

Franziska Pertassek, BSc.

# **Orientierende STA-Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Quellen**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Technische Chemie

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Gatterer

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Graz, Oktober 2015

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

---

Datum

---

Unterschrift

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese Arbeit weitgehend ohne Verwendung geschlechterspezifischer Bezeichnungen verfasst worden ist, um eine bessere Lesbarkeit zu gewährleisten.

Die wichtigste Stunde ist immer die  
Gegenwart,  
der bedeutendste Mensch ist immer der,  
der dir gegenübersteht,  
und das notwendigste Werk ist immer die  
Liebe.

Meister Eckhart

- gewidmet meiner kleinen Schwester Irene

## **DANKSAGUNG**

An der Entstehung einer Masterarbeit sind viele verschiedene Menschen beteiligt, deshalb soll an dieser Stelle innegehalten und die bereitgestellte Hilfe wertgeschätzt werden.

Vielen herzlichen Dank an Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner sowie Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Gatterer, durch deren Hilfestellungen es überhaupt erst möglich war, diese Arbeit in diesem Rahmen zu verfassen.

Auch Dipl.-Ing. Friedrich Kittinger gehört mein Dank, der einerseits maßgebend für ein angenehmes Arbeitsklima war und andererseits mit Geduld und Freundlichkeit jede Unverständlichkeit auch mehrfach erklärte.

Ebenso möchte ich Herrn DDI Wolfgang Hofer, durch dessen Einverständnis diese Arbeit zustande kam, sowie Frau Dipl.-Ing. Teresa Schubert, die mit Rat zur Seite stand, meinen Dank aussprechen.

Zudem möchte ich an dieser Stelle meinem Vater Gerald und meiner Mutter Monika danken: zum einen für die Ermöglichung meiner universitären Ausbildung, zum anderen für die konsequente mentale Unterstützung in allen Lebensbereichen über die vielen Jahre.

Auch meinem Bruder Florian, seiner Lebensgefährtin Stephanie und ihren beiden Kindern Elias und Fabian gehört mein Dank für die oft benötigte Ablenkung, wenn die Gedanken neu sortiert werden mussten.

Daneben gilt mein Dank auch meinen Freunden, insbesondere Lisa, die mir als Fachfremde immer wieder zeigen konnte, wo noch Erklärungsbedarf bestand.

Zuletzt möchte ich auch an dieser Stelle nochmals meine Schwester Irene erwähnen, die immer mit Rat, Tat und Liebe zur Seite stand.

## **Abstract**

In this master thesis it is shown how thermoanalytical methods (in particular thermogravimetry and differential scanning calorimetry) can be used to distinguish raw materials of biogenic, fossil and anthropogenic origin. In addition Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to examine the emerging emissions from the thermal treatment. The main question was how the raw materials, either on their own or in mixtures, behave under a defined temperature program.

The overall objective was the clarification of possible interactions between components in order to support the development of a synthetic crude oil. For this aim some results from the technical literature as well as the findings of the present work are discussed.

The results clearly show that there is no interaction between the raw materials independent of their composition or origin. Hence the choice of a fossil material as a solvent is affirmed. In addition, compatibility of all materials in regard to their temperature behaviour is confirmed. Hence it should be possible to use a mixture of these materials for the production of a synthetic crude oil.

## **Kurzfassung**

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit thermoanalytischen Methoden zur Charakterisierung verschiedener Einsatzstoffe biogener, fossiler und anthropogener Abstammung. Zudem wird FTIR-Spektroskopie angewandt, um die bei diesen Methoden entstehenden Abgase nach Möglichkeit zu verstehen und untereinander zu vergleichen. Es wird der Frage nachgegangen, wie sich diese bei bestimmtem, vorgegebenem Temperaturprogramm einzeln und in Kombination mit anderen Einsatzstoffen erwähnter Kategorien verhalten. Ziel ist es mögliche Interaktionen abzuklären, um so in weiterer Folge mit dem Einsatz dieses Wissens die Entwicklung eines synthetischen Rohöls zu unterstützen. Die Fragestellungen werden auf Grund des so erworbenen Wissens und einschlägiger Fachliteratur diskutiert.

Im Ergebnis wird deutlich, dass es insgesamt weder bei den thermoanalytischen Methoden noch der Abgasanalyse zu Interaktionen zwischen den einzelnen Einsatzstoffen, egal ob Reinstoff oder Mischung, kommt und sich somit die Wahl eines fossilen Einsatzstoffes als Laufmittel bestätigt. Zudem wird gezeigt, dass bis auf wenige Ausnahmen, alle Proben im gleichen Temperaturbereich agieren und somit der Einsatz mehrerer Stoffe gleichzeitig kein Problem darstellt.

# Inhalt

Abstract .....	vi
Kurzfassung.....	vii
1. Einleitung .....	1
2. Grundlagen .....	2
2.1. Thermische Analyse [10,12] .....	2
2.1.1. Begriffsklärung.....	2
2.1.2. Thermogravimetrie.....	4
2.1.2.1. Messprinzip .....	4
2.1.2.2. Kalibrierung .....	5
2.1.2.3. Messkurve .....	5
2.1.2.4. Einflussfaktoren .....	7
2.1.2.5. Praktische Aspekte .....	9
2.1.3. Dynamische Differenzkalorimetrie .....	11
2.1.3.1. Messprinzip .....	12
2.1.3.2. Kalibrierung .....	12
2.1.3.3. Messkurve .....	14
2.1.3.4. Einflussfaktoren .....	15
2.2. Infrarotspektroskopie [11].....	19
2.2.1. IR- Absorption.....	19
2.2.1.1. Elektromagnetische Strahlung.....	19
2.2.1.2. Infrarotspektrometer .....	23
2.2.1.3. Fourier-Transform-IR-Spektrometer.....	24
2.2.1.4. Systemtests/ Kalibrierung .....	25
2.3. Cracken von Kohlenwasserstoffen [16] .....	27
2.4. Literaturübersicht .....	30
3. Experimenteller Teil.....	32
3.1. Aufgabenstellung .....	32

3.2.	Methodik .....	33
3.2.1.	Angewandte Geräte und Parameter .....	33
3.2.2.	Probenpool .....	34
3.2.2.1.	Anthropogene Proben .....	35
3.2.2.2.	Fossile Proben .....	41
3.2.2.3.	Biogene Proben .....	43
3.2.3.	Versuchsdurchführung .....	44
3.2.4.	Versuchsprogramme .....	45
3.3.	Ergebnisse .....	46
3.3.1.	Reinstoffe .....	46
3.3.1.1.	Anthropogene Reinstoffe .....	46
3.3.1.2.	Fossile Reinstoffe .....	50
3.3.1.3.	Biogene Reinstoffe .....	52
3.3.2.	Mischungen .....	54
3.3.2.1.	Mischungen im Verhältnis 50:50 bei 10 K/min .....	54
3.3.2.2.	Mischungen im Verhältnis 75:25 bei 10 K/min .....	61
3.3.2.3.	Mischungen mit GSO im Verhältnis 50:50 bei verschiedenen Heizraten....	63
3.4.	Diskussion .....	65
4.	Zusammenfassung .....	70
a.	Literaturverzeichnis .....	I
b.	Abbildungsverzeichnis .....	II
c.	Tabellenverzeichnis .....	IX
d.	Anhang .....	X

## 1. Einleitung

Das 21. Jahrhundert ist das Jahrhundert der Technologie, des Umschwungs und damit verbunden das Jahrhundert des sich - nach Industrialisierung und Wirtschaftswachstum nach der industriellen Revolution - wieder entwickelnden Umweltbewusstseins. Auf einmal bekommen Umwelt und Natur erneuten Aufschwung und Relevanz.

Die seit der industriellen Revolution entstandenen Technologien und Entwicklungen basieren alle auf fossilen Energieträgern und der weltweite Energiebedarf aus fossilen Quellen, liegt bei weit über 75%, allein der Bedarf an Erdöl bei ungefähr 35%. Fossile Energieträger basieren auf dem Kohlenstoffkreislauf: Sie sind Abbauprodukte von toten Pflanzen und Tieren, die in geologischer Vorzeit entstanden sind. Werden fossile Rohstoffe in Anwesenheit von Sauerstoff verbrannt, kommt es zur Freisetzung von Energie in Form von Wärme und CO<sub>2</sub>. Eben dieses ist in hohem Maße umweltbelastend, ist es doch mitverantwortlich für globale Erwärmung und damit verbunden Ozonloch und Treibhauseffekt.

Mit dem Einsatz fossiler Rohstoffe setzte weltweit ein Wachstum des Bedarfes ein, der über die Jahre immer weiter steigt. Für diese Arbeit ist vor allem das Erdöl als fossiler Energieträger interessant. Auf Grund der jahrzehntelangen Entwicklungsphase des Erdöls, steht man im Jahr 2015 am sogenannten Oilpeak, die Erdölreserven erliegen der Nachfrage. Gerade aus diesem Grund wird die Möglichkeit eines alternativen Ersatzes immer wichtiger. Seit Jahren wird fieberhaft geforscht, um fossile Energieträger durch erneuerbare zu ersetzen bzw. zu entlasten. An diesem Gedanken setzt das große Projekt, dem diese Arbeit angehört, an. Zukünftig soll möglich sein, den, durch das Streben nach immer billigeren Verpackungsmaterialien und Einwegprodukten, entstehenden Plastikmüll wiederzuverwerten. Demnach ist es Ziel dieses großen Projektes, den Einsatz fossiler Rohstoffe zu ersetzen und ein synthetisches Rohöl zu entwickeln, mit dem es möglich ist, die Umwelt zu schonen und der steigenden Umweltbelastung entgegenzuwirken.

Diese Arbeit wird versuchen sich mit thermoanalytischen Methoden und dabei entstehenden Abgasanalysen ein Wissen über Interaktionen und das eigentliche Verhalten von fossilen, industriellen Abfallstoffen, biogenen Ersatzstoffen und den, in der Müllverwertung anfallenden bekanntesten Kunststoffen, anzueignen und somit einen kleinen Beitrag zur Umweltentlastung zu leisten.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Thermische Analyse [10,12]<sup>b</sup>

#### 2.1.1. Begriffsklärung

*„Thermische Analyse (TA): Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Substanz einem geregelten Temperatur-Programm unterworfen wird“ [5] vgl. [12]*

Hierbei zu beachten ist die Tatsache, dass die Probe nicht einem kontrollierten oder geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird, sondern diese vielmehr indirekt dem Temperaturprogramm der Heizvorrichtung folgt.

Der Versuch gemeinsame Merkmale bzw. Abgrenzungen zur Unterscheidung der, der thermischen Analyse angehörigen, Messmethoden, zu finden ist schwierig, weshalb die wichtigsten thermischen Analysen kurz gestreift und in weiterer Folge die verwendeten Methoden genauer erläutert werden sollen.

Thermogravimetrie (TG; engl. thermogravimetric analysis, TGA): Messung der Gewichtsänderung der Probe in Abhängigkeit eines definierten Temperatur-Zeit-Programmes bei definierter Atmosphäre.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK; engl. differential scanning calorimetry, DSC): Messung der Wärmestromdifferenz einer Probe und einer Referenz in Abhängigkeit eines definierten Temperatur-Zeit-Programmes.

Differenzthermoanalyse (DTA; engl. differential thermal analysis, DTA): Messung der Temperaturdifferenz von Probe und Referenz bei gleichem Temperatur-Zeit-Programm.

Dilatometrie (DIL; engl. dilatometry, DIL): Messung der linearen thermischen Ausdehnung der Probe bei definiertem Temperatur-Zeit-Programm.

---

<sup>b</sup> das folgende Kapitel bezieht sich auf die Inhalte der beiden angeführten Quellen

Thermomechanische Analyse (TMA; engl. thermomechanical analysis, TMA): Messung mechanischer Eigenschaften der Probe bei definiertem Temperatur-Zeit-Programm.

Thermooptische Analyse (TOA; engl. thermo-optical analysis, TOA): Messung der Änderung optischer Eigenschaften der Probe bei definiertem Temperatur-Zeit-Programm.

Um wertvolle Ergebnisse aus den verschiedenen Messmethoden zu erhalten, sind Kenntnisse über die Beschaffenheit der Probe sowie deren Umwandlungen von Vorteil. Um das Optimum an Erkenntnissen zu gewinnen, werden verschiedene thermoanalytische Messmethoden kombiniert. Beliebtestes Beispiel dieser simultanen Messmethoden ist die Simultane thermische Analyse (STA; engl. simultaneous thermal analysis, STA), welche die Thermogravimetrie mit der Differenzthermoanalyse kombiniert und auch in dieser Arbeit verwendet wird.

Im folgenden Abschnitt sollen die für diese Arbeit relevanten Methoden (TGA, DDK) genauer betrachtet werden.

### 2.1.2. Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie misst die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und/oder Zeit und wird in DIN EN ISO 11358 [9] und DIN 51006 [6] genormt. Die erwähnten Massenänderungen beziehen sich auf Verdampfungen, Zersetzungen, chemische Reaktionen und magnetische oder elektrische Umwandlungen. Da die Masse einer Probe keine Funktion der Temperatur oder der Zeit ist, sind thermogravimetrische Untersuchungen nur dann möglich, wenn die Probe mit der Umgebung austauschen kann.

#### 2.1.2.1. Messprinzip

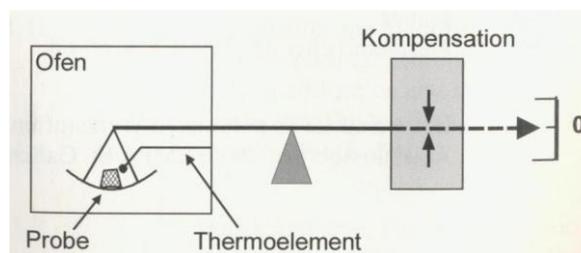


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer horizontalen Thermowaage <sup>c</sup>

Für die Messung wird die Probe in einem Tiegel aus inertem und temperaturbeständigem Material (z.B.: Aluminiumoxid) in einem Ofen mit einer definierten Heizrate erhitzt - die Temperaturspanne hierbei geht bis ungefähr 1400°C. An den Probenhalter ist eine Thermowaage gekoppelt, die die Massenänderungen während des Temperaturprogrammes misst – das Thermoelement neben dem Proben Tiegel registriert die Temperatur. Während der Analyse wird der Probenraum je nach Bedarf mit Gas gespült, um eine inerte Atmosphäre zu gewährleisten. Mit Hilfe von Heizrate, Gasstrom, Endtemperatur etc. kann die Messung gewünscht variiert werden, um optimale Ergebnisse zu erzielen, denn da die Massenänderung spezifisch für ein Element ist, können dadurch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe gezogen werden.

<sup>c</sup> Ehrenstein, Gottfried Wilhelm; Riedel, Gabriela; Trawiel, Pia (2003): Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2.Auflage. München: Hanser. S 150

### **2.1.2.2. Kalibrierung**

Wichtig für die Kalibrierung ist, dass die Bedingungen der Kalibrationsmessung (wie Heizrate, Durchfluss des Spülgases, etc.) den Bedingungen der realen Messung entsprechen.

#### Auftriebskorrektur

Zur Auftriebskorrektur wird eine Blindmessung durchgeführt. Die resultierende Kurve wird dann von der Messkurve abgezogen.

Die Auftriebskorrektur ist im Bezug auf die Thermowaage wichtig, um temperaturbedingte Auftriebe und das Signal der Masse bzw. Massenänderung zu korrigieren.

#### Kalibration der Masse

Um die Masse zu kalibrieren wird die Thermowaage mit geeichten Gewichtstücken kalibriert. Wichtig hierbei ist kein Spülgas durch die Waage zu leiten, da so Auftriebseffekte und Turbulenzen vermieden werden.

#### Temperaturkalibration

Zur Kalibration der „wahren“ Proben temperatur dienen Curie-Temperaturen ferromagnetischer Substanzen. Hierbei wird eine derartige Substanz in einer Thermowaage einem Magnetfeld ausgesetzt. Diese zusätzliche Kraft wird als angebliche Massenänderung angezeigt. Während des Aufheizens verliert die Probe beim Erreichen der Curie-Temperatur ihre ferromagnetischen Eigenschaften und die angebliche Massenänderung verschwindet. Die angezeigten Temperaturen werden dann auf die festgelegten Curie-Temperaturen korrigiert. Da die tabellierten Curie-Temperaturen lediglich experimentelle Mittelwerte mit hoher Streuung sind, besteht weiters die Möglichkeit für die Kalibrierung die Schmelztemperaturen reiner Metalle zu verwenden. Dabei wird das Metall so am Probenhalter befestigt, dass dieses beim Schmelzen abtropft. Der Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden der Anfangsmasse mit der Tangente am Steilabfall dient zur Kalibrierung der Temperatur.

### **2.1.2.3. Messkurve**

Das Ergebnis einer thermogravimetrischen Untersuchung liegt als Messkurve vor, wobei sich je nach Zersetzungsart der Probe ein- oder mehrstufige Massenänderungen ergeben. Als Beispiel für die zu erwartenden Kurven sollen die folgenden Abbildungen dienen.

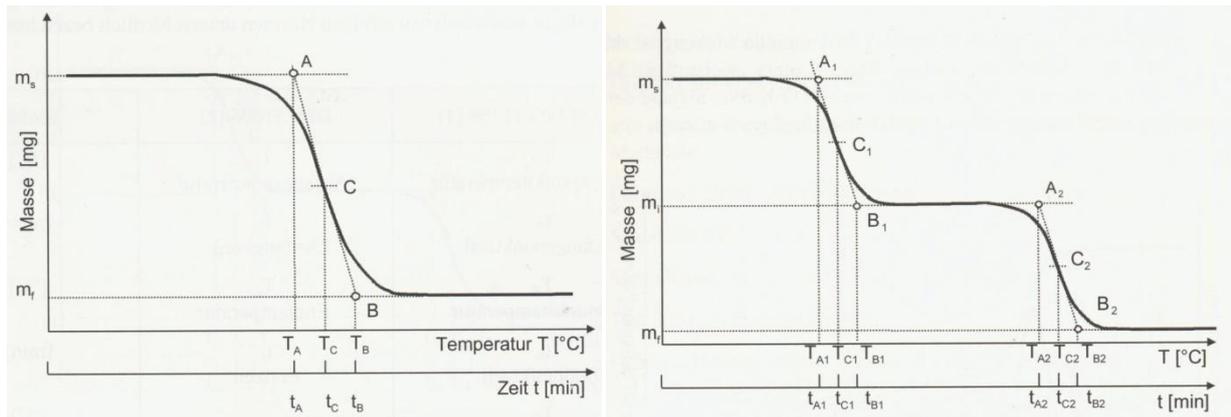


Abbildung 2: typische Messkurve einer einstufigen/mehrstufigen Massenabnahme nach DIN EN ISO 11358 [9]<sup>d</sup>

Tabelle 1: Abkürzungserklärung für typische einstufige/mehrstufige Messkurve nach DIN EN ISO 11358 [9]

einstufige/mehrstufige Messkurve	
<b>A</b>	Anfangspunkt
<b>B</b>	Endpunkt
<b>C</b>	Wendepunkt
<b>T<sub>A</sub>/t<sub>A</sub></b>	Temperatur/Zeit am Anfang
<b>T<sub>B</sub>/t<sub>B</sub></b>	Temperatur/Zeit am Ende
<b>T<sub>C</sub>/t<sub>C</sub></b>	Temperatur/Zeit am Wendepunkt
<b>m<sub>s</sub></b>	Ausgangsmasse
<b>m<sub>f</sub></b>	Endmasse

Vor allem bei mehrstufigen Reaktionen kommt es häufig vor, dass dicht aufeinanderfolgende oder überlagernde Massenänderungen keinen Kurvenabschnitt aufweisen, weshalb es empfohlen ist simultan eine differenzkalorimetrische Messung durchzuführen. So können kleine oder schwer erkennbare Stufen der thermogravimetrischen Kurve mit Hilfe der Peaks der differenzkalorimetrischen Kurve ermittelt werden. Weiters ermöglicht diese simultane Messung die Trennung von Einzelschritten komplexer Reaktionen.

Die Verschiebung der Kurven zu höheren Temperaturen ist abhängig von Heizrate, Probenmenge und Gasaustausch. Der Einfluss der Probenmenge auf die Ergebniskurve ist wesentlich, vor allem im Zusammenhang der Wärmeübertragung vom Ofen zur Probe. Der Wärmetransport geschieht durch Konvektion (bei niederen Temperaturen) und Strahlung (bei

<sup>d</sup> Ehrenstein, Gottfried Wilhelm; Riedel, Gabriela; Trawiel, Pia (2003): Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2.Auflage. München: Hanser. S 153-155

höheren Temperaturen). Da kleine Proben rascher zersetzen, erfolgt das Ende der TG-Stufe rascher und damit bei niedrigeren Temperaturen. Im Gegensatz dazu kommt es bei großen Proben zu stärkerer Gasentwicklung. Da hier das Gas sowohl durch Probe als auch Tiegel dringen muss, dauert der Einsatz eines Effektes länger, was zu höheren Temperaturen führt. Außerdem wird durch die Probenmenge die Größe des Signals beeinflusst, wodurch es auch zu größeren Wärmeströmen kommt. Sollte bei der Messung demnach eine genaue Wärmekapazität gewünscht sein, so empfiehlt sich der Einsatz einer großen Probenmenge.

Einen weiteren Einfluss auf die Verschiebung der TGA-Kurve hat der Gasaustausch. Bei offenen Tiegeln, wie in dieser Arbeit der Fall, kommt es zu einer schnelleren Verdampfung, durch einen verzögerten Abtransport der Dämpfe aus dem Tiegel. Dadurch wird das Gleichgewicht von Dampf und Flüssigkeit zu höheren Temperaturen verschoben. Im Falle eines geschlossenen Tiegels wäre mit einer noch stärkeren Verschiebung zu hohen Temperaturen zu rechnen, da durch den geschlossenen Tiegel der Gasaustausch behindert ist.

Auch ein Einfluss der Heizrate auf die Verschiebung der TGA-Kurve ist zu beachten. Prinzipiell ist die Schmelztemperatur unabhängig von der Heizrate, kommt es hierbei zu Abweichungen ist die Schmelze nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Chemische Reaktionen benötigen Zeit und sind abhängig von der Heizrate. Werden sehr langsame Heizraten gewählt, vergeht mehr Zeit bis die Temperatur der chemischen Reaktion erreicht ist. Dies führt zu einem Reaktionsmaximum (höchste Geschwindigkeit) bei niederen Temperaturen. Chemische Reaktionen können sehr gut in Kombination mit einer differenzkalorimetrischen Analyse durchgeführt werden, weil dadurch die Peaks und damit die Verschiebung der Temperaturen identifiziert werden können. Somit können Heizraten bedingt zur Unterscheidung chemischer Reaktionen eingesetzt werden. Wird die Heizrate erhöht folgt eine Verschiebung zu höheren Temperaturen, wodurch auch die Trennung überlappender Peaks einfacher wird.

#### **2.1.2.4. Einflussfaktoren**

Eine vollständige Aufzählung aller Einflussgrößen und die zugehörigen Änderungen der Messkurve zu geben ist schwierig, denn meistens überlagern sich die Einflüsse mehrerer Größen. Das ist auch der Grund für die Schwierigkeiten bei Interpretationen von thermogravimetrischen Messkurven.

#### Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung kann die thermogravimetrische Analyse stark beeinflussen – vor allem wenn die Probe flüchtige Bestandteile besitzt, da so die Ausgangsmasse reduziert wird. Als

Beispiel hierfür dient eine styrolhaltige Probe, denn Styrol entweicht bereits ab Raumtemperatur.

### Einwaage

Bei der Einwaage ist die passende Menge zu berücksichtigen. Ist die Einwaagemenge klein, steigen die Temperaturkennwerte anfangs an und bleiben erst ab ca. 10mg Einwaage stabil. Zurückzuführen ist diese Beobachtung auf das Oberflächen-Volumen-Verhältnis, das bei geringeren Einwaagen höher ist und die Probe somit schneller angegriffen wird. Ist die Einwaagemenge groß, tritt das Phänomen der thermischen Trägheit auf, was beispielsweise zu einer verzögerten Zersetzung führen kann. Der Einfluss dieses Effektes ist abhängig von den Materialeigenschaften und der Auflagefläche der Probe im Tiegel.

### Tiegel

Die Wahl des Tiegels ist abhängig von der eingesetzten Temperaturspanne sowie der während der Messung stattfindenden Reaktionen - üblich hierbei sind Tiegel aus Platin oder Aluminium. Der verwendete Tiegel wird nach jeder Messung gereinigt und kann somit mehrfach verwendet werden. Wichtig ist, dass der Tiegel bzw. die Aufhängung nicht deformiert sind und der Tiegel in der Mitte des Wägebalkens positioniert werden kann.

### Spülgas

Die Wahl des Spülgases hat großen Einfluss auf das Messergebnis, denn das Spülgas bestimmt die Art der Zersetzung. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Inertgasen wie Stickstoff oder Argon zur Bestimmung rein thermischer Zersetzung (Pyrolyse) und oxidierenden Spülgasen wie Luft oder Sauerstoff zur Ermittlung der thermooxidativen Zersetzung (Oxidation). Hierbei gilt es zu beachten, dass einerseits der Spülgasdruck so eingestellt ist, dass eine vollständige Umspülung der Probe gewährleistet ist und andererseits das Inertgas eine hohe Reinheit aufweist, da schon geringe Spuren oxidierender Elemente zu einer vorzeitigen Oxidation führen können.

### Messprogramm

Für TGA-Messungen gibt es zwei verschiedene Messmodi: dynamische und isotherme Messungen. Bei dynamischen Messungen liegt die Starttemperatur im Allgemeinen bei Raumtemperatur, die Endtemperatur bei ungefähr 1000°C, wobei die Heizrate das Messergebnis wesentlich beeinflusst. Isotherme Messungen streben ein möglichst rasches

Erreichen der Messtemperatur an, wobei laut DIN EN ISO 11358 [9] die höchstmögliche Heizrate zur Vermeidung von während der Heizung auftretenden Effekten empfohlen wird.

### Wärmeleitung

Beim Einfluss der Wärmeleitung sind zwei Effekte besonders zu beachten: einerseits, dass die „wahre“ Probertemperatur nicht der angezeigten Temperatur entspricht, denn je höher die Heizrate ist, desto größer die Temperaturabweichung zwischen Probe und Ofen. Andererseits, dass die Probe keine einheitliche Temperatur besitzt, sondern allgemein von einem Temperaturfeld gesprochen wird, welches sich zeitlich und örtlich ändert. Diese unterschiedlichen Probenbereiche führen zu einem Verschmieren des Reaktionsablaufes.

Um diese Effekte der Wärmeleitung zu vermindern, sollte eine Temperaturkalibrierung durchgeführt werden, ebenso sind geringe Heizraten und kleine Probenvolumina von Vorteil.

#### **2.1.2.5. Praktische Aspekte**

Prinzipiell zeigen thermogravimetrische Kurven Gewichtsverluste, verursacht durch chemische Reaktionen (wie zum Beispiel Zersetzungen, Verbrennungen, Abspaltungen usw.) sowie durch physikalische Umwandlungen (Verdampfungen, Trocknungen, usw.), auf. Jeder entstehende Massenverlust verursacht eine Stufe in der Kurve des Thermogramms. Die Kurven der in dieser Arbeit behandelten Proben sind charakteristisch für thermische Zersetzungen unter Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte.

Die Auswertung der Kurve einer thermogravimetrischen Analyse liefert Ergebnisse über thermische Stabilität, kinetische Parameter sowie Temperatureigenschaften der vermessenen Probe. So können die Temperatur des Zersetzungsbeginnes (Onset-Temperatur) – bestimmt durch den Schnittpunkt von Basislinie und angelegter Wendetangente – sowie die des Zersetzungsendes bestimmt sowie ein Einblick auf die endotherm stattfindenden Prozesse gewonnen werden. Viele kristalline Stoffe (organische oder anorganische Salze, Metalle etc.) gehen in einem definierten Schmelzbereich von der festen in die jeweilige flüssige Phase über. Als Schmelzpunkt wird üblicherweise die extrapolierte Onset-Temperatur (z.B. bei der Kalibrierung) ausgewertet. Aus der Steigung der aus der Messung erhaltenen Kurve können, neben der Einschätzung zur Dauer der Reaktion (je steiler die Kurve desto schneller der Reaktionsablauf), zudem unter Anwendung bestimmter Modelle Informationen über Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien gewonnen werden, die hilfreiche Informationen für Crackprozesse liefern können. Der Einfluss auf ebensolche Crackprozesse ist vor allem

durch die vorhandenen Kohlenstoffketten gegeben. Da Kohlenstoff sehr bindungsfreudig ist, ist auf dünne, lange Rohre zu achten, da diese sonst leicht verstopfen.

Der Rückstand der durchgeführten thermogravimetrischen Analyse ist bestimmt durch Pyrolyseprozesse. Bei einer Pyrolyse werden zuerst alle niedermolekularen Bestandteile wie gebundene Wasserstoffatome entfernt. Dies führt zu einem Rest aus Kohlenstoffatomen, der Pyrolysekoks genannt wird. Zudem kommt es im Falle der anthropogenen Einsatzstoffe zu zurückbleibenden Füllstoffen wie Silikaten, die nicht verbrannt werden können und in weiterer Folge abgetrennt bzw. –transportiert werden müssen, um einen etwaigen technischen Prozess nicht zu stören. Die Masse des entstehenden Pyrolysekoks variiert, jedoch ist hierfür kein spezieller Grund zu nennen.

Die Darstellung einer TGA-Kurve ist nach Zeit und Temperatur möglich. Diese beiden Darstellungsformen sagen allerdings laut Definition einer thermogravimetrischen Analyse das Gleiche aus.

Die Kinetik einer chemischen Reaktion ist durch den Masseverlust nach Zeit bestimmt. Dabei liegt das Maximum im Wendepunkt der TGA-Kurve, welches unvorhersehbaren Tiegeleinflüssen folgt. Die Bestimmung einer Kinetik ist abhängig von der Bekanntheit der Reaktionsgleichung. Im Falle einer Heterokinetik, wie sie in dieser Arbeit vorliegt, ist eine Berechnung der Kinetik nur über eine komplett aufgeschlossene Reaktionsgleichung möglich. Die Reaktionen der durchgeführten Analyse laufen überwiegend gleichzeitig ab, weshalb es unter den gegebenen Voraussetzungen nicht möglich ist den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren. Nur wenn die Reaktionsgleichungen klar vorliegen, ist es möglich Rückschlüsse auf die Kinetik zu ziehen.

### 2.1.3. Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei Kalorimetrien wird die Wärmemenge bestimmt, die bei chemischen oder physikalischen Umwandlungen eines Stoffes aufgebracht werden muss oder entsteht. Das bedeutet eine Veränderung der inneren Energie eines Stoffes, was bei konstantem Druck als Enthalpie  $H$  bezeichnet wird. Hierbei unterscheidet man zwischen endothermen Vorgängen (Schmelzen, Glasübergang, Verdampfen), welche die Enthalpie erhöhen und exothermen Vorgängen (Kristallisation, Zersetzung, Härtingsverlauf). Diese Änderungen der Enthalpie werden mit Hilfe eines Kalorimeters als abweichender Verlauf des Wärmestroms  $Q$  von der Basislinie gemessen. Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  beschreibt wie viel Energie aufgewandt werden muss, um 1g eines Stoffes um 1°C bei konstantem Druck zu erwärmen. Daraus ergibt sich der Zusammenhang:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT$$

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird die spezifische Wärmekapazität zur Vereinfachung außer Acht gelassen und der Wärmestrom  $Q$  gemessen. Das bedeutet, dass die Wärmemenge pro Temperatur und/oder Zeiteinheit gemessen und die Masse  $m$  ermittelt wird. Dieser Wärmestrom ist direkt proportional zur Heizrate  $v$ :

$$\frac{Q}{m} = v \cdot c_p$$

### 2.1.3.1. Messprinzip

Laut DIN EN ISO 11357-1 [8] gibt es zwei Prüfverfahren unter dem Oberbegriff Dynamische Differenzkalorimetrie: einerseits die Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DWDK) und die Dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie (DLDK).

