähigkeit messen und wird daher auch als VLP-Sensor bezeichnet. Zudem gibt es eine interne Temperaturmessung.

Tabelle 4: Übersicht über den Messbereich des VLP-Sensors

Parameter	Einheit	min	max
Viskosität	mPas	5	1500
Relative Dielektrizitätskonstante	-	1	10
Spezifische elektrische Leitfähigkeit	nS/m	10	1000
Betriebstemperatur	°C	0	130
Umgebungstemperatur	°C	0	70

Der Sensor ist vom Hersteller vorgesehen für die Überwachung von Schmierölen und wurde vorher nicht für Mitteldestillate eingesetzt. Die Viskosität von HEL ist niedriger als der Messbereich des Sensors, es können daher Ungenauigkeiten bei der Messung auftreten. Für die Bestimmung der Viskosität muss zudem die Dichte der Probe für 15 °C im Auswertungsprogramm (FluconLub v.829) angegeben werden. Mittels eines Umrechnungsfaktors berechnet das Auswertungsprogramm die Dichte der Probe bei der Messtemperatur, um damit die dynamische Viskosität bestimmen zu können. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Umrechnung ausgelegt ist auf Schmieröle und die Umrechnung somit für Heizöle nicht vorgesehen ist. Da für die Auswertung die tatsächlichen Messwerte nicht so relevant sind, sondern vor allem der Verlauf über die Zeit, wurde dennoch dieser Sensor ausgewählt.

Im Rahmen der Versuche wurden zwei verschiedene Sensorköpfe eingesetzt. Der Sensor mit der Seriennummer KN4117 wurde für die Messungen in der Langzeitlagerung und für die ersten Tests zu Wiederholbarkeit und Einfluss des Sensors auf die Alterung verwendet. Der Sensorkopf mit der Seriennummer KN4120 wurde fest in den Prüfstand verbaut und für die dortigen Messungen eingesetzt. Hintergrund der zwei Sensorköpfe ist, dass ein ständiger Ein- und Ausbau nicht ohne Beschädigung des Reaktordeckels möglich ist und dies durch den Einsatz von zwei Sensorköpfen vermieden werden kann. Die Bauart des Sensors wurde von der Firma flucon während der Beschaffung der beiden Sensoren leicht verändert, die Messparameter sind jedoch gleichgeblieben. Abbildung 13 zeigt die beiden Messköpfe. Verändert hat sich die Anordnung des Rahmens und die Aufhängung des Torsionskörpers, der zur Messung der Viskosität verwendet wird.

Die elektrische Leitfähigkeit und Permittivität werden mithilfe von Elektroden gemessen. Den Realteil der Permittivität bestimmt der Sensor bei einer Frequenz von 75.253 Hz. In diesem Frequenzbereich herrscht die Orientierungspolarisation vor (siehe Abschnitt 2.3.3), sodass hier auch nur der Realteil eine signifikante Rolle spielt. Die Ausgangssignale für die Messfrequenz und die Sammlung der Daten erfolgen über eine Steuerungseinheit, die mit einem PC zur Datenaufzeichnung verbunden ist.



Abbildung 13: Viskositäts-, Leitfähigkeits- und Permittivitäts-Sensorköpfe (VLP-Sensor) des Lubricon-Messsystems

3.4 Sensormessungen für Langzeitlagerungsproben

Die für die Bewertung der Auslagerung von Langzeitproben erforderliche konstante Temperatur wird durch die Messung in einem temperierten Wasserbad realisiert. Die Probe wird in einem Becherglas 15 min bei 40 °C vortemperiert und anschließend wird der VLP-Sensor eingesetzt. Da auch der VLP-Sensor die richtige Temperatur erreichen muss, wird noch einmal für 5 min weiter temperiert. Dann wird die Messung gestartet. Die Ermittlung jedes Messpunkts dauert etwa zehn Sekunden. Erst wenn für 10 nacheinander aufgenommene Messpunkte die Temperatur und die gemessenen Werte für Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und Permittivität nicht mehr schwanken, wird die Messung als beendet abgespeichert.

Die Abbildung 14 zeigt den Messaufbau und die Probenhalterung im Wasserbad für die VLP-Sensormessungen.



Abbildung 14: Aufbau für die VLP-Sensormessungen der Proben aus der Langzeitlagerung

3.5 Laboranalytik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene laboranalytische Verfahren angewendet, um den Zustand der untersuchten Brenn- und Kraftstoffe zu bestimmen. Dabei wurde meist in Anlehnung an Normen gearbeitet. In den folgenden Abschnitten sind die relevanten Verfahren mit einer kurzen Beschreibung und der zugehörigen Norm aufgeführt.

3.5.1 PetroOxy (DIN 16091)

Für die Bestimmung der Oxidationsstabilität mittels PetroOxy-Methode werden 5 ml der Probe in einen Druckreaktor gefüllt. Dieser wird verschlossen und unter 7 bar Sauerstoffüberdruck gesetzt. Nach mehrfachem Spülen mit Sauerstoff und Einstellen des Startdrucks wird der Reaktor auf 140 °C aufgeheizt. Der Verlauf der Temperatur und des Drucks wird aufgezeichnet. Beim Aufheizen steigt der Druck. Durch Alterungsreaktionen, bei denen Sauerstoff verbraucht wird, sinkt der Druck danach wieder. Der Versuch wird beendet, wenn der Druck um zehn Prozent im Vergleich zum maximal erreichten Wert gesunken ist. Die Zeit vom Beginn des Aufheizens bis zu diesem Zeitpunkt ist die Induktionszeit in min.

3.5.2 Rancimat (DIN EN 15751)

Für die Bestimmung der Induktionszeit mittels Rancimat werden 7,5 g Probenmaterial in einem Reagenzglas eingewogen. Die Probe wird auf 110 °C erwärmt und mit gereinigter Luft durchströmt. Der austretende Gasstrom wird durch ein Gefäß mit 60 ml destilliertem Wasser geleitet. Im Wasser wird die Leitfähigkeit gemessen. Diese ändert sich mit der Zeit durch aus der Probe ausgetragene leichtflüchtige Alterungsprodukte. Der Verlauf der Leitfähigkeit zeigt einen Anstieg. Sobald dieser beginnt, ist die Induktionszeit erreicht. Der Versuch wird beendet, wenn die Leitfähigkeit über 200 µS/cm steigt. Gibt es keinen Anstieg innerhalb von 48 h, wird der Versuch beendet und die Probe als stabil bewertet. Ansonsten wird die Induktionszeit in h angegeben.

3.5.3 Säurezahl (DIN EN 14104)

Für die Bestimmung der Säurezahl werden 20 g einer Probe in einem Becherglas eingewogen und mit einer Mischung aus 1:1 Diethylether und Ethanol verdünnt. Dann wird eine Titration mit einer ethanolischen Lösung von Kaliumhydroxid (KOH) durchgeführt. Die verbrauchte Menge an KOH bis zum Erreichen des Wendepunkts der Titrationskurve wird angegeben als g KOH/g Probe.

3.5.4 Gesamtverschmutzung (DIN 12662:1998)

Ein Probenteil von 200 g wird für 30 min auf 40 °C gebracht. Ein Cellulosenitratfilter wird in einem Ofen bei 110 °C für 45 min vorkonditioniert und im Exsiccator abgekühlt. Der Filter wird vor der Verwendung gewogen. Die warme Probe wird mit Unterdruck filtriert. Filter und Filteraufsatz werden mit Heptan abgespült und der Filter erneut im Ofen 45 min getrocknet. Nach dem Abkühlen wird der Filter gewogen und die darauf befindliche Sedimentmenge berechnet. Angegeben wird das Ergebnis als mg Sediment pro kg Probe.

3.5.5 Wassergehalt (DIN EN ISO 12937)

Die Ermittlung des Wassergehalts erfolgt mit einer Titration nach Karl Fischer. Das Verfahren beruht auf der Reaktion von Schwefeldioxid mit Iod, welche nur in Anwesenheit von Wasser abläuft. Das Iod wird mithilfe einer elektrochemischen Reaktion aus Iodid erzeugt und durch die in der Probe enthaltene Wassermenge wieder reduziert. Ein Elektrodenpaar detektiert die Anwesenheit von elementarem Iod. Ist das

Wasser verbraucht, dann verbleibt Iod in der Lösung und das Ende der Titration ist erreicht. Die bis dahin verbrauchte Strommenge zur Erzeugung des Iods kann über die Reaktionsstöchiometrie in die enthaltene Wassermenge der Probe umgerechnet werden. Diese wird angegeben in mg Wasser pro kg Probe.

3.5.6 Dichte (DIN EN ISO 12185)

In einem Messgerät wird ein U-Rohr mit der Probe befüllt. Dieses wird dann in Schwingung versetzt und die Eigenfrequenz der Schwingung bestimmt. Da die Schwingungsfrequenz von der Masse abhängig ist, kann über eine Kalibrierung von der Frequenz und des Probenvolumens die Dichte berechnet werden. Die Dichte ist temperaturabhängig und wird üblicherweise bei 15 °C bestimmt. In dieser Arbeit wird die Viskosität auch bei 40 °C gemessen, da dies die Lagerungstemperatur der Proben ist. Angegeben wird die Dichte in g/cm³ mit der Messtemperatur.

3.5.7 Anforderungen an schwefelarmes Heizöl, Bioheizöl und Diesel

In Kombination können die Verfahren aus den Abschnitten 3.5.1 bis 3.5.6 den Zustand eines Brennstoffs beschreiben. In den Anforderungsnormen für Brenn- und Kraftstoffe gibt es Grenzwerte, die im frischen Zustand erfüllt werden müssen, damit sie verkauft werden dürfen. In Tabelle 5 ist eine Übersicht über die verschiedenen Anforderungsnormen mit den jeweiligen Grenzwerten zu den Verfahren angegeben. Es wurden nur die in den Normen enthaltenen Grenzwerten aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit relevant sind bzw. gemessen wurden.

Tabelle 5: Übersicht über relevante Grenzwerte aus den Anforderungsnormen für Heizöl EL (DIN 51603-1), Bioheizöl (DIN SPEC 51603-6) und Dieselmotorkraftstoff (EN 590)

Verfahren\Norm	DIN 51603-1	DIN SPEC 51603-6	EN 590
Dichte bei 15 °C [g /cm ³]	< 860	< 860	820 - 845
Kinematische Viskosität [mm ² /s]	$\nu < 6$ bei 20 °C	$\nu < 6$ bei 20 °C	$2 < \nu < 4,5$ bei 40 °C
Wassergehalt [mg/kg]	< 200	< 300	< 200
Gesamtverschmutzung [mg/kg]	< 24	< 24	< 24
Oxidationsstabilität mittels Rancimat [h]		Ist anzugeben	> 20
Säurezahl [mg KOH/g]		< 0,25	
Oxidationsstabilität nach EN ISO 12205 [g/m ³]			< 25

4 Weiterentwicklung der Alterungsmethode

In diesem Kapitel werden die Veränderungen der eingesetzten Methode gegenüber vorhergehenden Arbeiten dargestellt. Außerdem werden die Validierung der Sensormessungen und des eingesetzten Verfahrens beschrieben.

4.1 Validierung der Sensormessungen

Für die Validierung der Reproduzier- und Vergleichbarkeit der Sensormessungen wurden Vorversuche durchgeführt. Diese erfolgten zum einen wegen unterschiedlicher Messköpfe des Sensors und zum anderen aufgrund unterschiedlicher Bedingungen der Messungen im Prüfstand und der Langzeitproben hinsichtlich Temperatur und Druck.

4.1.1 Anpassung des Reaktordeckels

Der Sensor benötigt für die Messung im Reaktor eine Mindesteintauchtiefe damit alle Messeinheiten vollständig von Brennstoff bedeckt sind. Dazu muss im Reaktor ein bestimmter Füllstand eingehalten werden. Da das Verhältnis von Luft zu Brennstoff ebenfalls eingehalten werden muss, wurden Änderungen am Reaktordeckel vorgenommen, um diese beiden Voraussetzungen für die Vergleichbarkeit der Reaktoren einzuhalten. Dafür wurde der flache Deckel aufgelöst und zwei Höhenversätze hinzugefügt. Im Querschnitt des Deckels gibt es zunächst eine Stufe nach oben. Diese sorgt für ein größeres Reaktorvolumen. Dann folgt eine größere Stufe nach unten, sodass der Sensor hier mit ausreichender Eintauchtiefe eingebaut werden kann. Die zugehörige Konstruktionszeichnung ist in Abbildung 15 zu sehen.

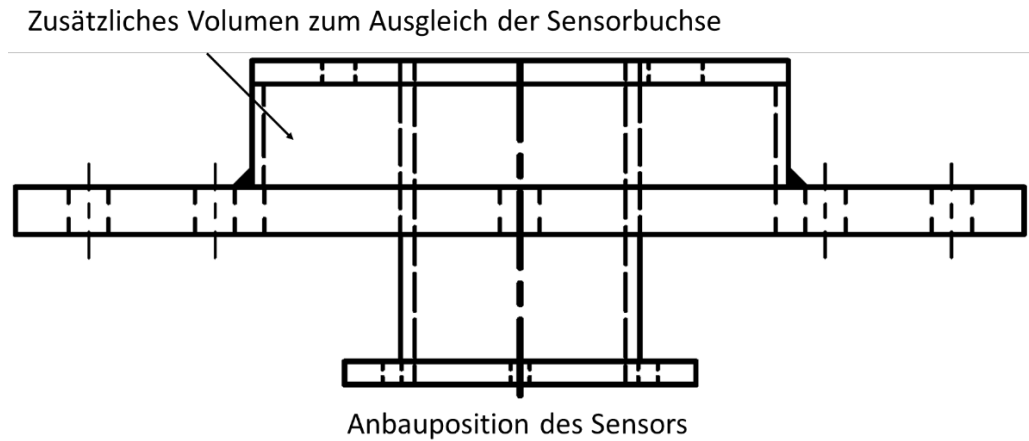


Abbildung 15: Querschnitt des Reaktordeckels mit Anpassungen für den Sensor

Zudem ist in Abbildung 16 ein Foto des fertigen Deckels mit dem eingebauten Sensor zu sehen. Der Teil mit dem Sensor ist abnehmbar, sodass ein Herausschrauben des Sensors erleichtert und das Gewinde im Reaktordeckel nicht beschädigt wird.

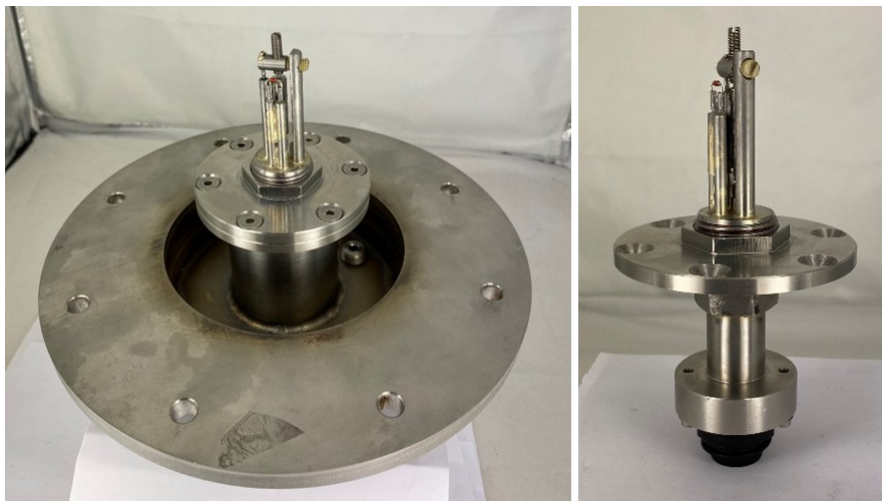


Abbildung 16: Foto des modifizierten Reaktordeckels mit eingebautem Sensor (links) und abnehmbarem Teil des Deckels mit Sensor (rechts)

Neben den Stufen im Deckel muss auch das Volumen des Sensors selbst berücksichtigt werden. Mit den Änderungen erhöht sich das Gesamtvolumen des Reaktors gegenüber dem einfachen Reaktor von 1 l auf 1,134 l, sodass sich die Füllmenge von 500 ml auf 567 ml erhöht. Damit ist die ausreichende Eintauchtiefe des Sensors gegeben. Änderungen der Aufheizgeschwindigkeit aufgrund der größeren Füllmenge konnten experimentell ausgeschlossen werden. Abbildung 17 zeigt das Aufheizen auf die Zieltemperatur für HEL1. Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Verläufen.

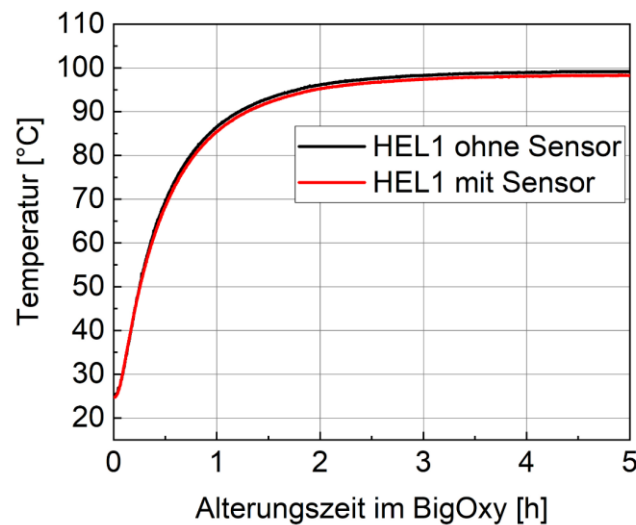


Abbildung 17: Aufheizverhalten der Reaktoren mit und ohne Sensor

4.1.2 Einfluss des Sensors auf die Alterung

Für die Fragestellung, ob der Sensor aufgrund der verschiedenen Materialien und zusätzlichen Oberfläche einen Einfluss auf die Alterung hat, wurden Alterungsversuche mit und ohne Sensor mit gleichen Parametern (Probe, Druck, Temperatur) durchgeführt und die Proben anschließend im Labor analysiert. Dabei wurden auch der Druck und die Temperatur aufgezeichnet. Diese zeigen nur kleine Abweichungen zwischen den beiden Proben (Abbildung 18). Diese liegen innerhalb der Fehlertoleranz der Druck- und Temperatursensoren, sodass hier von einer gleichen Belastung durch die äußeren Umstände ausgegangen werden kann.

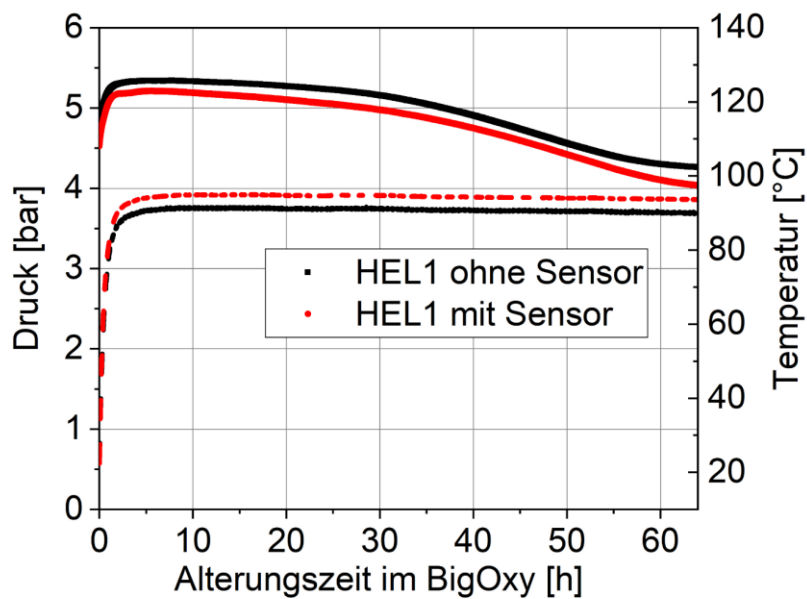


Abbildung 18: Druck und Temperatur von zwei Reaktoren mit und ohne Sensor. Die gestrichelte Linie ist die Temperatur, die durchgehende Linie stellt den Druck dar

Der Druckverlauf zeigt die Aufnahme von Sauerstoff. Die Gesamtaufnahme unterscheidet sich nicht signifikant und auch der Zeitpunkt des Abfalls ist gleich. Die Ergebnisse der Laboranalytik sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Vergleich der Analyseergebnisse mit und ohne Sensor zur Identifikation von Alterungseinflüssen durch den Sensor

Messverfahren	Ohne Sensor	Mit Sensor	Abweichung
Oxidationsstabilität Petro-Oxy [min]	38,5	38,1	-1,0 %
Oxidationsstabilität Rancimat [h]	6,1	7,4	+21,9 %
Säurezahl [mg KOH/g]	0,088	0,074	-15,9 %
Wassergehalt [mg/kg]	104,7	114,6	+9,5 %
Dichte [g/cm³]	0,81416	0,81364	-0,1 %

Die Einschätzung des Zustands der Proben anhand der Messergebnisse ist sehr ähnlich. Es findet sich jeweils eine mäßige Oxidationsstabilität, nur wenig Säure, ein mittlerer Wassergehalt und annähernd die gleiche Dichte. Damit ist gezeigt, dass der Sensor selbst keinen signifikanten Einfluss auf den Alterungsvorgang ausübt und somit die Ergebnisse mit den übrigen Reaktoren vergleichbar sind.

4.1.3 Temperaturverhalten der Messwerte

Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und Permittivität zeigen jeweils eine Temperaturabhängigkeit. Mit steigender Temperatur nimmt (erwartungsgemäß) die Viskosität ab sowie die Permittivität und elektrische Leitfähigkeit zu. Dies ist jeweils auf die leichtere Beweglichkeit der Moleküle in der Probe für höhere Temperaturen zurückzuführen (Abschnitt 2.3.4). Da die Temperatur im Prüfstand 100 °C beträgt, während bei der Langzeitlagerung nur 40 °C herrschen, können die Werte nicht direkt miteinander verglichen werden. Es ist allerdings möglich, den Verlauf der Daten über die Zeit qualitativ zu vergleichen, ohne eine Temperaturanpassung vorzunehmen. Daneben können unter der Annahme, dass der Endzustand der Alterung bei Langzeitlagerung und Schnellalterung gleich ist, die Werte bei 40 °C im frischen und im Endzustand der Proben miteinander verglichen werden.

4.2 Entwicklung der Temperaturanpassung

Für die Sammlung der Sensordaten muss der Prüfstand die Zeit von 64 h durchlaufen, um möglichst den gesamten Alterungsverlauf abzudecken. Damit Analysendaten von Alterungszeiten kleiner als 64 h gewonnen werden können, wurde ein Verfahren entwickelt, mit der sich die Reaktoren einzeln nacheinander abschalten lassen, ohne dass sich die Temperatur der übrigen Reaktoren ändert. Diese Anpassungen waren notwendig, da alle Reaktoren an demselben Thermoölkreislauf angeschlossen waren und dieser über die Temperatur des Thermoöls hinter der Heizpatrone geregelt wurde. Die Abschaltung von Reaktoren ohne Anpassung führt daher zu einem Temperaturanstieg in den übrigen Reaktoren durch die Reduktion der Wärmeverluste über die Reaktoroberfläche (Abbildung 19).