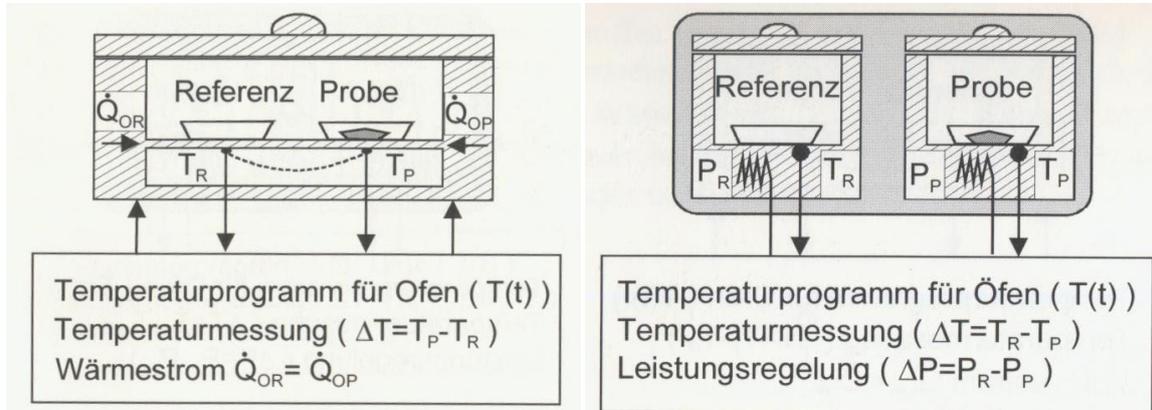


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters und eines Leistungs-Differenzkalorimeters<sup>°</sup>

Im Falle der DWDK besteht die Messzelle aus einem Ofen, in dem Probe und Referenz dem gleichen Temperaturprogramm unterworfen sind, das kontinuierlich die Temperatur bei beiden Probenhaltern misst. Im Vergleich dazu werden bei der DLDK zwei Messöfen eingesetzt, die unabhängig voneinander nach einem vorher definierten Heizprogramm geregelt werden. Bei beiden Methoden werden Probe und Referenz dem gleichen Programm unterworfen. Während es bei der Probe durch exo- oder endotherme Vorgänge zu Veränderungen kommt, folgt die Referenz dem vorgegebenen Programm konstant weiter. Die gegenüber der Referenzheizleistung ermittelte Heizleistungsdifferenz entspricht somit der Wärmestromänderung  $\Delta Q$ .

### 2.1.3.2. Kalibrierung

Auch hier müssen gemessene Temperaturen und Enthalpieänderungen wahren Werten zugeordnet werden. Bei der DSC wird die Temperatur nicht direkt in der Probe durchgeführt, weshalb die Differenz der Wärmeleitung durch Kalibration ermittelt werden muss. Diese Differenz ist nicht über den gesamten Temperaturbereich linear, deswegen müssen mehrere Kalibriersubstanzen im relevanten Temperaturbereich der Messung herangezogen werden.

<sup>°</sup> Ehrenstein, Gottfried Wilhelm; Riedel, Gabriela; Trawiel, Pia (2003): Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2.Auflage. München: Hanser. S 3-4

Einflussgrößen auf die Messung sind: Gerätetyp, Art und Durchflussmenge des Spülgases, Masse der Probe, Art, Maß und Position des Tiegels, Heiz- und Kühlrate sowie die Art des Kühlsystems.

### Temperaturkalibrierung

Die für die Temperaturkalibrierung verwendeten Substanzen richten sich nach dem für die Probe relevanten Messbereich. Dabei ist allerdings darauf zu achten, dass mindestens zwei Kalibriersubstanzen in einem günstigen Temperaturbereich vermessen werden. Außerdem sollten die verwendeten Kalibriermaterialien nicht mehr als 10°C über ihren Umwandlungspunkt erhitzt werden, um Reaktionen zwischen Probe und Tiegel zu vermeiden.

### Wärmekalibrierung (Enthalpiekalibrierung)

Die Wärmekalibrierung erfolgt mit Hilfe von Substanzen bekannter Umwandlungswärme. Die Umwandlungswärme, die gemessen wird, ist dabei proportional zur Peakfläche der DSC-Kurve der Vergleichssubstanz. Bestimmt wird einerseits der Proportionalitätsfaktor zwischen gemessener Fläche und Schmelzenthalpie der Kalibriersubstanz, sowie die Funktion der Temperatur.

### Wärmestrom- bzw. Wärmekapazitätskalibrierung

Sind ideale Bedingungen gegeben, ist die Differenz der wahren Wärmeströme in die Probe und in die Referenz durch die Differenz der Wärmekapazitäten gegeben. Der reale Wert wird aus der Wärmestromdifferenz zweier Kurven bestimmt. Dabei besteht die erste Messung aus einer Messung mit leeren Tiegeln, die zweite aus einer Messung von Probe und Referenz. Die Differenz multipliziert mit dem Kalibrierfaktor ergibt die wahre Wärmestromdifferenz.

### 2.1.3.3. Messkurve

Anhand einer schematischen DSC-Messkurve sollen die Charakteristika besprochen werden:

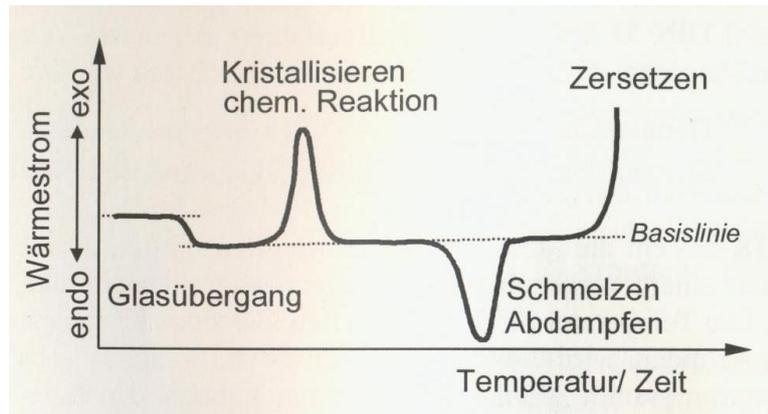


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer DSC-Messkurve mit den möglichen Effekten<sup>f</sup>

Die Kopplung einer thermogravimetrischen Analyse mit einer differenzkalorimetrischen Analyse birgt den Vorteil, dass durch den Einsatz der DSC die Bestimmung des Zersetzungsbeginns vereinfacht sowie die Charakterisierung endothermer Zerfallsprozesse möglich wird. Sobald das Probenmaterial eine Änderung der Enthalpie erfährt, kommt es zur Energieauf- und abnahme, wodurch charakteristische Peaks entstehen, die Auskunft über die Temperaturlage der Enthalpieänderung geben. Anhand dieser Peaks, die abhängig von Heizrate, Probenmasse und Tiegel sind, ist es möglich durch die Peakfläche die Energie, die benötigt oder freigesetzt wird, zu ermitteln, da die Peakfläche proportional zur Schmelzwärme ist.

#### Glasübergang

Als Glasübergang bezeichnet man den Übergang vom glas- oder energieelastischen in den gummi- oder entropieelastischen Zustand. Das Überschreiten der Glasübergangstemperatur resultiert in einer freien Kettensegmentbeweglichkeit, das Unterschreiten in Starre. Da im Bereich des Glasübergangs die thermische Beweglichkeit auftritt oder verschwindet spricht man von einer stufenweisen Änderung der Wärmekapazität. Zu beachten ist hierbei, dass der Glasübergang keine tatsächliche Phasenwandlung ist, sondern ein Relaxationsübergang. Charakterisiert wird der Glasübergang durch die Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Diese kennzeichnet in Kunststoffen die Erweichung der Bindungskräfte und ist abhängig von der chemischen Struktur sowie dem Vernetzungs- und Verzweigungsgrad des Kunststoffes.

<sup>f</sup> Ehrenstein, Gottfried Wilhelm; Riedel, Gabriela; Trawiel, Pia (2003): Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. 2.Auflage. München: Hanser. S 1

### Schmelzen

Das Schmelzen ist ein endothermer Vorgang bei dem eine Umwandlung vom festen kristallinen in den amorphen flüssigen Zustand vorstättengeht. Dieser Prozess ist mit einer Entropieänderung verbunden, resultiert aber in keinerlei Massenverlust oder chemischen Veränderungen.

Der Schmelzbereich ist stark abhängig von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte der Probe, was auch der Grund für die Existenz eines Schmelzbereiches im Vergleich zu einem Schmelzpunkt ist.

### Kristallisation

Mit der Kristallisation wird der exotherme Enthalpieverlauf aus dem flüssigen, amorphen, von hohen Temperaturen kommenden in den festen, kristallinen Phasenzustand beschrieben.

Beeinflusst wird die Kristallisation durch die Abkühlgeschwindigkeit. Nimmt die Abkühlgeschwindigkeit zu, verschiebt sich die Kristallisationskurve in Richtung niedriger Temperaturen.

Befindet sich die Probe in Schmelze, ist die Kristallisation erst dann möglich, wenn die theoretische Schmelztemperatur unterschritten ist – man spricht von Unterkühlung. Neben der Kristallisation in der Abkühlphase, ist es ebenso möglich die Kristallisation in der Aufheizphase zu messen. In diesem Fall spricht man von Kaltkristallisation. Sie tritt beim Erwärmen über die Glasübergangstemperatur auf, wenn die Kristallisation beim Abkühlen unvollständig war.

#### **2.1.3.4. Einflussfaktoren**

##### Probenvorbereitung

Präparation und Entnahmestelle spielen in der Probenvorbereitung eine wesentliche Rolle. Dabei muss auf eine schonende Arbeitsweise geachtet werden, also ohne Deformation oder Erwärmung zu arbeiten.

Ebenso wie bei der Thermogravimetrie verbessert eine große Auflagefläche den Wärmeübergang zwischen Probe, Tiegel und Messzelle.

##### Einwaage

Laut DIN 53 765 [7] sind folgende Richtwerte für die Einwaagemenge festgelegt, um Überladungseffekte und Temperaturgradienten möglichst gering zu halten:

Tabelle 2: Einwaagemengen für die jeweiligen Effekte laut DIN 53 765 [7]

<b>Thermischer Effekt</b>	<b>Einwaagemenge [mg]</b>
<b>Glasübergang</b>	10-20
<b>Schmelzen/Kristallisation</b>	5-10
<b>Chemische Reaktionen</b>	10-20
<b>Spezifische Wärmekapazität</b>	20-40

Zu hohe Einwaagemengen führen einerseits zu einer immer flacher werdenden Anstiegsflanke, was in einem breiteren Peak resultiert, andererseits zum Austreten der Schmelze aus dem Tiegel, was eine Verwacklung der Basislinie bewirkt. Ebenso ist die verzögerte Wärmeleitung zu berücksichtigen, die sowohl den Schmelzpek verbreitert als auch die Peaktemperatur verschiebt.

### Tiegel

Im Allgemeinen werden bei Temperaturen bis 600°C Aluminium, danach Quarz, Edelmetall oder Oxidkeramiken verwendet.

Der Vorteil des Aluminiumtiegels ist, dass keine Reaktionen mit den zu messenden Stoffen stattfinden.

Die Referenzmesszelle eines DSC-Gerätes wird im Normalfall mit einem leeren Tiegel des gleichen Materials bestückt. Referenzmaterialien kommen erst dann zum Einsatz, wenn der thermische Effekt sehr klein ist und die Probeneinwaagemenge nicht erhöht werden kann.

### Spülgas

Sollen Reaktionen des Spülgases mit der Probe vermieden werden, ist auch bei der DSC der Einsatz eines Inertgases wie Stickstoff, Helium oder Argon mit hoher Reinheit wesentlich.

Der Gasfluss ist durch einen Durchflussmesser regelbar und durch einen Druckminderer auf 1 bar begrenzt, um das Gerät zu schonen. Wichtig ist, die Kalibrierung mit dem gleichen Gas durchzuführen, das dann für die Messung verwendet wird, um Enthalpieunterschiede zu vermeiden.

In einer statischen Gasatmosphäre ergeben sich um die Probe herum schlecht definierte Druckverhältnisse, die auf eine Veränderung mit fortschreitender Reaktion zurückzuführen sind. Wird die Probe nun von Inertgas umspült, wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, der Partialdruck des entstehenden Gases geringer und bewirkt so eine Senkung der Zersetzungstemperatur.

### Messprogramm

Auch bei DSC-Messungen gilt es zwischen isothermen und dynamischen Messungen zu unterscheiden.

Bei isothermen Messungen ist es wichtig den auftretenden Effekt der Anpassung der Probe zu vermindern. So kann man entweder die Probe noch bei Raumtemperatur zuführen, um sie dann möglichst schnell aufzuheizen, was zu einer kurzfristig erhöhten Temperatur führen kann. Oder die Probe wird erst nach Erreichung der Messtemperatur zugefügt, was wiederum eine große Temperaturschwankung mit sich bringt.

Bei dynamischen Messungen ist vor allem die Heizrate von Bedeutung. Um eine stabile Basislinie zu erreichen, muss die Starttemperatur mindestens  $50^{\circ}\text{C}$  unter dem Temperaturbereich des zu erwartenden Effekts liegen.

Die Heizrate bestimmt nicht nur die Dauer der Messung, sondern und vor allem auch das Ergebnis. Hohe Heizraten führen auf Grund der direkten Proportionalität zum gemessenen Wärmestrom zu größeren Peaks, was vor allem bei kleinen Peaks vorteilhaft ist. Allerdings verschlechtert sich die Auflösung mit steigender Heizrate. Deswegen wird in DIN 53 765 [7] für Schmelz- oder Kristallisationsvorgänge eine Heizrate von  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und für Glasübergänge eine Heizrate von  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  empfohlen. Die gewählte Heizrate wirkt sich stark auf das Messergebnis aus, denn je geringer die Heizrate gewählt, desto höher die zeitabhängige Nach- bzw. Umkristallisation. Die Neigung zur Nach- bzw. Umkristallisation ist stoffabhängig und äußert sich durch die Ausbildung eines Doppelpeaks im Spektrum.

### Wärmeleitung

Systematische Abweichungen zwischen Proben- und Messtemperatur werden mit Hilfe der Temperaturkalibrierung festgestellt und in Form einer Korrektur berücksichtigt.

Prinzipiell sind Abweichungen der Proben- und der Messtemperatur abhängig von Heizrate, Temperatur und vorherrschender Atmosphäre. Vor allem bei etwaigen exo- oder endothermen Vorgängen weicht die Proben- und der Messtemperatur stark von der Messtemperatur ab – diese Abweichung wird nicht von der Temperaturkalibrierung erfasst, weshalb es sich empfiehlt, den Temperaturverlauf der Probe an sich zu vermessen, um diesen in Folge zu berücksichtigen.

Die Messkurve spiegelt das Überlagerungsbild von kontinuierlich aufeinander folgenden Reaktionen wider. Treten lokale Temperaturdifferenzen auf, führen diese zur zeitlichen Verschmierung der Reaktion. Bei konstanter Heizrate ist der Temperaturgradient von der Temperaturleitfähigkeit der Probe abhängig. Somit empfiehlt es sich, bei auftretenden

Temperaturdifferenzen auf den Gebrauch von Gasen mit höherer Wärmeleitfähigkeit, Inertgase, zurückzugreifen.

## 2.2. Infrarotspektroskopie [11]<sup>g</sup>

Die Entwicklung der Infrarotspektroskopie geht zurück ins Jahr 1800 zu Sir William Herschel, der mit Hilfe eines Prismas die Temperatur von Lichtstrahlen untersuchte, indem er Sonnenlicht durch das Prisma leitete und die Teilstrahlen mit mehreren Thermometern registrierte. Annahme war, dass die größte Temperaturzunahme von jenem Thermometer registriert wird, das vom intensivsten Licht getroffen wird. Der Versuch zeigte aber die höchste Temperaturzunahme bei einem Thermometer, das von keinem Licht getroffen wurde. Er nahm richtig an, dass das Prisma von mit freiem Auge nicht sichtbarer Strahlung getroffen wurde und bewies in weiteren Versuchen, dass besagte Strahlung den Gesetzen der Optik folgte. Bis 1980 wurde Vieles, angefangen über das Thermoelement bis hin zum IR-Spektralphotometers, entwickelt. 1980 zog die Fouriertransformationstechnik in die IR-Spektroskopie ein, mit der es möglich ist, sehr schnell einen hohen Energiedurchsatz in ein Spektrum aufzunehmen.

Mit Hilfe eines IR-Spektrums können qualitativ Lage, Form und Intensität der Banden abgelesen werden. Dabei wird die Abweichung der Wellenzahl von der Grundlinie des Spektrums vermessen. Zur Stoffidentifizierung können dann entweder ein Vergleich der IR-Spektren von Probe und Referenz, ein Vergleich der Edukte und Produkte oder direkte Spektreninterpretation herangezogen werden.

### 2.2.1. IR- Absorption

IR-Strahlung ist neben UV- und VIS-Strahlung ein natürlicher Bestandteil des Sonnenlichts und besitzt elektromagnetischen Charakter. Elektromagnetische Strahlung zeichnet sich durch gleichzeitigen magnetischen und elektrischen Anteil der Strahlung aus. Wird Strahlung aus dem IR-Bereich der Strahlung absorbiert, ist es unter idealen Bedingungen möglich, Lage oder Bindungslänge zwischen Atomen zu verändern. Ein Teil der der Materie zugeführten Energie wird in Bewegungsenergie umgesetzt. Die Wechselwirkung zwischen aus der UV/VIS-Spektroskopie Strahlung aufgenommenen Energie und der Bindungsschwingung ist das Wesen der IR-Spektroskopie.

#### 2.2.1.1. Elektromagnetische Strahlung

Elektromagnetische Strahlung wird mittels

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

---

<sup>g</sup> Das folgende Kapitel bezieht sich inhaltlich auf die angegebene Quelle

charakterisiert, wobei  $\nu$  die Frequenz [ $\text{s}^{-1}$ ],  $c$  die Lichtgeschwindigkeit [ $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ] und  $\lambda$  die Wellenlänge [ $\text{m}$ ] ist. Unter der Wellenlänge versteht man die Strecke, die eine sinusförmige elektromagnetische Welle mit Wellenberg und Wellental einschließt. Die Amplitude (Wellenausschlag) hingegen repräsentiert die Intensität der elektromagnetischen Strahlung, hat aber keinen Einfluss auf die Wellenlänge. Die Frequenz beschreibt die Anzahl der Schwingungen in einer bestimmten Zeiteinheit.

Für die Infrarotspektroskopie ist eine weitere Größe zur Beschreibung der elektromagnetischen Strahlung wesentlich, die Wellenzahl. Sie gibt an wie viele Wellen längs der Strecke von einem Zentimeter gezählt werden können. Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] ist definiert durch

$$\tilde{\nu} = \frac{10000}{\lambda}$$

Da die Wellenzahl direkt proportional zur Frequenz des Lichts ist, wird in der IR-Spektroskopie mit Wellenzahlen gearbeitet.

Die Energie elektromagnetischer Strahlung ist definiert durch das Plank'sche Gesetz. Dieses besagt, dass die Energie elektromagnetischer Strahlung proportional zur Frequenz der Strahlung und demnach umgekehrt proportional zur Wellenlänge ist.

$$E = h \cdot \nu$$

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Hierbei ist  $E$  die Energie des Lichts [ $\text{J}$ ] und  $h$  die Plancksche Wirkungskonstante [ $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ]. Da die Energie der elektromagnetischen Strahlung umgekehrt proportional zur Wellenlänge ist, reicht der hohe Energiegehalt der kurzwelligeren UV-Strahlung aus, um die Elektronen eines Moleküls im Energieniveau zu beeinflussen. Im Falle der langwelligeren IR-Strahlung reicht die Energie nicht aus die Elektronen zu beeinflussen, aber Bindungen in Molekülen können zum Schwingen angeregt werden.

Um den Einfluss von IR-Strahlung auf die Schwingungen mehratomiger Moleküle zu betrachten, wird als Beispiel das einfache Molekül Wasser herangezogen.

Jedes Atom in einem Molekül kann Bewegungen in den drei Richtungen des Raums vollziehen. Ein System aus 3 Atomen (Massenpunkte,  $N$ ) besitzt  $3N$  Bewegungsfreiheitsgrade, die mit Hilfe folgender Gleichung (für ein gewinkeltes, nicht-lineares Molekül wie Wasser) ermittelt werden können:

$$Z = 3 \cdot N - 6$$

wobei  $Z$  die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade in einem nicht-linearen Molekül und  $N$  die Anzahl der Atome im Molekül bezeichnet. Für lineare Moleküle wie beispielsweise Kohlendioxid werden die Freiheitsgrade über folgende Gleichung berechnet:

$$Z = 3 \cdot N - 5$$

Nach obiger Gleichung ergeben sich für das Molekül Wasser 3 Schwingungsfreiheitsgrade, die in der folgenden Abbildung aufgezeigt werden.

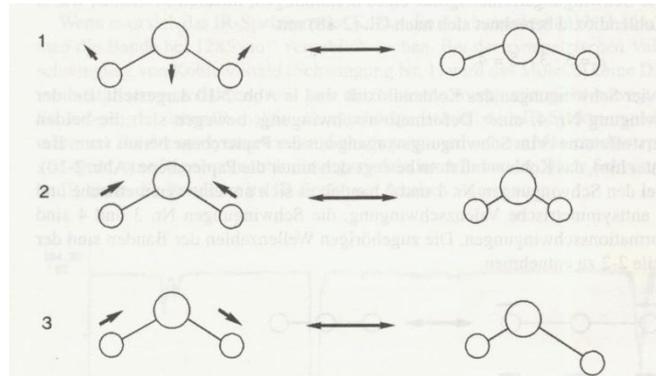


Abbildung 5: Schwingungsfreiheitsgrade eines linearen Moleküls

Schwingung Nummer 1 bezeichnet eine Deformationsschwingung, die den Bindungswinkel des Moleküls verändert. Die Schwingungen 2 und 3 bezeichnen Valenzschwingungen, die symmetrisch oder antisymmetrisch sein können. Im Unterschied zu Deformationsschwingungen werden hier nicht die Bindungswinkel, sondern die Bindungslängen verändert. Die Einteilung in Deformations- und Valenzschwingungen ist nicht ausreichend, um alle Schwingungen genau zu beschreiben, weshalb es zusätzlich zu den Grundschiwingungen (symmetrische und antisymmetrische Deformations- bzw. Valenzschwingungen) folgende Unterformen gibt: Schaukelschwingung (rocking), Scherenschwingung (scissoring), Torsionsschwingung (twisting) und Nickschwingung (wagging).

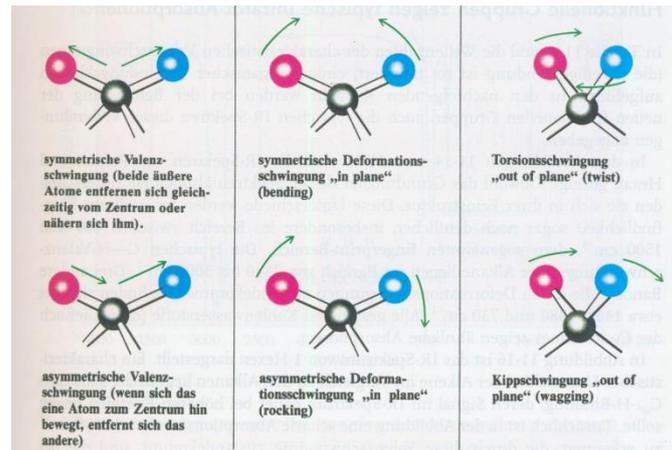


Abbildung 6: Grundschnwingungen

Neben diesen Schwingungen sind in IR-Spektren auch charakteristische Banden zu beobachten. In IR-Spektren treten hin und wieder Schwingungen auf, die sich aus einer Kombination aus mehreren Normalschwingungen ergeben. Diese Kombinationsbanden sind meist nur schwach ausgeprägt. Eine andere auftretende Schwingung sind die sogenannten Oberschwingungsbanden, die durch Übergänge in höhere Zustände zustande kommen. Schwingungen, die zufällig die gleiche Frequenz aufweisen, treten im Spektrum entartet – also als eine Bande - auf. Liegt die Frequenz einer Grundschnwingung an gleicher Stelle wie die Oberschwingung einer anderen Schwingung, so kommt es nicht wie erwartet zu einer Bande, sondern zur Aufspaltung, zum Duplett. Dieses Phänomen nennt man Fermi-Resonanz.

Die Zahl der tatsächlich im IR-Spektrum auftretenden Schwingungen ist selten mit den berechneten maximalen Bandenzahlen übereinstimmend. Treten Ober- oder Kombinationsschwingungen auf, ist der tatsächliche Wert größer als der berechnete. Sind Schwingungen entartet oder treten IR-Inaktivitäten durch Dipolkonstanzen auf, so ist die tatsächliche Bandenzahl geringer. Die folgende Abbildung zeigt die Bereiche, in denen die verschiedenen Schwingungsformen im IR-Spektrum auftreten.

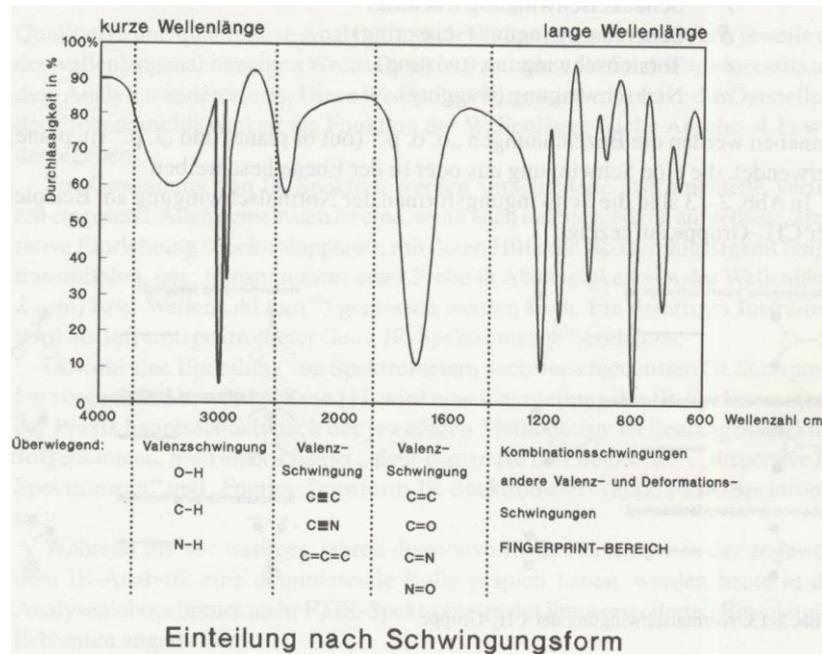


Abbildung 7: typische Schwingungen eines IR-Spektrums

### 2.2.1.2. Infrarotspektrometer

Um ein IR-Spektrum zu erhalten, wird - unabhängig der apparativen Einrichtung - die IR-Durchlässigkeit einer Probe in Abhängigkeit von Wellenlänge bzw. Wellenzahl gemessen. Die Unterteilung der Spektrometer erfolgt nach der jeweiligen Methode zur Wellenlängenselektion. Man unterscheidet zwischen dispersiven, nicht-dispersiven und fourier-transformierten Spektrometern, wobei hauptsächlich Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FTIR) verwendet werden. Unabhängig von der Art des Spektrometers ist der Aufbau immer gleich:

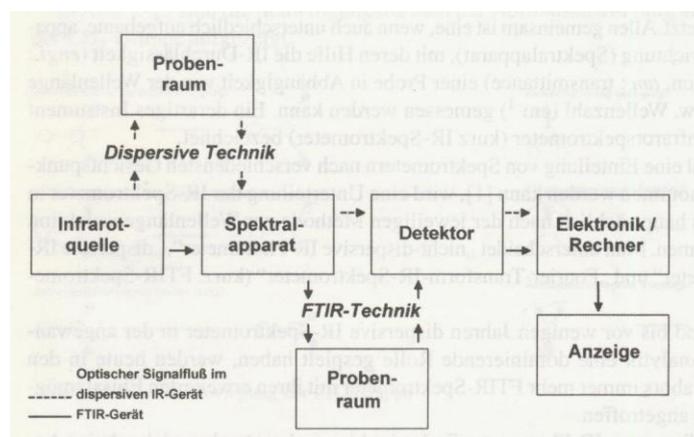


Abbildung 8: schematischer Aufbau eines FTIRs

1. Infrarotstrahlungsquelle

Erzeugung kontinuierlicher elektromagnetischer Strahlung (polychromatisch)

2. Spektralapparat

Selektion und Bestimmung der Wellenlänge bzw. Wellenzahl (Linsensysteme ohne Eigenabsorption im IR-Bereich → Spiegeloptik)

3. Detektor

Umwandlung optisches in elektrisches Signal (thermische Detektoren, Quantendetektoren)

4. Ausgabereinheit

Da im praktischen Teil dieser Arbeit mit Hilfe eines FTIRs gearbeitet wird, wird im Weiteren genauer auf dieses eingegangen.

**2.2.1.3. Fourier-Transform-IR-Spektrometer**

Anstelle eines Monochromators zur Wellenlängenselektion, wie das dispersiv arbeitende Spektrometer, besitzt das Fourier-Transform-IR-Spektrometer ein Interferometer als optische Hauptkomponente. Abgeleitet werden alle gebräuchlichen Interferometer vom Michelson-Interferometer.

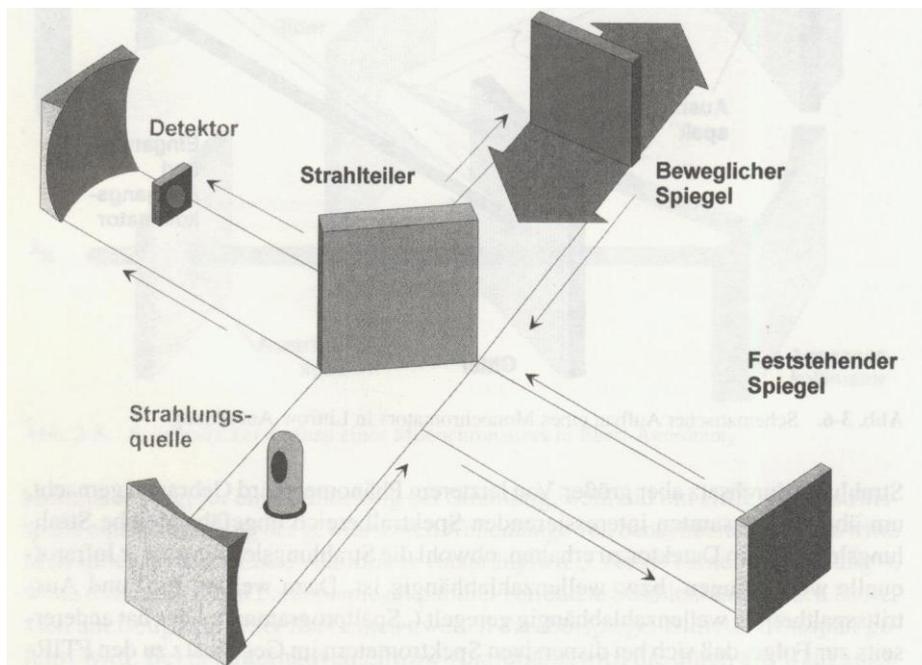


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers

Das Michelson-Interferometer besteht aus einem Strahlteiler und einem feststehenden sowie einem beweglichen Spiegel.

Am Strahlteiler wird ein Teil der auftreffenden Strahlung auf den feststehenden Spiegel reflektiert, während der durchtretende Strahlungsanteil auf den beweglichen Spiegel trifft, der mit konstanter Geschwindigkeit gleichförmig bewegt wird. Die durchgelassene und die reflektierte Strahlung treffen wiederum auf den halbdurchlässigen Strahlteiler, die bisher zurückgelegten Wege (Strahlteiler-Spiegel-Strahlteiler) nennt man Interferometerarm. Auf dem Weg zum Detektor kommt es durch Überlagerung der beiden Interferometerarme zu Interferenzen, die abhängig von der Position des beweglichen Spiegels ist. Bei Überlagerung der beiden Interferometerarme (konstant vs. variabel) kommt es zur konstruktiven Interferenz, also zum Erhalt eines maximalen Strahlungsflusses am Ausgang des Interferometers. Die Veränderung der Position des variablen Spiegels resultiert in einer Wegverkürzung oder –verlängerung, wobei gegenüber dem konstanten Interferometerarm eine Phasenverschiebung erzwungen wird, die zur Abnahme des Strahlungsflusses, destruktive Interferenz, führt. Voraussetzung dafür ist, dass es zwischen den Interferometern zu keinen Vielfachen der Wellenlänge kommt. Im erhaltenen Interferogramm wird schlussendlich die Signalintensität als Funktion der Zeit dargestellt, während im IR-Spektrum die Signalintensität als Funktion der Wellenzahl (Frequenz) dargestellt wird. Um die im Interferogramm vorliegenden spektralen Informationen auswerten zu können, muss dieses mittels Fourier-Transformation decodiert werden.

Grundlage hierfür ist, dass jede Kurve als Summe unendlich oder endliche vieler Sinus- und Kosinusfunktionen dargestellt werden kann, wenn deren Frequenzen ganzzahlige Vielfache enthalten (post. Jean-Baptiste Fourier, 1822). Dafür werden aus den vom Interferometer gelieferten Darstellungen der spektralen Eigenschaften die Fourier-Koeffizienten ermittelt. Sind diese vollständig, wird die Signalintensität als Funktion der Wellenzahl dargestellt. Voraussetzung hierbei ist die Umwandlung der im Interferometer durch punktuellen Abtasten ermittelten Signalpunkte in ein kontinuierliches Signal.

#### **2.2.1.4. Systemtests/ Kalibrierung**

In der Infrarotspektroskopie werden zur Qualitätssicherung die Abszissen und Ordinaten kontrolliert. Hierbei handelt sich um eine Überprüfung der Wellenlängen auf Genauigkeit, Präzision und Stabilität sowie um eine Kontrolle des Signal/Rauschverhältnisses.

Der Begriff Präzision bezieht sich auf die Streuung von Messwerten, hervorgerufen durch zufällige Fehler wie beispielsweise Pipetierfehler. Ist die Streuung gering, spricht man von einer hohen Präzision.

Richtigkeit ist die durch systematische Fehler verursachte Abweichung der Ergebnisse. Eventuelle Abweichungen zwischen gemessenem und wahren Probenwert werden durch die Genauigkeit beschrieben, die durch zufällige oder systematische Fehler verursacht werden kann.

### Wellenzahlkontrolle

Um die Abszisse zu kontrollieren wird auf Referenzmaterial zurückgegriffen – zertifizierte Polystyrolfolie. So wird ein Spektrum aufgenommen und die so erhaltenen Banden mit den „Soll-Banden“ hinsichtlich Bandenlage verglichen.

Unterschiede gibt es abhängig von eingesetztem Spektrometer in der Anzahl der zu prüfenden Banden. So gibt es bei Dispersivgeräten mehr Banden als bei einem FTIR-Spektrometer.

### Ordinatenwertkontrolle

Bei der Überprüfung des Ordinatenwertes werden ebenfalls Referenzmaterialien wie ein Schott NG11-Glasfilter herangezogen. So werden die Transmissionswerte in verschiedenen Absorptionsbereichen vermessen und auf ihre Wiederholbarkeit überprüft.

### Kontrolle des Geräterauschens

Um das Geräterauschen zu bewerten wird ein Leerspektrum in definiertem Bereich vermessen, in dem sich keine Absorptionsbanden befinden.

$$S/N = \frac{1}{P_N}$$

Hierbei ist S/N das Signal/Rauschverhältnis und  $P_N$  bedeutet Peak-to-Peak-Noise. Peak-to-Peak-Noise beschreibt die Spannweite der Rauschsignale und ist aus der Differenz zwischen größtem und kleinsten Wert zu ermitteln.

Die Aufnahme eines Leerspektrums ist zur Überprüfung der Spektrometereigenschaften wichtig. Dank dieser kann die Größe des Einflusses von Wasserdampf und Kohlendioxid ermittelt sowie die Stabilität des Systems abgeschätzt werden.

### 2.3. Cracken von Kohlenwasserstoffen [16]<sup>h</sup>

Prinzipiell gibt es 4 verschiedene Mechanismen, nach denen Kohlenwasserstoffe gecrackt werden können: Hydrocracken, katalytisches Cracken, thermisches Cracken und Hydrogenolyse. Sie unterscheiden sich durch Reaktionsmechanismus und -ablauf, Katalysatoran- oder abwesenheit und Parametereinstellungen (Temperatur, Druck). Da in dieser Arbeit thermische Analysen verschiedener Kohlenwasserstoffe untersucht werden sollen, wird hier besonderes Augenmerk auf das thermische Cracken gelegt.

Beim thermischen Cracken handelt es sich um eine radikalische Polymerisation, die bei Temperaturen zwischen 400-500°C abläuft, um hochmolekulare Verbindungen in niedermolekulare aufzuspalten. Im industriellen Maßstab wird das thermische Cracken eingesetzt, um Erdölfraktionen, die hauptsächlich aus hochmolekularen Alkanketten bestehen, in niedermolekulare Alkane und Alkene zu zerlegen.

---

<sup>h</sup> Das folgende Kapitel bezieht sich inhaltlich auf die angegebene Quelle

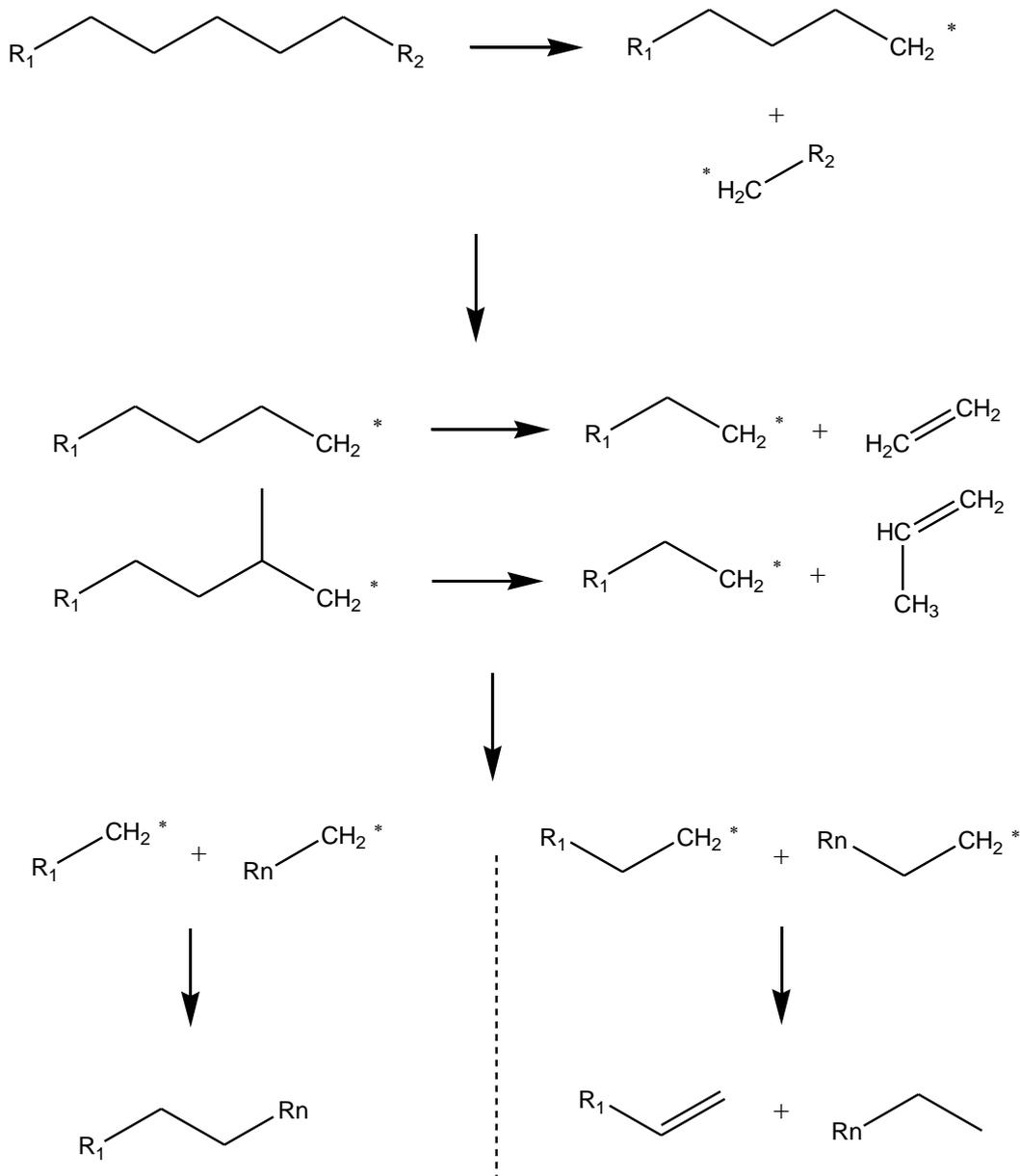


Abbildung 10: Radikalkettenmechanismus

Das thermische Cracken findet nach dem Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation, die obige Abbildung veranschaulicht diesen.

Der 1. Schritt wird Initiation genannt. Hier wird die C-C-Bindung mittels Homolyse gespalten. Bei der Homolyse wird das bindende Elektronenpaar gleichmäßig in zwei Fragmente aufgeteilt, die ungepaarte Elektronen besitzen. Diese außerordentlich reaktiven Fragmente werden Radikale, in diesem Fall Alkyl-Radikale, genannt. Da die Bindungsenthalpie der C-C-Bindung bei etwa 360 kJ/mol liegt und damit deutlich geringer ist als die der C-H-Bindung (etwa 410 kJ/mol), wird die C-C-Bindung zuerst gespalten.

In Abwesenheit von Sauerstoff können die Radikale nun mit einander zu neuen höheren oder niedrigeren Alkanen verbinden - dieses Wachstum wird Kettenwachstum genannt. Ebenso kann

eines der freien Radikale von einem benachbarten C-H-Bindung unter Bildung eines Alkens ein Wasserstoffatom abspalten. Dieser Vorgang wird Wasserstoff-Abstraktion genannt. Die gebildeten Radikale können auch Alkylierungen, Cyclisierungen, Dehydrierungen, Isomerisierungen und  $\beta$ -Spaltungen unterliegen.

Auf Grund dieser möglichen Reaktionen ergibt der Vorgang der radikalischen Polymerisation ein Gemisch aus verschiedenen Produkten.

Am Schluss kommt es zu Kettenabbruchreaktionen. Hierbei werden die reaktiven, freien Radikale mittels Rekombination oder Disproportionierung inaktiviert.

## 2.4.Literaturübersicht

Das Unterkapitel Literaturübersicht soll helfen einen ersten Überblick über die bisherigen, bereits publizierten Arbeiten zu erlangen. Dafür wurden einige Veröffentlichungen herangezogen, die im Folgenden kurz besprochen werden sollen.

Ballice et al. [1] haben die thermische Zersetzung von LDPE sowie HDPE via Reaktor unter Luftatmosphäre untersucht. Zudem wurden Proben der Gasphase während der thermischen Zersetzung untersucht, um so die Zusammensetzung dieser feststellen zu können. Dadurch war es möglich jeden einzelnen Schritt der Pyrolyse zu identifizieren, um damit in weiterer Folge mittels den Methoden von Coats-Redfern und Chen-Nuttal kinetische Parameter der Degradierung von Polyethylen ableiten zu können. Hiermit ist es möglich, jede Stufe der Pyrolyse zu identifizieren.

Die Pyrolyse eines Abfallrohrs aus Polyvinylchlorid wurde von Kim et al. [13] untersucht. Hierbei wurde mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse unter Stickstoffatmosphäre festgestellt, dass die thermische Zersetzung in zwei Schritten abläuft. Der erste Schritt ist dem Entweichen von Salzsäuregas zuzuschreiben, der zweite Schritt der thermischen Zersetzung von Zwischenprodukten zu Abfallprodukten. Mit Hilfe der Methode von Freeman-Carroll war es möglich, kinetische Parameter wie Aktivierungsenergie sowie Reaktionsordnung zu bestimmen. Laut Saha et al. [15] wurde eine thermogravimetrische Untersuchung von Polyethylenterephthalat, low density polyethylene (LDPE) sowie Polypropylen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. So wurde festgestellt, dass das Verhalten aller drei Einsatzstoffe bei der thermischen Zersetzung fast gleich ist. Daraus ist auf den gleichen Reaktionsmechanismus zu schließen. Hierbei wurde für die Auswertung der Kinetik eine moderne, auf das Modell zugeschnittene Analyse unter Benützung mehrerer Heizraten herangezogen.

Im Paper von Biswas et al. [2] wurde eine Studie über das kinetische Verhalten von Jatropha Öl vorgestellt. Hierfür wurde Jatropha Öl mittels Pyrolyse (TGA, DTG) unter Stickstoffatmosphäre in einem definierten Bereich zersetzt. Man fand heraus, dass die Zersetzung in drei Stufen abläuft. Stufe 1 wird dem Wasserverlust, Stufe 2 der Entgasung des Materials und Stufe 3 der fertigen Zersetzung zugeschrieben. Dabei bleibt keine Restmasse zurück. Mit Hilfe der durchgeführten Versuche konnte bewiesen werden, dass hier eine komplette Konversion des Jatropha Öls vorliegt.

Crnkovic et al. [4] führten thermogravimetrische Untersuchungen von Rohglycerin in synthetischer Luftatmosphäre durch. Hierbei zeigte man drei verschiedene Regionen auf:

Region 1 bezeugte die Entfernung von Wasser, Methanol etc., Region 2 die freigewordenen Komponenten und Region 3 die Zersetzung von Unreinheiten wie Fettsäuremethylestern etc. Gemäß der Gleichung nach Wolfer gibt es einen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der auftretenden Verzögerung. Diese Erkenntnis soll bei der Entwicklung neuer Hardware im Bezug auf Verbrennung für nicht traditionelle Brennstoffe genutzt werden.

Das zweite Paper von Biswas et al. [3] beschreibt das Cracken beziehungsweise Co-Cracken von Jatropha Öl sowie Vakuumrückstand und high density polyethylene und Kombinationen aller Einsatzstoffe, die mit Hilfe einer TGA bei verschiedenen Heizraten unter Stickstoffatmosphäre untersucht wurden. Dabei bewegten sich alle Kurven mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen. Höhere Heizraten resultierten in höheren Maxima sowie Peakverschiebungen zu höheren Temperaturen. Hierfür kamen zur Bestimmung kinetischer Parameter die Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose sowie das Coats-Redfern Modell zum Einsatz.

Das Paper von Park et al. [14] beschreibt die Pyrolyse von Vakuumrückstand in einer thermogravimetrischen Untersuchung unter Stickstoffatmosphäre bei unterschiedlichen Heizraten, um die Charakteristika von Vakuumrückstand als Brennstoff untersuchen. Die so erhaltene Gasanalyse zeigte eine Abhängigkeit des Produktertrags von den Heizraten. Es wurde festgestellt, dass die Temperatur, an der das Maximum der Pyrolyse stattfindet, zu einer höheren Temperatur wechselt, wenn die Heizrate erhöht wird. Die Pyrolyse wurde als Reaktion 1. Ordnung, die in zwei Schritten abläuft, klassifiziert.

### **3. Experimenteller Teil**

#### **3.1. Aufgabenstellung**

Heutzutage steigt der Bedarf an fossilen Rohstoffen immer mehr. Vor allem Verfügbarkeit und Qualität von Reserven sind entscheidend, um Nachfrage und Versorgung zu gewährleisten. An dieser Stelle setzt das Projekt, dem diese Arbeit angehört, an. In dessen Rahmen wird nach einer Möglichkeit geforscht aus Altplastiken mittels Flashpyrolyse ein synthetisches Rohöl herzustellen, um zukünftig den Bedarf nach fossilen Rohstoffen drastisch zu senken.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Rohstoffe mittels thermogravimetrischer und differenzkalorimetrischer Analyse untersucht und die entstehenden Abgase mittels Fourier transformierter Infrarotspektroskopie analysiert werden. Hierbei gilt es festzustellen wie sich die eingesetzten Stoffe bzw. Mischungen dieser Stoffe in einer definierten Umgebung verhalten und ob dabei den Raffinerieprozess störende Nebenprodukte entstehen. Dabei soll vor allem auf Interaktionen der eingesetzten Stoffe geachtet werden.

## 3.2.Methodik

### 3.2.1. Angewandte Geräte und Parameter

Zur Vermessung der im folgenden Punkt dargestellten Proben wurde ein STA-Gerät der Firma Netzsch (STA 449C mit einem Netzsch TASC 414/4 controller) zur thermogravimetrischen sowie zur differenzkalorimetrischen Analyse in Kombination mit einem FTIR Spektrometer der Marke Mattson ATI Genesis (ATI Mattson Infinity Series FTIR) zur Gasanalyse kombiniert.

Die gewählten Messparameter sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3 - angewandte Messparameter

Bezeichnung	Komponente
Ofen	HIGH RG: Rhodium TC: S (0...1650°C/ 50K/min)
Probenträger	DSC (/TG) HIGH RG 4 TC: S (0...1650°C)
Messmodus	DSC/TG
Tiegel	DSC/TG pan AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (...1700°C)
Startkriterien	7,0K, Heizen: (20K/min,30min), Kühlen: (50K/min, 300min)
Zusatzkomponenten	MFCs
STC	Aus
TC Kalibrierung (20°C)	Ein
Wägemodus	Manuelle Eingabe
Temperaturbegrenzer	Cp crucible temp. Limit 1400 (...1400°C)
Notabschalttemperatur	Abschalttemperatur: Erhöhung auf max. Temp. aller Segmente um 10K

### 3.2.2. Probenpool

Die zur Verfügung gestellten Proben wurden in drei grobe Kategorien unterteilt: anthropogene, fossile und biogene Proben. Diese wurden ausgehend von den Reinstoffen in verschiedenen Mischungsverhältnissen und –zusammensetzungen vermessen.

Tabelle 4: Probenbestandsaufnahme

<b>Anthropogene Proben</b>	<b>Fossile Proben</b>	<b>Biogene Proben</b>
Polyethylen: PE MG9641 Granulat und Pulver	Vakuumrückstand: VR 6506-PE vom 11.05.2015	Camelina Öl
Polypropylen: PP BC142MO Granulat und Pulver	Heavy Vacuum Gas Oil: HVGO 6503-PE vom 11.05.2015	Camelina Öl raffiniert
Polyethylenterephthalat: PET Mischung	Light Cylce Oil: LCO PE606	Camelina Öl verestert
Polyvinylchlorid: PVC Fliesenleisten	Geklärtes Sumpföl: GSO abgetoppt CH9	Jatropha verestert
Polystyrol: PS Becher weiß	Abstoß der Thermal Gasoil Unit: TGU Abstoß PE 6621 vom 12.05.2015	Glycerin vom 20.02.2015 Gaishorn
Polyvinylchlorid: PVC, wasserfrei	Purge 71/12 Deckel	-
-	Purge 71/12 Bodensatz	-

### 3.2.2.1. Anthropogene Proben<sup>i</sup>

#### Polyethylen

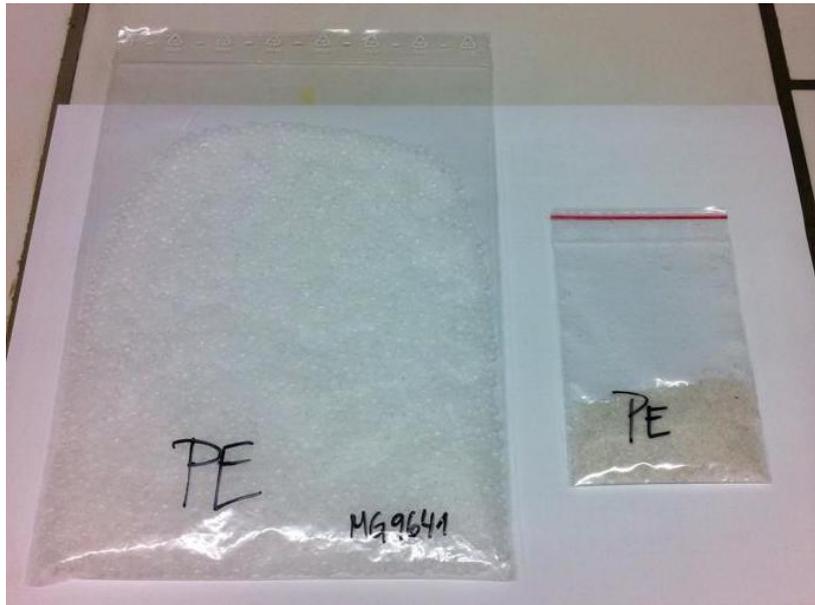


Abbildung 11: Polyethylen

Polyethylen ist ein teilkristalliner, unpolarer Thermoplast mit der Summenformel  $C_2H_4$ .

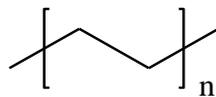


Abbildung 12: Struktur des Polyethylens

Generell unterscheidet man zwischen fünf verschiedenen Arten von Polyethylen: high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE), high molecular weight polyethylene (PE-HMW) sowie ultrahigh molecular weight polyethylen (PE-UHMW).

Nach Ermittlung der Schmelztemperatur von  $145^\circ\text{C}$  für das Granulat und  $138^\circ\text{C}$  für das Pulver, lässt sich beim verwendeten Polyethylen auf high density polyethylene schließen.

---

<sup>i</sup> NETZSCH-Gerätebau GMBH

Tabelle 5: Thermische Eigenschaften von Polyethylen

	<b>PE-HD</b>	<b>PE-LD</b>
<b>Glasübergang [°C]</b>	< -100	<-100/-10
<b>Schmelztemperatur [°C]</b>	125-135	100-110
<b>Schmelzenthalpie [J/g]</b>	293	140
<b>Zersetzungstemperatur [°C]</b>	487-498	487-498
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	0,94-0,96	0,91-0,93

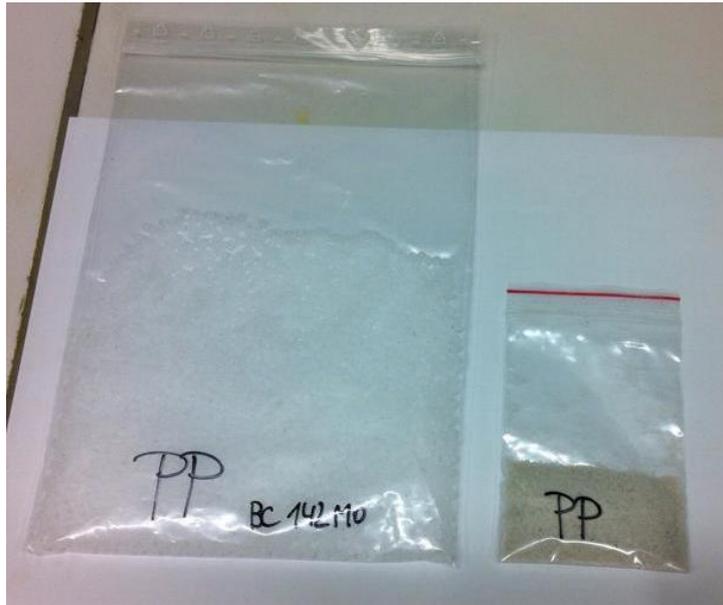
Polypropylen

Abbildung 13: Polypropylen

Polypropylen ( $C_3H_6$ ) ist ein teilkristalliner Thermoplast, der mittels Polymerisation von Propen in Anwesenheit eines Ziegler-Natta-Katalysators hergestellt wird.

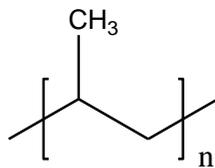


Abbildung 14: Struktur des Polypropylens

Tabelle 6: Thermische Eigenschaften von Polypropylen

PP	
Glasübergang [°C]	0-20
Schmelztemperatur [°C]	160-165
Schmelzenthalpie [J/g]	207-209
Zersetzungstemperatur [°C]	447
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,90-0,91

Polystyrol

Abbildung 15: Polystyrol

Polystyrol ist ein thermoplastischer Kunststoff der Summenformel  $C_8H_8$ . Er wird mittels radikalischer Polymerisation von Styrol hergestellt.

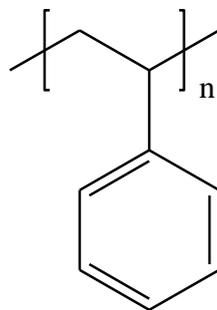


Abbildung 16: Struktur des Polystyrols

Tabelle 7: Thermische Eigenschaften von Polystyrol

	PS
Glasübergang [°C]	90-105
Schmelztemperatur [°C]	-
Schmelzenthalpie [J/g]	-
Zersetzungstemperatur [°C]	443
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,05

Polyethylenterephthalat

Abbildung 17: Polyethylenterephthalat

Polyethylenterephthalat ist ein thermoplastischer Kunststoff der Summenformel  $C_{10}H_8O_5$ , der mittels Polykondensation hergestellt wird.

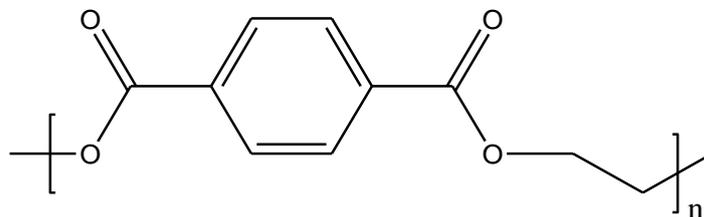


Abbildung 18: Struktur des Polyethylenterephthalats

Tabelle 8: Thermische Eigenschaften von Polyethylenterephthalat

<b>PET</b>	
<b>Glasübergang [°C]</b>	70-80
<b>Schmelztemperatur [°C]</b>	250-260
<b>Schmelzenthalpie [J/g]</b>	140
<b>Zersetzungstemperatur [°C]</b>	425-440
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,33-1,45

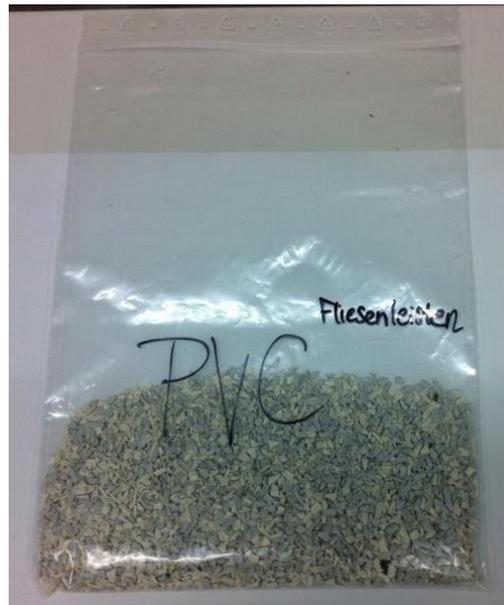
Polyvinylchlorid

Abbildung 19: Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid ( $C_2H_3Cl$ ) ist ein teilkristalliner, amorpher Kunststoff, der mittels radikalischer Polymerisation aus Vinylchlorid gewonnen wird. Er ist sehr spröde und erst durch Zusätze zu verarbeiten.

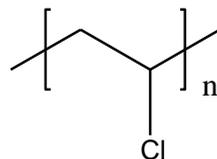


Abbildung 20: Struktur des Polyvinylchlorids

Tabelle 9: Thermische Eigenschaften von Polyvinylchlorid

PVC	
Glasübergang [ $^{\circ}\text{C}$ ]	80
Schmelztemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-
Schmelzenthalpie [J/g]	-
Zersetzungstemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	290-460
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,38-1,55

## 3.2.2.2. Fossile Proben

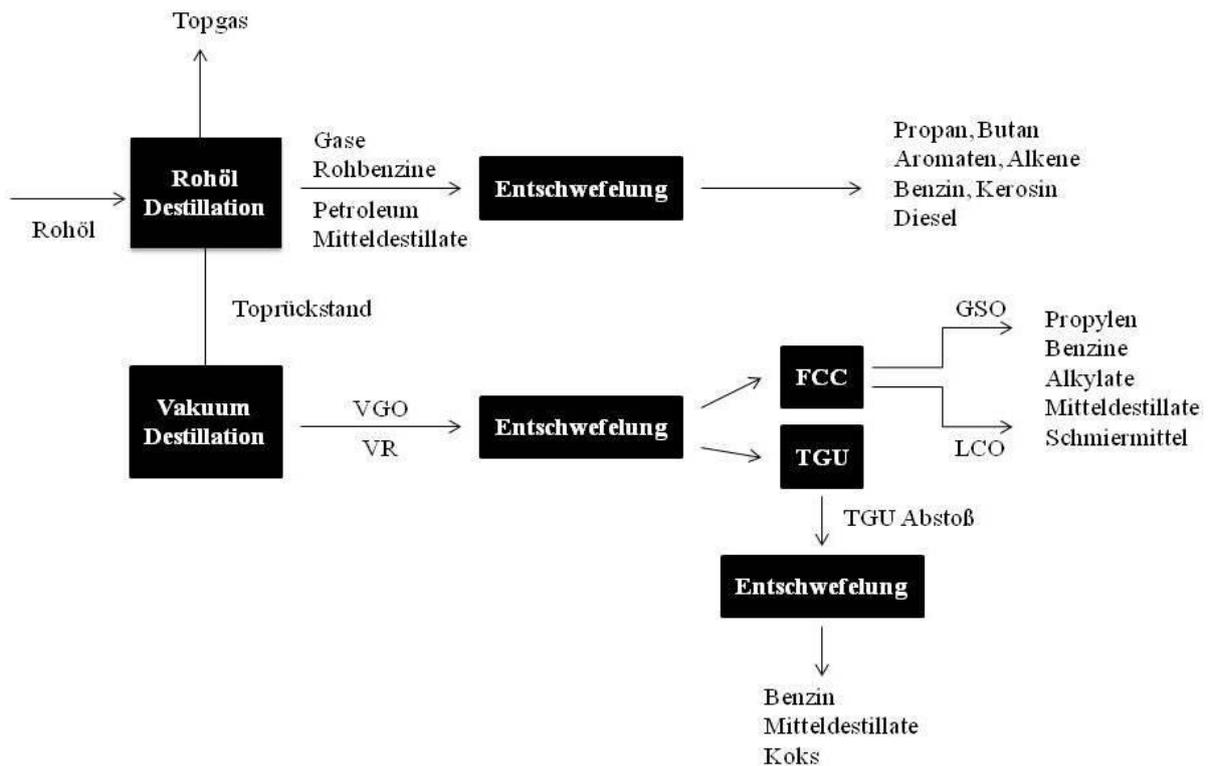


Abbildung 21: vereinfachter Auszug des Raffinerieprozesses

Grundaufgabe einer Raffinerie ist es, das eingesetzte Erdöl in seine Einzelstoffe zu trennen, um daraus Treibstoffe, Brennstoffe, Mineralöle und chemische Grundstoffe herzustellen. Erdöl besteht zum Großteil aus Kohlenstoff, gefolgt von Wasserstoff und geringen Anteilen von Sauerstoff (in Form von Phenolen und Aldehyden) und Schwefel (Sulfide). Erdöl an sich unterscheidet sich in Farbe und Zähigkeit, die von dünnflüssig bis zähflüssig und hellgelb bis schwarz reichen können.

Im ersten Schritt wird das Verfahren der Destillation angewandt, wobei die unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen unter Atmosphärendruck kondensieren. Dafür wird das Rohöl auf 370°C erhitzt und der so entstehende Dampf in den Destillationsturm geleitet, wo die Kohlenstoffe nach Siedepunkten in verschiedenen Ebenen getrennt werden, wodurch sich in der untersten Ebene die Rückstände, darüber Mitteldestillate, Petroleum, Rohbenzin und ganz oben gasförmige Bestandteile ansammeln. Alle Rückstände, die bei 370°C nicht verdampfen, werden zur weiteren Aufbereitung zu Vakuumdestillation abgeführt.

Die Vakuumdestillation findet wiederum bei 370°C jedoch mit vermindertem Druck statt. So trennen sich die Rückstände in die Leichtfraktion Vakuumgasöl (HVGO) sowie

Wachsdestillate. Der durch die Vakuumdestillation nicht verflüssigbare zähflüssige Vakuumrückstand (VR) wird weiterverarbeitet.

Das Vakuumgasöl wird vor der Weiterverarbeitung entschwefelt, um die bei Verbrennung entstehenden giftigen Schwefelwasserstoffe zu vermeiden. Dafür wird das Mineralölprodukt mit Wasser vermischt, um dann bei 400°C und hohem Druck über einen Katalysator geleitet zu werden. In diesem Schritt verbindet sich der Wasserstoff mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoffen, die dann wiederum in der Claus-Anlage in elementaren Schwefel gespalten werden. Nach der Entschwefelung werden die noch langkettigen Kohlenwasserstoffe in der Crackanlage (FCC; fluid catalytic cracking) in kurze Kohlenwasserstoffe gespalten. Hierbei kommen zwei Verfahren zum Einsatz: thermisches Cracken, bei dem der Zerfall durch Erhitzung herbeigeführt wird und katalytisches Cracken, bei dem Kohlenwasserstoffe weniger erhitzt, jedoch in Anwesenheit eines beschleunigenden Katalysators zersetzt werden. So entstehen aus dem Vakuumgasöl Propylen, Benzin, Alkylate und Tenside. Hierbei entstehen sowohl GSO (geklärtes Sumpföl) als auch LCO (light cycle oil), die im Probenpool dieser Arbeit vorkommen.

Der sehr schwere Vakuumrückstand kommt nun in die TGU (thermal gasoil unit), wo die langkettigen Kohlenwasserstoffe bei ca. 500 °C in kürzere Ketten gecracked werden. Dies kann mittels drei Prozessvarianten passieren: Delayed Coking, Fluid Coking oder Flexicoking.

### 3.2.2.3. Biogene Proben

#### Glycerin

Glycerin ist der Trivialname des Propan-1,2,3-triol mit der Summenformel  $C_3H_8O_3$ . Es ist der einfachste dreiwertige Alkohol und weitläufig als Zuckeralkohol bekannt.

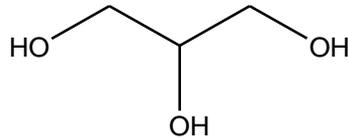


Abbildung 22: Struktur des Glycerins

#### Jatropha Öl

Bezeichnet die Zugehörigkeit der Pflanzengattung *Jatropha*, gehört der Familie der Wolfsmilchgewächse an und ist weitgehend als sehr giftig bekannt.

#### Camelina Öl

Camelina Öl gehört der Familie der Kreuzblütler an und wird aus den Samen der Leindotterpflanze gewonnen.

### 3.2.3. Versuchsdurchführung

Vor dem Start der Messung wurden die jeweiligen Proben für den Tiegel vorbereitet.

In einem ersten Schritt wurde der Tiegel mit Hilfe von Druckluft gereinigt und dann das Leergewicht bestimmt. Danach wurden die jeweiligen Proben eingewogen.

Die Pulver und Granulate der anthropogenen Proben konnten ohne weitere Vorbereitungen eingewogen werden, die Öle der biogenen Proben tropfenweise mittels Spritze und Kanüle.