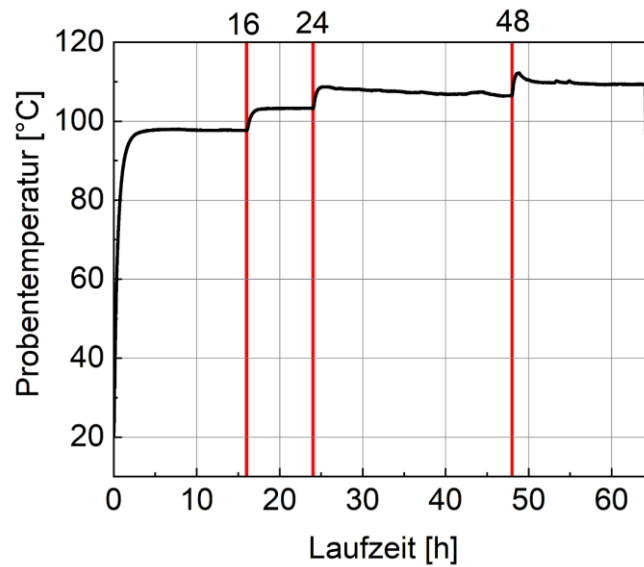


Abbildung 19: Temperaturverlauf eines Reaktors bei konsekutiv erfolgter Abschaltung der übrigen Reaktoren nach 16 h, 24 h und 48 h (Rot eingezeichnet). Die Temperatur steigt jeweils um mehrere °C bei jedem Abschaltvorgang

In mehreren Iterationsschritten wurde ermittelt, wie die Solltemperatur des Thermoölkreislaufs angepasst werden muss, damit eine gleichmäßige Temperatur erreicht wird. Das Resultat der Anpassungen ist in Abbildung 20 zu sehen.

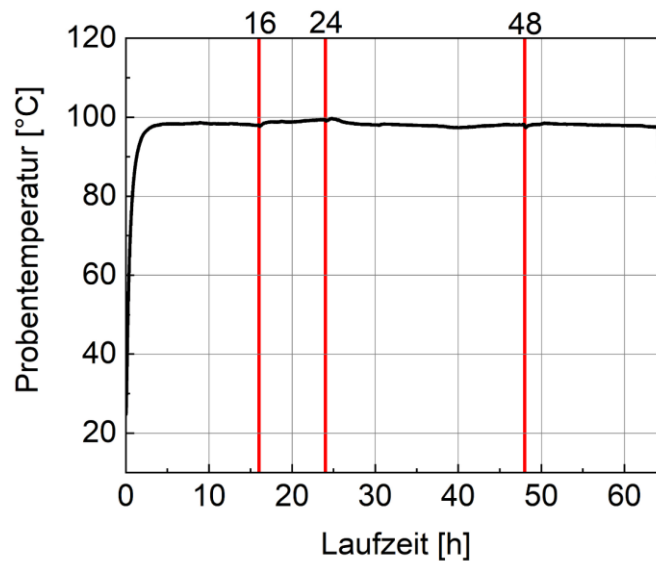


Abbildung 20: Temperaturverlauf eines Reaktors bei konsekutiv erfolgter Abschaltung der übrigen Reaktoren nach 16 h, 24 h und 48 h (wie in Rot eingezeichnet). Die Solltemperatur des Thermoöls wurde jeweils wenige Minuten vor der Abschaltung eines Reaktors angepasst, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu gewährleisten

Um diesen Verlauf zu erreichen, muss die Solltemperatur nach dem ersten Intervall um 6 °C gesenkt werden, nach dem zweiten um weitere 10 °C und nach dem dritten nochmals um 12 °C.

Weitere leichte Schwankungen sind im gegebenen Umfeld nicht zu vermeiden, da diese durch den Tag-Nacht-Rhythmus der Laborraumtemperatur verursacht werden. Die Temperatur kann über das entwickelte Verfahren auf ± 1 °C konstant gehalten werden.

5 Messergebnisse

Dieses Kapitel stellt die Messergebnisse dar und gibt eine qualitative Einschätzung zur Stabilität und zum Alterungsverhalten der untersuchten Heizöle.

5.1 Verlauf der Laboranalytik

Sowohl von den schnell gealterten Proben als auch von denen aus der Langzeitlagerung wurden Verlaufsdaten mit den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Verfahren aufgenommen. Anhand der Daten wird der Anfangszustand der Heizöle und der Alterungsverlauf dargestellt. Im Verlauf der Alterung gibt es durch die Alterungsreaktionen (Abschnitt 2.1.1) einige Alterungsfolgen (Abschnitt 2.1.2). Diese lassen sich anhand der gemessenen Verlaufsdaten ermitteln. Die Langzeitlagerung ist durch sechs Alterungszeitpunkte mit Analysendaten charakterisiert, aus der Prüfstandsalterung erhält man vier Alterungszeitpunkte. Dazu kommen die Analysendaten im frischen Zustand.

Für den Vergleich der Verlaufsdaten der verschiedenen Heizöle werden die vier Verläufe der Langzeitlagerung und der Schnellalterung jeweils in einem Diagramm dargestellt. Die Abbildungen in den folgenden Abschnitten zeigen auf der linken Seite die Messwerte der Analyse über die Lagerzeit und auf der rechten Seite über die Laufzeit der Schnellalterung. Die Skalierung der y-Achse wurde für beide Alterungsverfahren zur besseren Vergleichbarkeit gleich gewählt.

5.1.1 Eingangsanalytik

In Tabelle 7 sind die Analysendaten für die vier Heizöle HEL1 bis HEL4 im frischen Zustand aufgeführt. Alle gezeigten Werte sind normgerecht nach DIN 51603-1. Es sind Unterschiede in der Qualität der Heizöle erkennbar.

Tabelle 7: Messdaten von HEL1 bis HEL4 im frischen Zustand

Verfahren	HEL1	HEL2	HEL3	HEL4
Induktionszeit PetroOxy [min]	81,4	78,3	46,5	64,7
Induktionszeit Rancimat [h]	23,4	30,6	14,3	>48
Gesamtverschmutzung [mg/kg]	1,46	1,93	0,87	0
Wassergehalt [mg/kg]	30,4	19,2	19,8	32,4
Säurezahl [mg KOH/g]	0,182	0,002	0,019	0,013
Dichte bei 40 °C [g/cm ³]	0,81297	0,81246	0,83175	0,81922
Dynamische Viskosität bei 40 °C [mPas]	2,1921	2,0789	2,8763	2,2816

Das HEL3 weist mit beiden Messmethoden die geringste Oxidationsstabilität auf. Die übrigen Heizölen weisen eine gute Stabilität auf, allerdings ist die Korrelation zwischen den beiden Methoden weniger gut. Für die Gesamtverschmutzung konnte nahezu kein Sediment nachgewiesen werden, die Wiederholbarkeit der Methode beginnt erst ab 10 mg/kg. Alle Proben liegen deutlich darunter. Die Wassergehalte sind ebenfalls für alle Proben niedrig und in Übereinstimmung mit typischen Werten für frische Heizöle. Die Säurezahl weist größere Unterschiede zwischen den Proben auf. Während in HEL2 annähernd keine Säuren detektiert wurden, gibt es geringe Konzentrationen in HEL3 und HEL4. HEL1 weist die größte Säurezahl auf. Die Dichte zeigt nur geringe Unterschiede zwischen den Proben, dies ist aufgrund des durch die Raffination festgelegten Siedeschnitts auch zu erwarten. Bei der Viskosität fällt HEL3 mit einem deutlich höheren Wert verglichen mit den übrigen Heizölen auf.

5.1.2 Verlaufsdaten der Oxidationsstabilität

Es wurden zwei verschiedene Verfahren der Oxidationsstabilität eingesetzt, das PetroOxy-Verfahren nach DIN 16091 und das Rancimat-Verfahren nach DIN EN 15751.

Diese werden in diesem Abschnitt beschrieben und miteinander verglichen. Abbildung 21 zeigt die Messwerte für die Oxidationsstabilität der vier Heizöle mittels PetroOxy.

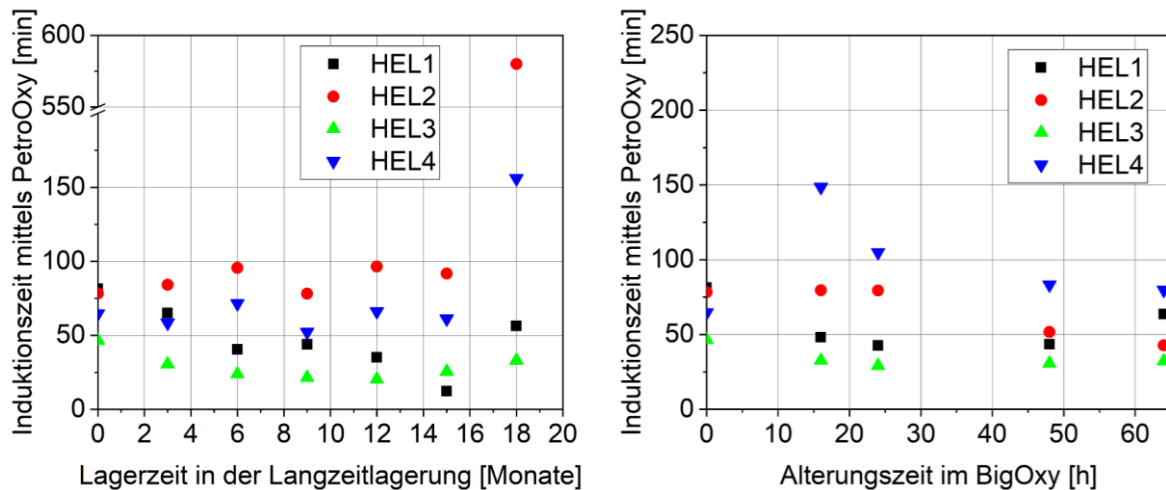


Abbildung 21: Induktionszeit von HEL1 bis HEL4 mittels PetroOxy, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung. Das linke Diagramm weist eine Achsunterbrechung der y-Achse auf, da der letzte Wert von HEL2 deutlich von den übrigen nach oben abweicht

Für HEL1 und HEL3 nimmt bei der Messung mittels PetroOxy-Methode zunächst der Messwert ab und steigt im späteren Verlauf der Alterung wieder an. Dies gilt sowohl für die Langzeitlagerung als auch für die Schnellalterung.

Der Verlauf kommt durch die Natur des Messverfahrens zustande. Es wird die Zeit gemessen, bis eine Menge Sauerstoff aus der Gasphase in die Moleküle der Probe eingebaut ist. Da die Reaktion autokatalytisch verläuft, bedeutet eine bereits begonnene Alterung eine schnellere weitere Reaktion. Dies verkürzt die Induktionszeit. Später kommt es, wenn die Alterung bereits so weit fortgeschritten ist, dass weniger reaktive Moleküle verbleiben, zu einer Verlangsamung der Reaktion. Damit steigt auch die gemessene Zeit bis zum Verbrauch des verfügbaren Sauerstoffs wieder. Ab diesem Zeitpunkt passt der Begriff ‚Induktionszeit‘ nicht mehr, da die Reaktion bereits induziert und zu großen Teilen abgelaufen ist.

Die Heizöle HEL2 und HEL4 zeigen diesen Verlauf nicht. Es liegt eine größere Schwankung der Werte vor, aber kein eindeutiger Trend. Es ist möglich, dass diese Heizöle entweder eine sehr große Stabilität aufweisen, sodass sich der Messwert über die Zeit nicht in eine Richtung verändert, oder aber die Heizöle enthalten kaum reaktive Bestandteile.

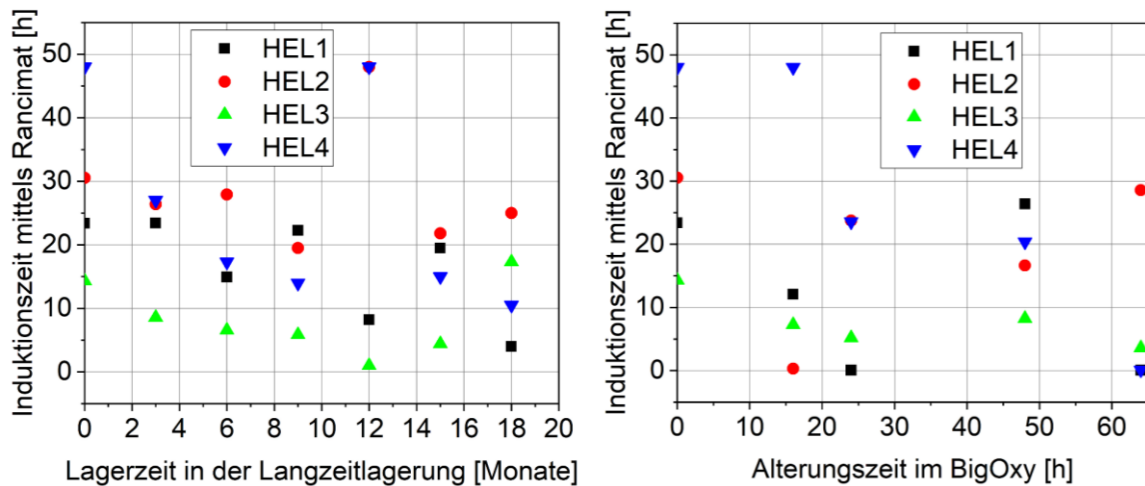


Abbildung 22: Induktionszeit von HEL1 bis HEL4 mittels Rancimat, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung

Der Verlauf der Rancimat-Daten zeigt in allen Proben starke Schwankungen über die Zeit. Es gibt dennoch einen Trend zu kürzeren Induktionszeiten, wenn alle Daten betrachtet werden. Daneben gibt es aber auch immer wieder Proben, bei denen nach langer Alterungszeit hohe Induktionswerte auftreten. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Rancimat-Verfahren gemäß der Norm nur für Heizöle mit Bioanteil vorgesehen ist, sind die Daten mit Vorsicht zu betrachten. Daneben kann durch einen Blick auf die Rohdaten bestätigt werden, dass die automatische Auswertung der Leitfähigkeitsverläufe nicht immer korrekt erfolgt, vor allem für gealterte Proben. Die Auswertung beruht darauf, dass der Schnittpunkt zwischen der Verlängerung der Startphase und der späteren Phase mit steilem Anstieg gebildet wird. Die Differenzierung der Phasen ist für gealterte Proben immer schwieriger, da eine Verlängerung der Startphase kaum möglich ist und es frühzeitig zu einem Anstieg der Leitfähigkeit kommt. Dies ist in Abbildung 23 am Beispiel von HEL1 im frischen Zustand und nach 15 Monaten gezeigt.

Es ist ersichtlich, dass zum einen die Auswertung bei älteren Proben schwieriger ist, und dass die manuell bestimmten Werte deutliche Abweichungen zu den automatisch bestimmten Verläufen zeigen. Für die frische Probe HEL1 ergibt die automatische Auswertung eine Induktionszeit von 23,38 h (Tabelle 7), mittels der manuellen Ermittlung ergeben sich etwa 16 h. Für 15 Monate liegen die Werte bei 4 h aus der automatischen Auswertung und etwa 7 h für die manuelle Auswertung, wobei die Genauigkeit der manuellen Auswertung schlechter wird mit steigender Alterungszeit. Die Daten der

Rancimat-Messungen werden, unter anderem aufgrund der Ungenauigkeiten, nicht in der Modellbildung berücksichtigt.

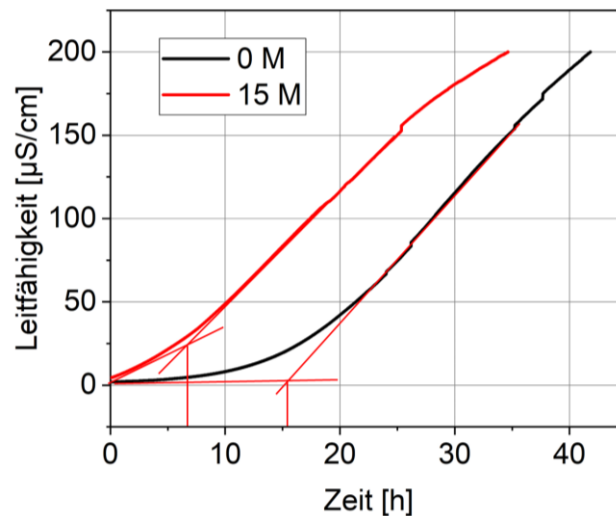


Abbildung 23: Manuelle Auswertung der Rancimat-Rohdaten am Beispiel von HEL1 frisch und nach 15 Monaten

5.1.3 Verlaufsdaten der Gesamtverschmutzung

Der Verlauf der Gesamtverschmutzung der Proben ist in Abbildung 24 dargestellt. Für HEL1 und HEL2 nimmt die Gesamtverschmutzung über die Zeit immer weiter zu. Der Unterschied liegt in den absoluten Werten. Während bei HEL2 alle Werte unterhalb der laut DIN 51603-1 zulässigen Grenze von 24 mg/kg bleiben, wird diese von HEL1 überschritten. HEL3 zeigt ebenfalls steigende Werte der Gesamtverschmutzung in der Langzeitlagerung bis hin zur Überschreitung des Grenzwerts. In der Schnellalterung zeigt sich für HEL3 kaum eine Änderung und der Wert bleibt unterhalb des Grenzwerts. HEL4 zeigt sowohl in der Langzeitlagerung als auch in der Schnellalterung ausschließlich sehr niedrige Werte. Diese liegen alle unterhalb der Grenze von 10 mg/kg, ab der das Verfahren laut Norm erst anwendbar ist.

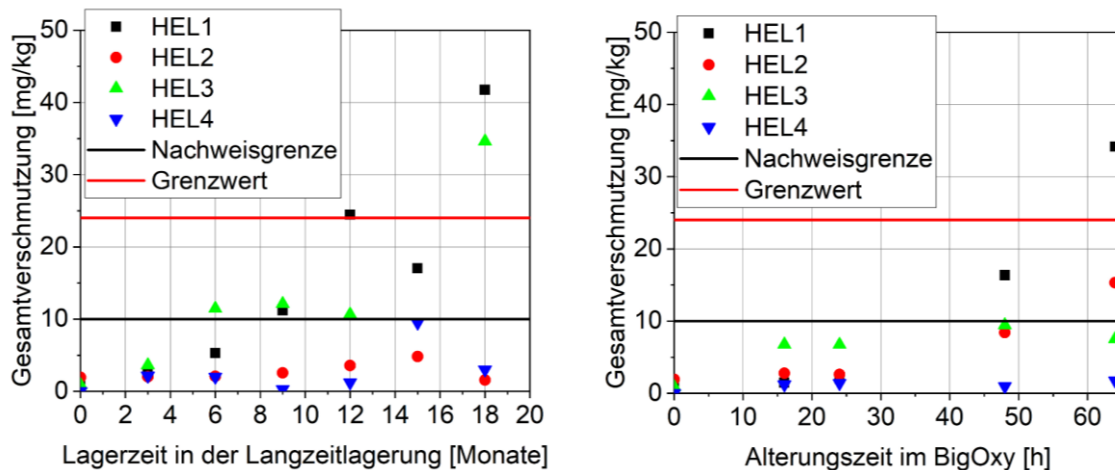


Abbildung 24: Gesamtverschmutzungen von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung. Zusätzlich sind die Nachweisgrenze und der Grenzwert nach DIN 51603-1 eingetragen

5.1.4 Verlaufsdaten der Säurezahl

Die Änderungen der Säurezahlen für die Lang- und Schnellalterung sind in Abbildung 25 gezeigt. Die Tendenz der Säurezahl ist für einige Heizöle (HEL2, HEL4) nicht eindeutig. Für HEL1 und HEL3 liegt die Tendenz hin zu steigenden Werten im Verlauf der Alterungszeit.

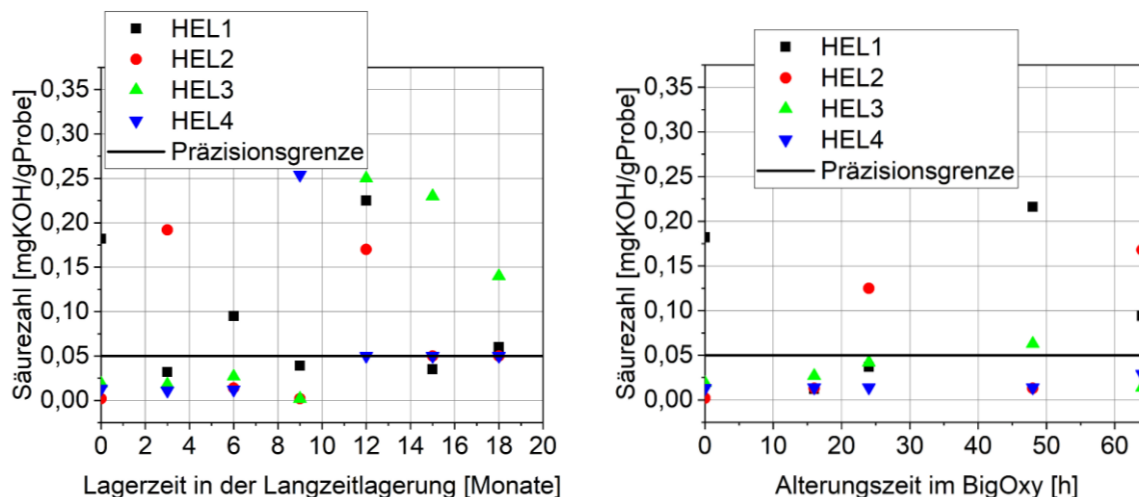


Abbildung 25: Säurezahlen von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung. Die Präzisionsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,05 mg KOH/g Probe

Für HEL1 liegt die Säurezahl im frischen Zustand am höchsten, der Verlauf danach startet niedriger und steigt dann wieder an. HEL2 zeigt stark schwankende Werte, jedoch kommen über die Zeit niedrige und hohe Werte vor. HEL3 zeigt bis zu 9 Monaten bzw. 30 h Werte unterhalb der Präzisionsgrenze des Verfahrens, danach zeigen sich zum Teil höhere Werte. Bei HEL4 bleiben alle Werte unter der Präzisionsgrenze von

0,05 mg KOH/g, bis auf einen einzelnen höheren Wert nach 9 Monaten Langzeitlagerung.

5.1.5 Verlaufsdaten des Wassergehalts

Die gemessenen Wassergehalte während beider Alterungstests sind in Abbildung 26 dargestellt. Hinsichtlich des Wassergehalts ergibt sich ebenfalls die Tendenz zu steigenden Werten. Es kommt auch hier zu Schwankungen, zum Teil zeigen ältere Proben wieder niedrigere Wassergehalte.

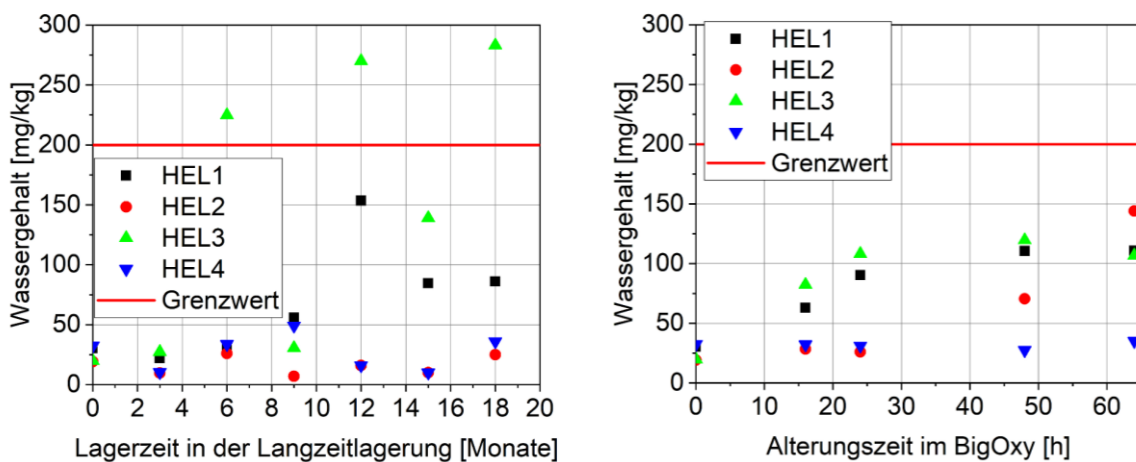


Abbildung 26: Wassergehalte von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung

Das HEL1 zeigt in beiden Alterungsarten einen nahezu kontinuierlich ansteigenden Wassergehalt. HEL2 dagegen zeigt den Anstieg erst nach einer längeren Zeit ohne signifikante Veränderung. Bei HEL3 und HEL4 gibt es größere Schwankungen der Werte, für HEL4 aber auf niedrigerem Niveau als für HEL3. Die Werte in HEL3 übersteigen zum Teil den nach DIN51603-1 zulässigen Maximalwert von 200 mg/kg, dies ist für die anderen Heizöle nicht der Fall.