Die fossilen Proben mussten auf Grund ihrer Zähflüssigkeit mit Hilfe eines Wasserbades auf ca. 65°C erhitzt werden, danach war es möglich die so verflüssigten Proben mit Hilfe einer Spritze aufzunehmen und vorsichtig dem Tiegel zuzuführen.

Während dieser Vorbereitungen wurde ein Backgroundscan des FTIRs durchgeführt. Dieser wird vom Trägergas durchgeführt, um einerseits den störenden Wasserpeak abziehen zu können und andererseits Geräteeinflüsse und Spektren des Trägergases zu minimieren. Danach wurde der Tiegel in den in der folgenden Abbildung aufgezeigten Probenträger neben den Referenztiegel gestellt und die Messung gestartet.



Abbildung 23: STA-Probenhalter

### 3.2.4. Versuchsprogramme

Als Versuchsprogramme wurden drei gewählt, die sich in der Heizrate unterscheiden. Die gewählten Programme wurden in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 10: Versuchsprogramme

	Phase 1			Phase 2		
	Temperatur [°C]	Heizrate [K/min]	Atmosphäre	Temperatur [°C]	Heizrate [K/min]	Atmosphäre
<b>Programm 1</b>	RT-700	10	N <sub>2</sub>	700-1000	30	Luft
<b>Programm 2</b>	RT-700	5	N <sub>2</sub>	700-1000	30	Luft
<b>Programm 3</b>	RT-700	25	N <sub>2</sub>	700-1000	30	Luft

### 3.3. Ergebnisse

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden zwei verschiedene Messmethoden gewählt: einerseits Simultane thermische Analyse und andererseits Fourier transformierte Infrarotspektroskopie. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im folgenden Abschnitt besprochen werden. Alle nicht direkt vorkommenden Grafiken, können dem Anhang entnommen werden.

Die gewählten Methodiken eignen sich für thermische Analysen gut, die FTIR-Abgasanalyse war für diese Arbeit die bestmögliche verfügbare Methode. Allerdings ist diese Methodik für eine genaue spezifische Abgasanalyse nicht gut geeignet. Eine Gasanalyse mit Gaschromatografie und Massenspektrometrie zur besseren Auflösung stand nicht zur Verfügung. Abgas zu sampeln und extern mittels GCMS zu untersuchen ist schwierig, da es zu Problemen mit Auskondensieren und Lösungsmitteln kommt. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit gewählten Methodik, sind dem Diskussionsteil zu entnehmen.

#### 3.3.1. Reinstoffe

##### 3.3.1.1. Anthropogene Reinstoffe

###### Simultane thermische Analyse

Tabelle 11: Zusammenfassung der Temperaturen der einzelnen anthropogenen Proben

Probe	berechnet		beobachtet		W <sub>P</sub> 1	W <sub>P</sub> 2	RM	Z <sub>Temp</sub> 1	Z <sub>Temp</sub> 2	M <sub>P</sub>
	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>						
<b>PE G. 10K</b>	465,5	493,8	340,0	540,0	483,0	-	3,3	486,9	-	145,0
<b>PE P. 10K</b>	464,4	493,2	340,0	560,0	482,7	-	3,8	479,7	-	138,2
<b>PP P. 10K</b>	439,8	472,9	290,0	500,0	457,3	-	3,7	462,6	-	169,0
<b>PP G.10K</b>	439,8	473,9	340,0	520,0	463,6	-	2,5	461,5	-	175,5
<b>PET 10K</b>	436,4	446,3	320,0	560,0	443,3	-	20,6	431,0	-	251,3
<b>PS 10K</b>	409,2	454,5	300,0	500,0	421,7	-	6,6	432,5	-	-
<b>PVC 10K</b>	276,40	489,6	200,0	540,0	289,1	462,3	24,3	294,3	471,0	-
<b>PVC wf. 10K</b>	285,80	490,9	220,0	560,0	294,4	458,5	32,9	296,6	-	-

Da sich Polyethylengranulat und -pulver, Polystyrol sowie Polyethylengranulat und -pulver bezüglich ihrer TGA-Kurven gleich verhalten, wurde beispielhaft die Kurve des

Polypropylengranulats zur Erklärung herangezogen. Als Versuchsprogramm wurde Programm 1 mit einer Heizrate von 10 K/min gewählt.

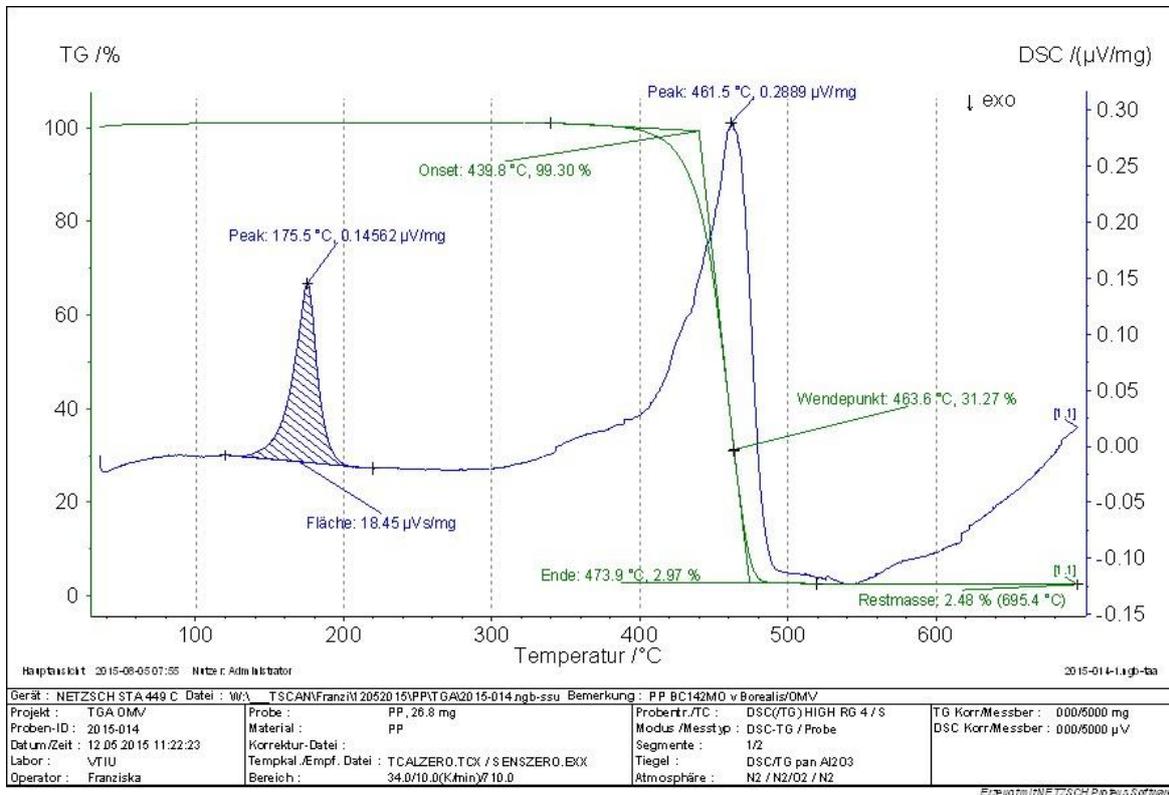


Abbildung 24: STA-Analyse des Polypropylens

Bei allen oben erwähnten Proben zeigt sich die thermogravimetrische Analyse wie erwartet, mit einer einstufigen Zersetzung zwischen 400 °C und 500 °C. Die differenzkalorimetrische Analyse zeigt zwei Peaks: zuerst den Schmelzpeak und danach den Zersetzungspeak. Der Anstieg der DSC-Kurve nach 500 °C ist gerätespezifisch.

Im Falle der anthropogenen Proben zeigen sich Polyvinylchlorid und Polyethylenterephthalat als Ausnahmen, weshalb sie separat besprochen werden.

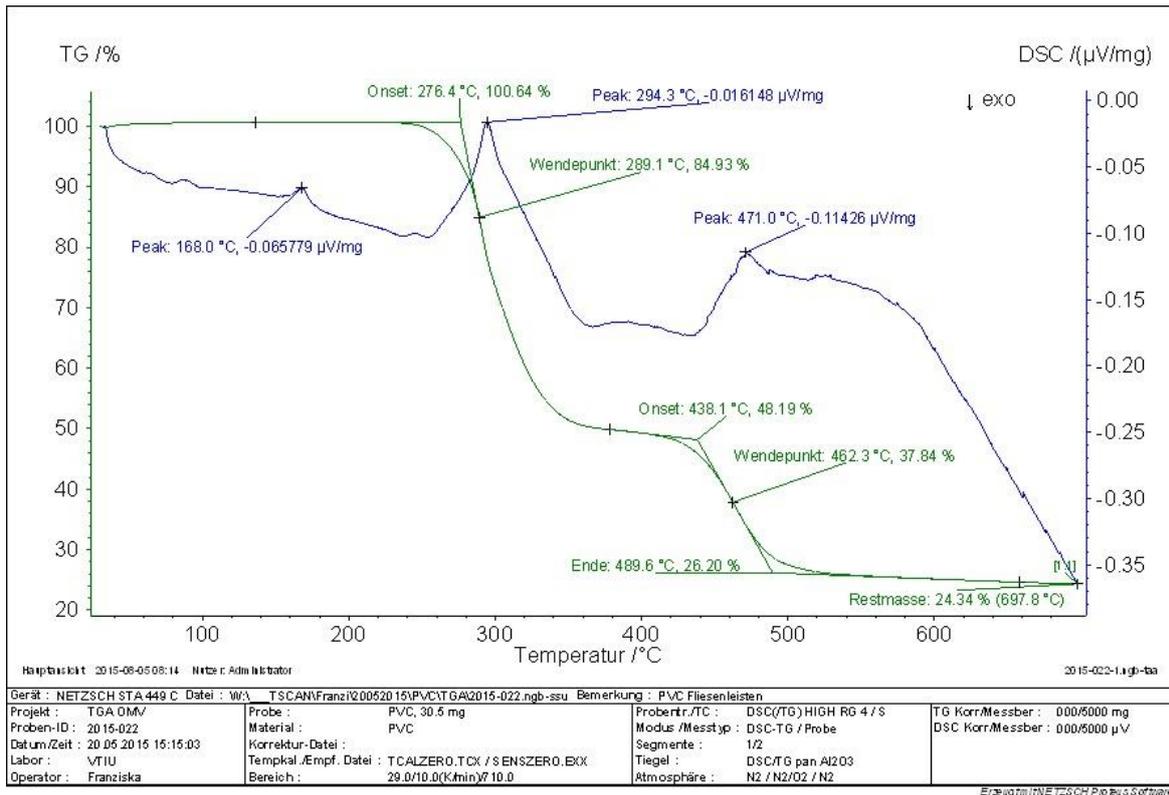


Abbildung 25: STA-Analyse des Polyvinylchlorids

Das Polyvinylchlorid folgt einem zweistufigen thermischen Abbau. In der 1. Stufe kommt es zur Abspaltung von Chlorwasserstoff, der sogenannten Dechlorierung. In einer 2. Stufe zerfällt dann das restliche Polymer. Diese zwei Stufen sind sowohl in der TGA- als auch in der DSC-Kurve zu beobachten. Der erste Peak der DSC-Kurve bei ~200°C ist wiederum dem Schmelzvorgang zuzuschreiben.

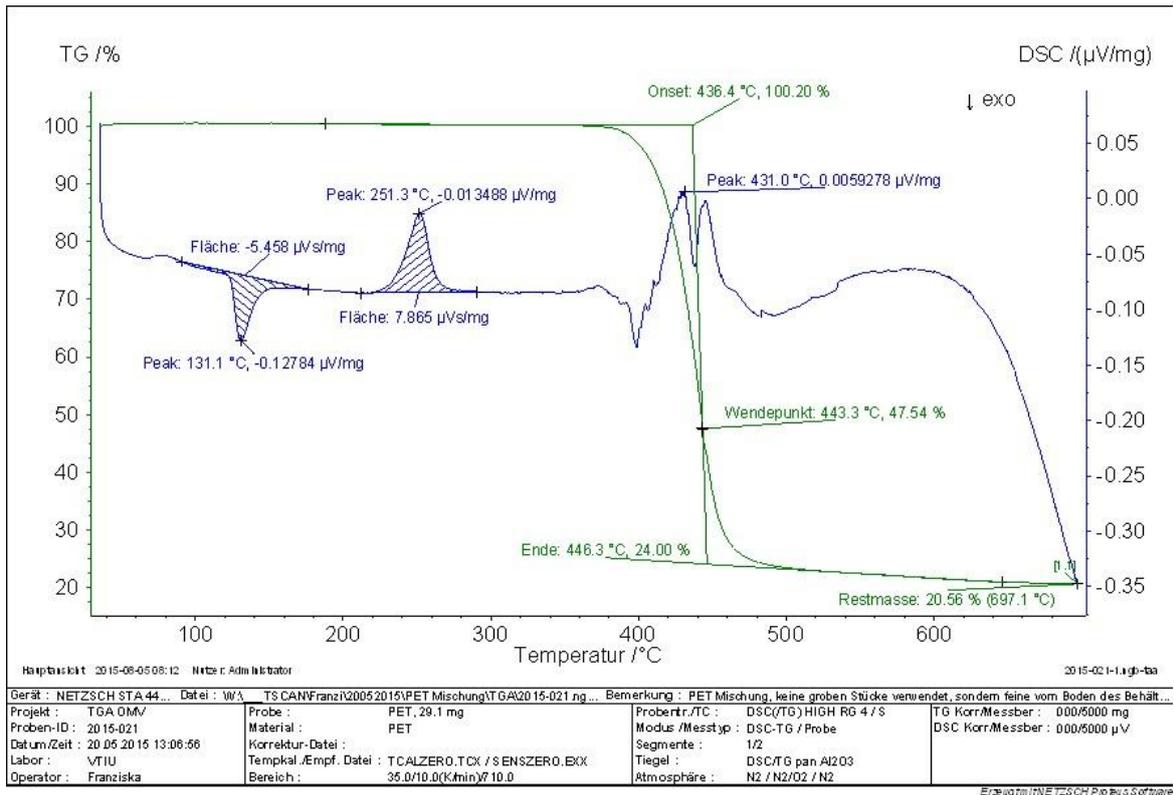


Abbildung 26: STA-Analyse des Polyethylterephthalats

Die TGA-Kurve des Polyethylterephthalats zeigt sich in einer einstufigen Reaktion. Der exotherme Peak der DSC-Kurve bei ~130°C wird dem Übergang in den teilkristallinen Zustand zugeschrieben, der endotherme Peak bei ~250°C ist wiederum der Schmelzpeak, bei ~430°C ist der Zerfall zu beobachten.

### 3.3.1.2. Fossile Reinstoffe

#### Simultane thermische Analyse

Tabelle 12: Zusammenfassung der Temperaturen der einzelnen fossilen Proben

Probe	berechnet		beobachtet		W <sub>P 1</sub> [°C]	W <sub>P 2</sub> [°C]	RM [%]	Z <sub>Temp 1</sub> [°C]	Z <sub>Temp 2</sub> [°C]	M <sub>P</sub> [°C]
	T <sub>Start</sub> [°C]	T <sub>Ende</sub> [°C]	T <sub>Start</sub> [°C]	T <sub>Ende</sub> [°C]						
<b>TGU 10K</b>	411,2	492,0	200,0	560,0	457,8	-	25,8	460,9	-	-
<b>HVGO 10K</b>	301,0	419,8	180,0	460,0	353,6	-	0,2	350,0	-	-
<b>LCO 10K</b>	154,9	247,8	60,0	280,0	203,9	-	1,7	202,7	-	-
<b>GSO 10K</b>	278,7	395,6	180,0	550,0	347,2	-	4,4	325,7	-	-
<b>GSO 5K</b>	226,4	296,7	140,0	440,0	266,6	-	6,8	268,5	-	-
<b>GSO 25K</b>	283,9	369,6	180,0	520,0	334,2	-	3,1	335,3	-	-
<b>GSO kl.</b>										
<b>10K</b>	269,0	359,8	160,0	540,0	303,4	-	3,7	322,8	-	-
<b>VR 10K</b>	444,4	476,8	310,0	540,0	461,7	-	12,1	455,0	-	-
<b>Purge 71/12</b>										
<b>Deckel 10K</b>	261,6	496,6	160,0	540,0	329,8	483,3	7,4	479,1	-	117,0
<b>Purge 71/12</b>										
<b>Boden 10K</b>	269,9	478,4	190,0	600,0	334,9	-	23,3	327,8	473,7	-

Auch die STA-Analysen der fossilen Reinstoffe laufen nach dem gleichen Schema ab, weshalb diese anhand eines Beispiels erläutert werden sollen.

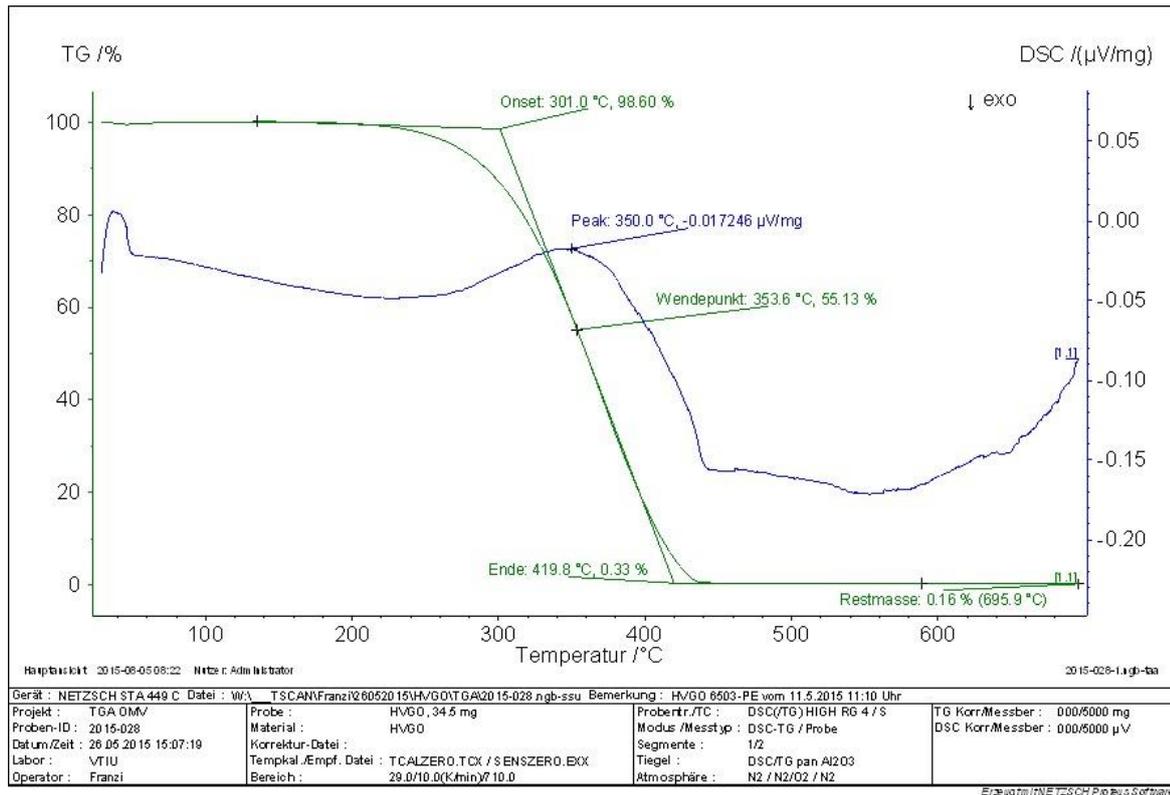


Abbildung 27: STA-Analyse des HVGO

Auch die fossilen Reinstoffe am Beispiel des HVGOs (high vacuum gasoil) zeigen einen einstufigen Zerfall, der im Bereich von 150°C-600°C stattfindet. Ausnahme hierbei bildet das LCO (light cycle oil), das zwar ebenso einen einstufigen Zerfall durchlebt, allerdings schon bei 80°C damit startet.

Die Proben Purge 71/12 Bodensatz und Deckel laufen in einem zweistufigen Zerfall ab.

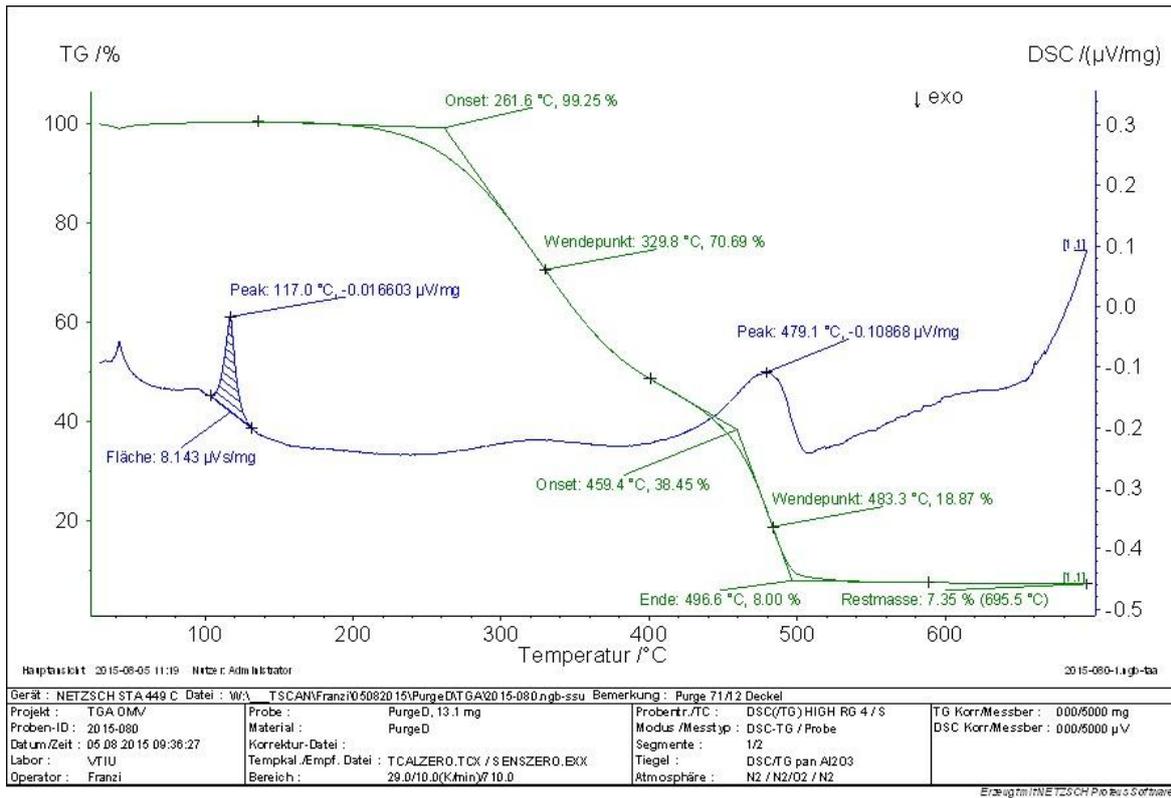


Abbildung 28: STA-Analyse der Probe Purge 71/12 Deckel

### 3.3.1.3. Biogene Reinstoffe

#### Simultane thermische Analyse

Tabelle 13: Zusammenfassung der Temperaturen der einzelnen biogenen Proben

Probe	berechnet		beobachtet		W <sub>P</sub> 1	W <sub>P</sub> 2	RM	Z <sub>Temp</sub> 1	Z <sub>Temp</sub> 2
	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>					
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]
<b>Camelina Öl 10K</b>	390,3	446,1	240,0	520,0	415,9	-	0,8	431,5	-
<b>Camelin Öl verestert 10K</b>	252,3	303,7	140,0	460,0	294,3	-	0,6	295,0	-
<b>Camelina Öl raffiniert 10K</b>	391,7	450,3	300,0	520,0	414,0	-	0,9	433,6	-
<b>Glycerin 10K</b>	76,9	288,3	60,0	340,0	134,8	276,7	4,6	126,7	278,3
<b>Jatropha Öl verestert 10K</b>	250,7	301,7	140,0	380,0	294,8	-	-3,5	293,5	-

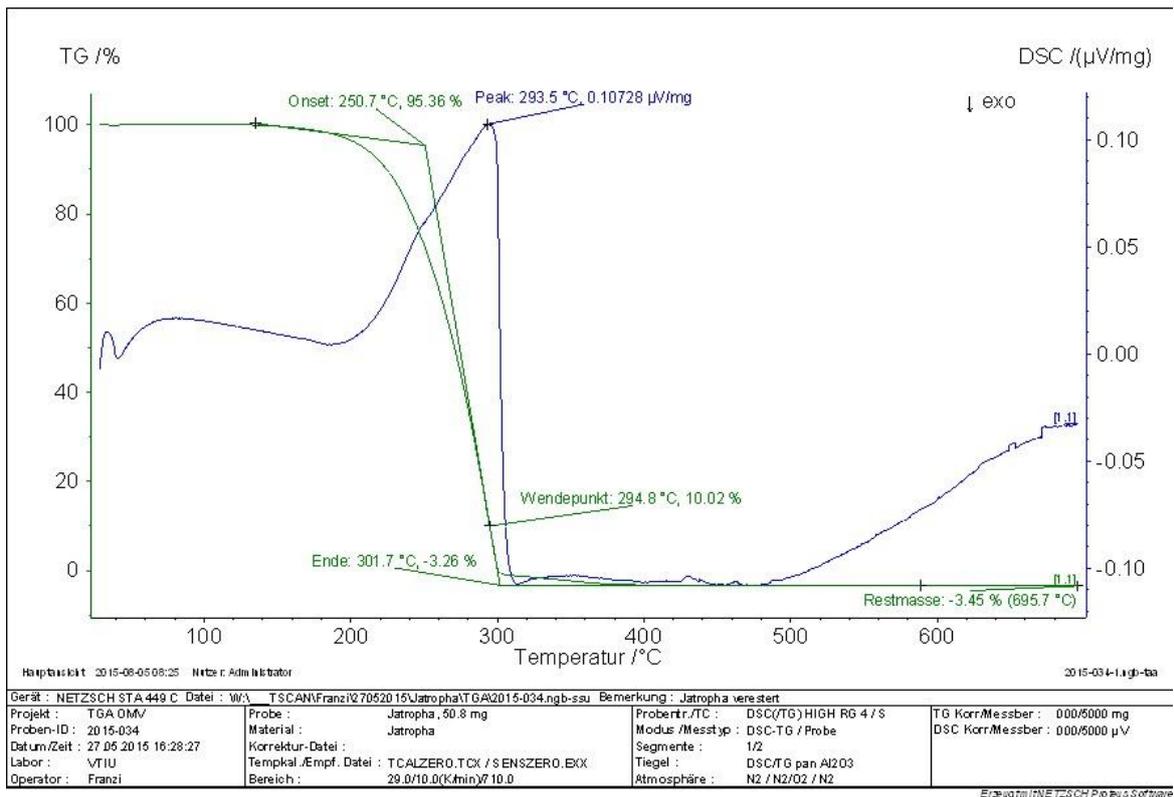


Abbildung 29: STA-Analyse des Jatropha Öls

Beispielhaft für die STA-Kurven der biogenen Proben wurde hier die des Jatropha Öls herangezogen. Die TGA-Kurve läuft in einer einstufigen Reaktion ab, die DSC-Kurve definiert sich durch den Zersetzungspeak.

Ausnahme der biogenen Proben ist Glycerin.

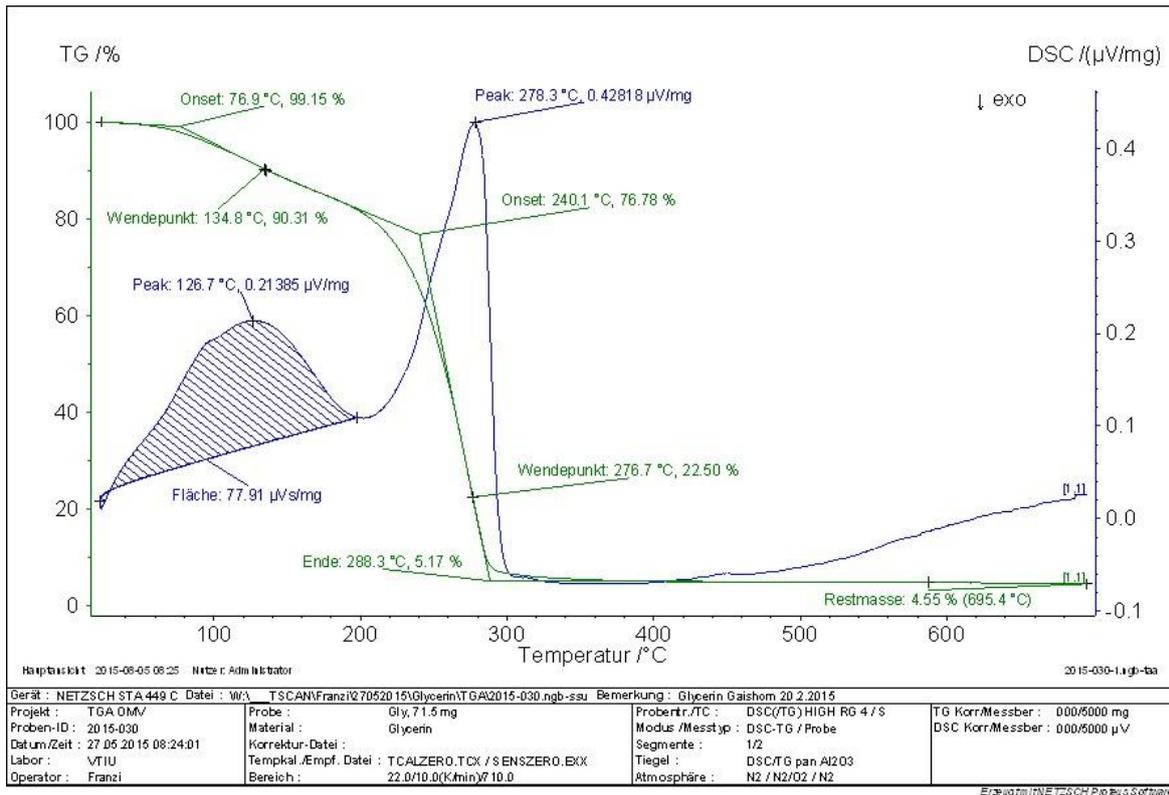


Abbildung 30: STA-Analyse des Glycerins

Glycerin reagiert in einer zweistufigen Reaktion, was sowohl anhand der DSC- als auch der TGA-Kurve zu sehen ist.

### 3.3.2. Mischungen

#### 3.3.2.1. Mischungen im Verhältnis 50:50 bei 10 K/min

##### Simultane thermische Analyse

Tabelle 14: Zusammenfassung der Temperaturen der einzelnen Mischungen

Probe	berechnet		beobachtet							
	T <sub>Start</sub> [°C]	T <sub>Ende</sub> [°C]	T <sub>Start</sub> [°C]	T <sub>Ende</sub> [°C]	W <sub>P 1</sub> [°C]	W <sub>P 2</sub> [°C]	RM [%]	Z <sub>Temp 1</sub> [°C]	Z <sub>Temp 2</sub> [°C]	M <sub>P</sub> [°C]
PE G.+ GSO 10K	285,7	485,5	180,0	550,0	363,1	476,7	3,2	485,1	-	142,6
PE P. + GSO 10K	336,0	498,9	190,0	540,0	362,5	485,3	3,4	483,0	-	132,2
PP P. + GSO 10K	296,4	478,3	180,0	540,0	367,1	465,3	5,2	353,2	461,0	162,8
PET + GSO 10K	261,2	-	160,0	500,0	317,6	441,7	12,5	-	433,6	-
PS + GSO 10K	260,9	452,9	160,0	500,0	326,3	435,5	6,4	-	439,0	-

Probe	berechnet		beobachtet							
	T <sub>Start</sub> [°C]	T <sub>Ende</sub> [°C]	T <sub>Start</sub> [°C]	T <sub>Ende</sub> [°C]	W <sub>P 1</sub> [°C]	W <sub>P 2</sub> [°C]	RM [%]	Z <sub>Temp 1</sub> [°C]	Z <sub>Temp 2</sub> [°C]	M <sub>P</sub> [°C]
<b>PVC + GSO 10K</b>	275,1	495,5	180,0	540,0	303,7	452,9	17,4	304,3	474,1	-
<b>VR + GSO 10K</b>	286,8	491,1	200,0	520,0	293,4		10,3	463,2	-	-
<b>Camelina Öl + GSO 10K</b>	262,4	444,9	180,0	520,0	321,5	418,6	1,2	302,3	416,6	-
<b>Camelina Öl verestert + GSO 10K</b>	236,4	334,0	140,0	500,0	273,3	-	3,6	274,6	-	-
<b>Camelina Öl raffiniert + GSO 10K</b>	271,9	443,3	200,0	520,0	347,6	418,8	6,9	-	410,1	-
<b>Glycerin + GSO 10K</b>	194,2	350,8	80,0	440,0	219,3	-	1,2	-	223,8	-
<b>Jatropha Öl verestert + GSO 10K</b>	229,5	326,0	120,0	500,0	277,2	-	0,7	265,9	-	-
<b>HVGO + Holzpellet 10K</b>	296,1	397,2	200,0	480,0	338,8	-	11,5	351,7	-	129,8
<b>Camelina Öl + HVGO 10K</b>	354,7	446,5	180,0	500,0	414,0	-	4,3	425,7	-	-
<b>Camelina Öl verestert + HVGO 10K</b>	225,6	337,6	140,0	420,0	260,0	-	-0,3	263,1	-	-
<b>Camelina Öl raffiniert + HVGO 10K</b>	351,9	446,0	200,0	520,0	419,8	-	0,8	421,5	-	-
<b>Glycerin + HVGO 10K</b>	221,3	332,8	100,0	420,0	240,1	293,9	1,8	242,7	293,2	-
<b>Jatropha Öl verestert + HVGO 10K</b>	227,8	387,1	140,0	440,0	263,7	362,2	2,2	264,5	341,8	-
<b>PE Pulver + Camelina Öl 10K</b>	398,1	489,7	300,0	520,0	434,2	479,6	0,8	422,4	-	136,0
<b>PP Pulver + Camelina Öl 10K</b>	402,4	478,9	320,0	520,0	450,1	-	2,4	453,0	-	-

Beispielhaft wurde die Mischung des PE Granulats mit GSO im Verhältnis 50:50 herangezogen.

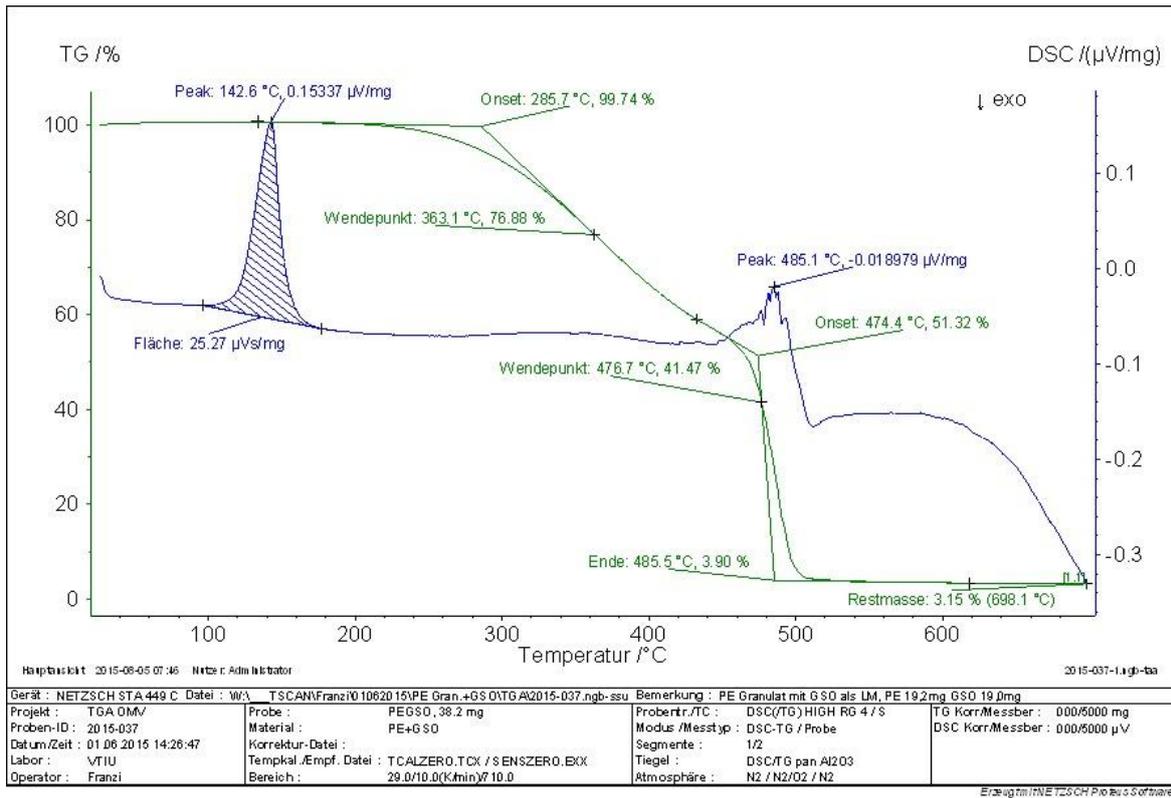


Abbildung 31: STA-Analyse der Mischung PE Granulat + GSO im Verhältnis 50:50

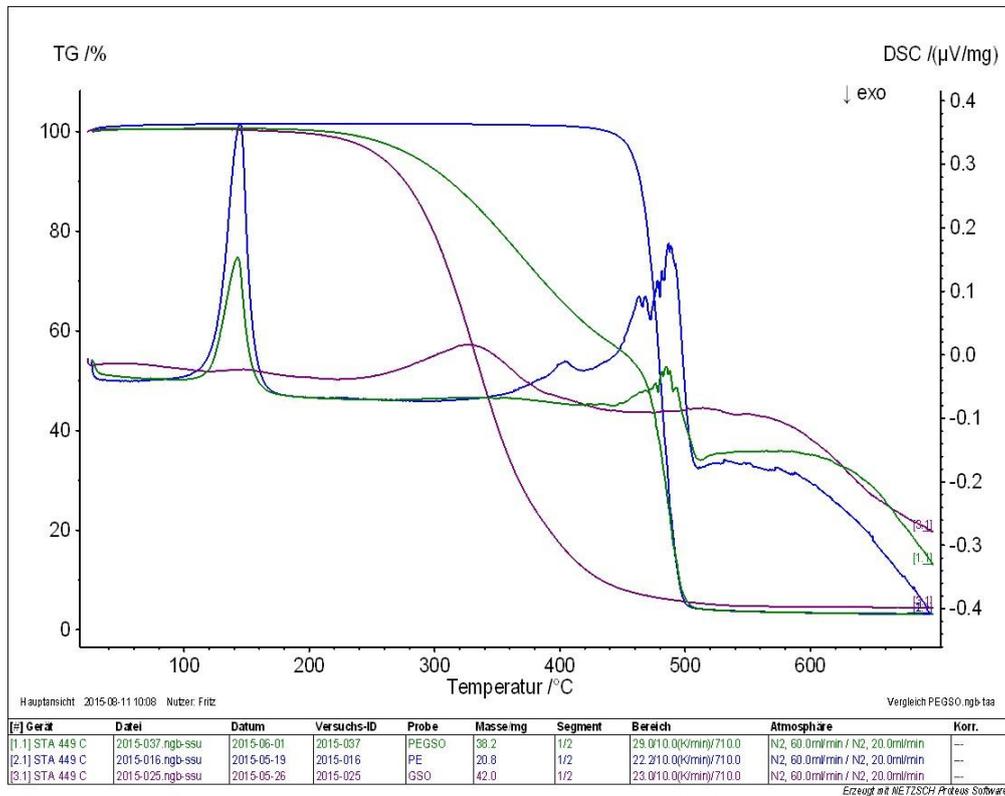


Abbildung 32: STA-Analyse der Mischung PE Granulat + GSO im Verhältnis 50:50 im Vergleich mit den Reinstoffen

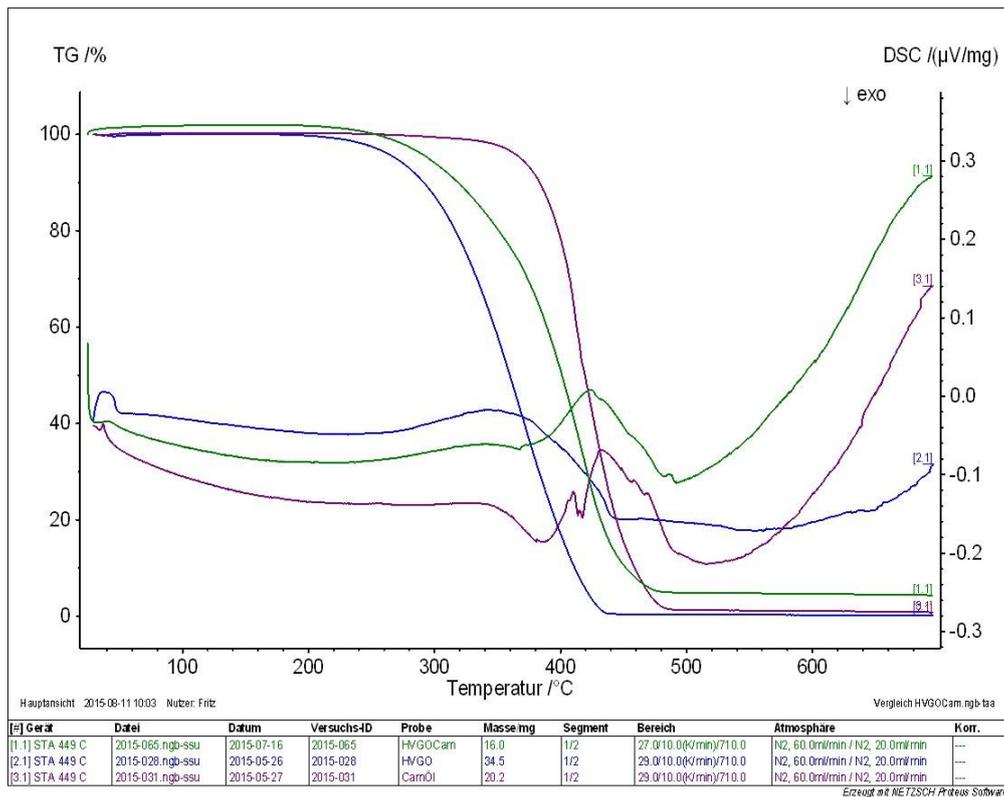


Abbildung 33: STA-Analyse der Mischung Camelina Öl + HVGO im Verhältnis 50:50 im Vergleich mit den Reinstoffen

Die Abbildungen 31, 32 und 33 zeigen den Verlauf der Mischung während einer thermischen Analyse. In Abbildung 32 zeigt die blaue Kurve das reine PE Granulat, die lila Kurve das GSO und die grüne Kurve die Mischung beider Komponenten. Gut zu erkennen ist, dass die Mischungskurve aus den Kurven der beiden Reinstoffe besteht. Während der erste Teil der Kurve dem GSO zuzuschreiben ist, ist bei ca. 50% Massenverlust der Wendepunkt, nach dem die Kurve der des PE entspricht. Daraus ist zu schließen, dass die beiden Reaktion nebeneinander und nicht miteinander ablaufen. Dieses Phänomen ist bei jeder der Mischungen, egal ob anthropogen, biogen oder fossil, zu beobachten.

Als Besonderheit der Messungen zeigte sich die Mischung des Polyvinylchlorids mit geklärtem Sumpföl im Verhältnis 50:50 bei 10 K/min.

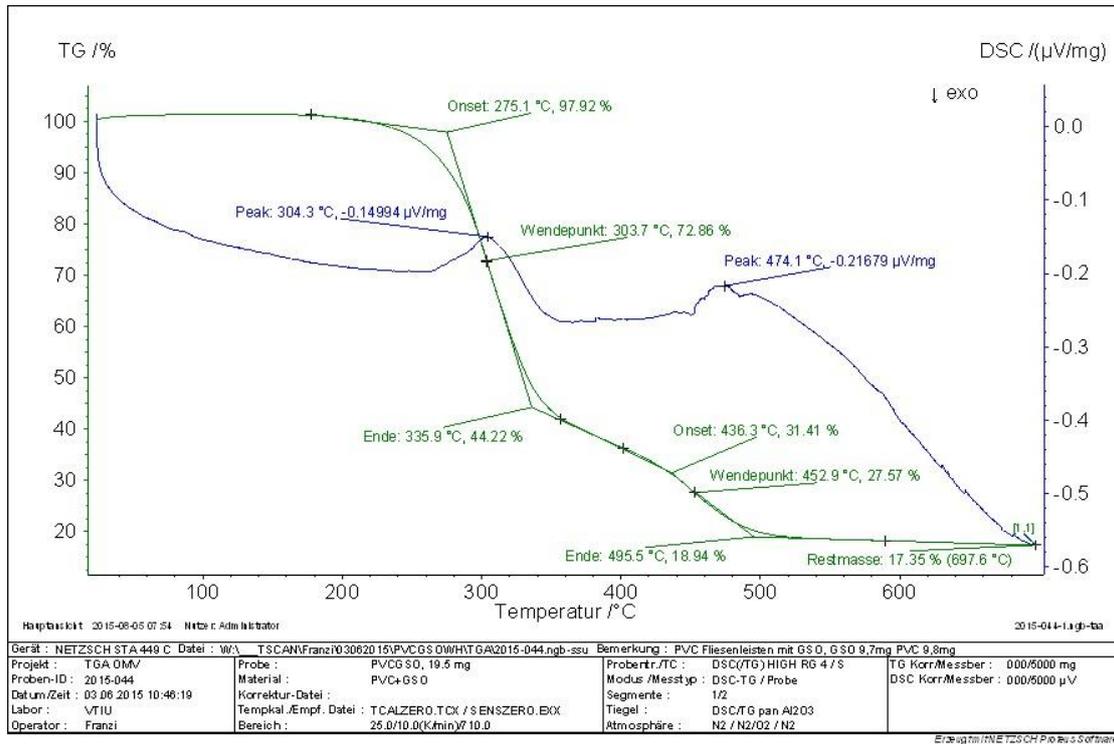


Abbildung 34: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids mit geklärtem Sumpföl (GSO) bei 10K/min

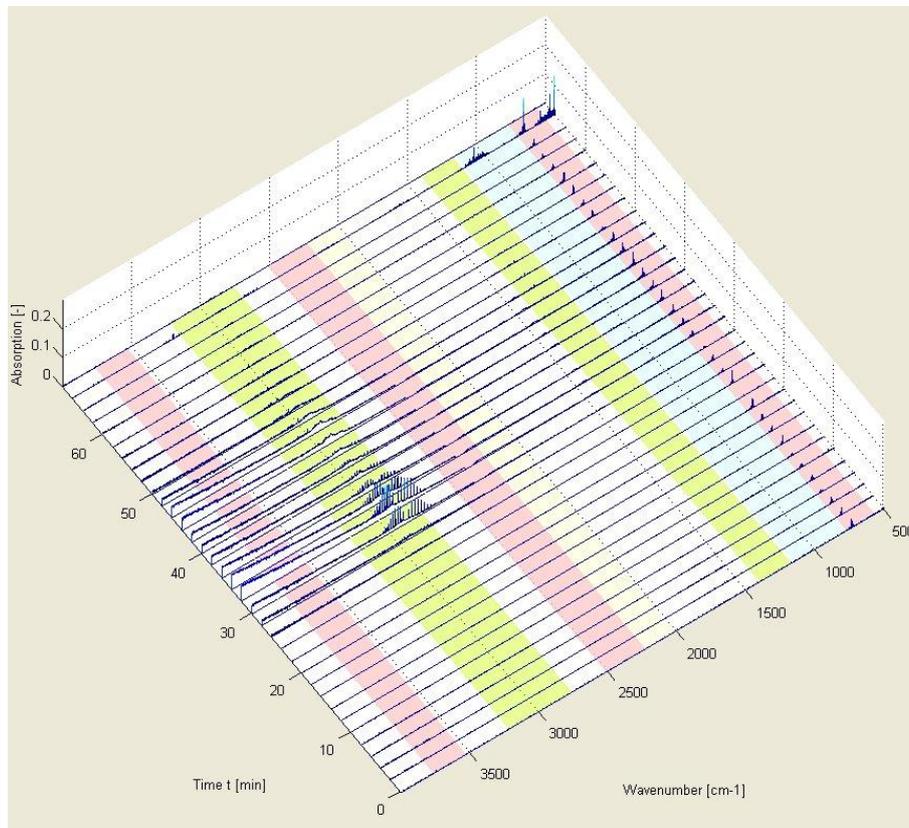


Abbildung 35: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids mit geklärtem Sumpföl (GSO) bei 10K/min

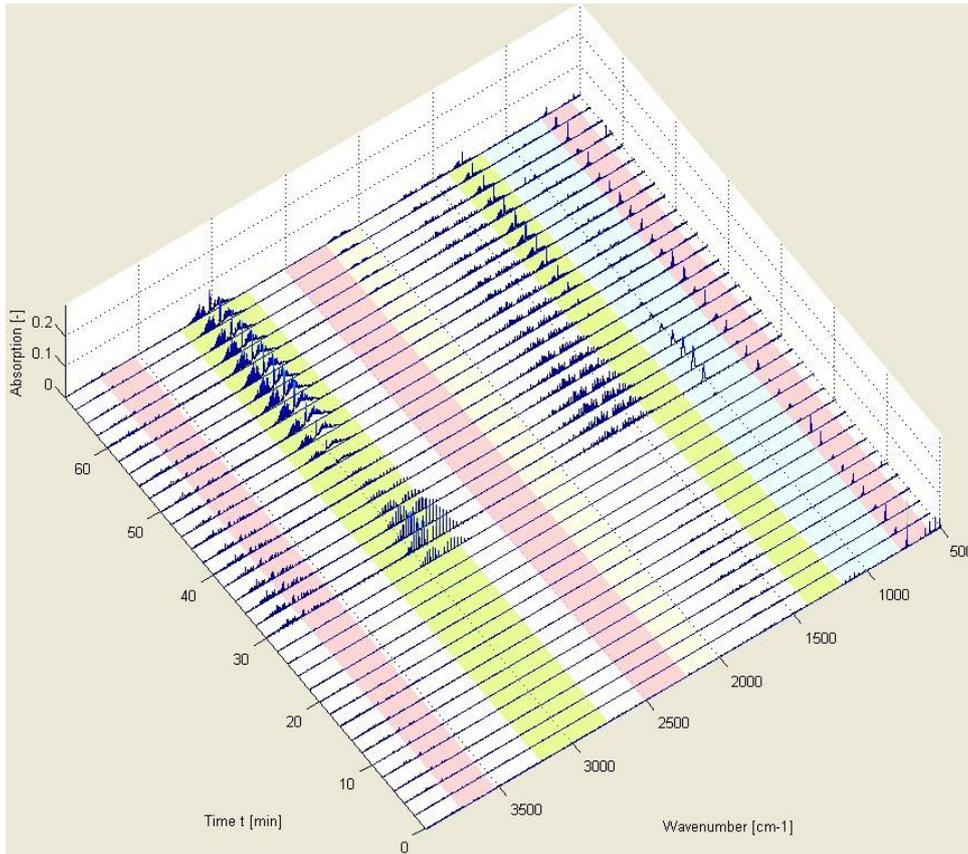


Abbildung 36: FTIR-Analyse des Polyvinylchlorids bei 10K/min

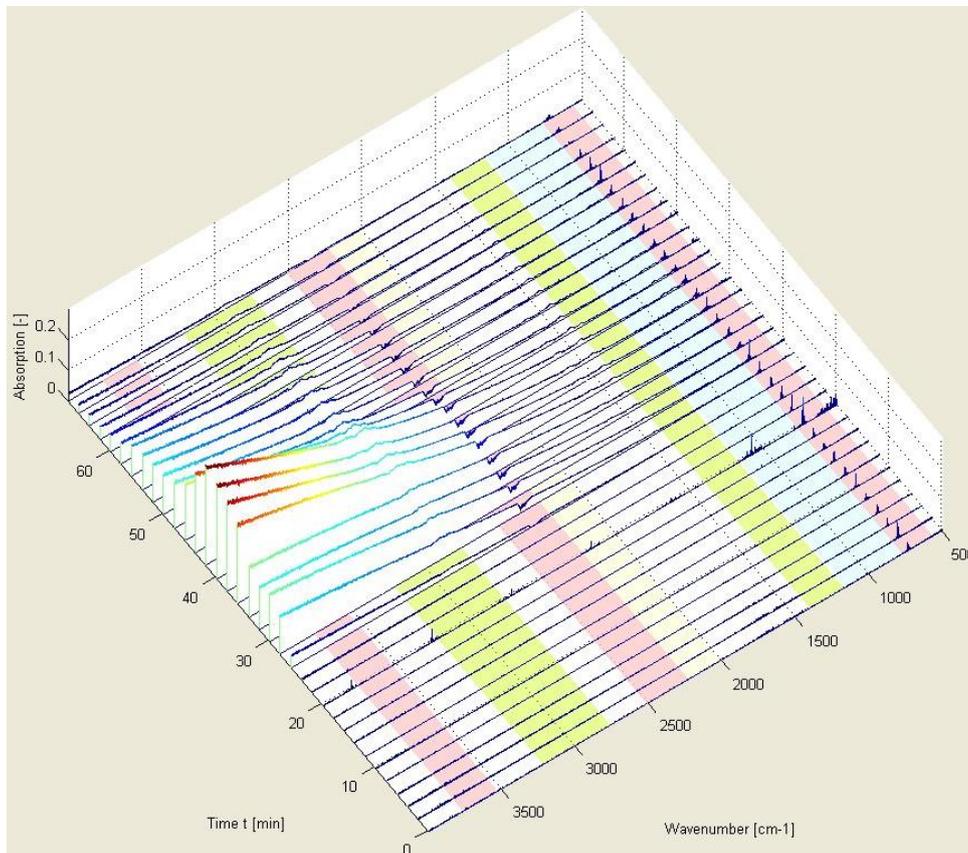


Abbildung 37: FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

Während die TGA-Analysen sich auch in diesem Fall wie bereits besprochen Verhalten, zeigen die FTIR-Spektren der 50:50-Mischung des Polyvinylchlorids mit geklärtem Sumpöl (GSO) Unterschiede auf. Hierbei ist davon auszugehen, dass sich aus der vorhandenen Salzsäure (HCl) durch Abspaltung des niedermolekularen Wasserstoffes Chlorradikale entstehen. Diese sind hochreaktiv und reagieren durch Substitution. Die so neu entstandenen Verbindungen verhindern den Ausbruch der Basislinie, weshalb augenscheinlich das Spektrum des GSOs mit dem Spektrum der Mischung nicht mehr vollständig übereinstimmt.

Auch Mischungen anthropogener Proben mit Camelina Öl verhalten sich nach beschriebenem Muster.

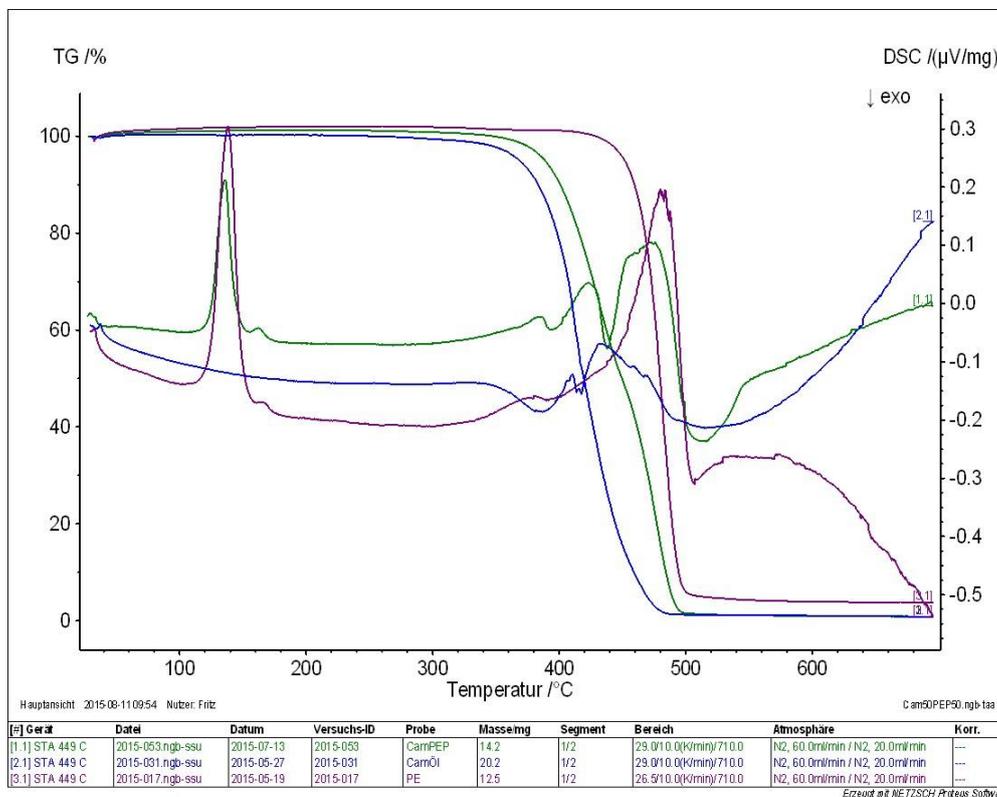


Abbildung 38: STA-Analyse der Mischung Camelina Öl + PE Pulver im Verhältnis 50:50 im Vergleich mit den Reinstoffen

Da die Proben im Temperaturbereich näher beisammen liegen, ist die Mischungskurve deutlich steiler und die Schulter, die den Zerfall des zuerst ablaufenden Stoffes beschreibt, nicht eindeutig erkennbar.

3.3.2.2. Mischungen im Verhältnis 75:25 bei 10 K/min

Simultane thermische Analyse

Tabelle 15: Zusammenfassung der Temperaturen der Mischungen im Verhältnis 75:25

Probe	berechnet		beobachtet		W <sub>P</sub> 1	W <sub>P</sub> 2	RM	Z <sub>Temp</sub> 1	Z <sub>Temp</sub> 2	M <sub>P</sub>
	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>	T <sub>Start</sub>	T <sub>Ende</sub>						
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[°C]	[°C]	[°C]
<b>PE P.+GSO</b>										
25:75 10K	259,9	489,9	180,0	500,0	315,8	419,0	4,2	376,0	470,7	128,2
<b>PP P.+ GSO</b>										
25:75 10K	261,8	474,6	160,0	520,0	320,5	464,4	-1,9	-	447,3	158,7

Eine weitere Versuchsreihe setzt sich mit Mischungen in veränderter prozentualer Zusammensetzung zusammen. Hierfür wurden im gezeigten Fall GSO und Polypropylenpulver im Verhältnis 75:25 vermessen.

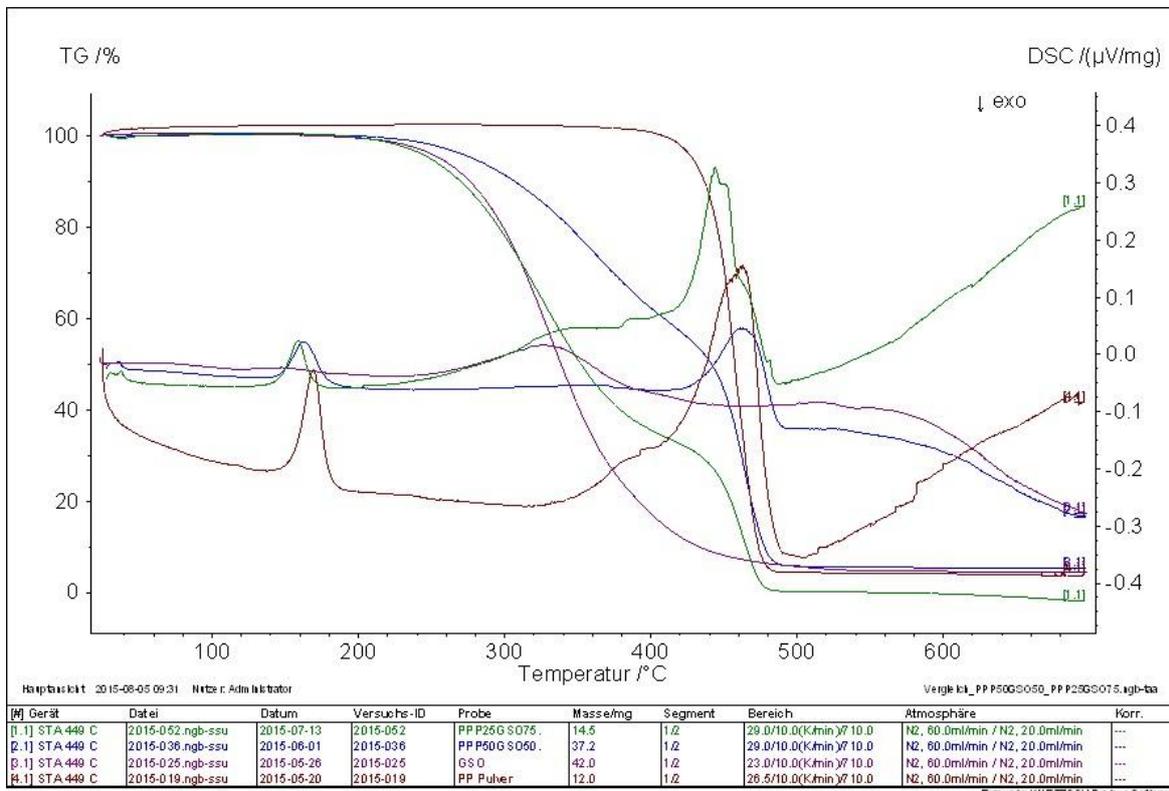


Abbildung 39: STA-Analyse der Mischung GSO + PP Pulver im Verhältnis 75:25 im Vergleich mit den Reinstoffen

Wie in Abbildung 35 zu sehen verhält sich die Mischung gleich wie in Punkt 3.4.2.1. Beobachtet man die 50:50-Mischung passiert der Umschwung von Substanz 1 zu Substanz 2 bei ca. 50 % Massenverlust auf der Ordinate, im Falle der 75:25-Mischung passiert der Umschwung erst bei ungefähr 30 %. Demnach lässt sich das Mischungsverhältnis in der TGA-Kurve einer Messung erkennen.

### 3.3.2.3. Mischungen mit GSO im Verhältnis 50:50 bei verschiedenen Heizraten

Tabelle 16 :Zusammenfassung der Temperaturen der Mischungen bei verschiedenen Heizraten

Probe	berechnet		beobachtet							
	T <sub>Start</sub> [°C]	T <sub>Ende</sub> [°C]	T <sub>Start</sub> [°C]	T <sub>Ende</sub> [°C]	W <sub>P 1</sub> [°C]	W <sub>P 2</sub> [°C]	RM [%]	Z <sub>Temp 1</sub> [°C]	Z <sub>Temp 2</sub> [°C]	M <sub>P</sub> [°C]
<b>PE P.+GSO</b>										
<b>5K</b>	239,7	465,6	160,0	500,0	278,6	464,8	4,6	471,1	-	129,2
<b>PE P.+GSO</b>										
<b>10K</b>	336,0	498,9	190,0	540,0	362,5	485,3	3,4	483,0	-	132,2
<b>PE P.G+SO</b>										
<b>25K</b>	281,4	513,9	200,0	540,0	345,6	501,5	3,3	503,2	-	133,5
<b>PP P.+GSO</b>										
<b>5K</b>	234,0	460,4	160,0	540,0	287,0	450,8	0,8	430,5	-	160,6
<b>PP P.+GSO</b>										
<b>10K</b>	296,4	478,3	180,0	540,0	367,1	465,3	5,2	353,2	461,0	162,8
<b>PP P.+GSO</b>										
<b>25K</b>	287,2	497,9	200,0	540,0	355,8	485,1	4,4	-	485,3	163,8
<b>PET + GSO</b>										
<b>5K</b>	230,5	440,0	160,0	500,0	284,8	415,0	13,9	237,4	437,9	-
<b>PET + GSO</b>										
<b>10K</b>	261,2	-	160,0	500,0	317,6	441,7	12,5	-	433,6	-
<b>PET + GSO</b>										
<b>25K</b>	267,2	268,3	160,0	540,0	312,8	440,2	12,8	-	441,8	-
<b>PS + GSO</b>										
<b>10K</b>	260,9	452,9	160,0	500,0	326,3	435,5	6,4	-	439,0	-
<b>PVC + GSO</b>										
<b>5K</b>	257,0	475,4	180,0	540,0	296,7	440,3	15,3	291,2	-	-
<b>PVC + GSO</b>										
<b>10K</b>	275,1	495,5	180,0	540,0	303,7	452,9	17,4	304,3	474,1	-

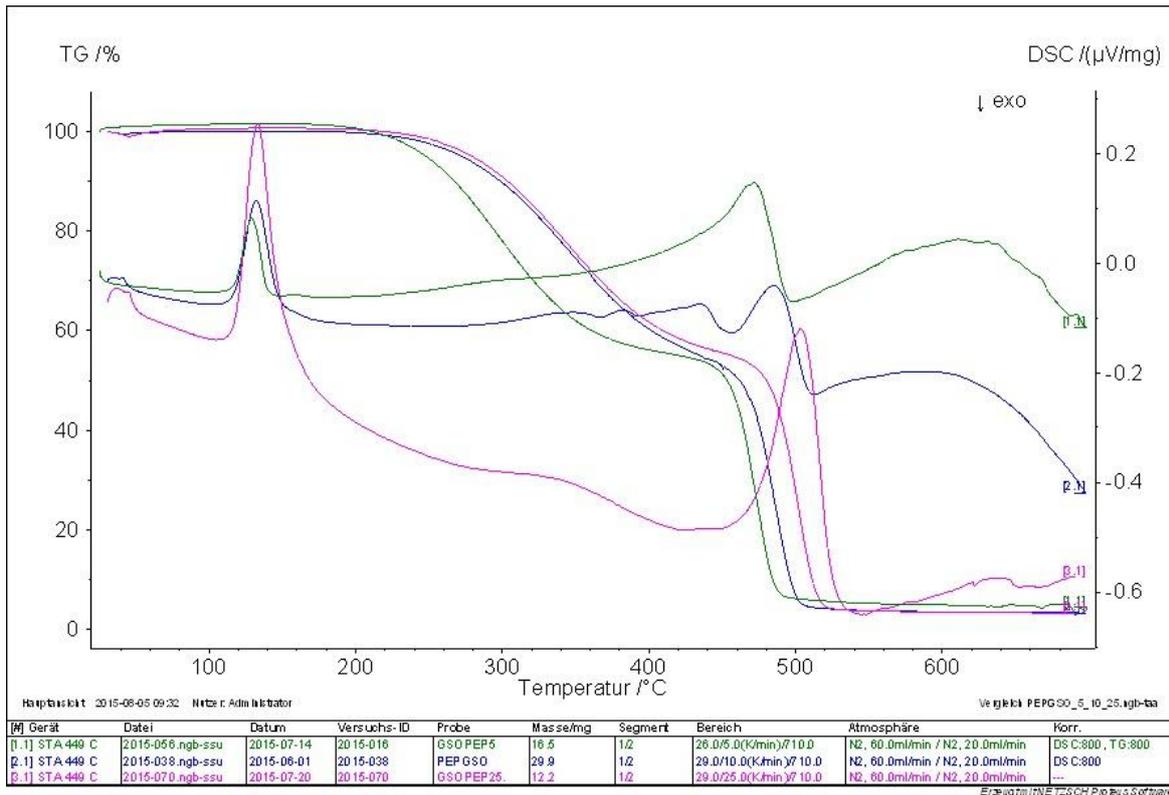


Abbildung 40: PE Pulver + GSO im Verhältnis 50:50 bei verschiedenen Heizraten

Der Vergleich der verschiedenen Heizraten ergab ein zu erwartendes Ergebnis. Demnach gibt es keine allzu großen Unterschiede im Temperaturbereich. Insgesamt verschiebt sich der Start bei einer Heizrate von 5 K/min um  $\sim 50^{\circ}\text{C}$  zu geringeren Temperaturen, bei einer Heizrate von 25 K/min geringfügig zu höheren Temperaturen. Hierbei gilt zu beachten, dass ab 10 K/min keine großen Veränderungen der Heizrate notwendig sind, da das Ergebnis sich nur insignifikant verändert.