5.1.6 Verlaufsdaten der Dichte

Die Dichte aller Heizöle steigt über die Zeit an (Abbildung 27). Dabei ergibt sich durch die Verdampfung flüchtiger Bestandteile der Proben bei offener Lagerung eine größere Änderung als in der geschlossenen Schnellalterung.

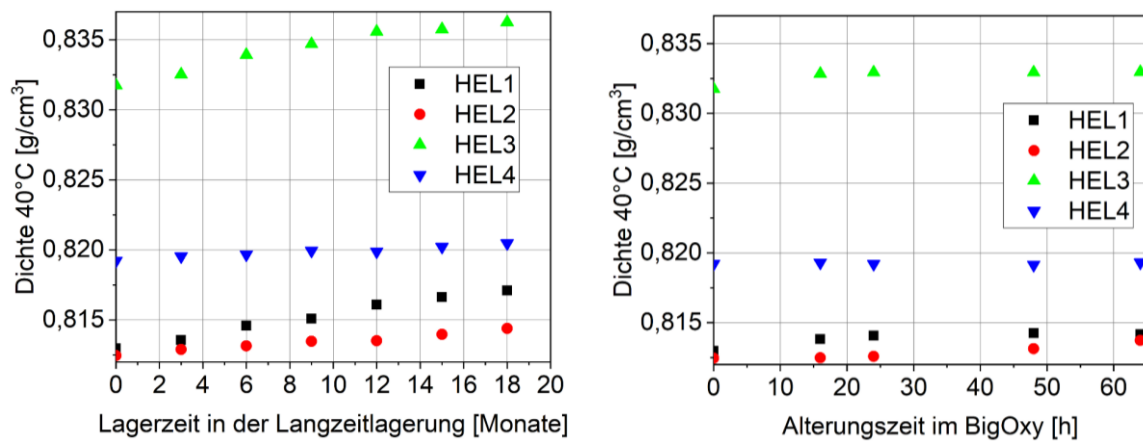


Abbildung 27: Dichten von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung

Im Falle von HEL1 und HEL3 ist am Ende der Langzeitlagerungsdaten ein Abflachen des Verlaufs zu beobachten, dies ist für die anderen beiden Heizölen nicht der Fall. In der Schnellalterung zeigt sich ebenfalls über die Zeit ein Anstieg der Dichte, dieser fällt jedoch geringer aus. HEL1 und HEL3 zeigen vor allem zu Beginn einen Anstieg, der dann abflacht. Die Dichte von HEL2 zeigt einen steiler werdenden Anstieg über die Zeit. HEL4 zeigt kaum eine absolute Änderung der Dichte über die Zeit.

5.1.7 Verlaufsdaten der Viskosität

Die Viskosität nimmt in allen Proben zu (Abbildung 28). Die Änderungen der Viskosität sind in der Langzeitlagerung um ein Vielfaches größer als die in der Schnellalterung. Die Viskosität wird von unterschiedlichen Effekten beeinflusst, wie auch in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Ein wichtiger Effekt ist die Verdampfung von leichtflüchtigen Bestandteilen der Probe. Da die Langzeitlagerung offen durchgeführt wird, können hier Anteile besser verdampfen als in der geschlossenen Schnellalterung.

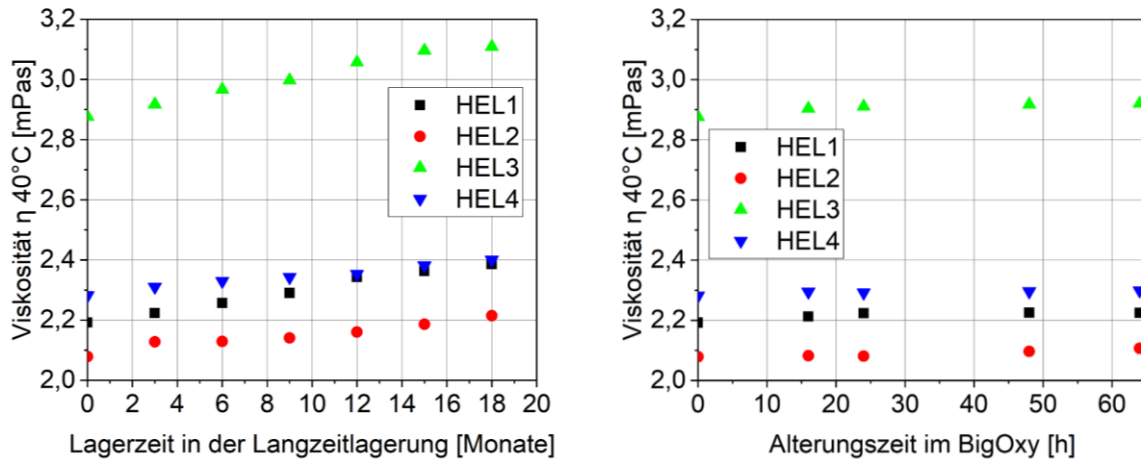


Abbildung 28: Viskosität von HEL1 bis HEL4, links aus der Langzeitlagerung, rechts aus der Schnellalterung

Den Verläufen aus der Langzeitlagerung ist zu entnehmen, dass die Werte einer s-förmigen Kurve folgen. Bei HEL2 und HEL4 scheint der Verlauf erst zu beginnen, das Abflachen der Kurve ist mit dem Ende des Versuchs noch nicht erreicht. Die absoluten Werte von HEL3 weichen von den übrigen signifikant nach oben ab, der Verlauf ist jedoch ähnlich.

5.2 Sensordaten

Die Sensordaten aus der Langzeitlagerung und aus dem Schnellalterungsprüfstand werden in diesem Abschnitt dargestellt. Für die Sensordaten aus der Langzeitlagerung gibt es zu einigen Zeitpunkten mehrere Messpunkte. Alle sechs Wochen wurde das Öl aus der Flasche vermessen, die für insgesamt 18 Monate gelagert wurde. Alle drei Monate wurde zusätzlich das Öl aus der zu dem Zeitpunkt ausgelagerten Flasche vermessen. Die beiden Läufe in der Schnellalterung sind mit einem Abstand von 10 Monaten aufgenommen worden. Es treten daher einige Unterschiede auf da die Heizöle in der Zwischenzeit bei der Lagerung auch leichte Alterungseffekte zeigen.

5.2.1 Verlaufsdaten der Viskosität

Die Messdaten des Viskositätssensors während der Schnellalterung zeigen starke Schwankungen (Abbildung 29 und Abbildung 30). Im Schnellalterungsprüfstand zeigt sich durch die kurzen Messintervalle ein breiter Korridor, in dem sich die Messdaten bewegen, sodass der eigentliche Verlauf nicht gut erkennbar ist. Dies ist in Abbildung 29 und Abbildung 30 links zu sehen.

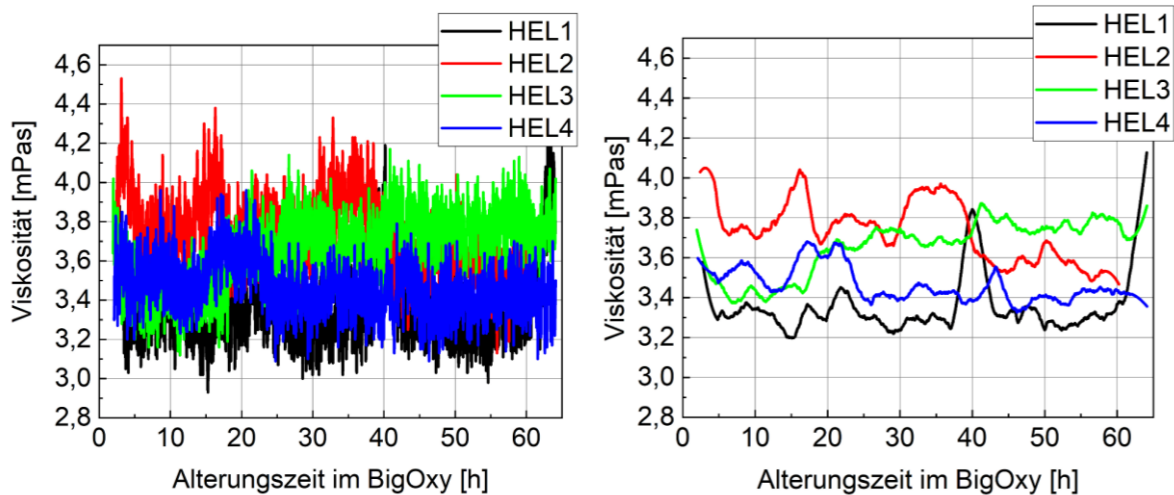


Abbildung 29: Dynamische Viskosität von HEL1 bis HEL4 aus dem ersten Lauf im Schnellalterungsprüfstand. Links: Rohdaten, Rechts: Geglättete Verläufe

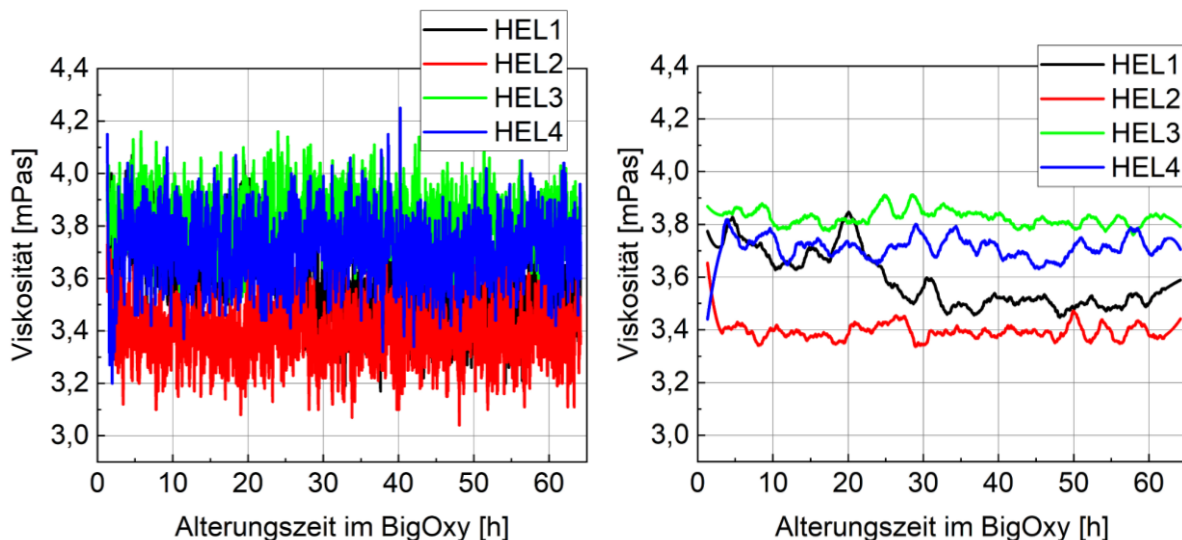


Abbildung 30: Dynamische Viskosität von HEL1 bis HEL4 aus dem zweiten Lauf im Schnellalterungsprüfstand. Links: Rohdaten, Rechts: Geglättete Verläufe

Die Glättung der Daten wird für die Verdeutlichung der Veränderungen angewendet. Das Glättungsverfahren wird im Rahmen der Entwicklung des Alterungsmodells (Abschnitt 6.2) noch näher beschrieben. Auch mit Glättung zeigen die Daten noch Schwankungen, aber für einige Proben sind Trends zu erkennen. HEL3 zeigt im ersten Lauf einen ansteigenden Verlauf, HEL2 einen abnehmenden. Im zweiten Lauf ist, außer für HEL1, über die Alterungszeit in der Schnellalterung keine signifikante Veränderung des Wertes zu sehen. Einen Abfall der Viskosität bei ca. 25 h Laufzeit wird für HEL1 gemessen.

Insgesamt sind die Werte nur schwer interpretierbar. Es gibt keine eindeutig zuzuordnenden Trends für alle Proben. Vermutlich ist der verwendete Sensor nicht ausreichend sensibel für die Erfassung sehr kleiner Veränderungen der Viskosität. Dazu kommt, dass die gemessene Viskosität außerhalb des nominellen Messbereichs des Sensors liegt. Neben diesen Effekten ist auch der absolute Wert der Messungen hier nicht korrekt. Gemessene Werte bei 40 °C liegen deutlich niedriger, und die Viskosität nimmt mit der Temperatur ab. Die Diskrepanz hängt mit der in der Auswertungssoftware verwendeten Umrechnung zusammen, die für Hydrauliköle vorgesehen ist. Für die weitere Betrachtung ist jedoch der Verlauf der Daten wichtig und nicht die absoluten Werte, sodass mit den Daten dennoch weiter gearbeitet wird.

Ähnliche Effekte haben sich auch in der Langzeitlagerung gezeigt (Abbildung 31). Die starken Schwankungen der Werte über die Zeit zeigen keine erkennbaren Trends.

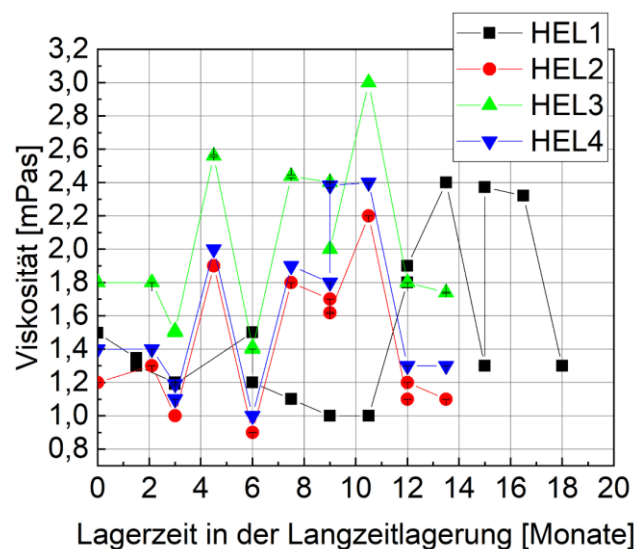


Abbildung 31: Dynamische Viskosität von HEL1 bis HEL4 aus der Langzeitlagerung

Darüber hinaus fällt auf, dass die Verläufe von HEL2 bis HEL4 sich parallel bewegen. Dies weist darauf hin, dass die Messwerte durch Umweltfaktoren wie die Raumtemperatur während der Messung beeinflusst wurden. HEL1 folgt diesem Verlauf nicht, da es zu einer anderen Zeit eingelagert und dementsprechend auch ausgelagert und gemessen wurde.

5.2.2 Verlaufsdaten der Permittivität

Für den Realteil der Permittivität, der hier gezeigt ist, sind die Werte ebenfalls unregelmäßig, aber diese lassen mehr Trends erkennen als bei der Viskosität. Im ersten Lauf

(Abbildung 32 links) zeigt HEL1 einen ansteigenden Verlauf, HEL2 und HEL3 tendieren zu niedrigeren Werten und bei HEL4 gibt es nur kleine Veränderungen. Der Aufwärtstrend von HEL1 ist auch im zweiten Lauf zu erkennen und der Abwärtstrend von HEL3 ebenfalls. HEL2 und HEL4 zeigen im zweiten Lauf wenig Änderungen.

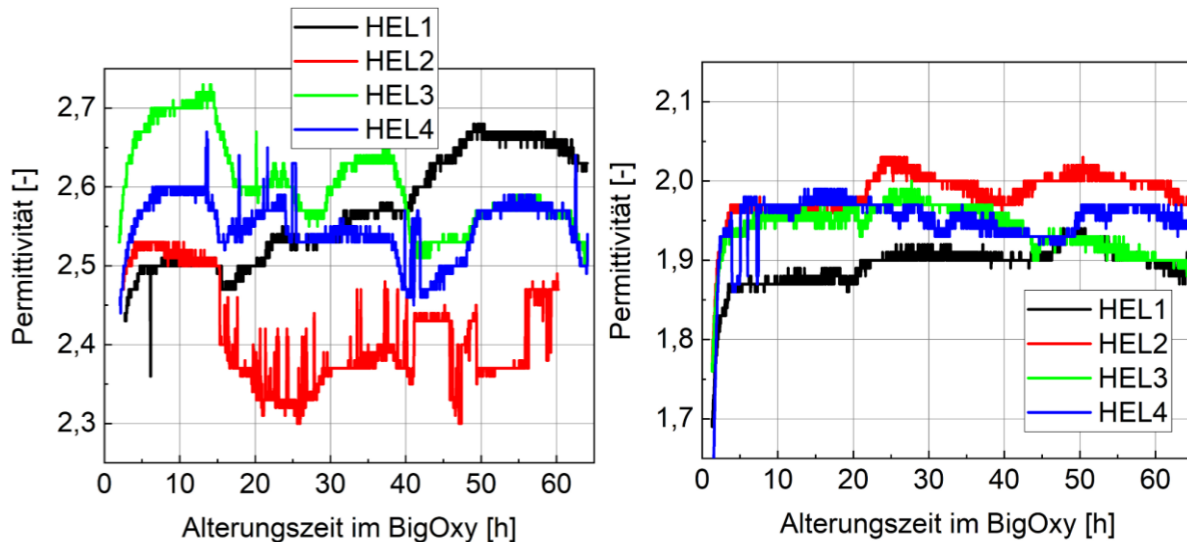


Abbildung 32: Permittivität von HEL1 bis HEL4 aus der Schnellalterung, Links: Lauf 1, Rechts: Lauf 2

Für HEL1 sind in der Langzeitlagerung große Schwankungen zu erkennen. Die übrigen drei Heizöle zeigen über die Lagerzeit eine Aufwärtsbewegung. Die Daten der Permittivität stimmen damit für die Schnellalterung und die Langzeitlagerung besser überein als die der Viskosität.

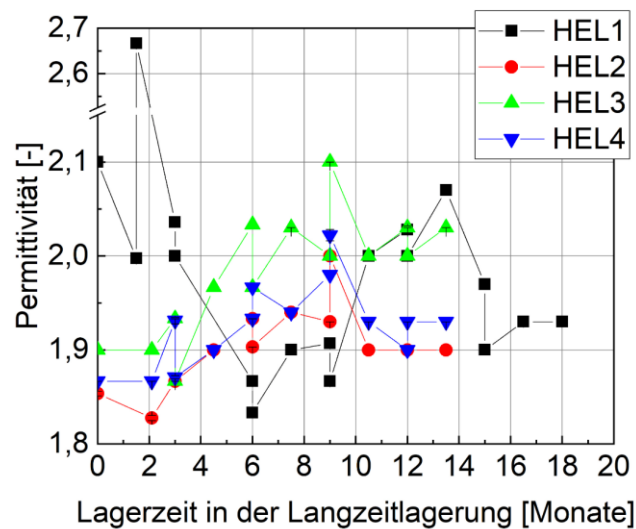


Abbildung 33: Permittivität von HEL1 bis HEL4 aus der Langzeitlagerung

5.2.3 Verlaufsdaten der elektrischen Leitfähigkeit

Die deutlichsten Änderungen während der Alterungszeit zeigen die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Für die beiden Läufe im Schnellalterungsprüfstand ist dieser in Abbildung 34 gezeigt.

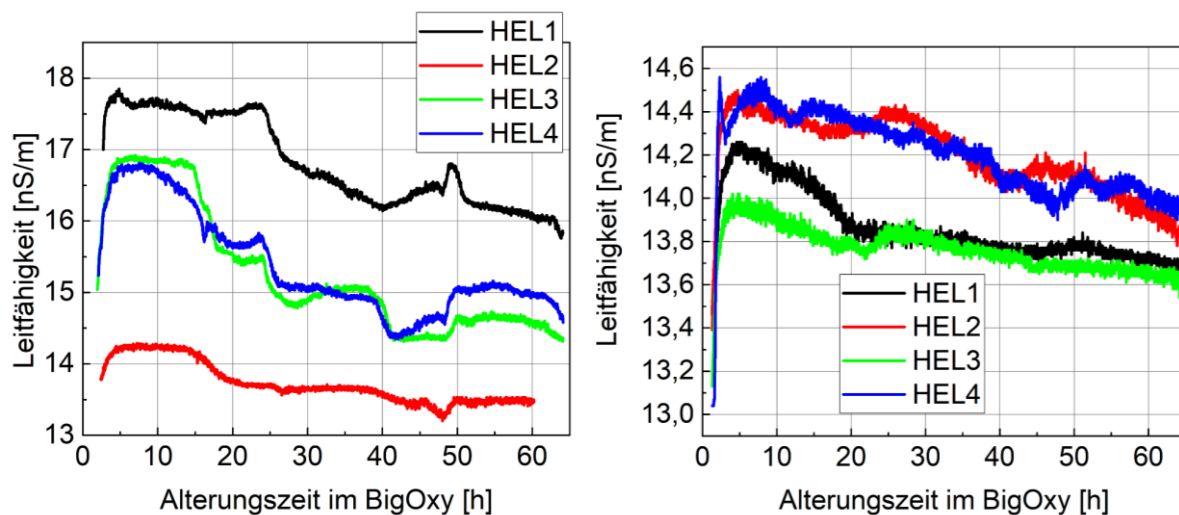


Abbildung 34: Elektrische Leitfähigkeit von HEL1 bis HEL4 aus der Schnellalterung, Links: Lauf 1, Rechts: Lauf 2

Bei allen Proben zeigt sich zu Beginn noch ein Anstieg der Leitfähigkeit, diese ist auf den Temperatenausgleich im Reaktor zurückzuführen. Anschließend gibt es bei den Proben eine Phase ohne große Veränderungen und dann einen Abfall der Messwerte. Dieser findet jeweils zwischen etwa 15 und 25 h Laufzeit statt. Im Anschluss gibt es gerade im ersten Lauf wieder flachere Verläufe, im zweiten Lauf gibt es einen weiteren Abfall.

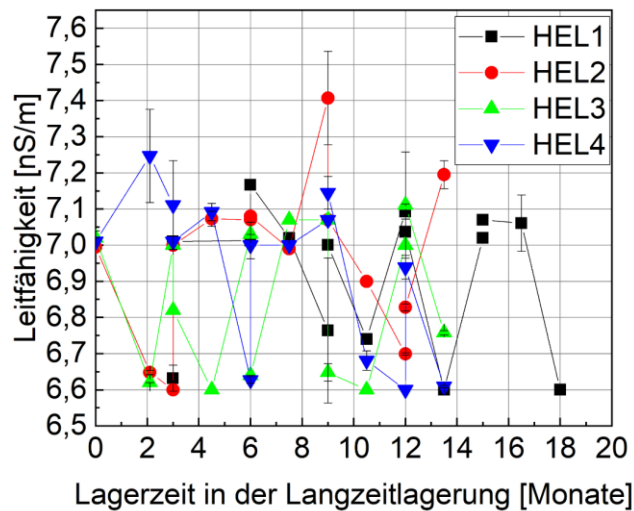


Abbildung 35: Elektrische Leitfähigkeit von HEL1 bis HEL4 aus der Langzeitlagerung

In der Langzeitlagerung ist kein Trend der Daten über die Zeit zu erkennen. Es gibt Schwankungen der Werte, die zufällig wirken. Alle Proben zeigen ähnliche Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit und es gibt keine erkennbare zeitliche Entwicklung.

Ein Abfall der elektrischen Leitfähigkeit über die Zeit in der Schnellalterung, im Gegensatz zu der Langzeitlagerung, kann über den Abbau von Antistatik-Additiven erklärt werden. Der Aufbau von Alterungsprodukten wie Säuren sollte die Leitfähigkeit über die Alterung erhöhen, der Effekt des Additivabbaus scheint diesen Effekt jedoch zu überwiegen. Die Additive werden nur bei den hohen Temperaturen in der Schnellalterung abgebaut, in der Langzeitlagerung geschieht dies nicht.

6 Erstellung eines Vorhersagemodells

In diesem Kapitel sollen die in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse ausgewertet und zur Entwicklung eines Alterungs- und Vorhersagemodells verwendet werden. Dazu wird zunächst eine Fit-Funktion für die gewonnenen Daten beschrieben und auf alle relevanten Daten angewendet. Die Fit-Parameter werden dann eingesetzt, um Korrelationen zwischen Langzeitlagerung und Schnellalterung zu finden und daraus ein Modell abzuleiten. Dieses Modell stützt sich vor allem auf die aus den Fits gewonnenen Zeitpunkte der stärksten Änderung in den Proben. Schließlich soll aus dem entwickelten Modell eine Vorgehensweise für weitere Proben abgeleitet werden.

6.1 Entwicklung von Fit-Funktionen

Angelehnt an den kinetischen Verlauf der Alterungsreaktion (Abschnitt 2.1.1), folgt der zeitliche Verlauf der Akkumulation von Alterungsprodukten einer s-förmigen Kurve. Eine solche Form wird durch die sigmoidale Boltzmann-Funktion gut abgebildet. Diese wird durch Gleichung (23) beschrieben:

$$f(t) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{t-t_0}{dt}}} \quad (23)$$

Dabei ist A_1 der Wert der Funktion vor der Änderung, A_2 der Wert nach der Änderung, t_0 der Wendepunkt der Funktion und dt ein Maß für die Steigung am Wendepunkt. Für den Parameter t wird hier die Laufzeit des Versuchs verwendet.

Die exakte Steigung S am Wendepunkt lässt sich durch den folgenden Ausdruck darstellen [Heusser 21]:

$$S = \frac{A_2 - A_1}{4dt} \quad (24)$$

Die Gleichung wird auch aus dem Englischen mit SBE (Sigmoid-Boltzmann Equation) bezeichnet und findet Anwendung in vielen Zusammenhängen. Beispiele sind biologische Themen [Dubois 09, Heusser 21, Mondal 12] oder die Polymerforschung [Love 08, Navarro 11, Rahaman 12]. Die grundlegende Annahme ist, dass es einen Zustand gibt, der dann, angestoßen durch ein Ereignis, eine deutliche Veränderung durchmacht, bis ein neues Gleichgewicht erreicht ist. Die Parameter erlauben Rückschlüsse auf den Anfangs- und Endzustand, den Zeitpunkt der Änderung und die Geschwindigkeit der Änderung.

In der Abbildung 36 sind die in diesem Abschnitt beschriebenen Funktionen zur besseren Anschaulichkeit geplottet.

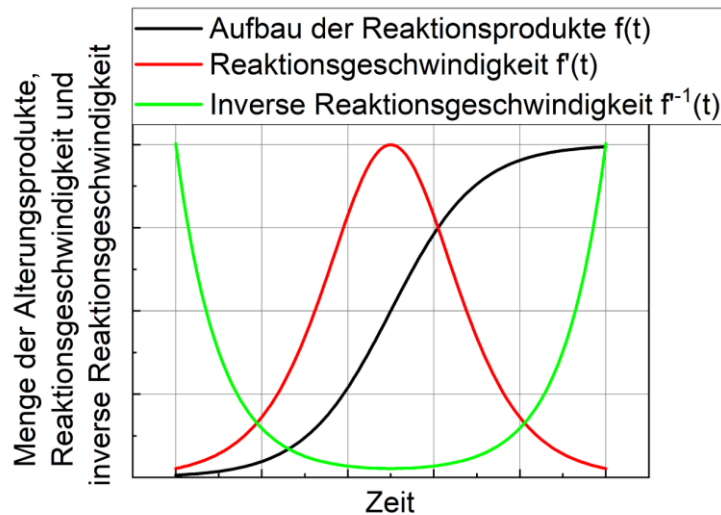


Abbildung 36: Plot der Funktionen, mit denen der Aufbau der Reaktionsprodukte, die Reaktionsgeschwindigkeit und die inverse Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben werden können. Die Funktionen wurden auf der y-Achse skaliert, um gleichzeitig gut sichtbar zu sein

Für die gegebene Anwendung sind vor allem der Zeitpunkt der Änderung sowie deren Geschwindigkeit entscheidend. Die absolute Änderung zwischen Anfangs- und Endzustand kann vor allem im Vergleich zu anderen Proben eine relevante Information darstellen, jedoch weniger im Zusammenhang mit der Vorhersage des Alterungsverhaltens einzelner Proben. Diese Funktion lässt sich auf alle Analysenwerte anwenden, die den Verlauf der Bildung von Alterungsprodukten verfolgen. Dies gilt für die Leitfähigkeit, die Permittivität, die Säurebildung, die Dichte und die Viskosität. Während die Leitfähigkeit und Permittivität primäre Reaktionsprodukte verfolgen, hängen Dichte, Viskosität und Säurebildung stärker mit sekundären Reaktionsprodukten zusammen. Daher werden sich beim Fit der Daten unterschiedliche Werte für den Zeitpunkt der stärksten Änderung ergeben, je nachdem, welche physikalischen Änderungen hinter den Parametern stehen.

Bei der Gesamtverschmutzung handelt es sich ebenfalls um einen Analysenwert, welcher den Aufbau von Alterungsprodukten in Form suspendierter Partikel detektiert. Dabei handelt es sich um sekundäre Reaktionen. Bereits entstandene Oxidationsprodukte lagern sich zu Partikeln zusammen, die unlöslich werden und sedimentieren. Das Absinken der Partikel sorgt für geringere Messwerte bei stark gealterten Proben. Der Verlauf sollte also bei kurzen Alterungszeiten Gleichung (23) folgen, bei längeren jedoch nicht mehr.

Für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Ableitung der Funktion in Gleichung (23) relevant. Diese lässt sich beschreiben durch folgenden Ausdruck:

$$f'(t) = - \frac{(A_1 - A_2) \cdot e^{\frac{t-t_0}{dt}}}{dt \cdot \left(1 + e^{\frac{t-t_0}{dt}}\right)^2} \quad (25)$$

Die Funktion hat, wie auch in Abbildung 36 gezeigt, einen symmetrischen Verlauf, erst ein Anstieg, der steiler wird, dann ein Abflachen und ein Maximum, nach dem sie wieder sinkt, bis sie sich wieder null annähert. Mit der Reaktionsgeschwindigkeit hängt die gemessene Induktionszeit der PetroOxy-Methode zusammen. Der Zusammenhang ist invers, d. h. je größer die aktuelle Reaktionsgeschwindigkeit in der Probe, desto kürzer ist die Zeit, bis zu der eine definierte Menge Sauerstoff eingebaut ist, und damit die über den Druckabfall gemessene Induktionszeit. Der Verlauf von PetroOxy-Daten, bei denen es zunächst zu einem Abfall der Induktionszeit kommt, und später wieder zu einem Anstieg, kann daher mittels Gleichung (26) beschrieben werden.

$$f'^{-1}(t) = - \frac{dt \cdot \left(1 + e^{\frac{t-t_0}{dt}}\right)^2}{(A_1 - A_2) \cdot e^{\frac{t-t_0}{dt}}} + B \quad (26)$$

Der zusätzliche Parameter B ist ein Lageparameter. Mit einem Fit ist es nicht möglich A_1 und A_2 separat zu erfassen, sondern nur einen Wert für die Differenz.

Neben dem PetroOxy-Verfahren stellt die Rancimat-Methode ein Messverfahren für die aktuelle Reaktionsgeschwindigkeit dar. Es gibt jedoch messtechnische Unterschiede, sodass nicht der gesamte Verlauf erfasst werden kann. Dieser Effekt ist auch anhand der Daten in Abschnitt 5.1.2 gezeigt worden. In einer frischen Probe gibt es keine Alterungsprodukte, sodass auch die Leitfähigkeit zu Beginn für die Rancimat-Messung nahezu bei null liegt. Nach der Induktionsphase steigt sie dann aufgrund der gebildeten Alterungsprodukte an. Ist eine Probe jedoch bereits gealtert, so verschiebt sich der Verlauf zu früheren Induktionszeiten im Vergleich zur frischen Probe. Wenn die Induktionszeit in der Probe zu Beginn der Messung bereits erreicht wurde, dann ist die Bestimmung der aktuellen Induktionszeit aus dem Verlauf der Leitfähigkeit nicht mehr möglich, da bereits gebildete Alterungsprodukte die Leitfähigkeit sofort zu Beginn der Messung ansteigen lassen. Der ausgegebene Wert ist daher ab diesem Zeitpunkt der Alterung nahe null. Es kann auch zu Fehlinterpretationen durch die Auswertungssoftware kommen, die dann wieder längere Induktionszeiten ausgibt.

Der einzige gemessene Parameter, der sich nicht über die genannten Gleichungen beschreiben lässt, ist der Wassergehalt der Proben. Im Laufe der Alterung wird Wasser gebildet, es kommt aber auch zu einem Austausch mit der Luftfeuchtigkeit. Es ist möglich die Wasseraufnahmekapazität mit dem Alterungsverlauf zu korrelieren, dafür

müsste aber jede Probe vor der Messung in einem zusätzlichen Schritt mit Wasser abgesättigt werden. Diese Herangehensweise wurde in der vorliegenden Arbeit nicht weiterverfolgt.

6.2 Vorbereitung der Messdaten

Die Anwendung einer mathematischen Funktion auf die gemessenen Sensordaten erfordert, dass alle Daten von Temperatureffekten bereinigt sein müssen, da diese ansonsten den Verlauf verfälschen. Die für das Fitten verwendeten Sensordaten starten daher erst nach etwa ein bis zwei Stunden der Laufzeit der Schnellalterung, da zuvor noch keine ausreichende Homogenisierung der Temperatur im Reaktor gegeben ist. Für einige Daten wurde zudem eine Glättung vorgenommen, um bei starker Streuung einen besseren Überblick über den Verlauf zu erhalten. Das verwendete Glättungsverfahren wurde von Abraham Savitzky und Marcel J. E. Golay entwickelt [Savitz. 64]. Angewendet wurde es mit einer Fensterbreite von 1000 Punkten und einem Polynom zweiter Ordnung. Dadurch werden kleine Schwankungen ausgeglichen, größere Veränderungen bleiben jedoch sichtbar. Die Glättung erleichtert es die Qualität des Fits optisch zu bewerten. Für den Fit selbst werden die unveränderten Daten verwendet.

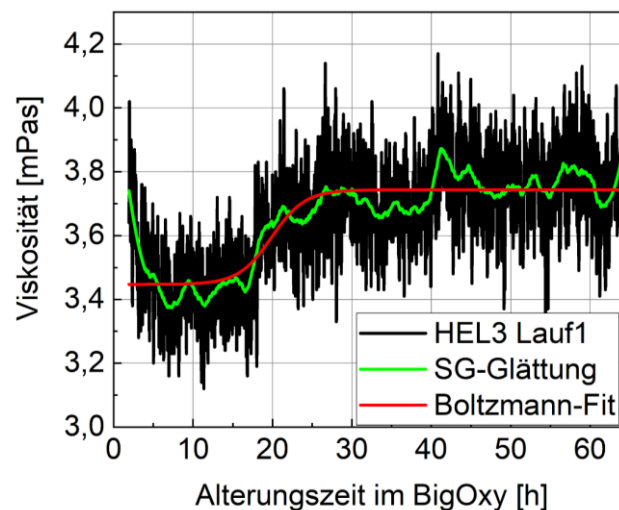


Abbildung 37: Beispieldaten von HEL3, Lauf 1. Der Verlauf wurde für die bessere Bewertung der Qualität des Fits geglättet

Für die Sensordaten aus der Langzeitlagerung gibt es zwei Datenpunkte des gleichen Zeitpunkts. Der erste Wert stammt aus der ausgelagerten Flasche und der zweite aus der 18 Monate gelagerten Flasche. Für das Fitten wurden diese gemittelt.

6.3 Ergebnisse der Fits

Mithilfe der Fit-Funktionen aus Abschnitt 6.1 wurden Fits sowohl der Sensordaten als auch der Analysendaten durchgeführt. Der verwendete Fit-Algorithmus ist der Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Dieser arbeitet numerisch und funktioniert über die Methode der kleinsten Quadrate. Eine Implementierung dieses Algorithmus ist im verwendeten Datenverarbeitungsprogramm ‚Origin 2019‘ enthalten. Die Boltzmann-Funktion (Gl. (23)) ist im Programm ebenfalls hinterlegt, die inverse Ableitung (Gl. (26)) wurde manuell hinzugefügt.

Nur bei etwa einem Drittel der Datensätze reicht die Datenqualität für einen Fit aus. Viele der Datensätze sind leider entweder durch mangelnde Präzision des Sensors oder durch zu große Schwankungen bei der Laboranalytik nicht verwendbar. Die Fitqualität wird abgeschätzt aus den durch den Fit-Algorithmus ausgegebenen Fehlern und der Passgenauigkeit der resultierenden Kurve.

Relevant für die weitere Auswertung sind vor allem die Zeitpunkte der größten Änderung. Diese werden in den Funktionen durch den Parameter t_0 ausgedrückt.

6.3.1 Fits der Sensordaten aus der Schnellalterung

Es wurden zwei Läufe im Schnellalterungsprüfstand für jedes der vier Heizöle HEL1 bis HEL4 durchgeführt und die Sensordaten aufgenommen. Dies sollte die Datenbasis vergrößern. Es hat sich jedoch, auch durch den zeitlichen Abstand zwischen den beiden Versuchsläufen, keine gute Wiederholbarkeit der Messungen gezeigt. Insgesamt ergeben sich bei vier Heizölen und zwei Versuchsläufen mit jeweils drei gemessenen Größen 24 Datensätze.

Auf alle Datensätze wurde die jeweilige Fit-Funktion angewendet. Erfolgreiche Fits waren nicht für alle Datensätze möglich. Für fünf der 24 Datensätze gab es entweder so große Schwankungen, dass ein Fit nicht möglich war, oder es gab keine signifikanten Änderungen der Messdaten über die Laufzeit. Daneben konnte bei sieben der 24 Datensätze nur ein Teilbereich gefittet werden, da im weiteren Verlauf zu große Schwankungen für einen vollständigen Fit aufgetreten sind. Insgesamt ist die Datenbasis leider nicht besonders zuverlässig, weitere Messungen mit einem besser geeigneten Sensor wären in der Zukunft noch notwendig um die hier gefundenen Zusammenhänge zu bestätigen.

Die erhaltenen Fitparameter der verschiedenen Messverfahren für die vier untersuchten Heizölen sind in Tabelle 8 angegeben. Die Diagramme zu den Daten mit der eingefügten Fit-Kurve sind im Anhang 10.1 vollständig zu finden.

Tabelle 8: *Fit-Ergebnisse für die Sensordaten der Schnellalterungsversuche. Es gibt jeweils einen ersten Lauf HELx-1 und einen zweiten Lauf HELx-2*
**Fit-Ergebnisse nur für einen Teilbereich der Daten. LF: Leitfähigkeit, P: Permittivität, V: Viskosität. Die Parameter A_1 und A_2 haben jeweils die Einheit des ausgewerteten Messwerts, t_0 hat die Einheit Stunden*

Datensatz	A_1	Fehler	A_2	Fehler	t_0	Fehler	dt	Fehler
HEL1-1 LF	17,6	0,002	16,3	0,002	28,1	0,034	3,1	0,030
HEL1-1 P	2,5	0,000	2,7	0,000	36,9	0,054	6,4	0,052
HEL1-1 V	-	-	-	-	-	-	-	-
HEL1-2 LF*	14,2	0,001	13,8	0,000	16,0	0,039	4,1	0,031
HEL1-2 P*	1,9	0,000	1,9	0,000	21,2	0,024	0,6	0,021
HEL1-2 V	3,7	0,002	3,5	0,001	24,8	0,085	1,0	0,074
HEL2-1 LF	14,2	0,001	13,7	0,001	17,6	0,021	1,3	0,019
HEL2-1 P	2,5	0,001	2,4	0,000	15,3	0,027	0,5	0,023
HEL2-1 V	3,8	0,002	3,6	0,002	39,9	0,053	0,3	0,047
HEL2-2 LF	-	-	-	-	-	-	-	-
HEL2-2 P	2,0	0,000	2,0	0,000	21,6	0,028	0,3	0,024
HEL2-2 V	-	-	-	-	-	-	-	-
HEL3-1 LF	2,7	0,000	2,6	0,000	16,3	0,017	0,6	0,014
HEL3-1 P*	3,4	0,001	3,7	0,001	19,9	0,049	2,1	0,042
HEL3-1 V	16,9	0,008	14,9	0,006	18,6	0,050	5,3	0,058
HEL3-2 LF*	14,0	0,001	13,8	0,000	12,4	0,070	2,3	0,057
HEL3-2 P*	2,0	0,000	1,9	0,000	46,5	0,103	4,3	0,086
HEL3-2 V	-	-	-	-	-	-	-	-
HEL4-1 LF*	16,9	0,008	14,9	0,006	18,6	0,050	5,3	0,058
HEL4-1 P	2,6	0,000	2,5	0,000	25,6	0,081	0,3	0,071
HEL4-1 V	3,4	0,001	3,6	0,001	23,8	0,026	-0,2	0,023
HEL4-2 LF	14,4	0,002	14,0	0,002	35,3	0,162	4,9	0,148
HEL4-2 P*	2,0	0,000	1,9	0,000	32,4	0,140	4,6	0,129
HEL4-2 V	-	-	-	-	-	-	-	-

6.3.2 Fits der Sensordaten der Langzeitlagerung

Aus den Sensordaten der Langzeitlagerung waren Fits nur für die Permittivitätsdaten möglich. Die übrigen Daten zeigten entweder zu wenige Veränderungen oder zu sprunghafte Werteänderungen.

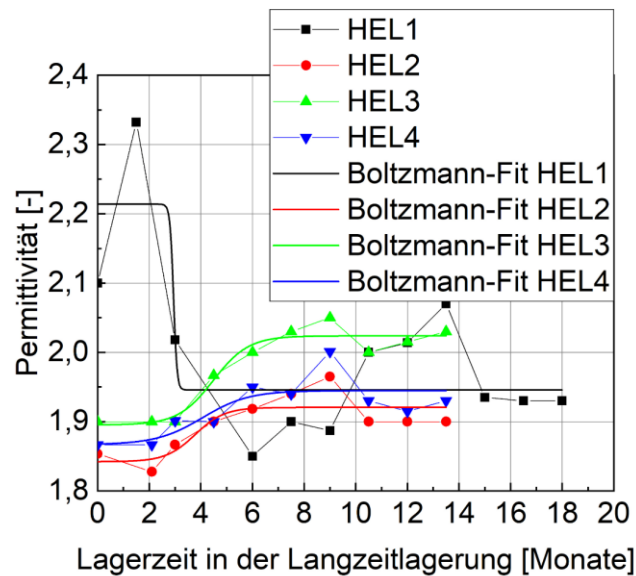


Abbildung 38: Permittivität der Heizöle in der Langzeitlagerung mit Boltzmann-Fits

In der Abbildung 38 sind die Fits für die Permittivität abgebildet. Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben wurden die Daten gleicher Zeitpunkte gemittelt. Der Verlauf von HEL2 bis HEL4 ähnelt sich. Es gibt jeweils einen Anstieg, der dem s-förmigen Verlauf der Boltzmann-Funktion gut folgt. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Fits aufgeführt.

Tabelle 9: Übersicht über die Fit-Parameter der Permittivität der vier Heizöle aus der Langzeitlagerung. Die Parameter A_1 und A_2 haben jeweils die Einheit des ausgewerteten Messwerts, t_0 hat die Einheit Stunden

Probe	A_1	Fehler	A_2	Fehler	t_0	Fehler	dt	Fehler
HEL1	2,2	0,094	1,9	0,030	2,9	2633475	0,1	2858722
HEL2	1,8	0,023	1,9	0,011	3,8	1,026	0,6	0,677
HEL3	1,9	0,014	2,0	0,008	4,5	0,394	0,7	0,383
HEL4	1,9	0,031	1,9	0,014	4,1	1,524	0,9	1,228

Der Fit für HEL1 ist schlecht, die Fehler auf die Parameter t_0 und dt sind groß und übersteigen die Werte selbst um ein Vielfaches. Dieser Fit wurde daher für die weitere Auswertung nicht berücksichtigt. Die übrigen Fits haben eine bessere Qualität und lassen sich für die weitere Auswertung einsetzen.

6.3.3 Auswertung und Fits der Analysendaten

Für die Analysendaten konnten aufgrund der Datenqualität nur teilweise brauchbare Fit-Ergebnisse erzielt werden. Während die meisten Daten mit der Boltzmann-Funktion (Gl. (23)) gefittet wurden, kam für die Oxidationsstabilität mittels PetroOxy die inverse Ableitung der Funktion (Gl. (26)) zum Einsatz, wie auch in Abschnitt 6.1 beschrieben.

Für viele Datensätze sind die resultierenden Fehler deutlich höher als bei den Fits der Sensordaten, da sich die Berechnungen auf viel weniger Punkte stützen. Sie müssen jedoch mit ausgewertet werden, da die Sensordaten aus der Langzeitlagerung nicht genug Grundlage für ein Alterungsmodell bieten. Tabelle 10 gibt die Fit-Ergebnisse der vier Heizöle für die gemessenen Laboranalysen aus der Schnellalterung an.

Tabelle 10: Übersicht über die Parameter der Fits der Analysenwerte von HEL1 bis HEL4 aus der Schnellalterung. Die Parameter A_1 und A_2 haben jeweils die Einheit des ausgewerteten Messwerts, t_0 hat die Einheit Stunden

Probe	Messwert	A_1	Fehler	A_2	Fehler	t_0	Fehler	dt	Fehler
HEL1	WG	26,7	0,095	111,0	0,044	17,6	0,022	5,7	0,024
HEL1	GV	1,4	0,094	38,0	0,866	50,4	0,410	6,4	0,464
HEL1	Visk	2,2	0,000	2,2	0,000	14,4	0,319	3,0	0,454
HEL2	Dichte	0,8	0,000	0,8	0,000	53,9	4,230	12,1	2,429
HEL2	Visk	2,1	0,003	2,1	0,010	47,3	6,662	9,6	6,926
HEL2	GV	2,1	0,574	19,6	5,864	53,4	7,262	9,5	4,645
HEL2	WG	19,4	7,834	313,6	471,82	67,9	37,50	12,8	9,015
HEL3	Dichte	0,8	0,001	0,8	0,000	7,7	8,052	3,6	2,841
HEL3	WG	17,2	16,03	113,2	6,448	13,3	4,075	3,7	3,953

		A	Fehler	B	Fehler	t_0	Fehler	dt	Fehler
HEL1	PO	-7568,8	3,06E+7	42,9	7805,4	38,3	1718,62	2,2	698,08
HEL3	PO	-48,6	104,33	29,0	3,435	39,3	3,398	8,7	5,454

6.4 Korrelation der Fit-Ergebnisse

6.4.1 Ermittlung eines Zeitumrechnungsfaktors

Die Korrelation der Fit-Ergebnisse von Schnellalterung und Langzeitlagerung erfordert die Bestimmung eines Faktors, mit dem sich die Daten möglichst gut in Einklang bringen lassen und die Zeitpunkte der Änderungen zusammenpassen. Dieser Faktor wurde aus den verfügbaren Daten der Heizöle berechnet und mit den übrigen Daten anderer Brennstoffe aus demselben Projekt abgeglichen. Er beschreibt, wie viele Monate in der Langzeitlagerung wie vielen Stunden in der Schnellalterung entsprechen, was den Alterungszustand der Proben angeht. Es wurden in dieser Auswertung wie in der Eileitung zu Kapitel 3 angegeben noch weitere Brennstoffe aus dem zugrundeliegenden Projekt einbezogen (Tabelle 3). Der Faktor wird im Folgenden als Zeitumrechnungsfaktor bezeichnet und erhält im Rahmen dieser Arbeit das Formelzeichen Z_T .