### 3.4.Diskussion

Der Diskussionsteil dieser Arbeit soll die Proben untereinander vergleichen und eventuelle Gemeinsamkeiten aufdecken.

Betrachtet man die thermogravimetrischen Analysen der anthropogenen Proben im Vergleich, so ist PVC am instabilsten und das PE Granulat am stabilsten. Ebenso ist zu sehen, dass das Granulat stabiler als das Pulver ist. Der Schmelzbereich aller DSC-Kurven ist bei allen ähnlich - Ausnahme hierbei stellt PET dar. In dem Temperaturbereich, in dem bei allen Kurven der Schmelzbereich liegt, geht PET erst in den teilkristallinen Zustand über und benötigt noch ca. 150°C zum Schmelzen.

Das FTIR-Spektrum von Polypropylen - sowohl Pulver als auch Granulat - weist bei ca. 2800cm<sup>-1</sup> zwei scharfe Peaks auf. Der Vergleich mit charakteristischen Banden schließt die Anwesenheit des Monomers Propylen aus, stattdessen weisen die Banden auf Propan hin. Auch bei Polyethylen ist das Monomer Ethylen im Spektrum nicht vorhanden. Die Tatsache der Abwesenheit der Monomere ist durch den Zerfall des Polymers in seine Grundbausteine – Doppelbindungen, Einzelbindungen etc. – zu erklären. Beide Spektren weisen die für Kohlenstoffbindungen charakteristischen Banden auf. Vergleicht man die Spektren von Polyethylen und Polypropylen direkt miteinander, sind keine deutlichen Übereinstimmungen zu sehen, was auf einen Zerfall in unterschiedliche Bausteine schließen lässt. Der Unterschied zwischen Pulver und Granulat, der mittels TGA beobachtet werden kann, ist im Vergleich der FTIR-Spektren nicht zu erkennen.

Hingegen zeigt der Vergleich des Polyethylens und des Polyvinylchlorids gleiche Banden bei ca. 3000cm<sup>-1</sup> sowie 1400cm<sup>-1</sup> auf. Der Vergleich mit den charakteristischen Banden von Methan ergibt eine Übereinstimmung. Zusätzlich dazu sind im Spektrum von PVC bei ca. 3000cm<sup>-1</sup> Salzsäure und bei 1500cm<sup>-1</sup> Wasser vorhanden.

Das Spektrum von Polyethylenterephthalat weist Organik bei 2800cm<sup>-1</sup> und dazu passend im Fingerprintbereich bei 1300cm<sup>-1</sup> auf. Zusätzlich dazu sind Kohlendioxid (2500cm<sup>-1</sup>) und Kohlenmonoxid (2300cm<sup>-1</sup>) deutlich zu sehen.

Polystyrol belegt ein nicht augenscheinliches Spektrum, bei dem es nicht möglich ist die Organik zu unterscheiden.

Die simultane thermische Analyse der fossilen Rohstoffe ergab, dass LCO am instabilsten, der VR thermisch am stabilsten ist. Die DSC-Kurven zeigen keine Schmelzpeaks, da alle Proben in zähflüssigem bis gallertartigem Zustand untersucht wurden. Demnach kommt es nur beim Zerfall der Probe zur Peakentwicklung der DSC-Kurve. Auffällig an den TGA-Kurven ist, dass

VR und TGU sowie GSO und HVGO im gleichen Temperaturbereich liegen. Zudem weisen VR und TGU eine hohe Restmasse auf, was anhand der Kurven am Massenverlust nachgeprüft werden kann.

Der Abgleich der FTIRs ergibt einen Zusammenhang zwischen TGU, HVGO und VR. Alle drei Proben weisen die gleiche Organik in unterschiedlichen Absorptionen auf. Das Spektrum von TGU bescheinigt die gleichen scharfen Doppelpeaks wie Polypropylen sowie die Anwesenheit von Methan. Auch der TGU Abstoß sowie der Vakuumrückstand weisen die scharfen Doppelpeaks auf. Im Spektrum des HVGOs ist ab Minute 40 Organik zu beobachten, die keiner charakteristischen Absorption zugeordnet werden konnte. Zudem ist auffällig, dass die Basislinie im Falle des HVGO einer stärkeren Abweichung unterliegt.

Während die Organik des LCOs äußerst gering und die Absorption ebenso minimal ist, weist das GSO sehr viel Organik auf, die mit den gewählten Methoden nicht bestimmbar ist. Auffallend hierbei ist, dass keine Übereinstimmung mit TGU, HVGO oder VR vorhanden ist. Dies ist auf den unterschiedlichen Produktionsablauf zurückzuführen. Während HVGO, VR und TGU Abstoß aus einer Produktionsreihe stammen, sind GSO und LCO Produkte des Fluid Catalytic Crackings. Anhand dieser Annahme sollten die FTIR-Spektren von GSO und LCO Ähnlichkeiten aufweisen. Da die Absorption von GSO im Vergleich zu LCO enorm hoch ist, wird die von LCO von GSO überlagert, weshalb diese Annahme nicht untermauert werden kann.

Der Vergleich der Proben Purge 71/12 Deckel und Bodensatz zeigen Gemeinsamkeiten auf. Hierbei ist aber die Absorption des Deckels viel höher als die des Bodensatzes. Ebenso bescheinigt die Probe des Deckels den gleichen Doppelpeak wie Polypropylen auf. Beide Proben weisen trotz Korrektur des Spektrums deutliche Wasserpeaks auf.

Bei den biogenen Rohstoffen ist Glycerin thermisch am instabilsten, das raffinierte Camelinea Öl am stabilsten. Auch die biogenen Proben besitzen keine Schmelzpeaks, sondern nur Peaks zum Zerfall. Auffallend bei den TGA-Kurven ist, dass der Zerfall von Camelinea Öl und raffiniertes Camelinea Öl bei deutlich höheren Temperaturen von statten geht, als der Rest der biogenen Proben. Die Restmassen der biogenen Proben sind durchwegs gering. Die Anstiege der DSC-Kurven nach 500°C sind geräte- und nicht probenspezifisch.

Die FTIR-Spektren aller drei Arten des Camelinea Öls (natur belassen, raffiniert und verestert) sind untereinander ähnlich. Alle weisen den Doppelpeak des Polypropylens auf. Zudem ist die Absorption bei raffiniertem Camelinea Öl am stärksten, dennoch weisen alle einen großen Anteil an Organik auf. Der Vergleich mit den charakteristischen Spektren von Ölsäure und

Linolsäure zeigt die Anwesenheit beider auf, was nicht verwunderlich ist, da die Hauptbestandteile des Camelina Öls verschiedene Fettsäuren sind. Im Vergleich zu den anderen Arten des Camelina Öls weist das raffinierte Camelina Öl Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf.

Auch Jatropha Öl besitzt zwei scharfe Peaks wie Polypropylen und viel nicht zu identifizierende Organik.

Das FTIR-Spektrum von Glycerin wird vor allem durch die Anwesenheit von Wasser bestimmt. Erst zu späterer Minute wird Organik sichtbar.

Die STA-Messungen der Mischungen mit GSO halten sich alle an das gleiche Prinzip. Die DSC-Kurve weist die Charakteristika der einzelnen Proben auf. Im Falle der Kunststoffe sind die Schmelzpeaks und in weiterer Folge der Zerfall zu sehen. Das bedeutet, dass zuerst Substanz 1, danach Substanz 2 zerfällt. Die TGA-Kurven kombinieren von einer einstufigen zu einer zweistufigen Kurve. Da die Messungen mit Mischungen von 50% durchgeführt wurden, findet der jeweilige Wendepunkt auch bei ca. verbleibenden 50% auf der Ordinate statt. Im Falle einer Mischungsverhältnisänderung ändert sich auch dieser Wert. Bei den durchgeführten 75:25-Mischungen findet der Wendepunkt in etwa bei verbleibenden 25% Massenverlust statt. Werden die Spektren der Ausgangssubstanzen mit dem Spektrum der Mischung verglichen, lassen sich die Kurven der Ausgangssubstanzen schön in die Mischungskurve überführen. Daraus ist allgemein zu schließen, dass egal ob biogen, fossil oder anthropogen die Reaktionen der Mischungspartner nebeneinander und nicht miteinander ablaufen, es somit zu keiner Interaktion der Ausgangssubstanzen kommt. Dieses Phänomen ist auch in den FTIR-Spektren der Mischungen zu sehen.

Die FTIR-Spektren der Kunststoffe zeigen immer die gleiche Schematik. Ganz klar, kommt es in keinem der Spektren zur Interaktion. Hierbei sind meist die einzelnen Substanzen hintereinander einzugliedern. Vergleicht man beispielsweise das Spektrum der Polyethylenpulvers und das des geklärten Sumpföls mit dem Spektrum der Mischung eben jenes Pulvers mit GSO, so sieht man in der ersten Hälfte des Spektrums das GSO, gefolgt von Polyethylen. Alle anderen Kunststoffe verhalten sich ähnlich, allerdings kommt es vor allem im Falle von PVC zu Überlagerungen. So ist nicht mehr zu unterscheiden, ob die auftretenden Absorptionen PVC oder GSO zuzuschreiben sind. Im Falle des Polypropylenpulvers kommt es ebenso zu Überlagerungen ohne Trennungsmöglichkeit. Hierbei ist der scharfe Doppelpeak, der als charakteristisch für das Polypropylen gilt, trotz hoher Absorption der GSOs zu sehen. Auch fossile und biogene Rohstoffe in Kombination mit GSO zeigen das gleiche Verhalten. Während

Glycerin vollkommen und Jatropha Öl fast vollständig überlagert wird, überlagert Camelina Öl das GSO. Die höchste Absorption zeigt das veresterte Camelina Öl.

Zusätzlich wurden alle biogenen Rohstoffe in einer 50:50-Mischung mit HVGO (high vacuum gasoil) vermessen. Hierbei verhalten sich Glycerin und Jatropha Öl in der gleichen Weise wie die Mischungen mit fossilen Rohstoffen. Aus einer einstufigen Reaktion wird wiederum eine zweistufige, Substanz 1 zerfällt vor Substanz 2. Die FTIR-Spektren zeugen von der Überlagerung des HVGOs. Auffällig verhält sich das Camelina Öl in allen drei Formen. Hierbei kommt es bei der thermogravimetrischen Analyse nicht zur Ausbildung einer mehrstufigen Kurve, sondern die Kurve verläuft einstufig. Die FTIR-Spektren zeugen von keiner Interaktion, da es hauptsächlich zu Überlagerungen kommt, die mit den gegebenen Möglichkeiten nicht genauer spezifiziert werden können.

In der Literatur wurde bislang schon viel an diesem Gebiet geforscht. Hierbei wurde vor allem Augenmerk auf Polyethylen und Polypropylen gelegt. Der Vergleich mit ausgewählten Quellen [1,15] ergab unabhängig von der Heizrate das gleiche Ergebnis. Dadurch konnte die Richtigkeit der gemessenen Kurven und somit auch die Effizienz der gewählten Methode verifiziert werden. Sowohl der Zerfallsprozess von Polyethylen als auch Polypropylen laufen auch dort in einem einstufigen Prozess bei gleicher Temperatur ab (Polyethylen:~480°C; Polypropylen:~460°C). Unterschiede in der Messmethodik gab es hier bei nur in den Durchflussraten des Stickstoffstroms. Auf Grund der literarisch geprüften Durchflussraten ist darauf zu schließen, dass die Durchflussrate für das Messergebnis nicht relevant ist.

Ebenso verhält sich Polyvinylchlorid [13]. Der Vergleich mit der Literatur gibt einen zweistufigen Prozess, dessen erster Abfall bei ~280°C und zweiter Abfall bei ~450°C stattfand. Dies zeugt im Vergleich mit den Inhalten dieser Arbeit von Übereinstimmung.

Allein Polyethylenterephthalat verhält sich laut Literatur [15] nicht ganz gleich. Hierbei tritt eine Temperaturverschiebung von ~20°C auf. Diese Abweichung ist auf verschiedene Zusatzstoffe in dem im Paper verwendeten Polyethylenterephthalat aus Altplastiken zurückzuführen.

Der Vergleich des gemessenen Glycerins mit einem in der Literatur [4] gefundenem, zeigt auch deutliche Ähnlichkeit auf. Hierbei kommt es in beiden bei ~140°C zu einer ersten Abschwächung der TGA-Kurve, bei ~210°C zu einem klaren Abfall der Kurve, die den Zerfall anzeigt.

Die gemessenen Jatropha Öl-Kurven zeigen einen einstufigen Zerfall bei ~260°C auf. Im Literaturvergleich [2] allerdings belegt die TGA-Kurve einen leichten Abfall bei ~320°C und

den tatsächlichen Zerfall bei  $\sim 420^{\circ}\text{C}$ . Bei gleicher Heizrate (10 K/min) ist dieser Unterschied auf die Vorverarbeitung des gemessenen Jatropha Öls (verestert) zurückzuführen.

#### 4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es verschiedene Proben mittels thermogravimetrischer Analyse, differenzkalorimetrischer Analyse sowie FT-Infrarotspektroskopie zu untersuchen, um in weiterer Folge den Einsatz in einer Purge-Versuchsanlage zu optimieren. Für diesen Zweck war es notwendig verschiedene Proben auf ihr thermisches Verhalten zu untersuchen, damit es in weiterer Folge zukünftig möglich sein wird aus Altkunststoffen ein synthetisches Rohöl herzustellen, um so den Einsatz fossiler Rohstoffe zu ersetzen.

Hierfür wurden drei verschiedene Probenpools zur Verfügung gestellt: anthropogene Proben, fossile Proben und biogene Proben. Die Pools umfassten im Falle der anthropogenen Proben Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET), Polyvinylchlorid (PVC) und Polystyrol (PS), im Falle der fossilen Proben geklärtes Sumpföl (GSO), high vacuum gasoil (HVGO), light cycle oil (LCO), Vakuumrückstand (VR), Abstoß der thermal gasoil unit (TGU) sowie Purge 71/12 Boden und Deckel und im Falle der biogenen Proben Camelina Öl, raffiniertes Camelina Öl, verestertes Camelina Öl, Glycerin und Jatropha Öl.

Um die zukünftigen Temperaturbedingungen des Purge-Reaktors nachzustellen, wurde ein Temperaturbereich von RT bis 700°C unter Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min gewählt, um alle Reinproben vorab zu charakterisieren. Die Ergebnisse bestätigten die Wahl der Heizrate. In weiterer Folge wurden Messungen mit verschiedenen Heizraten (5K/min, 25 K/min) sowie Mischungsmessungen mit einem Verhältnis von 50:50 bzw. 75:25 gewählt. Die Mischungen setzten sich zusammen aus 50% GSO mit 50% anthropogenen/biogenen/fossilen Reinstoffen sowie 50% HVGO mit 50% biogenen Stoffen. Zusätzlich wurde Camelina Öl mit Polyethylen und Polypropylen im Verhältnis 50:50 sowie GSO mit Polyethylen und Polypropylen im Verhältnis 75:25 vermessen.

Der Einsatz der thermischen Analysemethoden erwies sich als erfolgreich, die FTIR als gewählte Methode für die Abgasanalyse hingegen eignete sich nicht gut, war aber die einzige verfügbare Möglichkeit. Somit ist es in der Ergebnisanalyse nur möglich, die aufgenommenen FTIR-Spektren untereinander zu vergleichen, aber für eine genaue Identifizierung müssten die Proben anderweitig vermessen werden.

Die thermische Analyse der anthropogenen Proben ergab, dass alle vermessenen Reinstoffe in einem einstufigen Prozess zerfallen, sowie die DSC-Kurve jeweils einen Schmelzpeak und einen Zerfallspeak aufweisen. Zudem ist das PE-Granulat thermisch am stabilsten, PVC am instabilsten ist. Die FTIR-Analyse zeigt keinen Zusammenhang zwischen Polyethylen und Polypropylen. Beide FTIR-Spektren weisen ihre Monomere nicht auf. Polypropylen weist zwei

scharfe Peaks auf, die sich in weiterer Folge in verschiedenen Proben wiederholen. PVC und PE zeigen Methan auf, PVC zusätzlich Salzsäure und Wasser.

Bei den fossilen Reinstoffen, zeigt sich der Vakuumrückstand thermisch am stabilsten LCO am instabilsten. Während VR und TGU sowie GSO und HVGO im jeweils gleichen Temperaturbereich reagieren, weisen VR und TGU vergleichsweise eine hohe Restmasse auf. Die FTIR-Spektren belegen allesamt sehr viel Organik. Zudem sind zwischen TGU, HVGO und VR ebendieser viele Gemeinsamkeiten zu erkennen. Auch der scharfe Doppelpeak des Polypropylens ist vorhanden. GSO zeigt sehr viel nicht bestimmbar Organik auf, während LCO eine sehr geringe Absorption besitzt. Auch die Proben Purge 71/12 Deckel und Bodensatz weisen Gemeinsamkeiten auf, hingegen ist die Absorption bei der Probe Purge 71/12 Deckel viel höher und auch der scharfe Doppelpeak ist zu erkennen.

Im Falle der biogenen Proben zeigt das raffinierte Camelina Öl thermisch die meiste Stabilität, Glycerin die schwächste. Auffallend ist, dass Camelina Öl und raffiniertes Camelina Öl mit deutlichem Abstand bei höherer Temperatur reagieren. Die Abgasanalyse der verschiedenen Camelina Öle weist die gleiche Organik auf, die Absorption des raffinierten Camelina Öls hingegen ist am stärksten. Während das Spektrum des Glycerins durch Wasser bestimmt ist, zeigt das Jatropha Öl den gemeinsamen Doppelpeak des Polypropylens sowie des TGU Abstoßes auf.

Die STA-Analysen der Mischungen zeigten mit Ausnahme des HVGOs in einer 50:50-Mischung mit Camelina Öl, alle das gleich Verhalten. Hierbei fügen sich die beiden einstufigen Kurven der Reinstoffe zusammen zu einer zweistufigen Kurve. Der erste Abschnitt der Mischungskurve kann dem GSO, der zweite Abschnitt dem jeweiligen anderen Mischungspartner zugeschrieben werden. Ausnahme hierbei bildet wie erwähnt die 50:50-Mischung des HVGOs mit Camelina Öl. Hierbei kommt es nicht zur Ausbildung einer mehrstufigen, sondern nur einer einstufigen Kurve.

Auch die FTIR-Spektren verhalten sich alle ähnlich. Dabei bescheinigen die Spektren die anhand der TGA-Kurven getätigten Annahmen. Diese zeigen, dass die Reaktionen der Reinstoffe nebeneinander und nicht miteinander ablaufen. In den FTIR-Spektren äußert sich dies durch das Vorhandensein beider Abgase. Hierbei können diese entweder nacheinander auftreten oder überlappen, weshalb es nicht mehr möglich ist, die verschiedenen Abgase zu unterscheiden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Wahl des geklärten Sumpföls (GSO) als Laufmittel für etwaige eingesetzte Kunststoffe oder Öle gut ist, da es in keinem Fall zur Interaktion und damit zur Entstehung von Nebenprodukten kommt, die den Raffinerieprozess stören.

## a. Literaturverzeichnis

- (1) Ballice, Levent: A kinetic approach to the temperature-programmed pyrolysis of low- and high-density polyethylene in a fixed bed reactor: determination of kinetic parameters for the evolution of n-paraffins and 1-olefins. *Fuel* 80 (2001); S1923-1935
- (2) Biswas, Shelly; Sharma, D.K.: Studies on cracking of Jatropha Oil; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 99 (2013) S122-129
- (3) Biswas, Shelly; Pravakar, M.; Sharma, D.K.: Studies on synergism in the cracking and co-cracking of Jatropha Oil, vacuum residue and high density polyethylene: Kinetic analysis; *Fuel Processing Technology* 106 (2013) S673-683
- (4) Crnkovic, Paula M.; Koch, Christoph; Àvila, Ivonete, Mortari, Daniela A.; Gordoba, Aymer M.; Moreira dos Santos, A.: Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry; *Biomass and Bioenergy* 44 (2012) S8-16
- (5) DIN 51 005, 1983: Thermische Analyse (TA), Begriffe.
- (6) DIN 51 006, 1990: Thermische Analyse (TA), Thermogravimetrie (TG).
- (7) DIN 53 765, 1994: Thermische Analyse, Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK).
- (8) DIN EN ISO 11357-1, 1997: Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC).
- (9) DIN EN ISO 11358, 1997: Thermogravimetrie (TG) von Polymeren.
- (10) Ehrenstein, Gottfried Wilhelm; Riedel, Gabriela; Trawiel, Pia (2003): *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2.Auflage. München: Hanser.
- (11) Gottwald, Wolfgang; Heinrich, Kurt Herbert (1998): *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*. Weinheim: Wiley-VCH (Die Praxis der instrumentellen Analytik).
- (12) Hemminger, Wolfgang F.; Cammenga, Heiko Karl (1989): *Methoden der thermischen Analyse*. Berlin: Springer (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, 24).
- (13) Kim, S.: Pyrolysis kinetics of waste PVC; *Waste Management* 21 (2001) S 609-616
- (14) Park, H.Y.; Kim, T.H.: Non-isothermal pyrolysis of vacuum residue (VR) in a thermogravimetric analyzer; *Energy Conversion and Management* 47 (2006) S 2118-2127
- (15) Saha, B.; Karthik Reddy, P.; Ghoshal, A.K.: Hybrid genetic algorithm to find the best model and the globally optimized overall kinetics parameters for thermal decomposition of plastics. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) S20-29
- (16) Vollhardt, Kurt Peter C.; Schore, Neil Eric (2009): *Organische Chemie*. 4. Aufl., 2. Nachdr. Weinheim: Wiley-VCH.

**b. Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer horizontalen Thermowaage ..... 4

Abbildung 2: typische Messkurve einer einstufigen/mehrstufigen Massenabnahme nach DIN  
EN ISO 11358 [9] ..... 6

Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters und eines  
Leistungs-Differenzkalorimeters ..... 12

Abbildung 4: Schematische Darstellung einer DSC-Messkurve mit den möglichen Effekten  
..... 14

Abbildung 5: Schwingungsfreiheitsgrade eines linearen Moleküls ..... 21

Abbildung 6: Grundsicherungen ..... 22

Abbildung 7: typische Schwingungen eines IR-Spektrums ..... 23

Abbildung 8: schematischer Aufbau eines FTIRs ..... 23

Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers ..... 24

Abbildung 10: Radikalkettenmechanismus ..... 28

Abbildung 11: Polyethylen ..... 35

Abbildung 12: Struktur des Polyethylens ..... 35

Abbildung 13: Polypropylen ..... 37

Abbildung 14: Struktur des Polypropylens ..... 37

Abbildung 15: Polystyrol ..... 38

Abbildung 16: Struktur des Polystyrols ..... 38

Abbildung 17: Polyethylenterephthalat ..... 39

Abbildung 18: Struktur des Polyethylenterephthalats ..... 39

Abbildung 19: Polyvinylchlorid ..... 40

Abbildung 20: Struktur des Polyvinylchlorids ..... 40

Abbildung 21: vereinfachter Auszug des Raffinerieprozesses ..... 41

Abbildung 22: Struktur des Glycerins ..... 43

Abbildung 23: STA-Probenhalter ..... 44

Abbildung 24: STA-Analyse des Polypropylens ..... 47

Abbildung 25: STA-Analyse des Polyvinylchlorids ..... 48

Abbildung 26: STA-Analyse des Polyethylenterephthalats ..... 49

Abbildung 27: STA-Analyse des HVGO ..... 51

Abbildung 28: STA-Analyse der Probe Purge 71/12 Deckel ..... 52

Abbildung 29: STA-Analyse des Jatropha Öls ..... 53

Abbildung 30: STA-Analyse des Glycerins ..... 54

Abbildung 31: STA-Analyse der Mischung PE Granulat + GSO im Verhältnis 50:50.....	56
Abbildung 32: STA-Analyse der Mischung PE Granulat + GSO im Verhältnis 50:50 im Vergleich mit den Reinstoffen .....	56
Abbildung 33: STA-Analyse der Mischung Camelina Öl + HVGO im Verhältnis 50:50 im Vergleich mit den Reinstoffen .....	57
Abbildung 34: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids mit geklärtem Sumpföl (GSO) bei 10K/min .....	58
Abbildung 35: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids mit geklärtem Sumpföl (GSO) bei 10K/min .....	58
Abbildung 36: FTIR-Analyse des Polyvinylchlorids bei 10K/min.....	59
Abbildung 37: FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	59
Abbildung 38: STA-Analyse der Mischung Camelina Öl + PE Pulver im Verhältnis 50:50 im Vergleich mit den Reinstoffen .....	60
Abbildung 39: STA-Analyse der Mischung GSO + PP Pulver im Verhältnis 75:25 im Vergleich mit den Reinstoffen .....	61
Abbildung 40: PE Pulver + GSO im Verhältnis 50:50 bei verschiedenen Heizraten .....	64
Abbildung 41: STA-Analyse des PE Granulats bei 10K/min .....	X
Abbildung 42:FTIR-Analyse des PE Granulats bei 10K/min.....	X
Abbildung 43:STA-Analyse des PE Pulvers bei 10K/min.....	XI
Abbildung 44:FTIR-Analyse des PE Pulvers bei 10K/min .....	XI
Abbildung 45:STA-Analyse des PP Pulvers bei 10K/min.....	XII
Abbildung 46:FTIR-Analyse des PP Pulvers bei 10K/min.....	XII
Abbildung 47:STA-Analyse des Polystyrols bei 10K/min .....	XIII
Abbildung 48:FTIR-Analyse des Polystyrols bei 10K/min .....	XIII
Abbildung 49:STA-Analyse des wasserfreien Polyvinylchlorids bei 10K/min.....	XIV
Abbildung 50:FTIR-Analyse des wasserfreien Polyvinylchlorids bei 10K/min .....	XIV
Abbildung 51:FTIR-Analyse des Polyvinylchlorids bei 10K/min.....	XV
Abbildung 52:FTIR-Analyse des Polyethylenterephthalats bei 10K/min.....	XV
Abbildung 53:FTIR-Analyse des Polypropylengranulats bei 10K/min.....	XVI
Abbildung 54:STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XVII
Abbildung 55:FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XVII
Abbildung 56:STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25 K/min .....	XVIII
Abbildung 57:FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25 K/min .....	XVIII
Abbildung 58:STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5 K/min .....	XIX

Abbildung 59:FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5 K/min .....	XIX
Abbildung 60:STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei verschiedenen Heizraten ..	XX
Abbildung 61:STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) neu bei 10K/min.....	XXI
Abbildung 62:FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) neu bei 10K/min .....	XXI
Abbildung 63:STA-Analyse der Probe Purge 71/12 Bodensatz bei 10K/min .....	XXII
Abbildung 64:FTIR-Analyse der Probe Purge 71/12 Bodensatz bei 10K/min.....	XXII
Abbildung 65:STA-Analyse des light cycle oils (LCO) bei 10K/min .....	XXIII
Abbildung 66:FTIR-Analyse des light cycle oils (LCO) bei 10K/min .....	XXIII
Abbildung 67:STA-Analyse des thermal gasoil unit (TGU) Abstoßes bei 10K/min .....	XXIV
Abbildung 68:FTIR-Analyse des thermal gasoil unit (TGU) Abstoßes bei 10K/min .....	XXIV
Abbildung 69:STA-Analyse des Vakuumrückstandes (VR) bei 10K/min .....	XXV
Abbildung 70:FTIR-Analyse des Vakuumrückstandes (VR) bei 10K/min .....	XXV
Abbildung 71:FTIR-Analyse der Probe Purge 71/12 Deckel bei 10K/min .....	XXVI
Abbildung 72:FTIR-Analyse des high vacuum gasoils (HVGO) bei 10K/min .....	XXVI
Abbildung 73:STA-Analyse des Camelina Öls bei 10K/min .....	XXVII
Abbildung 74:FTIR-Analyse des Camelina Öls bei 10K/min .....	XXVII
Abbildung 75:STA-Analyse des raffinierten Camelina Öls bei 10K/min .....	XXVIII
Abbildung 76:FTIR-Analyse des raffinierten Camelina Öls bei 10K/min .....	XXVIII
Abbildung 77:STA-Analyse des veresterten Camelina Öls bei 10K/min.....	XXIX
Abbildung 78:FTIR-Analyse des veresterten Camelina Öls bei 10K/min.....	XXIX
Abbildung 79:FTIR-Analyse des Glycerins bei 10K/min.....	XXX
Abbildung 80:FTIR-Analyse des Jatropha Öls bei 10K/min .....	XXX
Abbildung 81:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Vakuumrückstandes (VR) und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXI
Abbildung 82:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Vakuumrückstandes (VR) und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXI
Abbildung 83:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Jatropha Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min.....	XXXII
Abbildung 84:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Jatropha Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min.....	XXXII
Abbildung 85:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Camelina Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min.....	XXXIII
Abbildung 86:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Camelina Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min.....	XXXIII

Abbildung 87:STA-Analyse der Mischung (50:50) des veresterten Camelina Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXIV
Abbildung 88:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des veresterten Camelina Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXIV
Abbildung 89:STA-Analyse der Mischung (50:50) des raffinierten Camelina Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXV
Abbildung 90:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des raffinierten Camelina Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXV
Abbildung 91:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Glycerins und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXVI
Abbildung 92:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Glycerins und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXVI
Abbildung 93:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min .....	XXXVII
Abbildung 94:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min .....	XXXVII
Abbildung 95:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXVIII
Abbildung 96:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XXXVIII
Abbildung 97:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min .....	XXXIX
Abbildung 98:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min .....	XXXIX
Abbildung 99:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylengranulats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XL
Abbildung 100:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylengranulats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XL
Abbildung 101:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min .....	XLI
Abbildung 102:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min .....	XLI
Abbildung 103:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XLII

Abbildung 104:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XLII
Abbildung 105:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min .....	XLIII
Abbildung 106:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min .....	XLIII
Abbildung 107:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min .....	XLIV
Abbildung 108:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min .....	XLIV
Abbildung 109:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XLV
Abbildung 110:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XLV
Abbildung 111:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min .....	XLVI
Abbildung 112:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min .....	XLVI
Abbildung 113:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min .....	XLVII
Abbildung 114:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min .....	XLVII
Abbildung 115: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XLVIII
Abbildung 116:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	XLVIII
Abbildung 117: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min .....	XLIX
Abbildung 118: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min .....	XLIX
Abbildung 119: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polystyrols und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	L
Abbildung 120: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polystyrols und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min .....	L