Dabei steht das Suffix T für die Angabe der Temperatur in °C, für die der Umrechnungsfaktor im Verhältnis zu der Schnellalterungstemperatur gilt. Die grundlegende Annahme der Berechnung ist, dass sich die zugrunde liegenden Alterungsreaktionen in den verschiedenen Brennstoffen ähnlich sind und daher die Aktivierungsenergien und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen ein ähnliches Temperaturverhalten aufweisen. Dies erlaubt eine gemeinsame Beschreibung der Heizöle und der anderen Komponenten und Mischungen.

Der Zeitumrechnungsfaktor Z_{40} wurde aus den t_0 -Werten der Fits bestimmt, bei denen sowohl aus der Langzeitlagerung als auch aus der Schnellalterung zum selben Heizöl für denselben Messparameter ein Fit-Wert vorhanden ist. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (27).

$$Z_{40} = \frac{t_0 \text{ aus Langzeitlagerung [Monate]}}{t_0 \text{ aus Schnellalterung [h]}} \quad (27)$$

Dabei müssen die t_0 -Werte jeweils von derselben Probe und demselben Analysen- oder Sensorwert stammen.

Tabelle 11: Berechnung des Zeitumrechnungsfaktors aus den Fit-Parametern. In der letzten Spalte ist die Herkunft der Daten angegeben (Analysenwert oder aus den Sensordaten). Der zuerst genannte Wert ist aus der Langzeitlagerung, der zweite aus der Schnellalterung ermittelt

Probe	Messparameter	Zeitumrechnungsfaktor Z_{40} in Monate/h	Herkunft der Daten
HEL1	Viskosität	0,56	aus Analytik/Analytik
HEL1	Viskosität	0,33	aus Analytik/Sensor
HEL3	Viskosität	0,37	aus Analytik/Sensor
HEL1	WG	0,51	aus Analytik/Analytik
HEL2	GV	0,23	aus Analytik/Analytik
HEL3	Dichte	0,63	aus Analytik/Analytik
HEL1	PO	0,27	aus Analytik/Analytik
HEL3	PO	0,26	aus Analytik/Analytik
RME10	Viskosität	0,25	aus Analytik/Sensor
RME20	Viskosität	0,20	aus Analytik/Sensor
UCOME10	Viskosität	0,38	aus Analytik/Sensor
RME	GV	0,33	aus Analytik/Analytik

Die Tabelle 11 zeigt die verwendeten Daten zur Bestimmung des Zeitumrechnungsfaktors. Der Mittelwert aller gezeigten Werte beträgt 0,36 Monate/h, mit einer Standardabweichung von 39 % des Wertes. Unter Einbeziehung nur der Heizöle ergibt sich

ein Mittelwert von 0,39 Monate/h und 39 % Standardabweichung. Im Folgenden wird der über alle Komponenten gemittelte Wert weiterverwendet.

6.4.2 Temperaturabhängigkeit des Zeitumrechnungsfaktors

Der in Abschnitt 6.4.1 definierte Zeitumrechnungsfaktor gilt für die verwendeten Bedingungen der durchgeführten Langzeitlagerung, also für offene Lagerung bei 40 °C und der Anwesenheit einer Kupferoberfläche. Bei anderen Temperaturen fällt dieser Faktor anders aus. Um die Temperaturabhängigkeit der Alterungsgeschwindigkeit einzubeziehen, wurde das von Svante Arrhenius aufgestellte Arrhenius-Gesetz angewendet. Dieses stellt die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten einer chemischen Reaktion und der Temperatur dar. Der Zusammenhang ist exponentiell. Die zugrunde liegende Formel lautet:

$$k = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (28)$$

Hier ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, A der präexponentielle Faktor, E_a die Aktivierungsenergie der Reaktion, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur in K. Aus den vorliegenden Versuchsdaten lässt sich k nicht extrahieren. Der berechnete Faktor Z_{40} ist jedoch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die gleichen Alterungsreaktionen bei 40 °C und 105 °C.

$$Z_{40} = \frac{k_{105}}{k_{40}} \quad (29)$$

Für die Bestimmung von Z_T für andere Temperaturen kann also Folgendes angenommen werden (Gleichung (30)):

$$\frac{Z_{40}}{Z_T} = \frac{\frac{k_{105}}{k_{40}}}{\frac{k_{105}}{k_T}} = \frac{k_T}{k_{40}} \quad (30)$$

Die tatsächliche Bestimmung des funktionellen Zusammenhangs des Zeitraffaktors mit der Temperatur benötigt mindestens einen weiteren Datenpunkt. Dieser kann aus der Literatur entnommen werden. Mehrere Untersuchungen haben ergeben, dass der Faktor zwischen den Temperaturen von 21 °C und 43 °C bei etwa vier liegt. [Garner 80, Lee 85, Stavin. 80, Stavin. 81] Daneben gibt es auch die sogenannte Van't Hoff'sche Regel. Diese besagt, dass sich für die Temperaturerhöhung von 10 K die Verdoppelung, bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit, ergibt. Dies wurde

bereits 1884 durch Jacobus Henricus van 't Hoff beobachtet und ist auch als Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel bekannt. Diese Regel gilt vor allem für kleine Temperaturunterschiede und in der Nähe der Raumtemperatur. Für größere Temperaturunterschiede wird die Regel zunehmend ungenau, da auch der präexponentielle Faktor A temperaturabhängig ist.

Mithilfe dieser Informationen können die resultierenden Aktivierungsenergien der Alterungsreaktionen im Bereich von 20 °C bis 40 °C bestimmt werden. In der Berechnung müssen die absoluten Temperaturen in K verwendet werden. Die allgemeine Gaskonstante R hat die Einheit J/(mol*K).

$$\frac{Z_{21}}{Z_{43}} = \frac{k_{43}}{k_{21}} = 4 \Rightarrow 4 = \frac{A * e^{\frac{-E_a}{R*316,15K}}}{A * e^{\frac{-E_a}{R*294,15K}}} = e^{\frac{E_a*(316,15K-294,15K)}{R*316,15K*294,15K}} \quad (31)$$

$$E_a = \ln 4 * 8.314 \frac{J}{mol * K} * \frac{316,15K * 294,15K}{316,15K - 294,15K} = 48,72 \frac{kJ}{mol} \quad (32)$$

Die erhaltene Aktivierungsenergie liegt in einem ähnlichen Bereich wie in der Literatur für verschiedene Öle zu finden ist [Badicu 11, Dumitr. 14, Ghorban. 24, Hsieh 24]. Über die Gleichungen (28), (30) und (32) kann dann der Zusammenhang zwischen Z_T und dem bereits bestimmten Z_{40} aufgestellt werden.

$$Z_T = Z_{40} * \frac{k_{40}}{k_T} = Z_{40} * \frac{A * e^{\frac{-E_a}{R*313,15K}}}{A * e^{\frac{-E_a}{R*T}}} = Z_{40} * e^{\frac{-E_a}{R*313,15K}} * e^{\frac{E_a}{R*T}} \quad (33)$$

$$Z_T = 0,359 \frac{Monate}{h} * 7,466 * 10^{-9} * e^{\frac{5860K}{T}} = 2,680 * 10^{-9} \frac{Monate}{h} * e^{\frac{5860K}{T}} \quad (34)$$

Mithilfe der Gleichung (34) lässt sich also temperaturabhängig der Zeitraffaktor berechnen. Dabei ist zu beachten, dass dieser Zusammenhang nur in einem Temperaturbereich um die Raumtemperatur gilt. Für das entwickelte Modell wird angenommen, dass typische Lagertemperaturen zwischen 8 °C und 43 °C abgebildet werden können. Außerhalb dieses Temperaturkorridors wird die Berechnung zunehmend ungenauer.

6.4.3 Zeitliche Abfolge der Änderungen der Analysendaten

Für die Vorhersage von Alterungsverläufen aus einer begrenzten Anzahl an Messdaten muss eine Abfolge der in der Probe auftretenden unterschiedlichen Änderungen ermittelt werden. Dafür wurden die Verhältnisse Q der t_0 -Werte von verschiedenen

Eigenschaften a und b derselben Probe bestimmt (Gleichung (35)) und aus allen im Projekt DGMK 798 gemessenen Proben gemittelt.

$$Q_{a/b} = \frac{t_{0a}}{t_{0b}} \quad (35)$$

Die so ermittelten Faktoren werden für die Implementierung im Alterungsmodell eingesetzt. Auch für diese Berechnungen wird angenommen, dass die Reaktionen in den verschiedenen Proben ähnlich genug sind, um sie gemeinsam zu betrachten. Mit einer größeren Datenbasis könnten sich hier jedoch Unterschiede ergeben, die in Weiterentwicklungen des Modells mit einbezogen werden müssen.

Die Alterungsreaktionen beginnen mit der Bildung von Radikalen durch den Einfluss von Sauerstoff. Dieser Vorgang schlägt sich zuerst in der Permittivität und der elektrischen Leitfähigkeit einer Probe nieder. Der Faktor $Q_{P/LF}$ ist in den Proben im Mittel bei 0,88. Um Abweichungen in der Vorhersage zu minimieren und nicht nur auf einen Wert zu stützen, wird der Mittelwert der t_0 -Werte der Leitfähigkeit und der Permittivität als Grundlage der Berechnung für weitere Parameter verwendet (Gleichung (36)).

$$Q_{a/(P,LF)} = \frac{t_{0a}}{\frac{1}{2}(t_{0P} + t_{0LF})} \quad (36)$$

Die Folgereaktionen zu Alkoholen führen den Effekt der Erhöhung der Permittivität und Leitfähigkeit fort und die im Anschluss entstehenden Säuren werden über die Säurezahl erfasst. Für die Proben, deren Bestimmung eines t_0 -Werts für die Säurezahl möglich war, ergab sich das Verhältnis $Q_{SZ/(P,LF)} = 1,7$. Weitere Folgereaktionen zu polymeren Bestandteilen haben Einfluss auf die Dichte und die Viskosität. Die Gesamtverschmutzung ändert sich zuletzt, da diese von Reaktionen bereits vorhandener Alterungsprodukte abhängt. Hier wurde mit $Q_{GV/(P,LF)} = 2,0$ auch der größte Faktor ermittelt. Die Faktoren stimmen mit der theoretischen Betrachtung der verschiedenen Änderungen gut überein. Die Abfolge der Änderungen in einem geschlossenen System entspricht daher der Liste in Tabelle 12. Der Fehler stammt aus der Standardabweichung der Werte der verschiedenen Proben. Die zugrunde liegenden Werte, aus denen die Tabelle 12 errechnet wurde, sind im Anhang 10.2 aufgeführt.

Tabelle 12: *Reihenfolge auftretender Änderungen verschiedener Messgrößen während der Alterung*

Messgröße <i>a</i>	Messgröße <i>b</i>	Mittelwert aller $Q_{a/b}$	Fehler [%]
Permittivität	Leitfähigkeit	0,88	37
Viskosität (geschlossen)	Leitfähigkeit	1,56	58
Dichte (geschlossen)	Viskosität (geschlossen)	0,96	31
Säurezahl	Mittelwert aus LF und P	1,72	47
PetroOxy	Mittelwert aus LF und P	1,69	43

Der Wassergehalt kann wie beschrieben nicht als zuverlässiger Indikator des Alterungszustands herangezogen werden, da dieser zu sehr von der Luftfeuchtigkeit beeinflusst wird. Da für die Rancimat-Werte keine Fits möglich waren, konnten diese auch nicht in den Berechnungen und damit im Vorhersagemodell berücksichtigt werden.

Daneben kann durch eine offene Lagerung der Verdampfungseffekt die Dichte und die Viskosität beeinflusst werden. Dies kann dazu führen, dass Änderungen dieser Parameter früher auftreten, da sie nicht nur von den Alterungsreaktionen abhängen. Das Alterungsmodell muss daher die Unterscheidung zwischen offener und geschlossener Aufbewahrung einer Probe berücksichtigen. In einem offenen System treten die Änderungen der Dichte und Viskosität nahezu zeitgleich mit der Änderung der Leitfähigkeit und Permittivität auf. Es werden also zwei Ergebnisse des Modells ausgegeben, einmal bei offener und einmal bei geschlossener Lagerung. Es kann dabei allerdings nur der Zeitpunkt der größten Änderung berücksichtigt werden. Die absolute Änderung der Werte ist verschieden, aber nicht vorhersagbar. Dies hängt damit zusammen, dass die Verdampfung einer Flüssigkeit unter offenen Bedingungen immer weiter geht und es somit keinen festen Endwert gibt. Im Abschnitt 6.5.2 wird dies näher erklärt.

6.4.4 Umrechnung des Fit-Parameters dt in die Steigung bei t_0

Die in Gleichung (23) enthaltenen dt -Werte sind nur ein Maß für die Steigung, und müssen daher in die tatsächliche Steigung umgerechnet werden, damit der Zeitumrechnungsfaktor angewendet werden kann. Für eine vollständige Vorhersage des Verlaufs ist dies notwendig. Der Zusammenhang zwischen der Steigung und dt ist in Gleichung (24) in Abschnitt 6.1 gezeigt.

Auf die Steigung, welche die Änderung des betrachteten Werts pro Zeiteinheit beschreibt, kann der Zeitemrechnungsfaktor angewendet werden und daraus dann dt für die Vorhersage berechnet werden. Damit kann für die Vorhersage nicht nur der Zeitpunkt der größten Änderung vorhergesagt werden, sondern auch die Steigung am steilsten Punkt und damit die Aussage von Beginn und Ende der größten Veränderungen getroffen werden.

6.5 Umsetzung der Erkenntnisse in ein Vorhersagemodell

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden im Rahmen dieser Arbeit in ein Modell umgesetzt, welches die Vorhersage der Alterung einer Probe erlaubt. Die Eingabedaten für die Vorhersage sollen aus einem Schnellalterungslauf stammen. Die erhaltenen Sensordaten werden nach der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Vorgehensweise vorbereitet und gefittet. Diese Fit-Parameter dienen als Grundlage für die Berechnungen. Die Eingangsanalytik wird ebenfalls mit einbezogen, um Startwerte für die Verläufe der Analysenwerte zu haben. Daneben werden die Endwerte der Schnellalterung benötigt und die Temperatur für die Langzeitlagerung angegeben.

6.5.1 Geschlossene Lagerung

Die berechneten Faktoren und Parameter der vorangegangenen Abschnitte ermöglichen es aus diesen Eingangsdaten eine Vorhersage für eine Langzeitlagerung zu treffen. Dabei werden verschiedene Annahmen getroffen:

- Der Zeitrafffaktor ist universell für alle untersuchten Brennstoffarten und deren Blends aufgrund der Ähnlichkeit der ablaufenden Alterungsreaktionen.
- Die Analysendaten nach vollständig abgelaufener Alterung sind in der Langzeitlagerung und der Schnellalterung gleich.
- Die Abfolge und die zeitlichen relativen Abstände der Änderung der einzelnen Parameter einer Probe sind universell für alle untersuchten Brennstoffarten.

Für die geschlossene Langzeitlagerung kann damit ein Vorhersagetool umgesetzt werden. Es werden nur die in den vorangegangenen Abschnitten berechneten Grundlagen benötigt.

6.5.2 Offene Lagerung

Durch die Verdampfung leichtflüchtiger Komponenten läuft die Änderung einzelner Parameter für den Fall der offenen Lagerung etwas anders ab als für die Lagerung im

geschlossenen Zustand. Besonders die Dichte und die Viskosität von Proben werden durch die Verdunstung während der offenen Lagerung beeinflusst. Dies betrifft den Endwert dieser zwei Analysen. Während es bei der geschlossenen Lagerung einen feststellbaren Endwert gibt, geht die Veränderung bei offener Lagerung immer weiter. Zeitabhängig sinkt bei der offenen Lagerung der Heizölproben der Dampfdruck, so dass sich auch die Verdunstung verlangsamt. Theoretisch geht die Verdunstung jedoch immer weiter. Dies hängt mit dem Raoult'schen Gesetz zusammen. Da der Dampfdruck eines Bestandteils in einer Mischung immer proportional zu dem molaren Anteil ist, verdampfen leichtflüchtige Bestandteile schneller als weniger flüchtige. Die resultierende Mischung enthält deshalb weniger flüchtige Anteile und hat damit einen geringeren Dampfdruck. Zudem gibt es hier deutliche Unterschiede für die verschiedenen Brennstoffarten. Die relative Änderung der Werte fällt für paraffinische Brennstoffe geringer aus als für Heizöle. Für RME ist sie noch einmal größer als für reine Heizöle. Blends fallen zwischen die jeweiligen Mischungskomponenten, jedoch mit einem nichtlinearen Zusammenhang.

Aufgrund dieser Effekte kann zum aktuellen Zeitpunkt keine Vorhersage der Dichte und Viskosität für die offene Lagerung erfolgen. Für eine solche Vorhersage müssten weitere Untersuchungen erfolgen, um den genauen Zusammenhang zwischen der Verdunstung und der Änderung der Messwerte zu bestimmen. Dies kann beispielsweise über die kontinuierliche Messung der Dichte und Viskosität während der Verdampfung einer Probe erfolgen. Die Eingabewerte für die Vorhersage müssten erweitert werden, da die Verdunstung von der Zusammensetzung der jeweiligen Probe abhängt und daher für jede Probe gemessen werden müsste. Daneben wird die Vorhersage durch die Abhängigkeit der Verdunstung von Umweltfaktoren bei der offenen Lagerung erschwert. Beispielsweise spielt das Oberflächen-Volumen-Verhältnis eine Rolle für die Geschwindigkeit der Verdunstung und auch ein Luftstrom kann einen Einfluss haben.

Nach dem aktuellen Stand des Wissens kann daher die offene Lagerung über die geschlossene Schnellalterung nicht vollständig abgebildet und vorhergesagt werden. Es ist jedoch denkbar in Zukunft eine offene Schnellalterungsmethode ebenfalls einzusetzen, um die Vorhersage erweitern zu können.

6.6 Validierung

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell wird anhand der Daten einer Heizölprobe, die nicht für die Modellerstellung benutzt wurde, validiert. Die Daten der Langzeitlagerung der Probe sind aus dem Projekt DGMK 829 „Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf die Rückstandsbildung bei der Verdampfung flüssiger Brennstoffe in porösen Medien“ [Bender 24] entnommen. Die Probe heißt im ursprünglichen Projekt H0_1 und wird in dieser Arbeit als HEL V (kurz für Validierung) bezeichnet. Für diese Probe wurde die Langzeitlagerung für sechs Monate unter nahezu gleichen Bedingungen durchgeführt wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Der einzige Unterschied ist, dass die Proben mit aufgelegtem Deckel gelagert wurden und damit die Verdampfung sowie der Sauerstoffkontakt eingeschränkt sind im Vergleich zu den Proben HEL1 bis HEL4. Die Lagertemperatur und die Anwesenheit von Kupfer wurden nicht verändert.

Es wurden während der Lagerzeit nach 3, 4, 5 und 6 Monaten Proben analysiert. Dabei wurden die Oxidationsstabilitäten mittels PetroOxy und Rancimat bestimmt sowie der Wassergehalt über eine Karl-Fischer-Titration. Zusätzlich wurden am Anfang und am Ende der Lagerung die Gesamtverschmutzung, die Säurezahl, die Dichte und die Viskosität gemessen. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Übersicht über die gemessenen Eigenschaften der Heizölprobe HEL V im frischen Zustand (0 Monate) und über die sechsmonatige Langzeitlagerung sowie Messwerte am Ende der Schnellalterung

Lagerzeit	PO	GV	Rc	SZ	WG	D ρ bei 40 °C	D ρ bei 15 °C	V η bei 40 °C	V ν bei 40 °C
Monate	min	mg/kg	h	mgKOH/ g Probe	mg/kg	g/cm ³	g/cm ³	mPas	mm ² /s
0	104	3,7	24,3	0,05	27	0,81266	0,83069	2,1412	2,6348
3	627		24,3		28				
4	568		33,9		37				
5	73		20,4		24				
6	67	3,9	22,1	0,05	28	0,81286	0,83095	2,1485	2,6431
Schnell- alterung									
64 h	55	31	13,2	0,18	123	0,81058	0,8302	2,1679	2,6745

In den sechs Monaten der Langzeitlagerung hat sich an den Ergebnissen der Analytik im Vergleich zur frischen Probe wenig verändert. Die Oxidationsstabilität hat nur ge-

ringfügig abgenommen. Die Säurezahl, die Gesamtverschmutzung und der Wassergehalt verändern sich nur geringfügig. Die Dichte und Viskosität zeigen nur geringe Anstiege. Das Vorhersagemodell sollte in diesem Fall also anzeigen, dass der Zeitpunkt der signifikanten Änderungen erst nach mehr als sechs Monaten auftritt. Genauer lässt sich mit dieser Probe das Modell nicht validieren, da die Langzeitlagerung nicht ausreichend lang war. Zum Zeitpunkt der Beantragung des Projekts wurde davon ausgegangen, dass es im Anschluss noch weitere andere Projekte mit Langzeitlagerungen geben würde. Aufgrund der sinkenden Relevanz von flüssigen Brenn- und Kraftstoffen und der Abkehr von fossilen Energiequellen ist jedoch das Forschungsinteresse in diesem Bereich gesunken, sodass keine weiteren Langzeitlagerungen zur Validierung zur Verfügung standen.

Für die Vorhersage wurde die Probe, wie bereits im Abschnitt 3.2 beschrieben, im BigOxy-Prüfstand gealtert, die Sensormessungen durchgeführt sowie die Probe am Ende der Alterung charakterisiert. Die Ergebnisse der Analytik am Ende der Schnellalterung sind ebenfalls in Tabelle 13 angegeben. Es ist gut erkennbar, dass die gemessenen Werte nach 64 h Schnellalterung deutlich stärker verändert sind als nach sechs Monaten Langzeitlagerung. Die Oxidationsstabilität ist deutlich geringer, während Wassergehalt, Säurezahl und Gesamtverschmutzung nach der Schnellalterung deutlich größer ausfallen als nach sechs Monaten Langzeitlagerung. Die Probe HEL V hat also noch deutliche Veränderungen vor sich, die aber nach sechs Monaten noch nicht erreicht sind.

Für eine Überprüfung des Vorhersagemodells werden die Verläufe der Sensordaten ausgewertet. Diese sind in Abbildung 39 gezeigt.