Abbildung 121:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min.....	LI
Abbildung 122: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min .....	LI
Abbildung 123:STA-Analyse der Mischung (50:50) des veresterten Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min .....	LII
Abbildung 124:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des veresterten Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min .....	LII
Abbildung 125:STA-Analyse der Mischung (50:50) des raffinierten Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min .....	LIII
Abbildung 126:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des raffinierten Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min .....	LIII
Abbildung 127:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Glycerins mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min.....	LIV
Abbildung 128:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Glycerins mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min.....	LIV
Abbildung 129:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Jatropha Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min.....	LV
Abbildung 130:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Jatropha Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min.....	LV
Abbildung 131:STA-Analyse der Mischung (50:50) eines Holzpellets mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min.....	LVI
Abbildung 132:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) eines Holzpellets mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min .....	LVI
Abbildung 133:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers mit Camelina Öl bei 10K/min.....	LVII
Abbildung 134:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers mit Camelina Öl bei 10K/min.....	LVII
Abbildung 135:STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers mit Camelina Öl bei 10K/min.....	LVIII
Abbildung 136:FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers mit Camelina Öl bei 10K/min.....	LVIII
Abbildung 137:STA-Analyse der Mischung (25:75) des Polyethylenpulvers mit geklärtem Sumpföl (GSO) bei 10K/min .....	LIX

Abbildung 138:FTIR-Analyse der Mischung (25:75) des Polyethylenpulvers mit geklärtem  
Sumpföl (GSO) bei 10K/min ..... LIX

Abbildung 139:STA-Analyse der Mischung (25:75) des Polypropylenpulvers mit geklärtem  
Sumpföl (GSO) bei 10K/min .....LX

Abbildung 140:FTIR-Analyse der Mischung (25:75) des Polypropylenpulvers mit geklärtem  
Sumpföl (GSO) bei 10K/min .....LX

**c. Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Abkürzungserklärung für typische einstufige/mehrstufige Messkurve nach DIN EN ISO 11358 [9] .....	6
Tabelle 2: Einwaagemengen für die jeweiligen Effekte laut DIN 53 765 [7].....	16
Tabelle 3 - angewandte Messparameter .....	33
Tabelle 4: Probenbestandsaufnahme .....	34
Tabelle 5: Thermische Eigenschaften von Polyethylen .....	36
Tabelle 6: Thermische Eigenschaften von Polypropylen.....	37
Tabelle 7: Thermische Eigenschaften von Polystyrol.....	38
Tabelle 8: Thermische Eigenschaften von Polyethylenterephthalat .....	39
Tabelle 9: Thermische Eigenschaften von Polyvinylchlorid .....	40
Tabelle 10: Versuchsprogramme .....	45
Tabelle 11:Zusammenfassung der Temperaturen der einzelnen anthropogenen Proben.....	46
Tabelle 12:Zusammenfassung der Temperaturen der einzelnen fossilen Proben .....	50
Tabelle 13: Zusammenfassung der Temperaturen der einzelnen biogenen Proben.....	52
Tabelle 14:Zusammenfassung der Temperaturen der einzelnen Mischungen .....	54
Tabelle 15: Zusammenfassung der Temperaturen der Mischungen im Verhältnis 75:25 .....	61
Tabelle 16 :Zusammenfassung der Temperaturen der Mischungen bei verschiedenen Heizraten .....	63