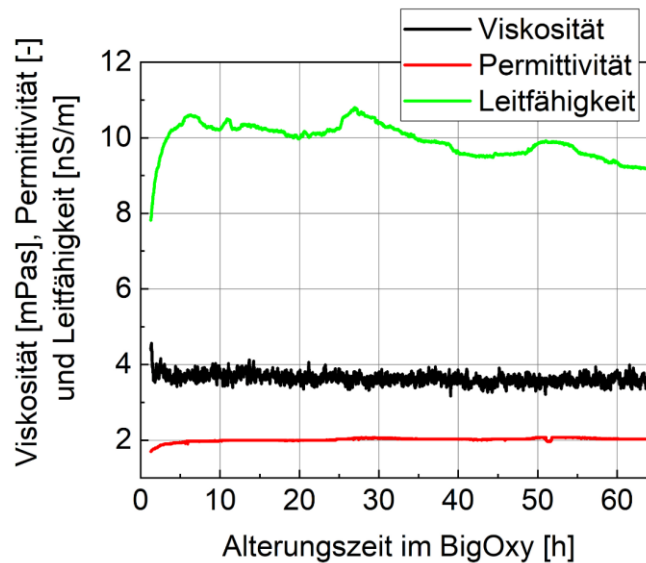


Abbildung 39: Verlauf der Sensordaten über die Schnellalterung im BigOxy-Prüfstand der HEL V-Probe

Fits der Sensordaten sind für die Leitfähigkeit und die Permittivität möglich. Hinsichtlich der Viskosität gibt es keine signifikanten Veränderungen über die Laufzeit. Die Fits sind in Abbildung 40 gezeigt. Die Zeit der größten Änderung liegt für die Permittivität mit 24,75 h etwas früher als für die Leitfähigkeit mit 36,75 h.

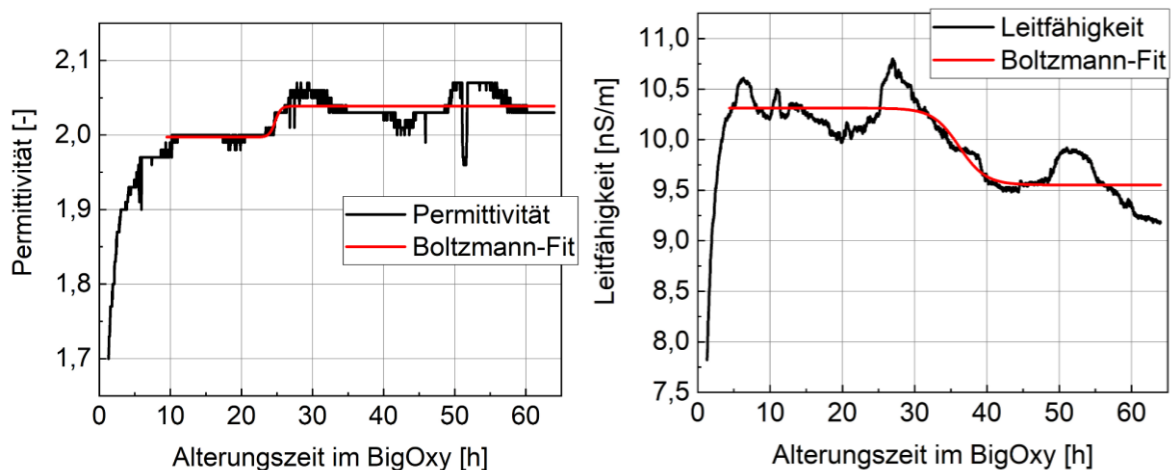


Abbildung 40: Boltzmann-Fits der Permittivität (links) und der elektrischen Leitfähigkeit (rechts) aus dem Schnellalterungslauf der Validierungsprobe HEL V

Die Daten aus der Schnellalterung und der Eingangs- und Ausgangsanalytik wurden in das Vorhersagemodell eingegeben und damit die vorhergesagten Werte berechnet. Tabelle 14 zeigt eine Übersicht der vorhergesagten Daten im Vergleich mit den gemessenen Daten aus der Langzeitlagerung.

Tabelle 14: Vergleich der Messdaten der Langzeitlagerung und der vorhergesagten Werte für HEL V. Mit * gekennzeichnete Spalten enthalten Fit-Werte, die übrigen Spalten enthalten Messwerte des jeweiligen Zeitpunkts. n.g.: nicht gemessen n.b.: nicht bestimmbar

Messverfahren	Einheit	A_1^* /frisch	Nach 6 M Lagerung	A_2^* /Vorhersage für Ende der Alterung	Fehler A_2^*	t_0^* /Vorhersage in M	Fehler t_0^*
LF	nS/cm	10,23	n.g.	9,55	0,49	13,19	12,40
P	-	2	n.g.	2,04	0,10	8,89	6,60
V	mPas	2,1412	2,1485	2,17	0,11	n.b.	n.b.
PO	min	104	67,46	n.b.	n.b.	18,66	7,28
GV	mg/kg	3,7	3,9	31,06	4,66	21,75	8,48
SZ	mgKOH/ g Probe	0,05	0,05	0,18	0,02	18,99	7,41
D 40 °C	g/cm ³	0,81266	0,81286	0,8106	0,04	n.b.	n.b.

Die Vorhersage der t_0 -Werte zeigt für alle Analysendaten einen Wert größer als sechs Monate an, was mit den gemessenen Daten nach sechs Monaten gut übereinstimmt. Eine korrekte Validierung müsste jedoch mit einem Datensatz über eine längere Zeit erfolgen. Die Eigenschaften der Probe haben sich nach sechs Monaten kaum verändert. Laut Modell erfolgt die größte Änderung zuerst für die Permittivität nach über acht Monaten. Für die weiteren Laboranalysen gibt die Vorhersage Zeitpunkte der größten Änderung von mehr als anderthalb Jahren an.

Damit konnte gezeigt werden, dass in diesem Fall die Vorhersage gut auf die verfügbaren Daten passt. Weitere Überprüfungen mit längeren Langzeitlagerungen wären in Zukunft noch wünschenswert, waren aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

6.7 Fehlerquellen

Bei der Erstellung eines Modells werden mehrere Abstraktionsschritte durchlaufen, bei denen naturgemäß Abweichungen von realen Werten und damit Fehler entstehen. Auch stochastische Effekte, sowohl in der Realität als auch bei der Messung von Werten, spielen eine Rolle. Ein Modell ist daher immer eine Vereinfachung und kann die Realität nie vollständig abbilden. Erste Fehler im Modell in dieser Arbeit entstehen damit bereits bei der Auswahl der betrachteten Eigenschaften der Brennstoffe und bei der Auswahl der verwendeten Fit-Funktion.

Für die Vorhersage von Werten und Verläufen einer Langzeitlagerung spielen zudem mehrere Faktoren für die Fehlerberechnung und die Fehlergrößen eine Rolle. Eine Einordnung ist in die folgenden grundlegenden Kategorien möglich:

- Messfehler (durch Ungenauigkeiten von Messgeräten, äußere Einflüsse bei den Messungen, Wiederholbarkeiten der Laborverfahren)
- Fit-Fehler (ungenügende Datenqualität, Schwankungen von Messdaten, unvollständige Abbildung der Alterung)
- Lagerbedingungen (keine einheitliche Temperatur, Schwankungen der Belüftung von Lagerbehältern, unterschiedliche Oberflächen und Materialien im Kontakt mit Brennstoff)

All diese Fehlerquellen sorgen dafür, dass das Endergebnis der Vorhersage Fehlergrenzen aufweist die zum Teil $> 50\%$ des vorhergesagten Werts betragen.

Dabei spielen diese Fehler einerseits bereits beim Aufstellen des Vorhersagemodells eine Rolle, da dieses auf bereits fehlerbehafteten Größen beruht und andererseits kommen auch die Fehler der Messung der Schnellalterung für weitere Proben zum Tragen. Diese Fehler lassen sich durch einige Maßnahmen vermindern. Beispielsweise kann die Datenbasis für das Modell in Zukunft noch erweitert und die berechneten Parameter dadurch optimiert werden. Auch kann bei der Durchführung der Schnellalterung für vorherzusagende Proben durch mehrfache Messung die Genauigkeit erhöht werden.

Die Einflüsse durch die Lagerbedingungen lassen sich dagegen schwieriger eliminieren. Das aktuelle Modell beruht auf dem Abgleich mit einer Langzeitlagerung in Kontakt mit einer katalytischen Kupferoberfläche, was in der realen Lagerung vermieden wird. Auch ist das Modell bisher nicht in der Lage den Temperaturverlauf während der Alterung abzubilden. Daneben sind die Zusammenhänge der Alterungsprozesse mit der Verfügbarkeit von Sauerstoff und dem Kontakt mit verschiedenen Materialien nicht ausreichend untersucht, um sie mit in die Vorhersage einzubeziehen.

Das entwickelte Modell ist also ein Anfang für die Vorhersage von Alterungsverläufen. Es gibt jedoch auch noch Raum für Verbesserungen, welche durch weitere Untersuchungen in Zukunft implementiert werden können.

7 Zusammenfassung

Flüssige Brenn- und Kraftstoffe durchlaufen mit der Zeit Veränderungen ihrer Eigenschaften, da sie mit ihrer Umgebung interagieren. Es kommt beispielsweise zu Reaktionen mit Sauerstoff aus der Luft, Austausch von Feuchtigkeit und zur Verdampfung leichtflüchtiger Bestandteile. Zum Zeitpunkt der Auslieferung oder beim Betanken erfüllen die Brenn- und Kraftstoffe die zugehörigen Normen. Während der Lagerung können sich die Brennstoffeigenschaften durch die genannten Effekte verändern. Anhand des Anfangszustands eines Öls konnte bisher keine Aussage darüber getroffen werden, wie sich die Eigenschaften im Laufe der Zeit ändern. Gerade für Anwendungen mit langer Lagerzeit, wie in Netzersatzanlagen oder in saisonal oder selten verwendeten Fahrzeugen und Hybridanwendungen, ist eine lange Stabilität der verwendeten Brenn- und Kraftstoffe essenziell. Ziel dieser Arbeit war daher eine Methode weiterzuentwickeln, mit der eine Aussage über den Alterungsverlauf getroffen werden kann.

In dieser Arbeit wurden dafür Messdaten zur Alterung verschiedener Heizöle gesammelt und ausgewertet. Die Heizöle unterschieden sich in ihrer Herkunft (Raffinerie und Rohölquelle) und erfüllten alle die Norm DIN 51603-1.

Die Alterung wurde mit zwei Methoden durchgeführt. Auf der einen Seite wurde eine Langzeitlagerung über 18 Monate bei 40 °C und unter Anwesenheit eines katalytischen Metalls durchgeführt, um realitätsnahe Daten in einer angemessenen Zeit zu sammeln. Auf der anderen Seite wurde eine Schnellalterung über 64 Stunden bei 105 °C unter erhöhtem Druck durchgeführt.

Daneben wurden frühere Arbeiten zu Alterungsreaktionen ausgewertet und der kinetische Verlauf betrachtet. Die Alterung startet über eine Reaktion von Sauerstoff mit dem Öl mit der Bildung von Radikalen. Diese Initiation verläuft unter normalen Lagerbedingungen von Heizöl sehr langsam. Weitere Reaktionen der Radikale mit reaktiven Molekülen im Heizöl wie beispielsweise Olefinen führen zur Bildung von Peroxiden. Diese können in zwei neue Radikale zerfallen. Damit erhöht sich die Anzahl der im Öl befindlichen Radikale und die Alterungsreaktion beschleunigt sich. Diese Beschleunigung nennt man auch Autokatalyse. Dabei entstandene Reaktionsprodukte begünstigen die Entstehung neuer Alterungsprodukte. Mit der Zeit werden bei den Reaktionen notwendige Ausgangsstoffe wie Sauerstoff (im Falle eines geschlossenen Behälters) oder reaktive Ölbestandteile verbraucht. Dies führt zu einer Verlangsamung der Reaktion. Es kommt dabei zur Rekombination von Radikalen zu größeren Molekü-

len. Insgesamt entstehen bei der Alterung verschiedene Oxidationsprodukte wie Alkohole, Aldehyde, Säuren und Ketone. Daneben kommt es durch Verzweigungsreaktionen und Oligomerisierung zur Bildung größerer und komplexerer Moleküle.

Zur Beschreibung des Verlaufs des Aufbaus von Reaktionsprodukten wurde die sigmoidale Boltzmann-Funktion verwendet. Diese beschreibt mathematisch den Übergang eines Anfangszustands in einen neuen Zustand über die Zeit und folgt einem s-förmigen Verlauf. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann über die Ableitung der Funktion beschrieben werden. Relevant für die Auswertung in dieser Arbeit ist vor allem der Parameter der Funktion t_0 , welcher die verstrichene Zeit bis zum Wendepunkt der Funktion angibt. Angewendet auf die Messdaten der Alterung bedeutet dies, dass über einen Fit der Zeitpunkt der größten Änderung der Eigenschaften des Brennstoffs bestimmt werden kann.

Durch die Anwendung der Fit-Funktion auf die Messdaten von allen im Projekt DGMK 798 untersuchten Brennstoffen wurde ein Satz von Fit-Parametern erstellt, mit dem Korrelationen zwischen der Langzeitlagerung und der Schnellalterung bestimmt wurden. Die wichtigste Korrelation besteht zwischen den t_0 -Werten, da hiermit die Übertragung des zeitlichen Verlaufs von der Schnellalterung auf die Langzeitlagerung möglich wird. Es konnte ein Zeitumrechnungsfaktor bestimmt und auch die Temperaturabhängigkeit dieses Faktors ermittelt werden. Ein weiterer errechneter Wert ist die zeitliche Abfolge der verschiedenen Eigenschaftsänderungen der Brennstoffe. Mithilfe dieser konnte ein Modell entwickelt und in Excel implementiert werden. Für die Vorhersage der Alterung werden die Eingangsanalytik eines Brennstoffs und die Messdaten aus der Schnellalterung sowie die Analytik am Ende der Schnellalterung benötigt. Damit erhält man den voraussichtlichen Zeitpunkt der größten Änderung der Eigenschaften des Brennstoffs. Für die während der Schnellalterung mit dem VLP-Sensor gemessenen Eigenschaften kann auch der Verlauf über die Zeit prognostiziert werden. Dies kann weitere Anhaltspunkte zum Einsetzen der Alterung geben.

Die durchgeführte Validierung weist aufgrund der zu kurzen Messdauer der Langzeitlagerung deutliche Lücken auf. Eine längere Langzeitlagerung wurde jedoch am OWI seit diesem Projekt nicht mehr durchgeführt, sodass keine anderen Daten für eine Validierung zur Verfügung standen. Dies muss in zukünftigen Untersuchungen erfolgen.

Die entwickelte Methode weist zurzeit noch große Fehler auf. Grundsätzlich beinhaltet jede Modellbildung aufgrund der getroffenen Annahmen und Vereinfachungen Ungenauigkeiten. Daneben haben die gemessenen Werte aufgrund der Messmethoden übliche Fehler. Dazu kommen weitere Fehler durch die Fits der Datenreihen. Diese Fehler sind in dem entwickelten Modell vorhanden. Bei der Anwendung des Modells kommen Fehler der Eingangswerte hinzu, die sich in die Vorhersage übertragen. Daneben beruht das entwickelte Modell auf nur 14 Proben. Die Reduzierung der Fehler über eine Kalibrierung des Modells erfordert also in Zukunft weitere Untersuchungen. Für die Auswertung der vorhergesagten Daten sind noch einige Einschränkungen zu berücksichtigen. Unter anderem ist zurzeit die Vorhersage von absoluten Werten für die Dichte und die Viskosität in einer offenen Lagerung nicht möglich, da hier Verdunstungseffekte eine Rolle spielen. Daneben beruht das Modell auf einer beschleunigten Langzeitlagerung unter Anwesenheit von katalytischem Kupfer. Die Vorhersage wird daher für eine Lagerung ohne Kupfer nicht exakt sein. Eine solche Vorhersage ist auch möglich, erfordert jedoch weitere Untersuchungen und die Ermittlung eines eigenen Zeitumrechnungsfaktors. Die grundlegende Methode ist dabei gleich, der Zeitrahmen der Untersuchungen jedoch länger durch die fehlende Beschleunigung.

Mit dem aktuell erzielten Modell ist also die Vorhersage von Werten möglich, es gibt jedoch auch noch Raum für Verbesserungen und Modellerweiterungen. Da es bisher aber noch keine Möglichkeit gibt nur aus einer Schnellalterung auf den Alterungsverlauf zu schließen, ist dies bereits ein Fortschritt auf dem Weg, Alterungseffekte und deren Zeitpunkte vorherzusagen.

8 Summary

Liquid fuels and combustibles undergo changes in their properties over time as they interact with their environment. Examples are reactions with oxygen from the air, exchange of moisture and evaporation of volatile components. At the time of delivery or refueling, the fuels meet the relevant standards. During storage, the fuel properties can change due to the effects mentioned. Based on the initial state of an oil, it has not been possible to predict how the properties will change over time. Particularly for applications with long storage times, such as in emergency power systems or in seasonally or rarely used vehicles and hybrid applications, long-term stability of the fuels used is essential. The aim of this work was therefore to further develop a method with which a statement can be made about the ageing process of an individual fuel.

In this work, analytical and sensor data on the ageing of various heating oils was collected and evaluated. The heating oils differed in their origin (refinery and crude oil source) and all complied with the DIN 51603-1 standard.

The ageing was carried out using two methods. On the one hand, long-term aging was carried out for 18 months at 40 °C in the presence of a catalytic metal in order to collect realistic data in a reasonable time. On the other hand, rapid ageing was carried out for 64 hours at 105 °C under increased pressure.

In addition, previous work on ageing reactions was evaluated and the kinetic progression considered. Ageing starts via a reaction of oxygen with the oil with the formation of radicals. This initiation takes place very slowly under normal fuel storage conditions. Further reactions of the radicals with reactive molecules in the oil, such as olefins, lead to the formation of peroxides. These can decompose into two new radicals. This increases the number of radicals in the oil and accelerates the ageing reaction. This acceleration is also known as autocatalysis. The resulting reaction products promote the formation of new ageing products. Over time, necessary starting materials such as oxygen (in the case of a closed container) or reactive oil components are consumed by the reactions. This leads to a slowing down of the reaction. This leads to the recombination of radicals into larger molecules. Overall, various oxidation products such as alcohols, aldehydes, acids and ketones are formed during ageing. In addition, branching reactions and oligomerization lead to the formation of larger and more complex molecules.

The sigmoidal Boltzmann function is used in this work to describe the build-up of reaction products. This mathematically describes the transition from an initial state

to a new state over time and follows an s-shaped curve. The reaction rate can be described via the derivative of the function. The parameter of the function t_0 , which indicates the elapsed time until the inflection point of the function, is particularly relevant for the evaluation in this work. Applied to the ageing measurement data, this means that the time of the greatest change in the properties of the fuel can be determined using a fit.

By applying the fit function to the measurement data of all fuels investigated in the DGMK 798 project, a set of fit parameters was created with which correlations between long-term storage and rapid ageing were determined. The most important correlation is between the t_0 values, as this makes it possible to transfer the time course from rapid ageing to long-term storage. A time conversion factor could be determined and the temperature dependence of this factor was calculated. Another calculated value is the time sequence of the various property changes of the fuels. This was used to develop a model and implement it in Excel. The prediction of ageing requires the initial analysis of a fuel and the sensor data from rapid ageing as well as the laboratory analysis results at the end of rapid ageing. This provides the estimated time of the greatest change in the properties of the fuel. The properties measured with the VLP sensor during rapid ageing can also be predicted over time. This can provide further indications of the onset of ageing.

The validation carried out shows clear gaps due to the short measurement duration of the long-term storage. However, longer long-term storage has not been carried out at the OWI since this project, meaning that no other data was available for validation. This must be done in future studies.

The method developed currently still has large errors. Any modeling contains inaccuracies due to the assumptions and simplifications made. In addition, the measured values have the usual errors due to the measurement methods. There are also further errors due to the fits of the data series. These errors are present in the developed model. When applying the model, errors in the input values are added, which are transferred to the prediction. In addition, the developed model is based on only 14 samples. Reducing the errors by calibrating the model therefore requires further investigation in the future.

Some limitations still need to be taken into account when evaluating the predicted data. Among other things, it is currently not possible to predict absolute values for density and viscosity in open storage, as evaporation effects play a role here. In

addition, the model is based on accelerated long-term storage in the presence of catalytic copper. The prediction will therefore not be accurate for storage without copper. Such a prediction is also possible, but requires further investigation and the determination of a separate time conversion factor. The basic method is the same, but the time frame of the investigations is longer due to the lack of acceleration.

It is therefore possible to predict values with the current model, but there is still room for improvement and model extensions. However, as it is not yet possible to draw conclusions about the ageing process from rapid ageing alone, this is already a step forward on the way to predicting ageing effects and their timing.

9 Literaturverzeichnis

Normen

ASTM D2274-14	ASTM International, "Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)", 2014
ASTM D1655-16a	ASTM International, "Standard Specification for Aviation Turbine Fuels", 2016
ASTM D3241-20c	ASTM International, "Standard Test Method for Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels", 2020
ASTM D4625-21	ASTM International, "Standard Test Method for Middle Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C (110 °F)", 2021
ASTM D5304-20	ASTM International, "Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure", 2020
ASTM D873-12	ASTM International, "Oxidation Stability of Aviation Fuels (Potential Residue Method)", 2012
DIN 12662:1998-10	Deutsches Institut für Normung e.V., „Flüssige Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Verschmutzung in Mitteldestillaten“, 1998
DIN 51371:2008-08	Deutsches Institut für Normung e.V., „Flüssige Brennstoffe – Bestimmung der thermischen Stabilität von Heizöl EL“, 2008
DIN 51471:2010-01	Deutsches Institut für Normung e.V., „Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Lagerstabilität von Heizöl EL“, 2010
DIN 51603-1:2020-09	Deutsches Institut für Normung e.V., „Flüssige Brennstoffe - Heizöle - Teil 1: Heizöl EL, Mindestanforderungen“, 2020
DIN EN 16091:2012-02	Europäisches Komitee für Normung, „Flüssige Mineralölerzeugnisse – Mitteldestillat- und Fettsäuremethylesterkraftstoffe und Mischungen – Bestimmung der Oxidationsstabilität mit beschleunigtem Verfahren und kleiner Probenmenge“, 2011
DIN EN 14104:2003-10	Europäisches Komitee für Normung, „Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Säurezahl“, 2003
DIN EN 14112:2021-02	Europäisches Komitee für Normung, „Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigte Oxidationsprüfung)“, 2020
DIN EN 15751:2014-06	Europäisches Komitee für Normung, „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Kraftstoff Fettsäuremethylester

- (FAME) und Mischungen mit Dieseldieselkraftstoff – Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigtes Oxidationsverfahren)“, 2014
- DIN EN 228:2012+A1:2017 Europäisches Komitee für Normung, „Kraftstoffe - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren“, 2017
- DIN EN 590:2013+A1:2017 Europäisches Komitee für Normung, „Kraftstoffe - Dieseldieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren“, 2017
- DIN EN ISO 12205:1996 International Organization for Standardization, „Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit von Mitteldestillaten“, 1995
- DIN EN ISO 12185:1996 International Organization for Standardization, „Rohöl und Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Dichte - U-Rohr-Oszillationsverfahren“, 1996
- DIN EN ISO 12937:2000 International Organization for Standardization, „Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Wassergehaltes - Coulometrische Titration nach Karl Fischer“, 2000
- DIN EN ISO 4263-1:2004 International Organization for Standardization, „Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte - Bestimmung des Alterungsverhaltens von inhibierten Ölen und Flüssigkeiten - TOST-Verfahren - Teil 1: Verfahren für Mineralöle“, 2003
- DIN SPEC 51603-6:2017-03 Deutsches Institut für Normung e.V., „Flüssige Brennstoffe - Heizöle - Teil 6: Heizöl EL A, Mindestanforderungen“, 2017
- IP 306:2012 Energy Institute (ehemals Institute of Petroleum), „Determination of oxidation stability of straight mineral oil“, 2012
- RL 2009/119/EG Richtlinie 2009/119/EG des Rates vom 14. September 2009 zur Verpflichtung der Mitgliedstaaten, Mindestvorräte an Erdöl und/oder Erdölerzeugnissen zu halten: RL 2009/119/EG, 09.10.2009.

Publikationen

- Ackerm. 20 Ackermann H., Plum W.:
„Entwicklung einer Prüfmethode zur Bewertung der Materialbeständigkeit von Bauteilen in Mitteldestillatanwendungen.“ Hamburg: DGMK, 2020, ISBN 978-3-947716-14-2.
- Agoston 05 Agoston A., Ötsch C., Jakoby B.:
„Viscosity sensors for engine oil condition monitoring—Application and interpretation of results“, Sensors and Actuators A: Physical 2005; 121: 327–332, DOI: 10.1016/j.sna.2005.02.024.
- Al-Sha. 11 Al-Shammari B., Al-Fariss T., Al-Sewailm F., Elleithy R.:
„The effect of polymer concentration and temperature on the rheological behavior of metallocene linear low-density polyethylene (mLLDPE) solutions“, Journal of King Saud University - Engineering Sciences 2011; 23: 9–14, DOI: 10.1016/j.jksues.2010.07.001.

- Badicu 11 Badicu L. V., Dumitran L. N., Notingher P. V. et al.:
„Mineral oil lifetime estimation using activation energy” In: SINTEF Energy Research, Hrsg.: "17th IEEE International Conference on Dielectric Liquids", 2011.
- Beaver 05 Beaver B., Gao L., Burgess-Clifford C., Sobkowiak M.:
„On the Mechanisms of Formation of Thermal Oxidative Deposits in Jet Fuels. Are Unified Mechanisms Possible for Both Storage and Thermal Oxidative Deposit Formation for Middle Distillate Fuels?", Energy Fuels 2005; 19: 1574–1579, DOI: 10.1021/ef040090j.
- Beens 99 Beens J., Blomberg J., Schoenmakers P. J.:
„Proper Tuning of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC×GC) to Optimize the Separation of Complex Oil Fractions", J. High Resol. Chromatogr. 2000; 23: 182–188, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4168(20000301)23:3<182::AID-JHRC182>3.0.CO;2-E.
- Ben Am. 13 Ben Amara A., Nicolle A., Alves-Fortunato M., Jeuland N.:
„Toward Predictive Modeling of Petroleum and Biobased Fuel Stability: Kinetics of Methyl Oleate/ n -Dodecane Autoxidation", Energy Fuels 2013; 27: 6125–6133, DOI: 10.1021/ef401360k.
- Bender 24 Bender, B., John, Y., Neumann, A., Streibel, T.:
„Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf die Rückstandsbildung bei der Verdampfung flüssiger Brennstoffe in porösen Medien“ Hamburg: DGMK, 2024, ISBN 978-3-947716-60-9.
- Bergma. 14 Bergmann O., Hartisch T., Lucks L.:
„Studie zur Brennstoffqualität in Netzersatzanlagen: Erarbeitung praxisbelegter Empfehlungen zum Qualitätsmanagement von Brennstoffen in Netzersatzanlagen“, IWO, 24.11.2014.
- Bezerg. 12 Bezergianni S., Chrysikou L. P.:
„Oxidative stability of waste cooking oil and white diesel upon storage at room temperature", Bioresour Technol 2012; 126: 341–344, DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.136.
- Bowden 39 Bowden F. P., Leben L., Tabor D.:
„The influence of temperature on the stability of a mineral oil", Transactions of the Faraday Society 1939; 35: 900–904, DOI: 10.1039/TF9393500900.
- Braith. 17 Braithwaite J.:
„Viscosity“, In: Braithwaite J, Hrsg.: "Essential Fluid Dynamics: For scientists." Morgan & Claypool Publishers, 2017, ISBN 978-1-6817-4597-8.
- Brendel 20 Brendel K., Duchowny A.:
„Untersuchung zur Vermeidung von höhermolekularen Alterungsprodukten in Mitteldestillaten mit alternativen Komponenten unter anwendungstechnischen Randbedingungen." Hamburg: DGMK, 2020, ISBN 978-3-947716-06-7.
- Chatel. 16 Chatelain K., Nicolle A., Ben Amara A., Catoire L., Starck L.:

- „Wide Range Experimental and Kinetic Modeling Study of Chain Length Impact on n -Alkanes Autoxidation", Energy Fuels 2016; 76: 375, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02470.
- Chatel. 18 Chatelain K., Nicolle A., Ben Amara A., Starck L., Catoire L.:
„Structure–Reactivity Relationships in Fuel Stability: Experimental and Kinetic Modeling Study of Isoparaffin Autoxidation", Energy Fuels 2018; 32: 9415–9426, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01379.
- Christ. 14 Christensen E., McCormick R. L.:
„Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends", Fuel Processing Technology 2014; 128: 339–348, DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.07.045.
- Czarno. 15 Czarnocka J., Matuszewska A., Odziemkowska M.:
„Autoxidation of Fuels During Storage". In: Biernat K, Hrsg.: "Storage Stability of Fuels". InTechOpen, 2015, ISBN 978-953-51-1734-6.
- Debye 29 Debye P. J. W.:
„Polar molecules." New York: The Chemical Catalog Company, Inc, 1929, ISBN 1258453916.
- Dubois 09 Dubois J.-M., Ouanounou G., Rouzaire-Dubois B.:
„The Boltzmann equation in molecular biology", Prog Biophys Mol Biol 2009; 99: 87–93, DOI: 10.1016/j.pbiomolbio.2009.07.001.
- Duchow. 23 Duchowny A., Engeländer K., Blümich B., Adams A.:
„Aging analysis of alternative fuels and biofuels in a novel test rig", Journal of the Energy Institute 2023; 107: 101196, DOI: 10.1016/j.joei.2023.101196.
- Elling. 18 Ellingson S.:
„Electromagnetics Vol 1." Blacksburg: Virginia Tech Libraries, 2018, ISBN 9780997920192.
- Engelä. 22a Engeländer K., Duchowny A., Blümich B., Adams A.:
„Analysis of Aging Products from Biofuels in Long-Term Storage", ACS Omega 2022; 7: 26256–26264, DOI: 10.1021/acsomega.2c01970.
- Engelä. 22b Engeländer K., Feldhoff S.:
„Verbundprojekt Closed Carbon Cycle Mobility Klimaneutrale Kraftstoffe für den Verkehr der Zukunft: Untersuchung des Mischungs- und Alterungsverhaltens von Methanol-to-Gasoline und Alkoholen", 17.03.2022.
- Evans 27 Evans W. W.:
„Oil composition, etc.": Patentschrift, 23. September 1927.
<https://patentimages.storage.googleapis.com/57/08/94/bd0a47b4e05835/US1752946.pdf>.
- Figura 04 Figura L. O.:
„Elektrische Eigenschaften" In: Figura LO, Hrsg.: "Lebensmittelphysik. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2004: 279–294, ISBN 3-540-20337-0.

- Garner 80 Garner M. Q., White E. W.:
„Correlation of long-term storage and accelerated stability test”
Conference paper at American Society for Testing and Materials
symposium on petroleum products and lubricants. Chicago,
24.06.1980.
- Ghorba. 24 Ghorbannezhad P., Can Seyfeli R., Serkan Uzyol K. et al.:
„Kinetics of thermal decomposition of crude oils: Insights from prin-
cipal component analysis and products characterization”, Fuel
2024; 359: 130520, DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130520.
- Giles 85 Giles H. N., Bowden J. N., Stavinoha L. L.:
„Overview on assessment of crude oil and refined product quality
during long-term storage“, U.S. Department of Energy, 1985.
- Grishi. 07 Grishina I. N., Kolesnikov I. M., Bashkatova S. T., Marvan A.:
„Kinetics of gum deposition during storage of diesel fuel”, Pet.
Chem. 2007; 47: 131–133, DOI: 10.1134/S0965544107020120.
- Groysm. 10 Groysman A.:
„Corrosion for Everybody.” Dordrecht: Springer Science+Business
Media B.V, 2010, ISBN 9789048134762.
- Gutmann 52 Gutmann F., Simmons L. M.:
„The Temperature Dependence of the Viscosity of Liquids”, Journal
of Applied Physics 1952; 23: 977–978, DOI: 10.1063/1.1702361.
- Han 17 Han Z., Wang Y., Qing X.:
„Characteristics Study of In-Situ Capacitive Sensor for Monitoring
Lubrication Oil Debris”, Sensors (Basel) 2017; 17, DOI:
10.3390/s17122851.
- Hansen 59 Hansen W.:
„Heizöl-Handbuch für Industriefeuerungen.” Berlin, Heidelberg:
Springer, 1959, ISBN 978-3-642-52824-8.
- Hazlett 89 Hazlett R. N., Power A. J.:
„Phenolic compounds in Bass Strait distillate fuels: their effect on
deposit formation”, Fuel 1989; 68: 1112–1117, DOI: 10.1016/0016-
2361(89)90180-4.
- Hazlett 91 Hazlett R. N.:
„Thermal oxidation stability of aviation turbine fuels.” Philadelphia,
Pa.: ASTM, 1991, ISBN 0-8031-1248-3.
- Heusser 21 Heusser K., Heusser R., Jordan J., Urech V., Diedrich A., Tank J.:
„Baroreflex Curve Fitting Using a WYSIWYG Boltzmann Sigmoidal
Equation”, Frontiers in Neuroscience 2021; 15:697582, DOI:
10.3389/fnins.2021.697582.
- Hill 03 Hill E. C.:
„Microbial growth in aviation fuel”, Aircraft Eng & Aerospace Tech
2003; 75: 497–502, DOI: 10.1108/00022660310492582.
- Hill 08 Hill E. C., Hill G. C.:
„Microbial Contamination and Associated Corrosion in Fuels, during
Storage, Distribution and Use”, AMR 2008; 38: 257–268, DOI:
10.4028/www.scientific.net/AMR.38.257.

- Hippel 95 Hippel A. R. von:
„Dielectrics and waves. 2. Aufl." Boston, London: Artech House, 1995, ISBN 0890068038.
- Hoang 19 Hoang A. T., Le A. T.:
„A review on deposit formation in the injector of diesel engines running on biodiesel", Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 2019; 41: 584–599, DOI: 10.1080/15567036.2018.1520342.
- Hong 16 Hong S.-H.:
„A literature review of lacquer formation in medium-speed and low-speed engines", J Mech Sci Technol 2016; 30: 5651–5657, DOI: 10.1007/s12206-016-1134-1.
- Hsieh 24 Hsieh Y.-C., Ouyang H., Zhang Y. et al.:
„Analysis of the Thermal Aging Kinetics of Tallow, Chicken Oil, Lard, and Sheep Oil", Molecules 2024; 29, DOI: 10.3390/molecules29174191.
- Huang 19 Huang J., David A., Le Gac P.-Y. et al.:
„Thermal oxidation of Poly(dicyclopentadiene)– kinetic modeling of double bond consumption", Polymer Degradation and Stability 2019; 166: 258–271, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.003.
- Hoffma. 17 Hoffmann H., Feldhoff S., Koch W., Lucka K.:
„Internal Diesel Injector Deposits: Investigations with the Non-Engine Test "ENIAK". In: Tschöke H, Marohn R, Hrsg.: "10. Tagung Diesel- und Benzindirekteinspritzung", 2017, ISBN 978-3-658-15326-7
- Ingold 61 Ingold K. U.:
„Inhibition of the Autoxidation of Organic Substances in the Liquid Phase", Chem. Rev. 1961; 61: 563–589, DOI: 10.1021/cr60214a002.
- Jaschi. 12 Jaschinski C., van Rheinberg O.:
„Ablagerungsbildung durch 20% (V/V) FAME-Brennstoffe in Vormischbrennensystemen." Hamburg: DGMK, 2012, ISBN 978-3-941721-28-9.
- Järvis. 08 Järviste R. T., Muoni R. T., Soone J. H., Riisalu H. J.:
„Diesel fuel oxidation in storage", Soil Fuel Chem. 2008; 42: 123–127, DOI: 10.3103/S0361521908020134.
- Kamm 36 Kamm W.:
„Das Kraftfahrzeug: Betriebsgrundlagen, Berechnung, Gestaltung und Versuch." Berlin, Heidelberg: Springer, 1936, ISBN 9783642891601.
- Koch 17 Koch W., Eiden S., Feldhoff S., Diarra D.:
„Entwicklung einer neuen Prüfmethode zur Bewertung der Stabilität von Heizölen mit biogenen Anteilen: Development of a new stability test method for bio heating oils." Hamburg: DGMK, 2017, ISBN 978-3-941721-71-5.
- Komari. 18 Komariah L. N., Hadiyah F., Aprianjaya F., Nevriadi F.:

- „Biodiesel effects on fuel filter; assessment of clogging characteristics", J. Phys.: Conf. Ser. 2018; 1095: 12017, DOI: 10.1088/1742-6596/1095/1/012017.
- Komari. 19 Komariah L. N., Dewi T. K., Ramayanti C.:
„Study on corrosion behavior of storage tanks filled with biodiesel and the blends", IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019; 543: 12033, DOI: 10.1088/1757-899X/543/1/012033.
- Leblanc 00 Leblanc G. E., Secco R. A., Kostic M.:
„Viscosity Measurement“, In: Webster J. G., Hrsg.: "Mechanical variables measurement: Solid, fluid, and thermal", Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2000, ISBN 0849300479.
- Lee 80 Lee G. H., Stavinoha L. L.:
„Sources of Error in Accelerated Stability Test Methods for Diesel Fuels", DTIC BFLRF Nr. 197, 1985.
- Liu 19 Liu M., Qin X., Chen Z. et al.:
„Frying Oil Evaluation by a Portable Sensor Based on Dielectric Constant Measurement", Sensors (Basel) 2019; 19, DOI: 10.3390/s19245375.
- Love 08 Love B. J., Ruinet F. P., Teyssandier F.:
„Chemorheology of photopolymerizable acrylates using a modified Boltzmann sigmoidal model", J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2008; 46: 2319–2325, DOI: 10.1002/polb.21563.
- Ludwig 74 Ludwig G.:
„Einführung in die Grundlagen der Theoretischen Physik." Erscheinungsort nicht ermittelbar, 1974, ISBN 3-571-09182-5.
- Mauntz 13 Mauntz M.:
„Entwicklung eines Sensorsystems zur kontinuierlichen Ölqualitätsmessung und Verschleißidentifikation in Getrieben und anderen Aggregaten". Dissertation, Siegen, 26. Juli 2013.
- Mayo 88 Mayo F. R., Mill T.:
„Gum and Deposit Formation in Diesel Fuels“, SRI International, Final Report Nr. PYU-7753, 1988.
- Minami 17 Minami I.:
„Molecular Science of Lubricant Additives", Applied Sciences 2017; 7: 445, DOI: 10.3390/app7050445.
- Mondal 12 Mondal S., Ghosh S.:
„Role of curcumin on the determination of the critical micellar concentration by absorbance, fluorescence and fluorescence anisotropy techniques", J Photochem Photobiol B 2012; 115: 9–15, DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2012.06.004.
- Moon 06 Moon S.-I., Paek K.-K., Lee Y.-H., Kim J.-K., Kim S.-W., Ju B.-K.:
„Multiwall Carbon Nanotube Sensor for Monitoring Engine Oil Degradation", Electrochemical and Solid-State Letters 2006; 9: H78-H80, DOI: 10.1149/1.2209433.
- Navarro 11 Navarro-Verdugo A. L., Goycoolea F. M., Romero-Meléndez G., Higuera-Ciapara I., Argüelles-Moncal W.:

- „A modified Boltzmann sigmoidal model for the phase transition of smart gels", *Soft Matter* 2011; 7: 5847, DOI: 10.1039/C1SM05252G.
- Neulen 15 Neulen M., Feldhoff S., Koch W.:
„Anwendungstechnische Eigenschaften flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen." Hamburg: DGMK, 2015, ISBN 978-3-941721-53-1.
- Owczuk 15 Owczuk M., Kołodziejczyk K.:
„Liquid Fuel Ageing Processes in Long-term Storage Conditions". In: Biernat K, Hrsg.: „Storage Stability of Fuels". InTechOpen, 2015, ISBN 978-953-51-1734-6.
- Panda 07 Panda S. K., Andersson J. T., Schrader W.:
„Characterization of supercomplex crude oil mixtures: what is really in there?", *Angew Chem Int Ed Engl* 2009; 48: 1788–1791, DOI: 10.1002/anie.200803403.
- Paushk. 69 Paushkin Y. M., Vishnyakova T. P., Vlasova I. D et al.:
„Antistatic additives for petroleum products based on chelating compounds", *Chem Technol Fuels Oils* 1969; 5: 873–876, DOI: 10.1007/BF01110756.
- Peders. 56 Pedersen C. J.:
„Mechanism of Antioxidant Action in Gasoline", *Ind. Eng. Chem.* 1956; 48: 1881–1884, DOI: 10.1021/ie50562a036.
- Pedley 87 Pedley J. F., Hiley R. W., Hancock R. A.:
„Storage stability of petroleum-derived diesel fuel", *Fuel* 1987; 66: 1646–1651, DOI: 10.1016/0016-2361(87)90356-5.
- Pérez 11 Pérez A. T., Hadfield M.:
„Low-cost oil quality sensor based on changes in complex permittivity", *Sensors (Basel)* 2011; 11: 10675–10690, DOI: 10.3390/s111110675.
- Rahaman 12 Rahaman M., Chaki T. K., Khastgir D.:
„Determination of Percolation Limits of Conductivity, Dielectric Constant, and EMI SE for Conducting Polymer Composites Using Sigmoidal Boltzmann Model", *adv sci lett* 2012; 10: 115–117, DOI: 10.1166/asl.2012.2138.
- Rausch. 17 Rauscher M. S., Tremmel A. J., Schardt M., Koch A. W.:
„Non-Dispersive Infrared Sensor for Online Condition Monitoring of Gearbox Oil", *Sensors (Basel)* 2017; 17, DOI: 10.3390/s17020399.
- Sauer 58 Sauer R. W., Weed A. F., Headington C. E.:
„Mechanism for organic sediment formation in heating oils", *ACS Preprints, Div. of Pet. Chem* 1958; 3.
- Savitz. 64 Savitzky A., Golay M. J. E.:
„Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures", *Anal. Chem.* 1964; 36: 1627–1639, DOI: 10.1021/ac60214a047.
- Schmer. 54 Schmerling L:

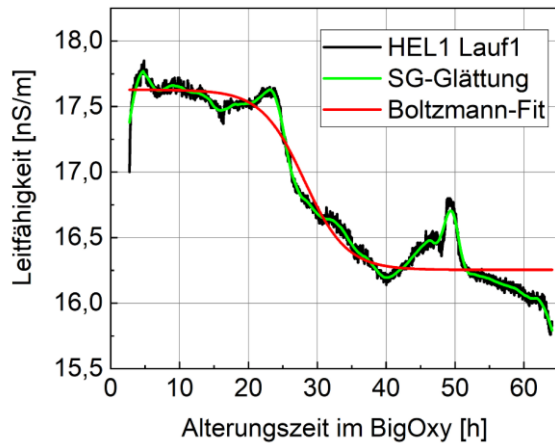
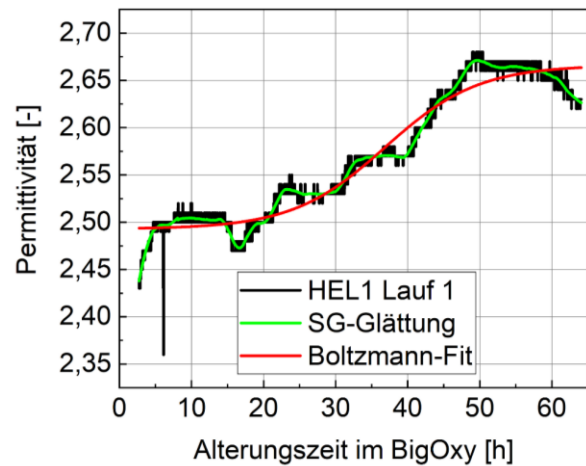
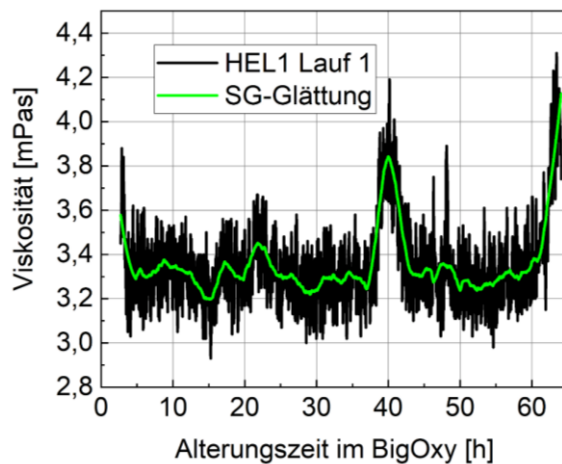
- „Organic substances stabilized with a metal deactivator: Patentschrift, 04.11.1954, USA. <https://patents.google.com/patent/US3071451A/en> (zuletzt abgerufen am: 29.08.2020).
- Schober 04 Schober S., Mittelbach M.:
„The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability", Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2004; 106: 382–389, DOI: 10.1002/ejlt.200400954.
- Schober 13 Schober F., Küchler A., Krause C.:
„Oil conductivity – an important quantity for the design and the condition assessment of HVDC insulation systems", FHWS science journal 2013: 59–78.
- Singer 15 Singer A., Schröder O., Pabst C. et al.:
„Aging studies of biodiesel and HVO and their testing as neat fuel and blends for exhaust emissions in heavy-duty engines and passenger cars", Fuel 2015; 153: 595–603, DOI: 10.1016/j.fuel.2015.03.050.
- Stavin. 80 Stavinoha L. L.:
„Accelerated stability test techniques for diesel fuels", USA, 01.10.1980.
- Stavin 81 Stavinoha L. L.:
„Optimization of accelerated stability-test techniques for diesel fuels.: Final report, 01.06.1981.
- Unglert 18 Unglert M.:
„Polaritätsworkshop Sensorik polarer Kraftstoffe." UFOP, Coburg, 21.06.2018.
- Viswan. 07 Viswanath D. S., Dutt N. V. K., Ghosh T. K. et al.:
„Viscosity of Liquids: Theory, estimation, experiment, and data." Dordrecht: Springer, 2007, ISBN 1-4020-5482-3.
- Wang 02 Wang S.:
„Engine oil condition sensor: method for establishing correlation with total acid number", Sensors and Actuators B: Chemical 2002; 86: 122–126, DOI: 10.1016/S0925-4005(02)00155-7.
- Wu 13 Wu T., Wu H., Du Y., Peng Z.:
„Progress and trend of sensor technology for on-line oil monitoring", Sci. China Technol. Sci. 2013; 56: 2914–2926, DOI: 10.1007/s11431-013-5400-5.
- Xiao 18 Xiao J., Song H., Yang X. et al.:
„Experimental Study on the Effects of Nozzle Temperature on Internal Deposits of a Gasoline Direct Injector", Energy Fuels 2018; 32: 8978–8985, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01195.
- Xin 09 Xin J., Imahara H., Saka S.:
„Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant", Fuel 2009; 88: 282–286, DOI: 10.1016/j.fuel.2008.08.018.
- Xu 15 Xu H., Wang C., Ma X., Sarangi A. K., Weall A., Krueger-Venus J.:

- „Fuel injector deposits in direct-injection spark-ignition engines", Progress in Energy and Combustion Science 2015; 50: 63–80, DOI: 10.1016/j.pecs.2015.02.002.
- Zhang 04 Zhang X.:
„Alterungsmechanismen ökologisch verträglicher Druckflüssigkeiten". Dissertation, Aachen, 2004.
- Zhao 21 Zhao F., Liu Y., Lu N., Xu T., Zhu G., Wang K.:
„A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking", Energy Reports 2021; 7: 4249–4272, DOI: 10.1016/j.egyr.2021.06.094.
- Sroka 03 Sroka Z., Cisowski W.:
„Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids", Food and Chemical Toxicology 2003; 41: 753–758, DOI: 10.1016/S0278-6915(02)00329-0.
- Zabarn. 93 Zabarnick S.:
„Chemical kinetic modeling of jet fuel autoxidation and antioxidant chemistry", Ind. Eng. Chem. Res. 1993; 32: 1012–1017, DOI: 10.1021/ie00018a003.
- Zabarn. 06 Zabarnick S., Phelps D. K.:
„Density Functional Theory Calculations of the Energetics and Kinetics of Jet Fuel Autoxidation Reactions", Energy Fuels 2006; 20: 488–497, DOI: 10.1021/ef050348l.

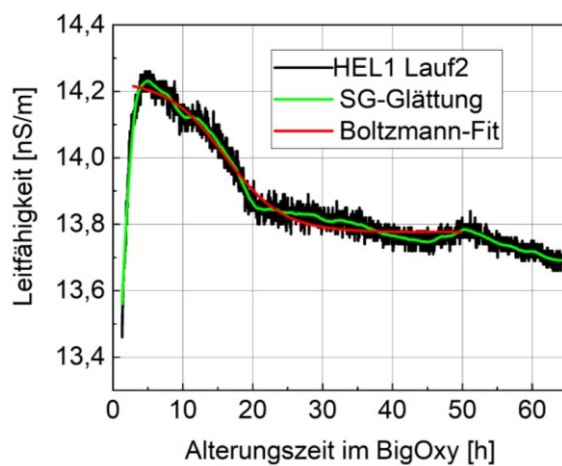
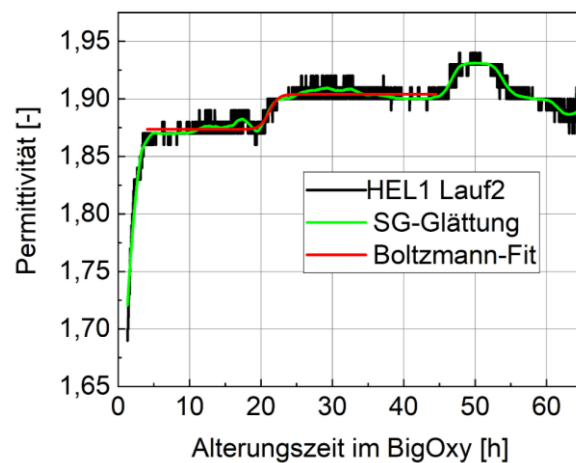
10 Anhang

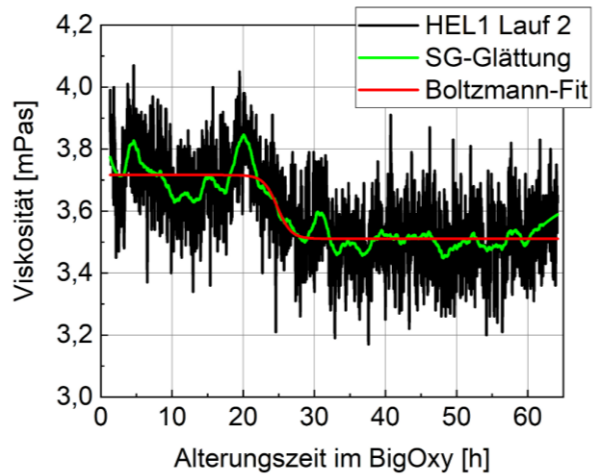
10.1 Zu Abschnitt 6.3.1

HEL1 Lauf 1

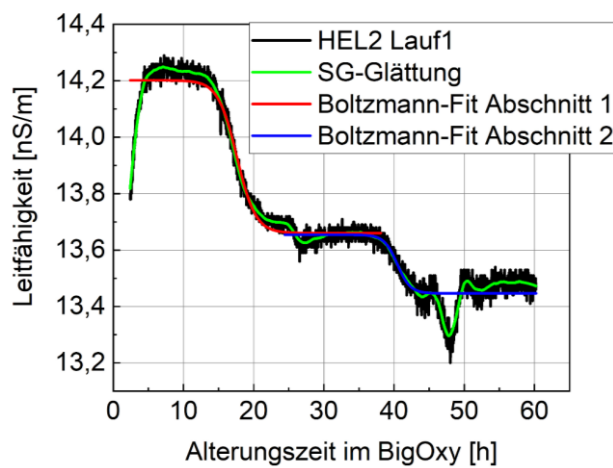
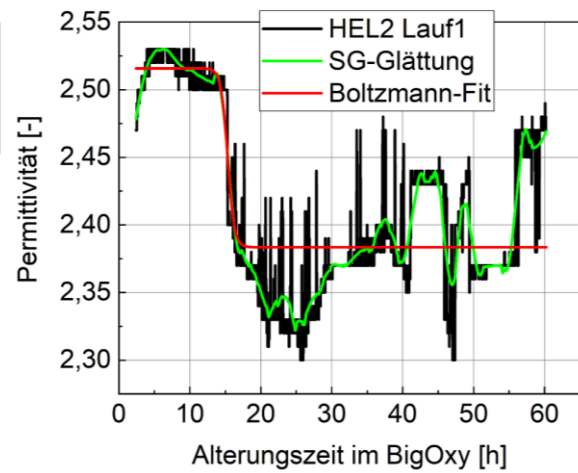
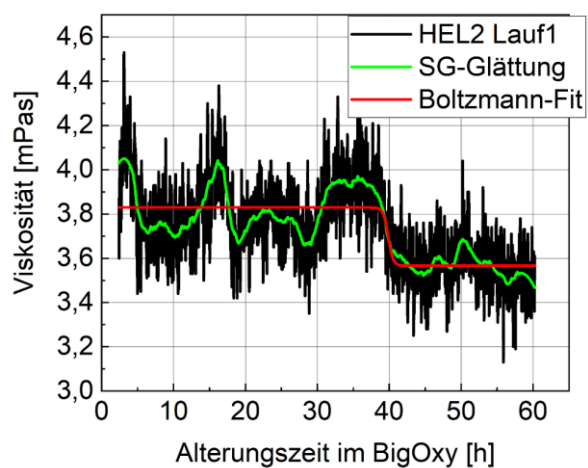


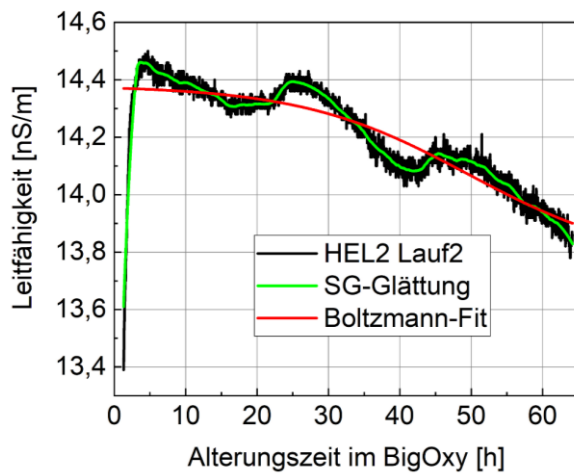
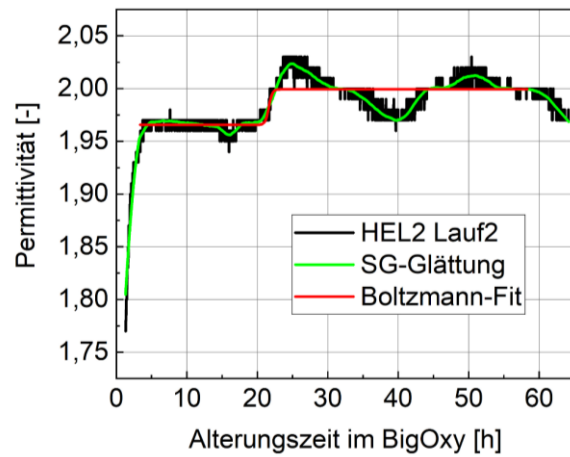
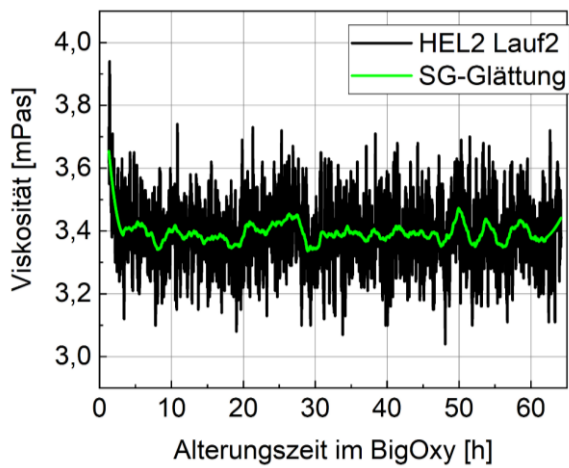
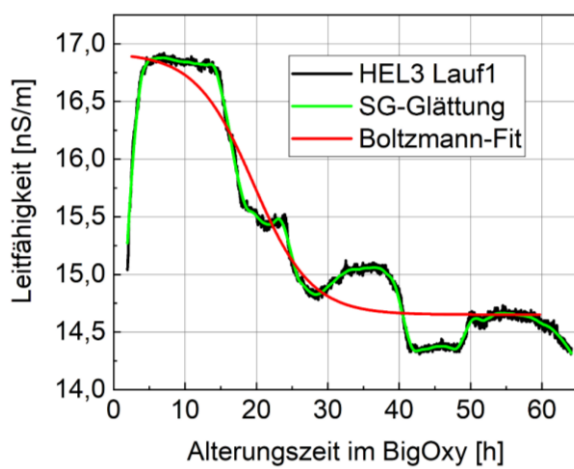
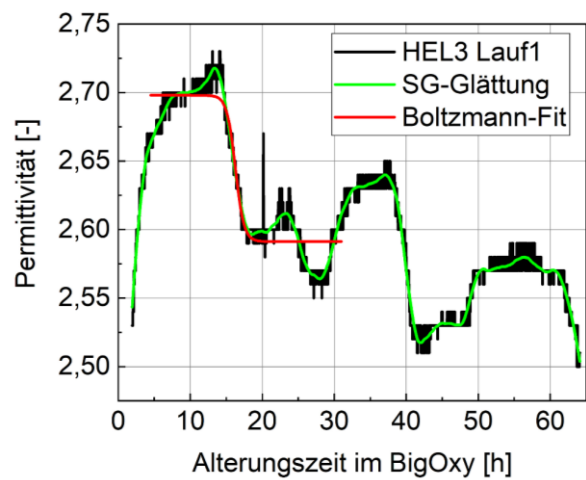
HEL1 Lauf 2

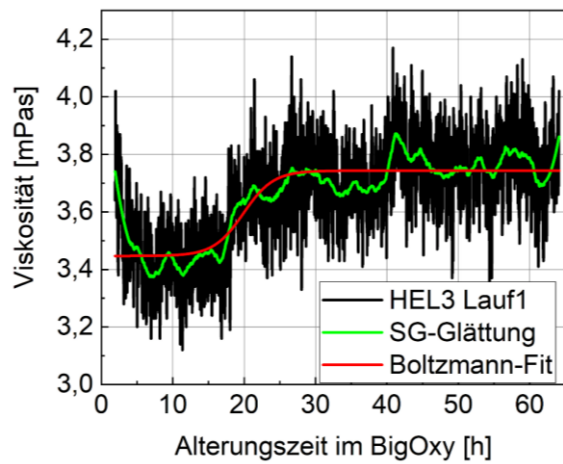




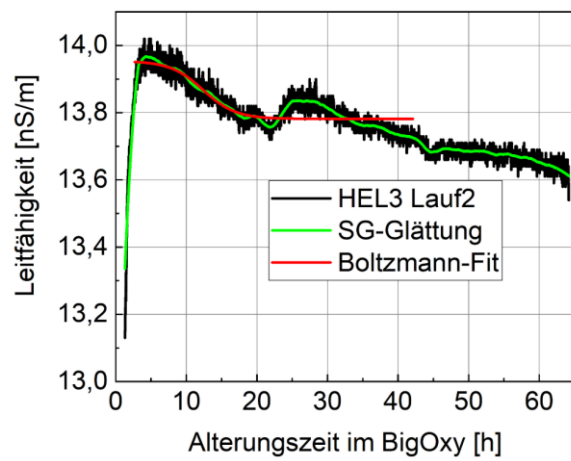
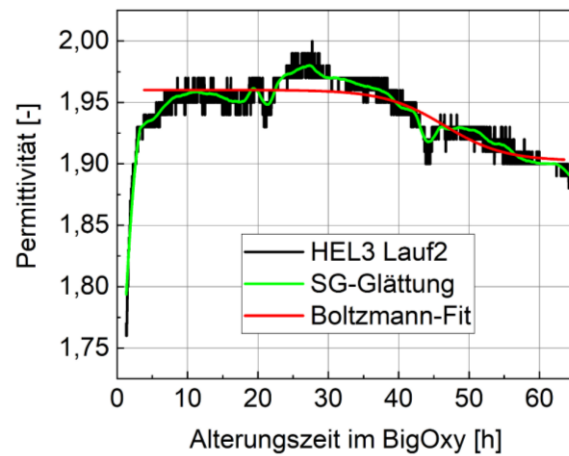
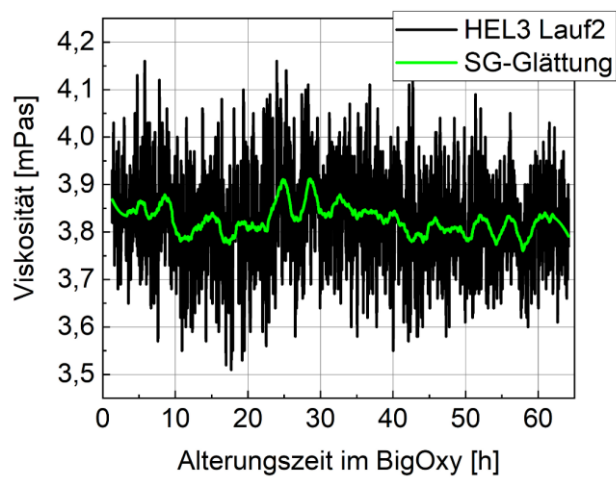
HEL2 Lauf 1



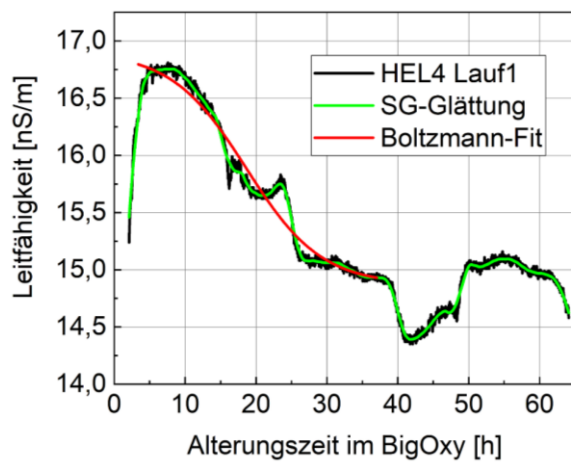
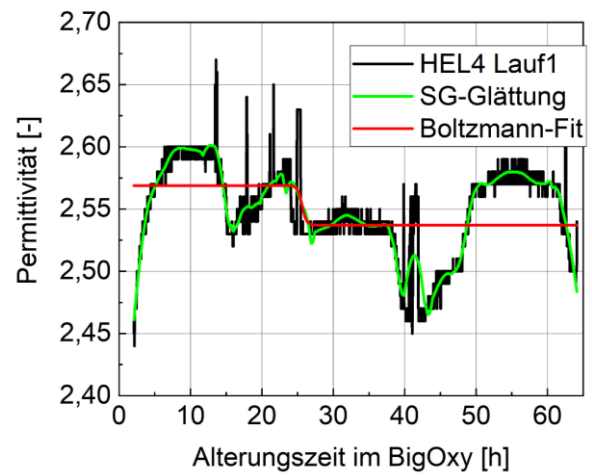
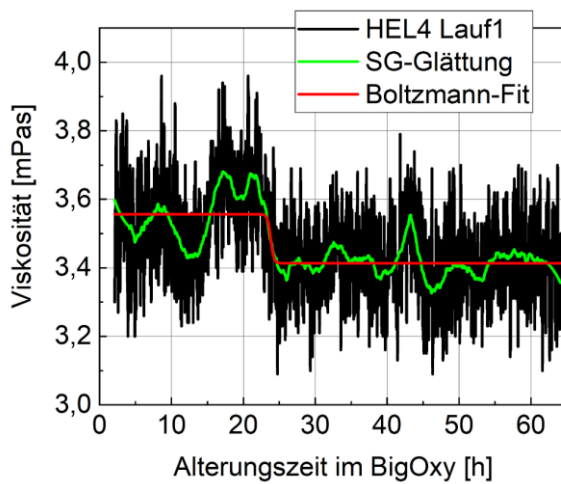
HEL2 Lauf 2**HEL3 Lauf 1**



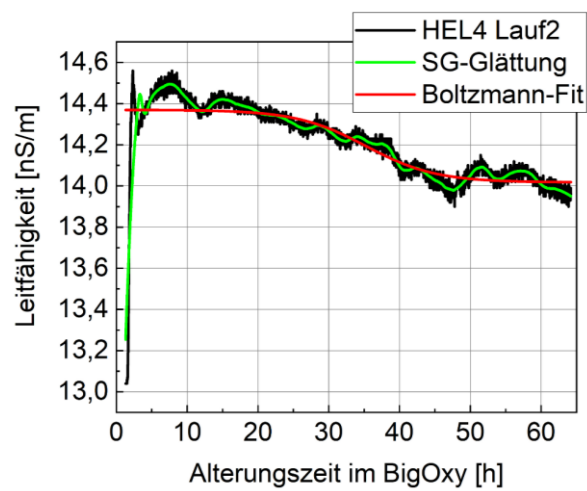
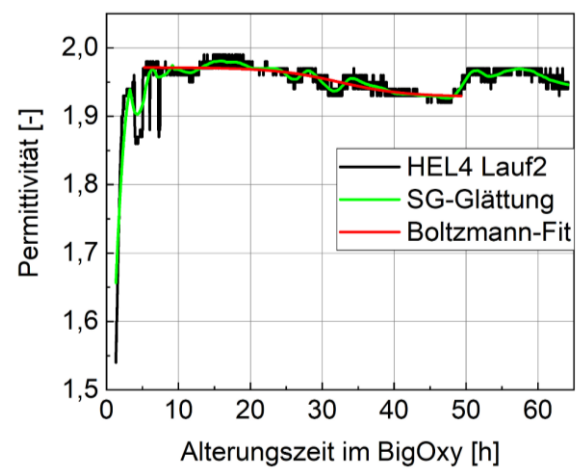
HEL3 Lauf 2

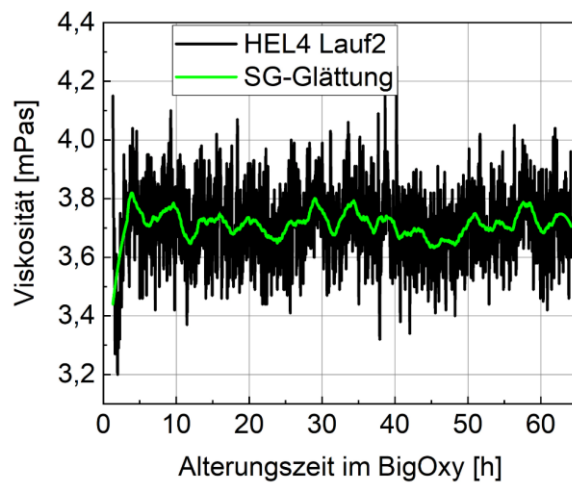


HEL4 Lauf 1



HEL4 Lauf 2





10.2 Zu Abschnitt 6.4.3

Probe	P/LF	V/LF	SZ/(LF+P)	GV/(LF+P)	PO/(LF+P)	D/V
HEL1	0,761	1,547		1,551	1,179	
HEL2	0,871	2,265		3,241		1,353
						1,141
HEL3	0,831	1,017			2,211	0,386
HEL4	1,376	1,277				
HVO	0,125					
GtL	0,949					
HVO10		1,171		0,517		
HVO50	1,043					
GtL10	0,821	2,025				
RME		0,800	1,149	2,615		0,948
UCOME	0,865	0,996		1,913		
UCOME10	1,185	2,379	2,282			0,993
RME10		0,210				0,981
RME20		3,423				0,939
Mittelwerte	0,88	1,56	1,72	1,97	1,69	0,96
Standardabweichung	0,33	0,90	0,80	1,04	0,73	0,29
in %	37,01	57,85	46,74	52,84	43,07	30,53

Kurzfassung

Für Langzeitanwendungen von Heizölen und anderen flüssigen Energieträgern ist die Kenntnis der Stabilität gegenüber zeitlichen Veränderungen (Alterung) sehr wichtig. Anhand der Eingangsanalytik lässt sich jedoch nur begrenzt einschätzen, wie sich ein Heizöl im Laufe der Zeit verhalten wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Schnellalterungsmethode weiterentwickelt für die Vorhersage der Stabilität und des Zustands von Heizölen. Zunächst wurde dafür eine existierende Schnellalterungsmethode modifiziert und mit einem Online-Sensor erweitert. Anschließend wurden eine Langzeitlagerung über 18 Monate sowie Schnellalterungsläufe über 64 h für vier Heizölen durchgeführt und dazu regelmäßig die Proben mit verschiedenen analytischen Methoden untersucht. Anhand der theoretischen Alterungsmechanismen wurde eine passende mathematische Funktion ausgewählt, welche auf die ermittelten Verlaufsdaten angewendet wurde. Ein Parameter der Funktion ist der Zeitpunkt der größten Änderung der Eigenschaften, welcher für die Entwicklung eines Vorhersagemodells verwendet wurde.

Das resultierende Modell wurde mit einem weiteren Heizöl validiert. Es kann unter Einbeziehung der Lagerungstemperatur die Vorhersage getroffen werden, wann in der Probe die größten Änderungen stattfinden. Die Ergebnisse des Modells sind bislang noch mit großen Fehlern behaftet, erlauben jedoch eine Einschätzung und einen Vergleich zwischen verschiedenen Heizölen.

Abstract

For long-term applications of heating oils and other liquid energy sources, it is important to know how stable they are against changes. However, it is only possible to estimate to a limited extent how a given heating oil will behave based on the initial analysis. The aim of this work was to further develop a rapid ageing method to enable a prediction of the stability and condition of heating oils. First, an existing rapid ageing method was modified and extended to include an online sensor. Long-term storage over 18 months and rapid ageing runs over 64 hours were then conducted on four heating oils and various analyses were performed regularly. Using a fit function selected based on the theoretical ageing mechanisms, the times of the greatest change were determined from the data, which were then used to develop a prediction model.

The resulting model was validated by using an additional heating oil. Considering the storage temperature, a prediction can be made about the time at which the greatest changes will occur in each sample. The results of the model are still subject to large errors but allow an assessment and comparison between different fuel oils.