d. Anhang

Anthropogene Reinstoffe

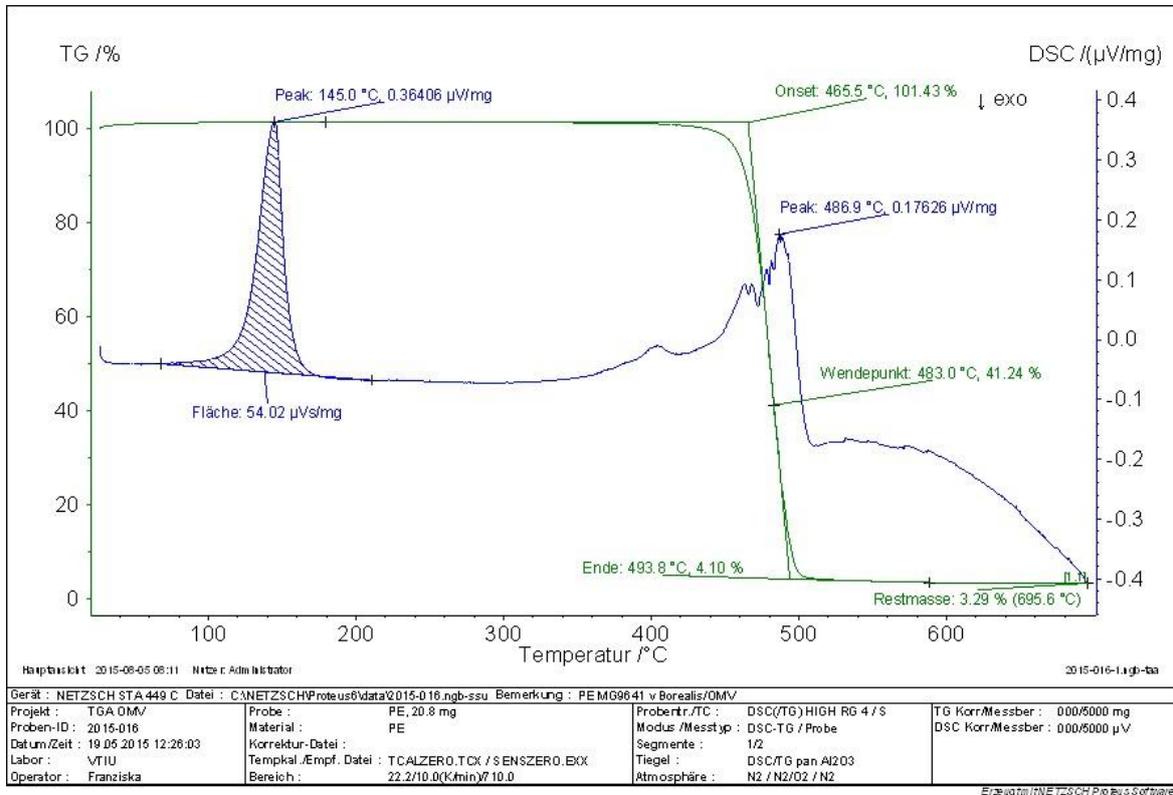


Abbildung 41: STA-Analyse des PE Granulats bei 10K/min

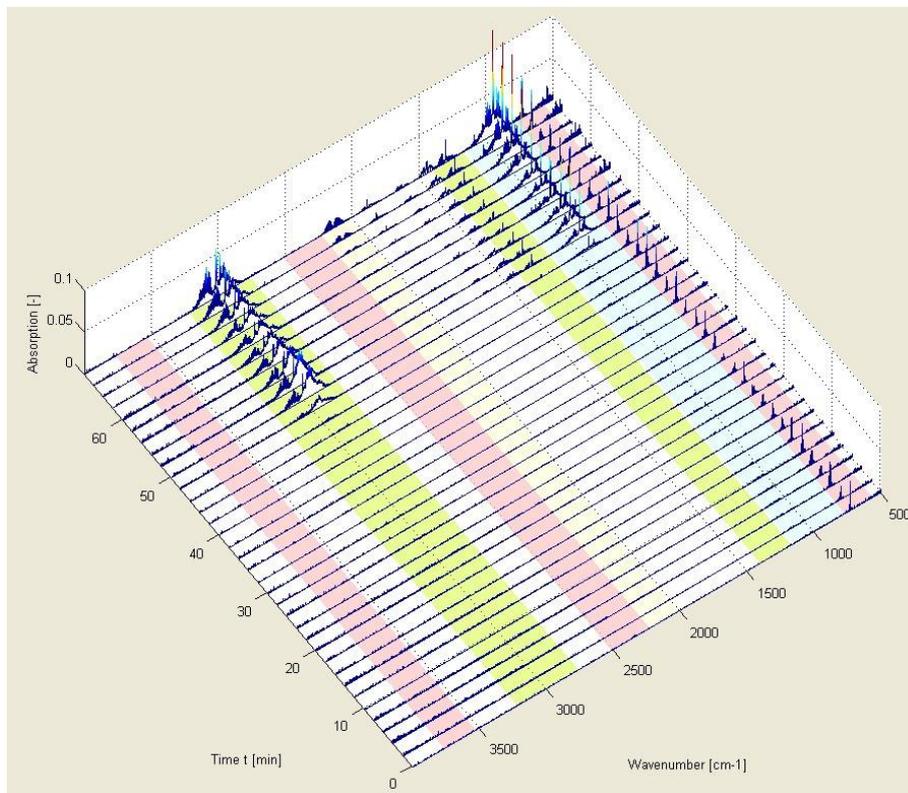


Abbildung 42: FTIR-Analyse des PE Granulats bei 10K/min

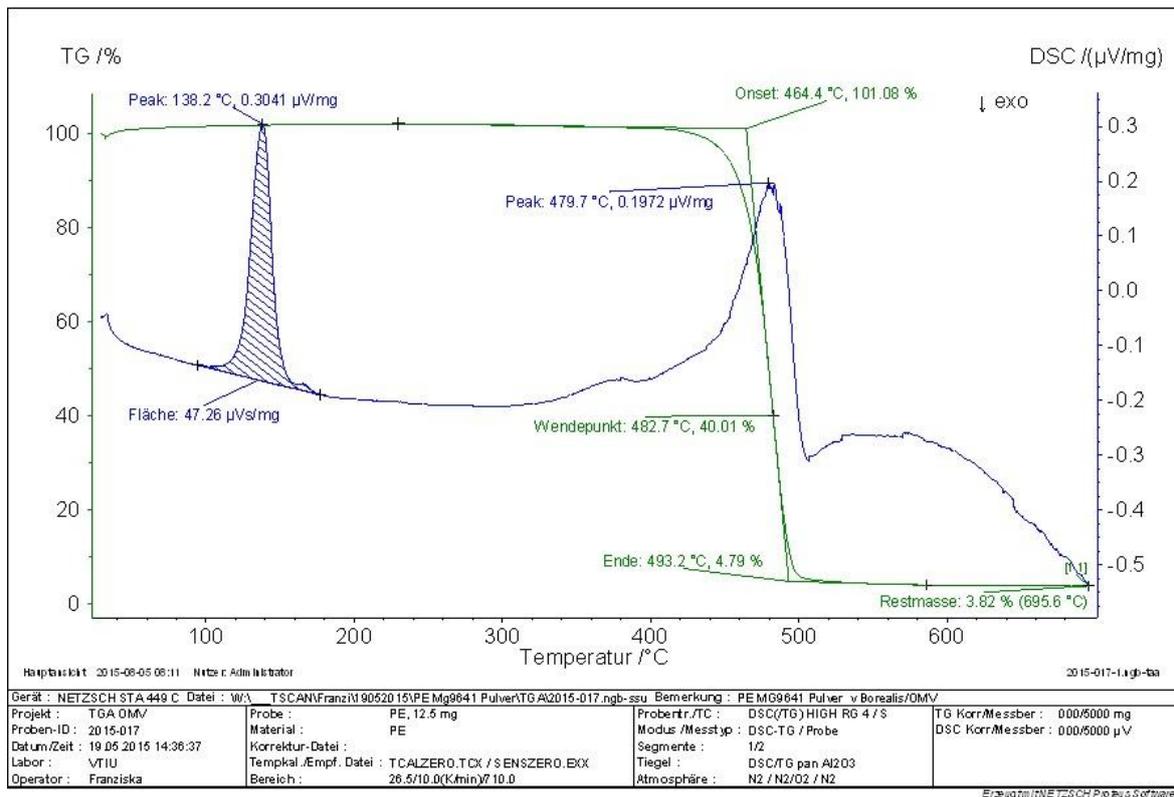


Abbildung 43: STA-Analyse des PE Pulvers bei 10K/min

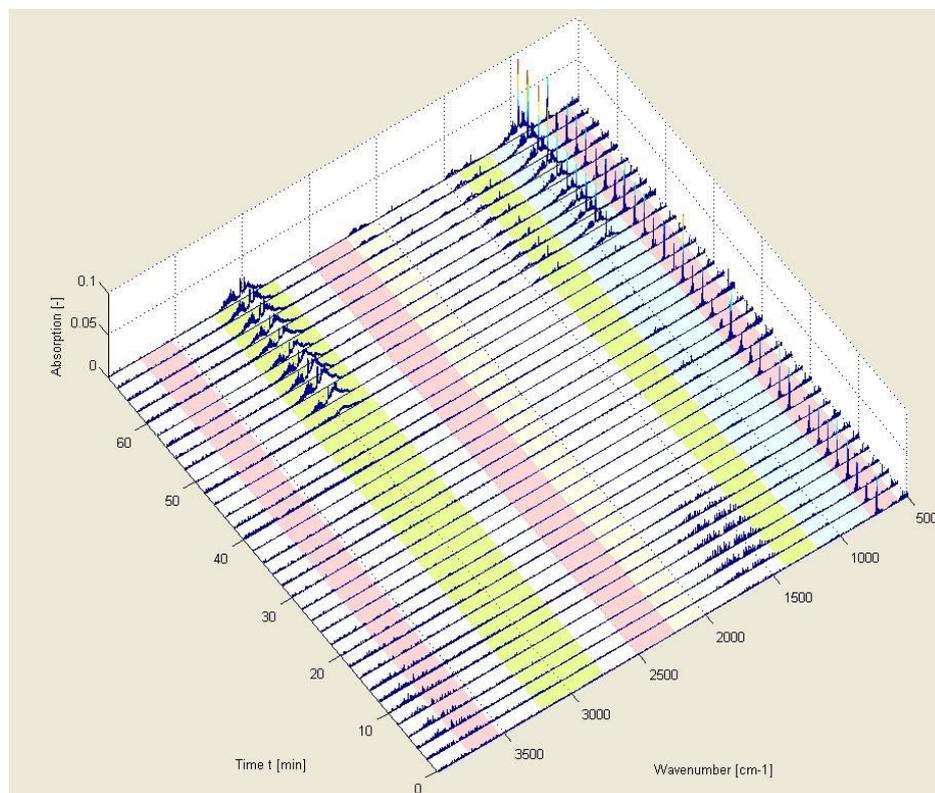


Abbildung 44: FTIR-Analyse des PE Pulvers bei 10K/min

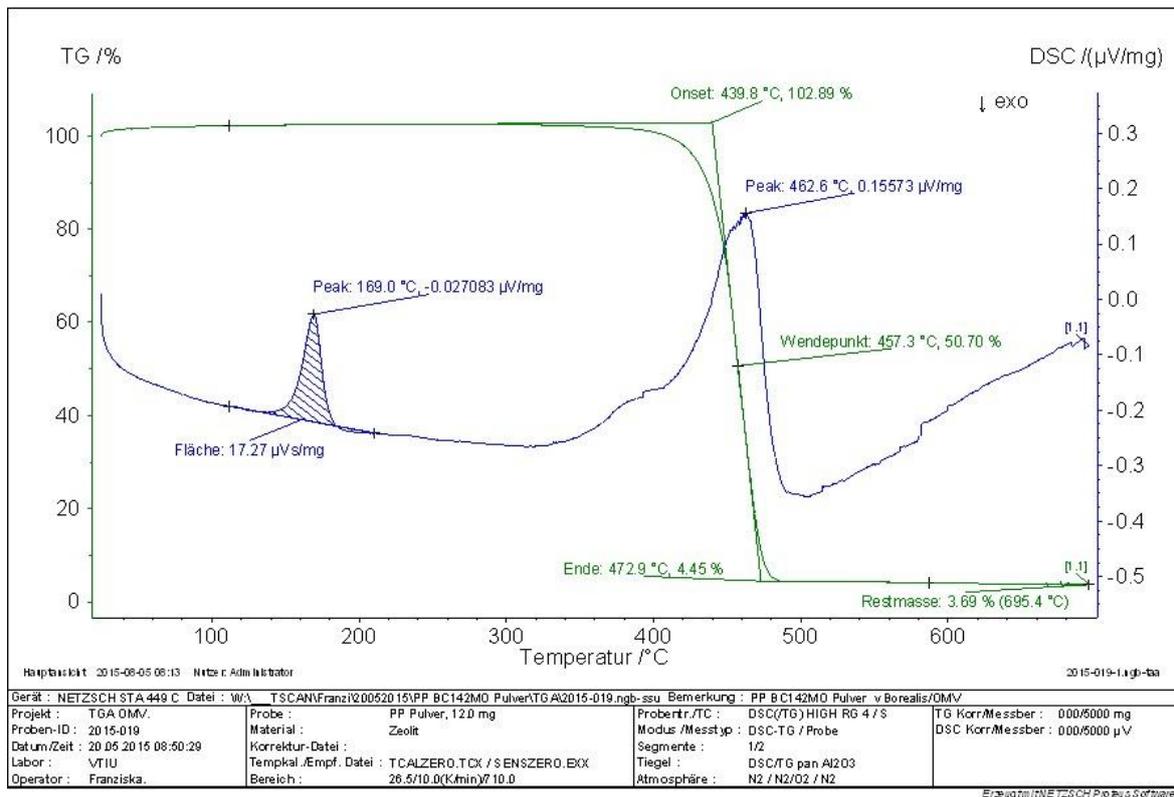


Abbildung 45: STA-Analyse des PP Pulvers bei 10K/min

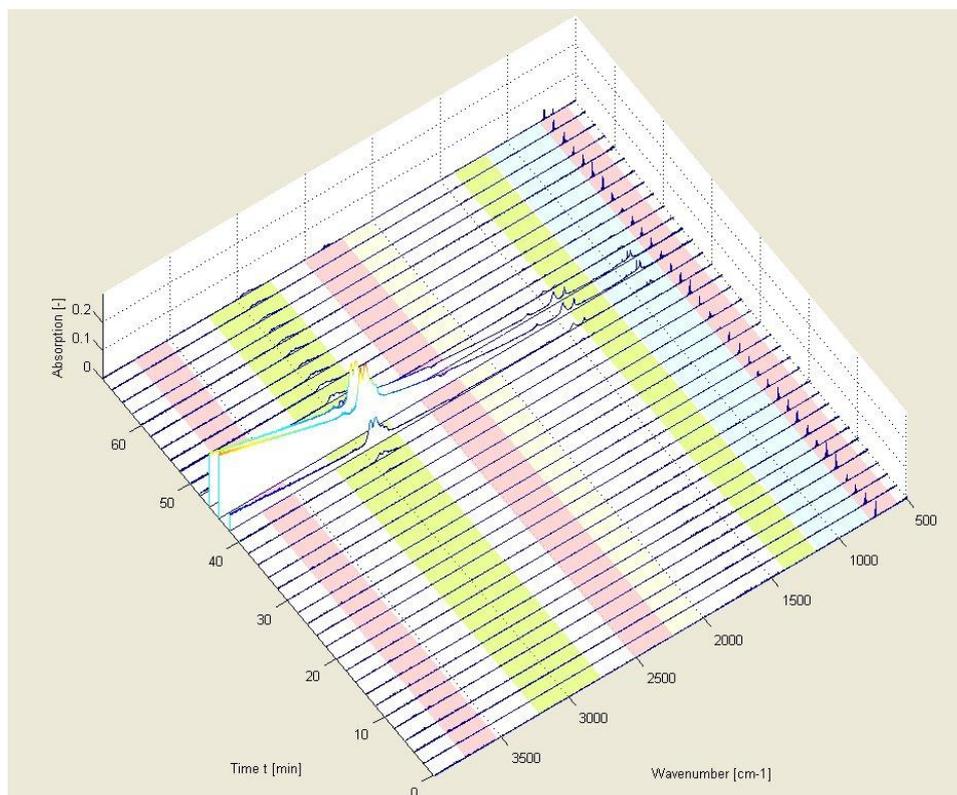


Abbildung 46: FTIR-Analyse des PP Pulvers bei 10K/min

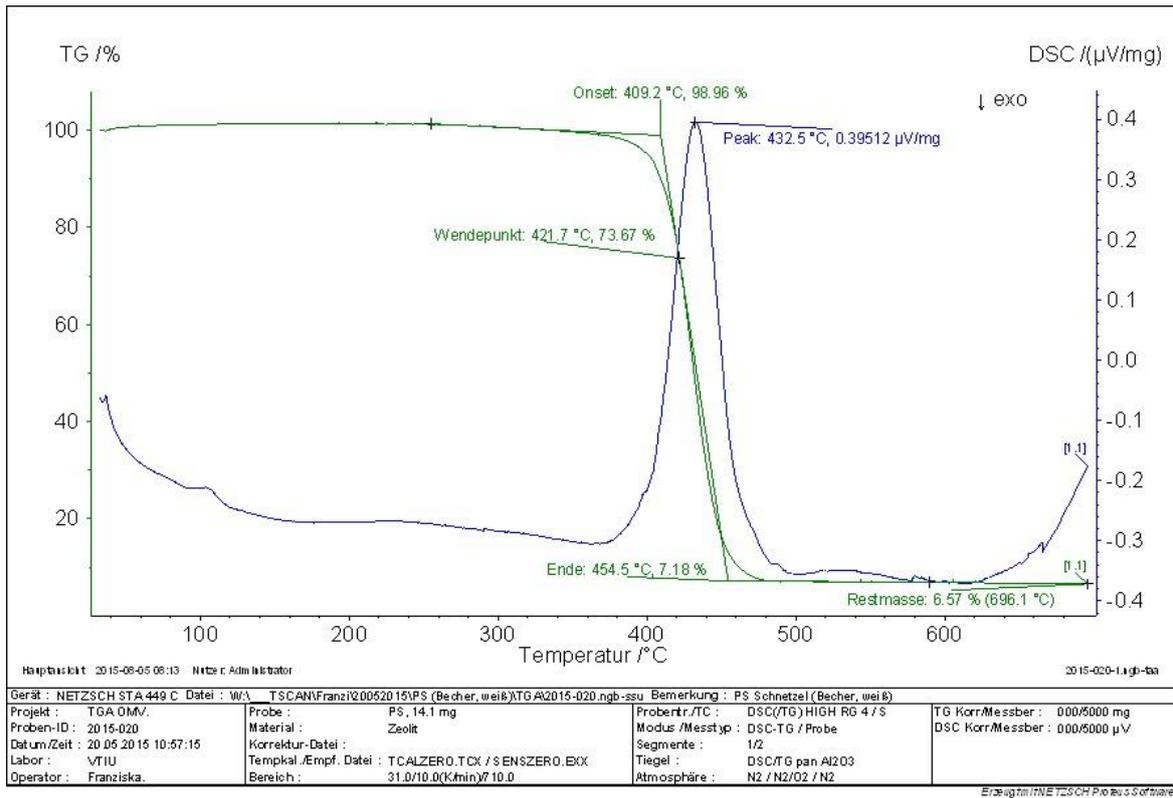


Abbildung 47: STA-Analyse des Polystyrols bei 10K/min

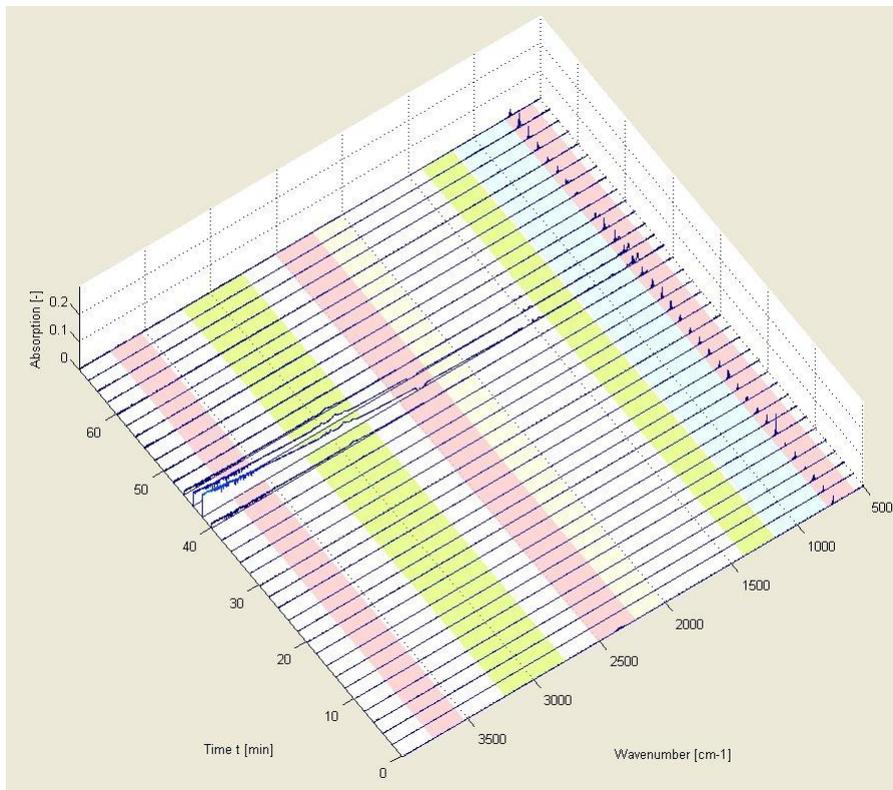


Abbildung 48: FTIR-Analyse des Polystyrols bei 10K/min

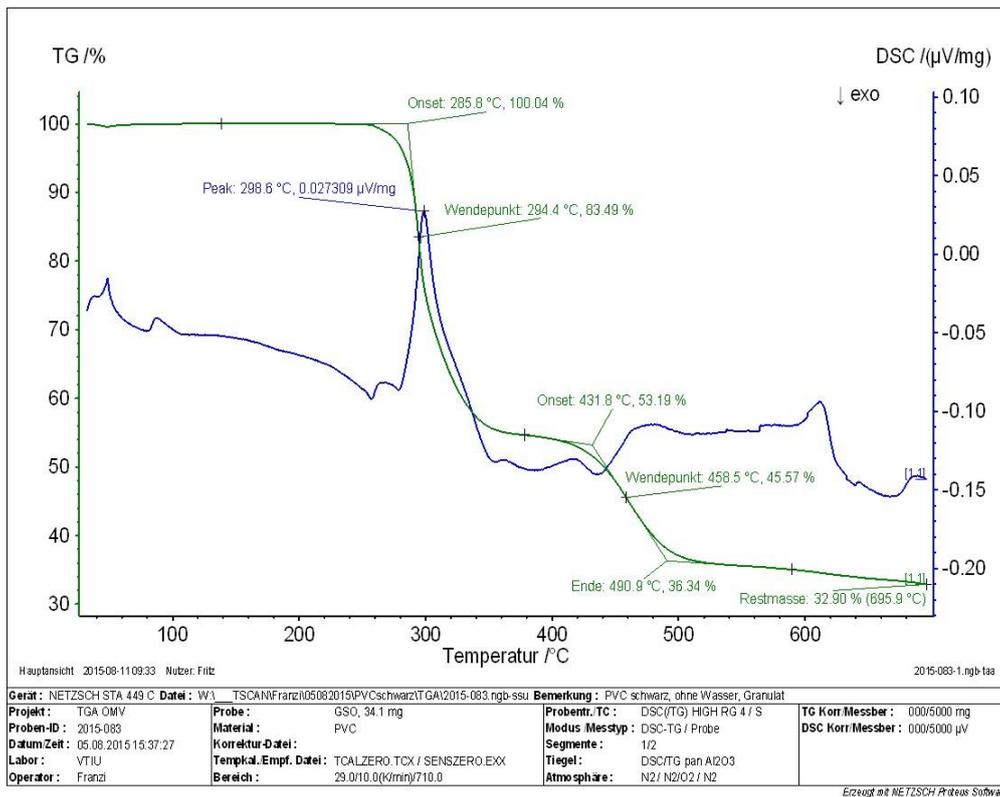


Abbildung 49: STA-Analyse des wasserfreien Polyvinylchlorids bei 10K/min

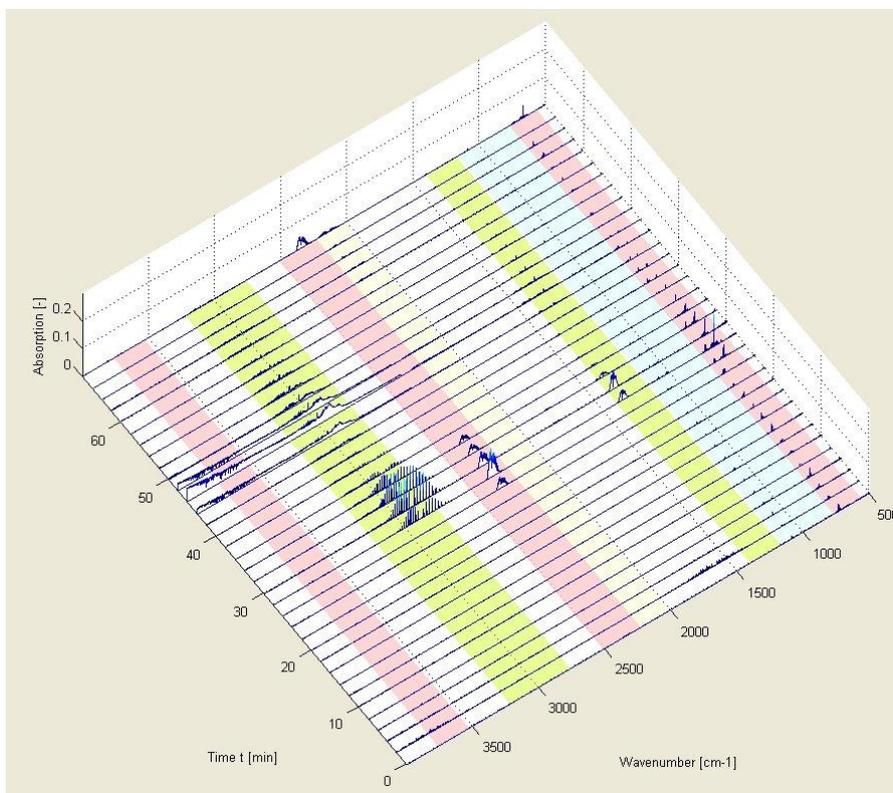


Abbildung 50: FTIR-Analyse des wasserfreien Polyvinylchlorids bei 10K/min

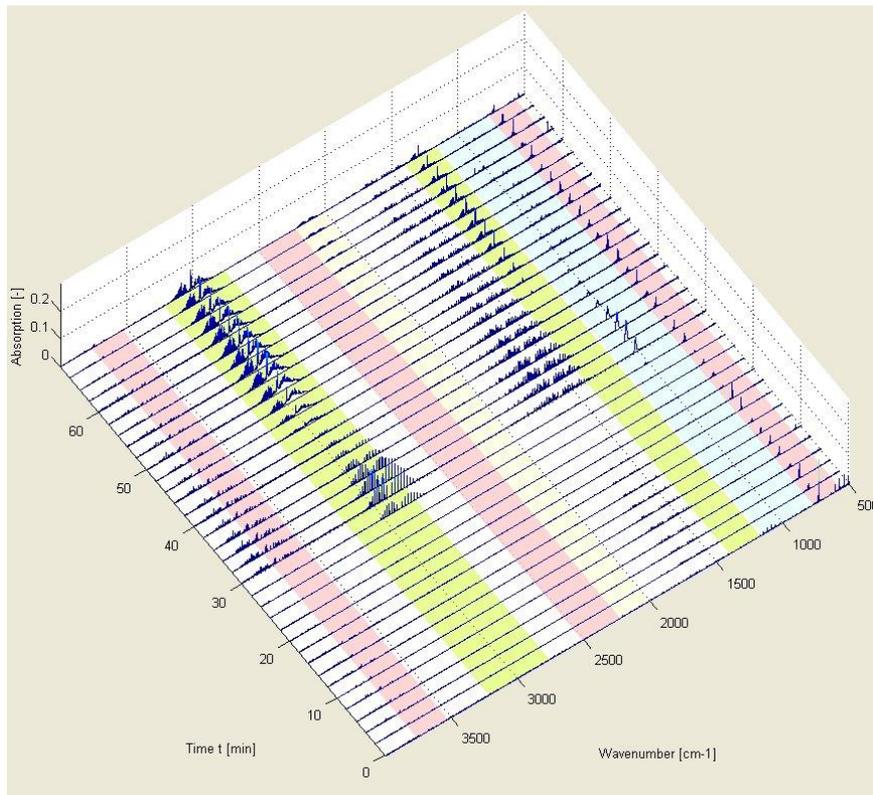


Abbildung 51:FTIR-Analyse des Polyvinylchlorids bei 10K/min

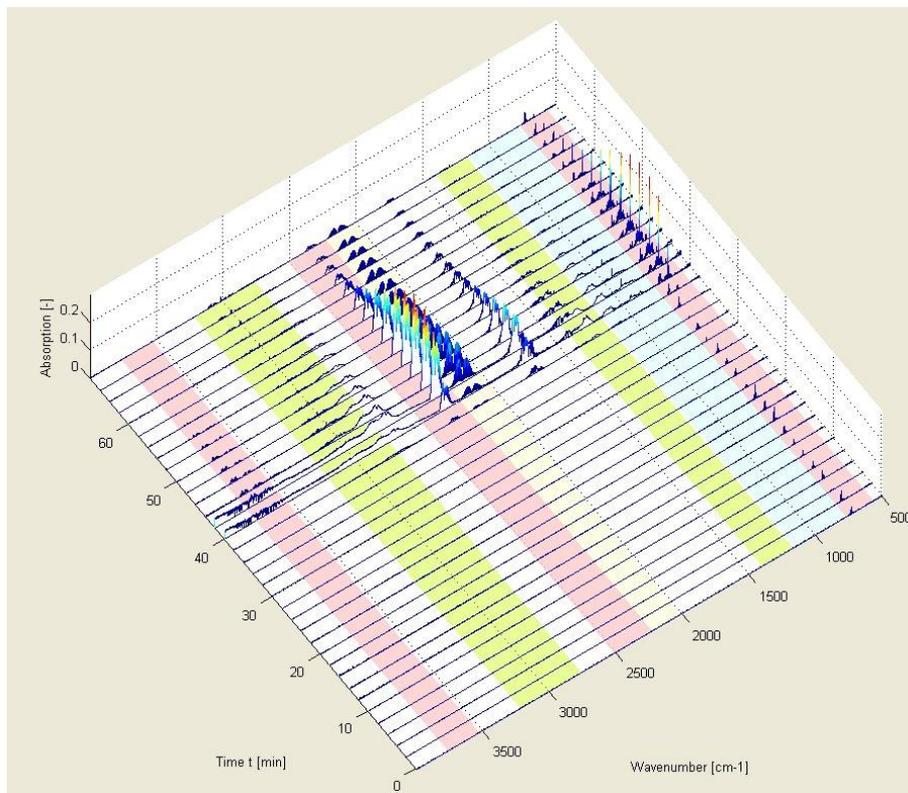


Abbildung 52:FTIR-Analyse des Polyethylenterephthalats bei 10K/min

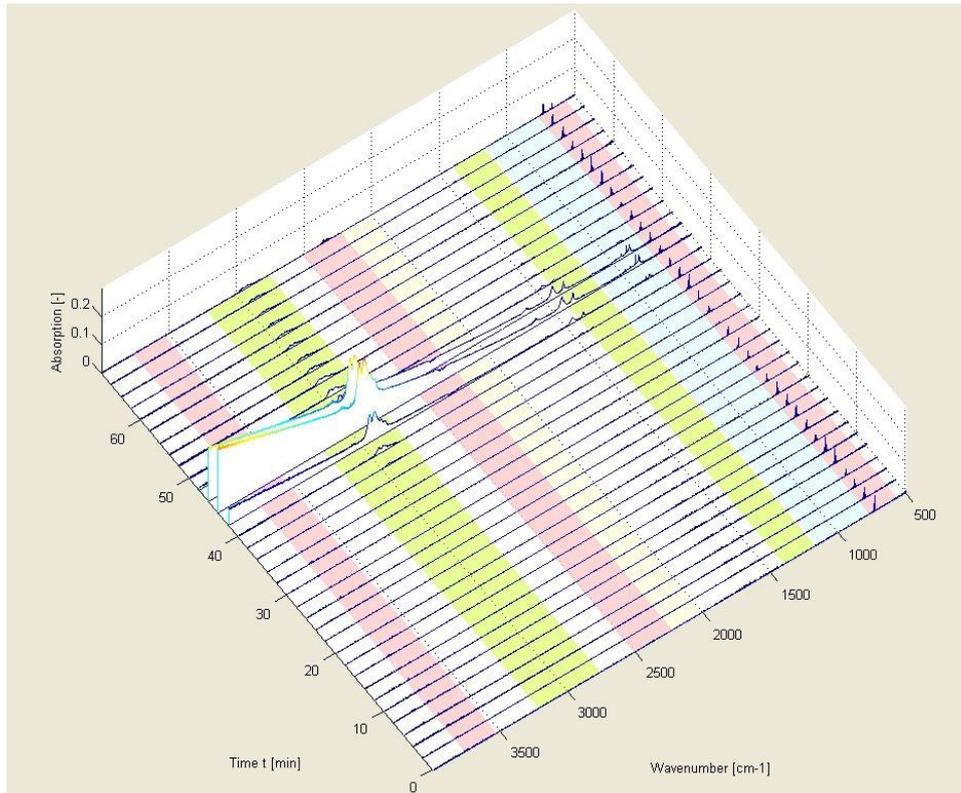


Abbildung 53: FTIR-Analyse des Polypropylengranulats bei 10K/min

Fossile Reinstoffe

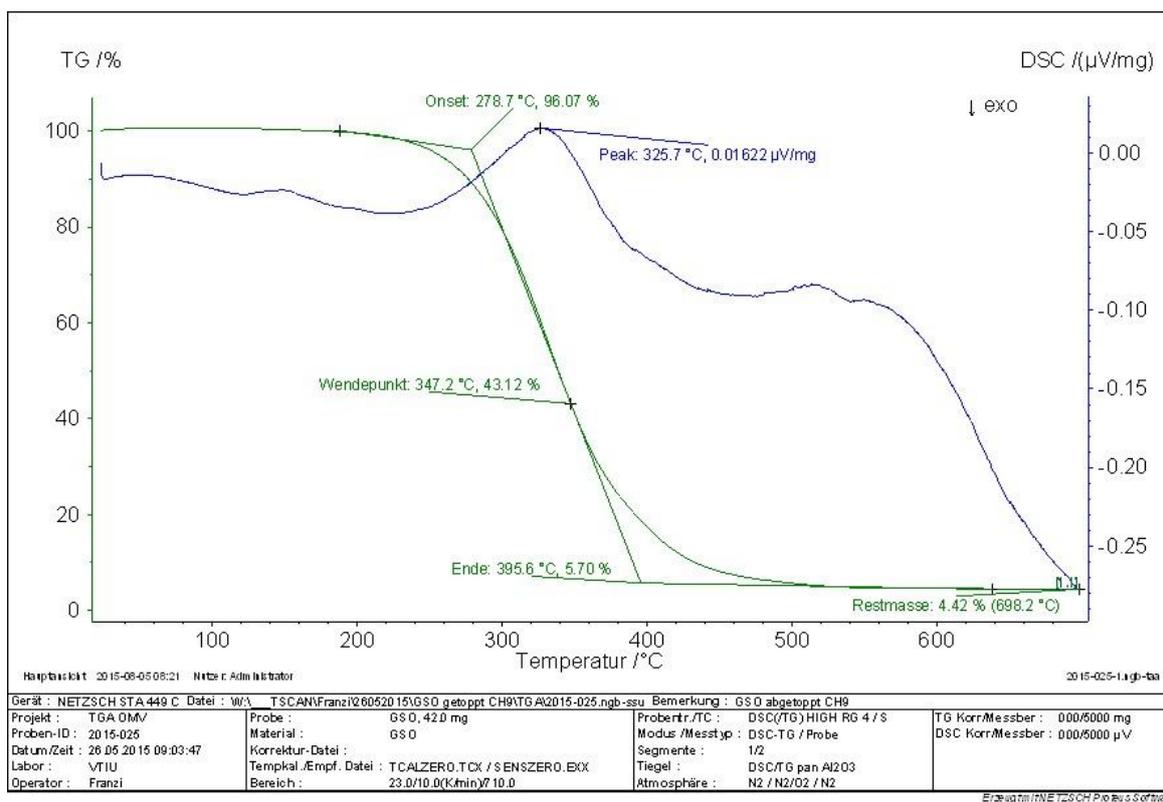


Abbildung 54: STA-Analyse des geklärten Sumpfsöls (GSO) bei 10K/min

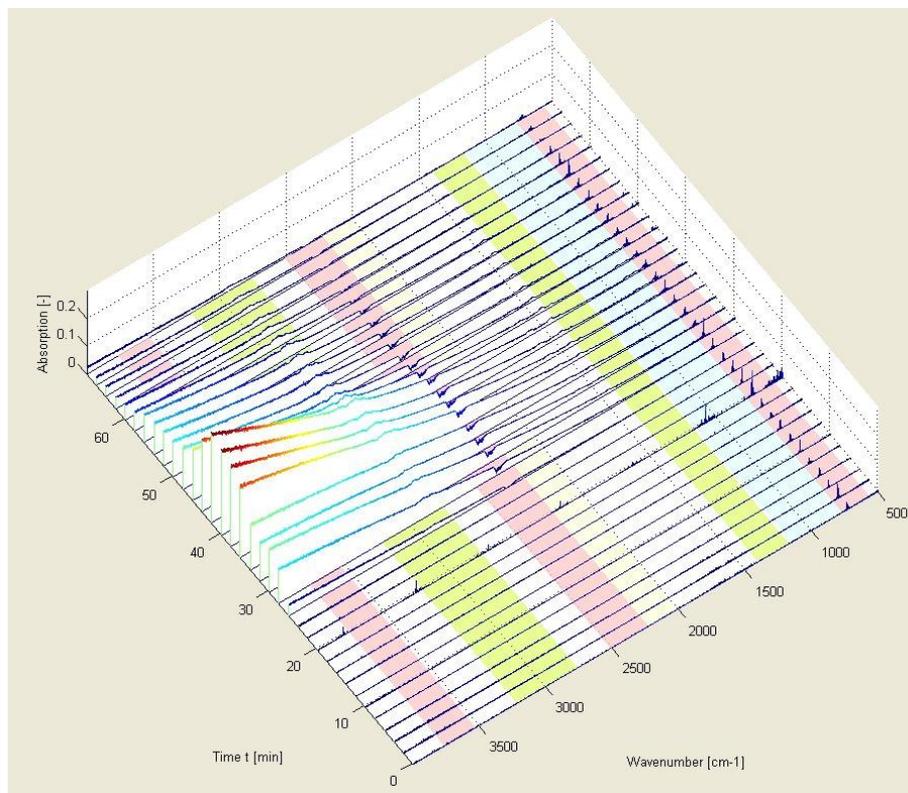


Abbildung 55: FTIR-Analyse des geklärten Sumpfsöls (GSO) bei 10K/min

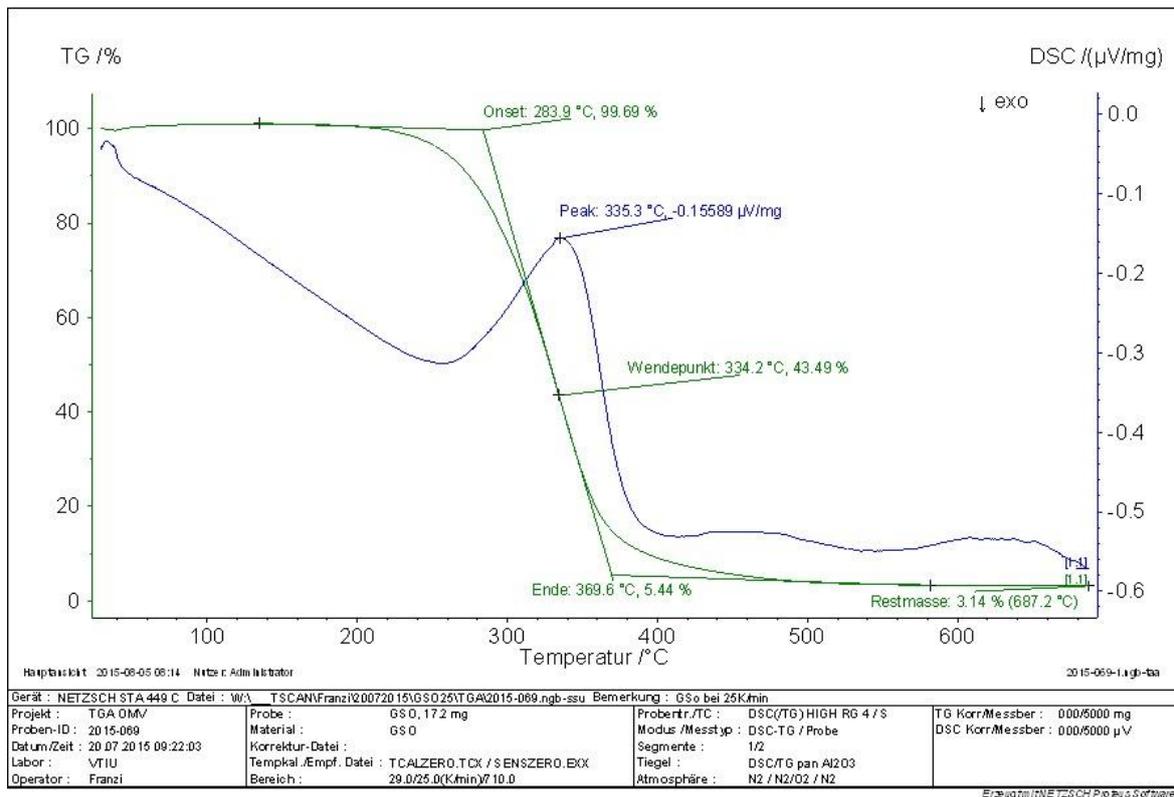


Abbildung 56: STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25 K/min

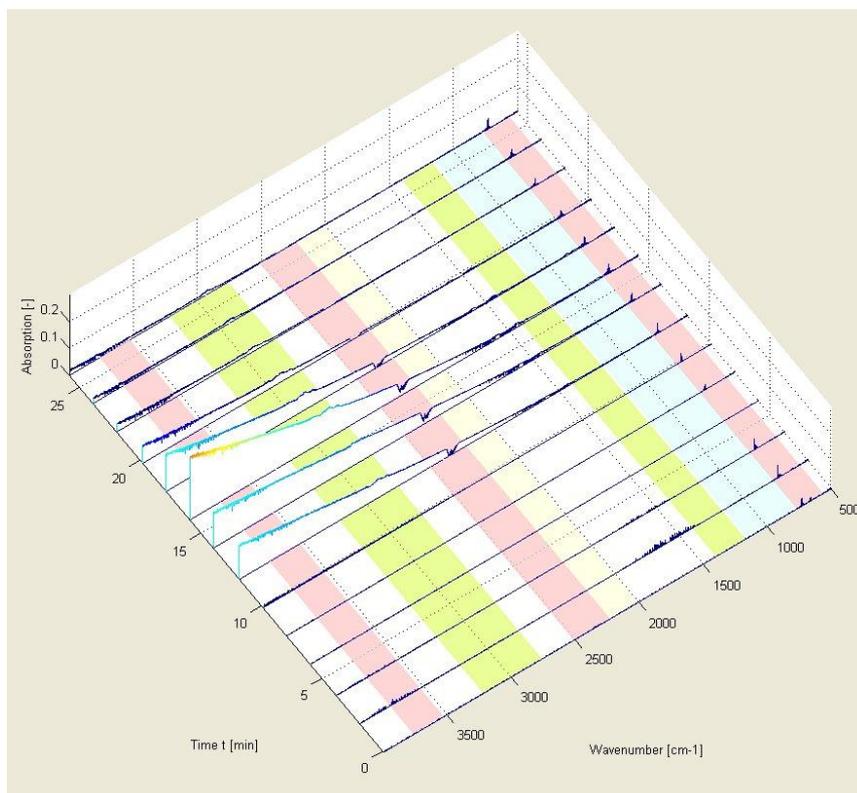


Abbildung 57: FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25 K/min

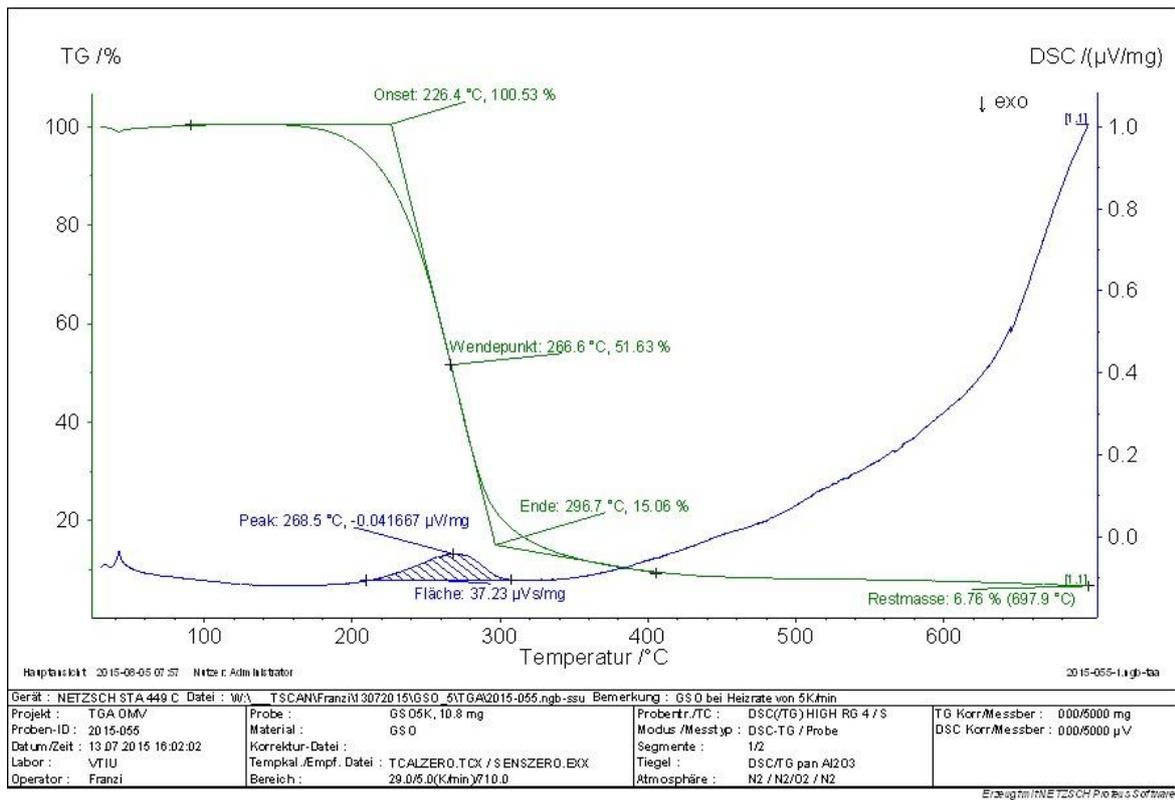


Abbildung 58: STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5 K/min

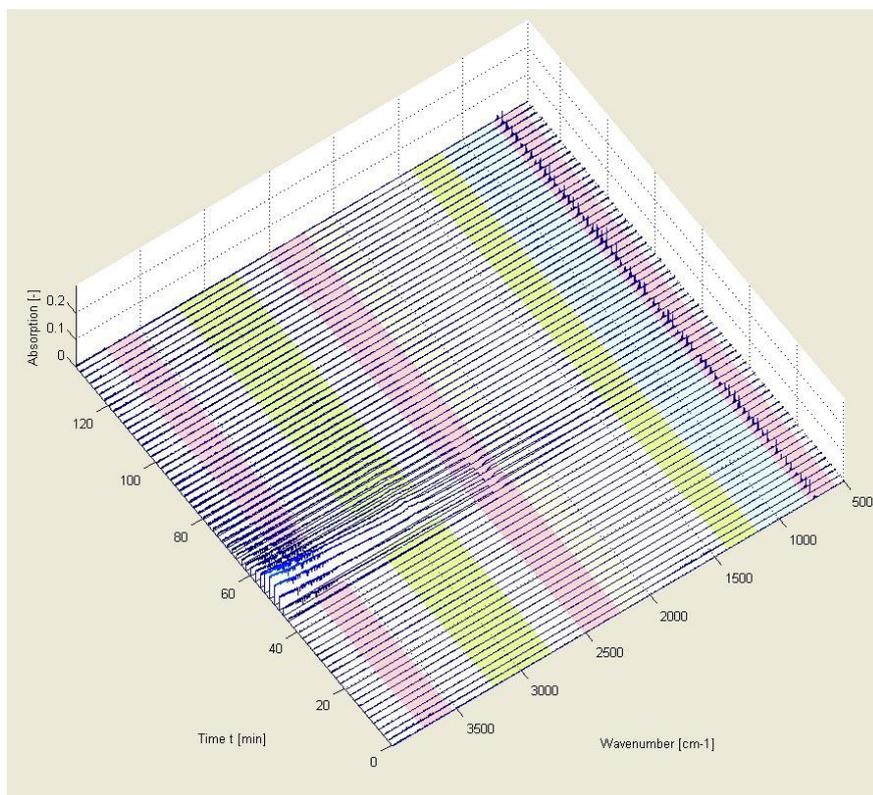


Abbildung 59: FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5 K/min

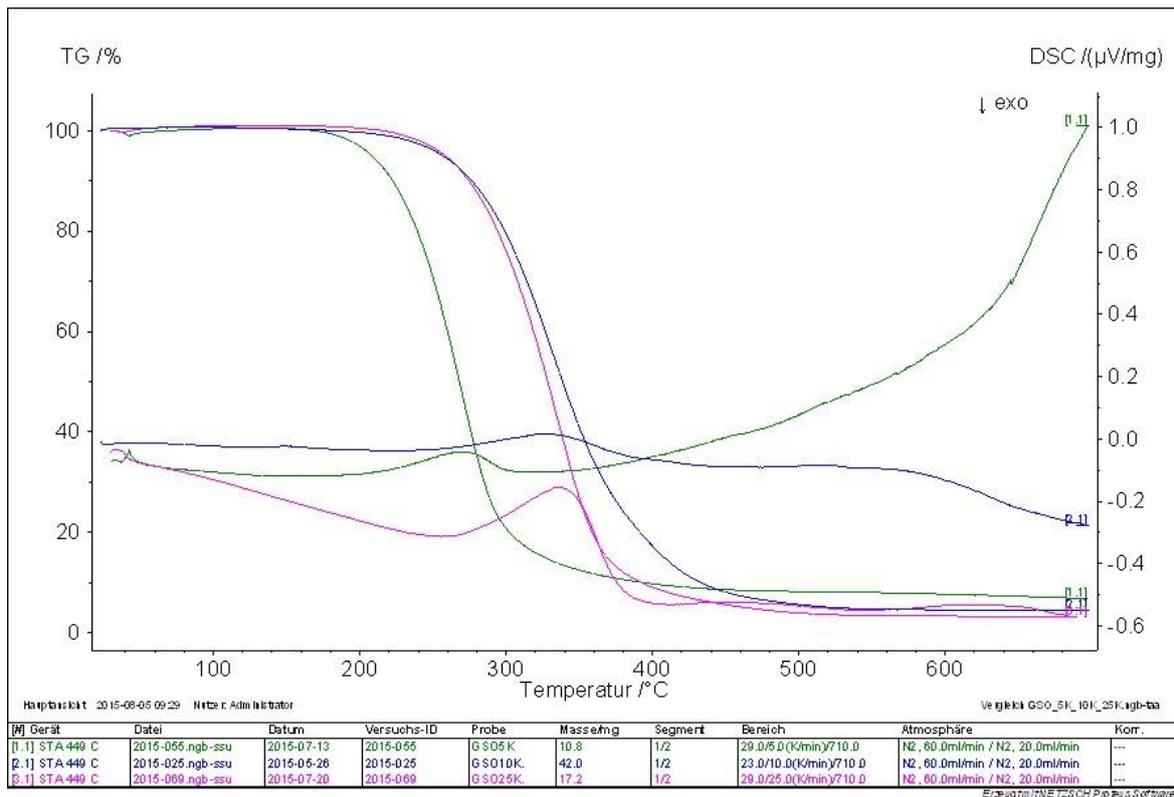


Abbildung 60: STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) bei verschiedenen Heizraten

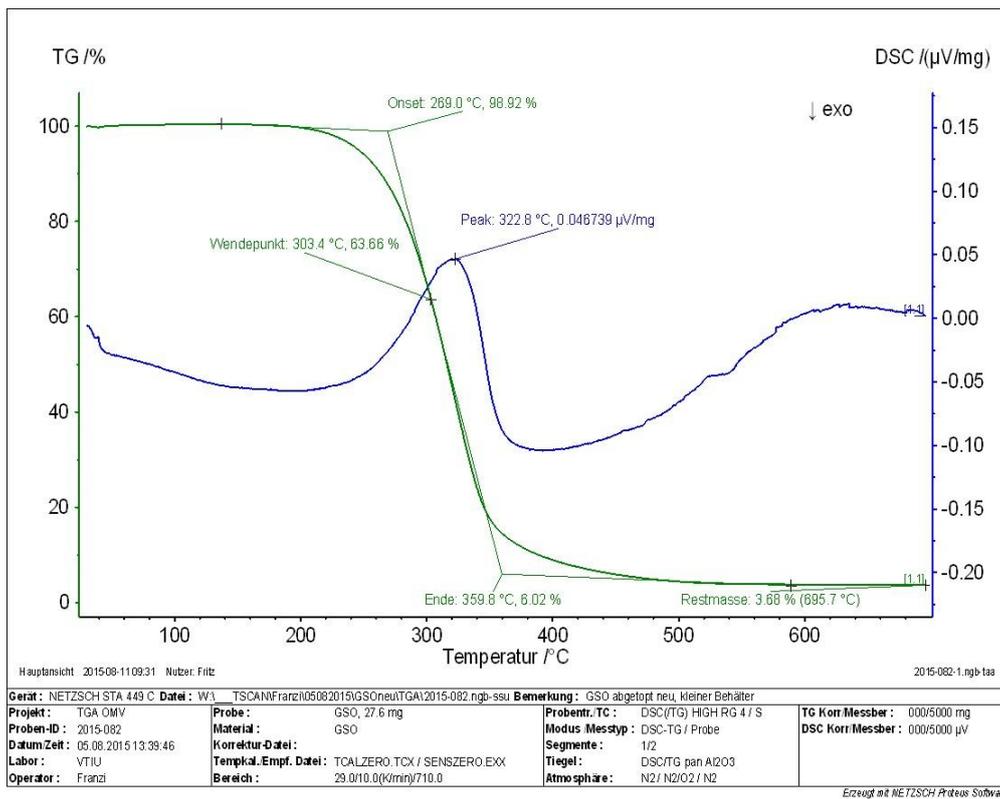


Abbildung 61: STA-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) neu bei 10K/min

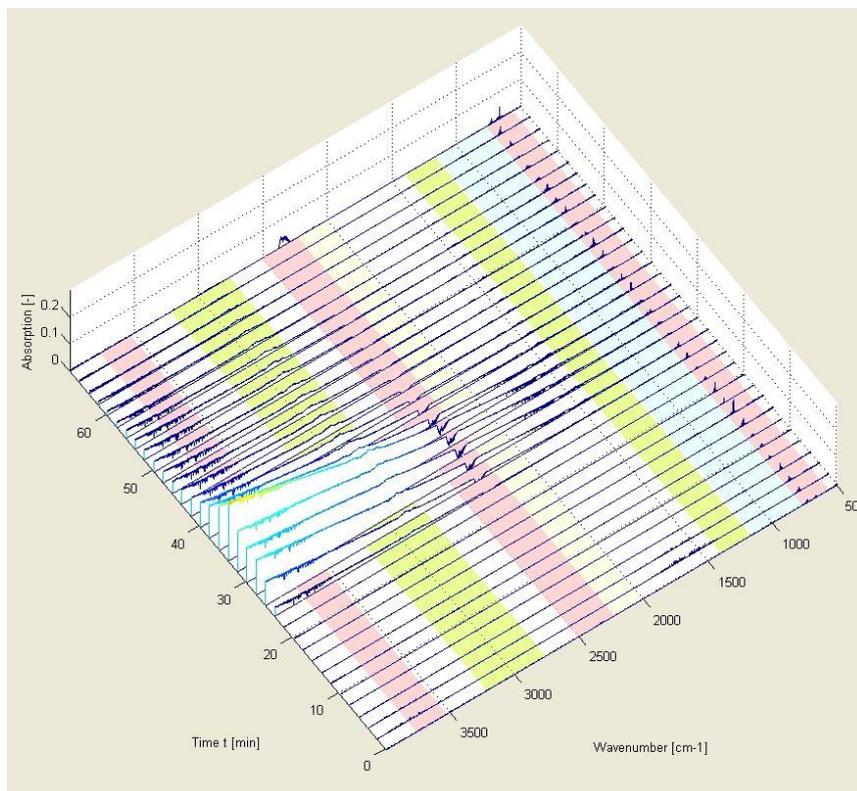


Abbildung 62: FTIR-Analyse des geklärten Sumpföls (GSO) neu bei 10K/min

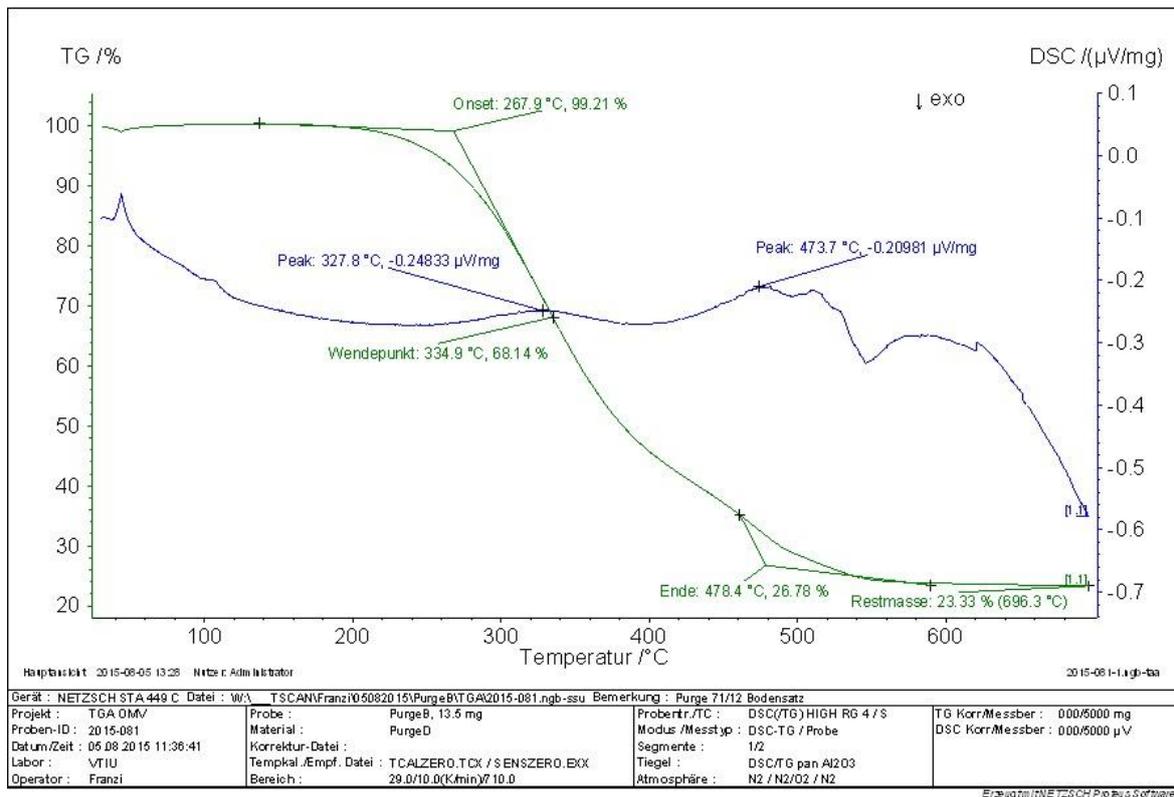


Abbildung 63: STA-Analyse der Probe Purge 71/12 Bodensatz bei 10K/min

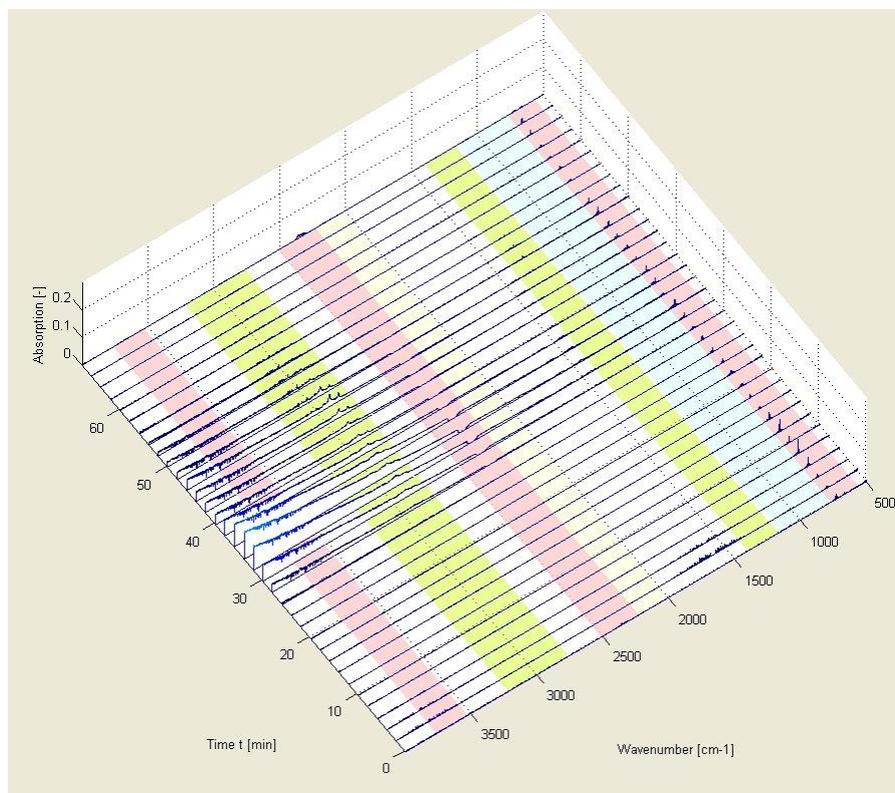


Abbildung 64: FTIR-Analyse der Probe Purge 71/12 Bodensatz bei 10K/min

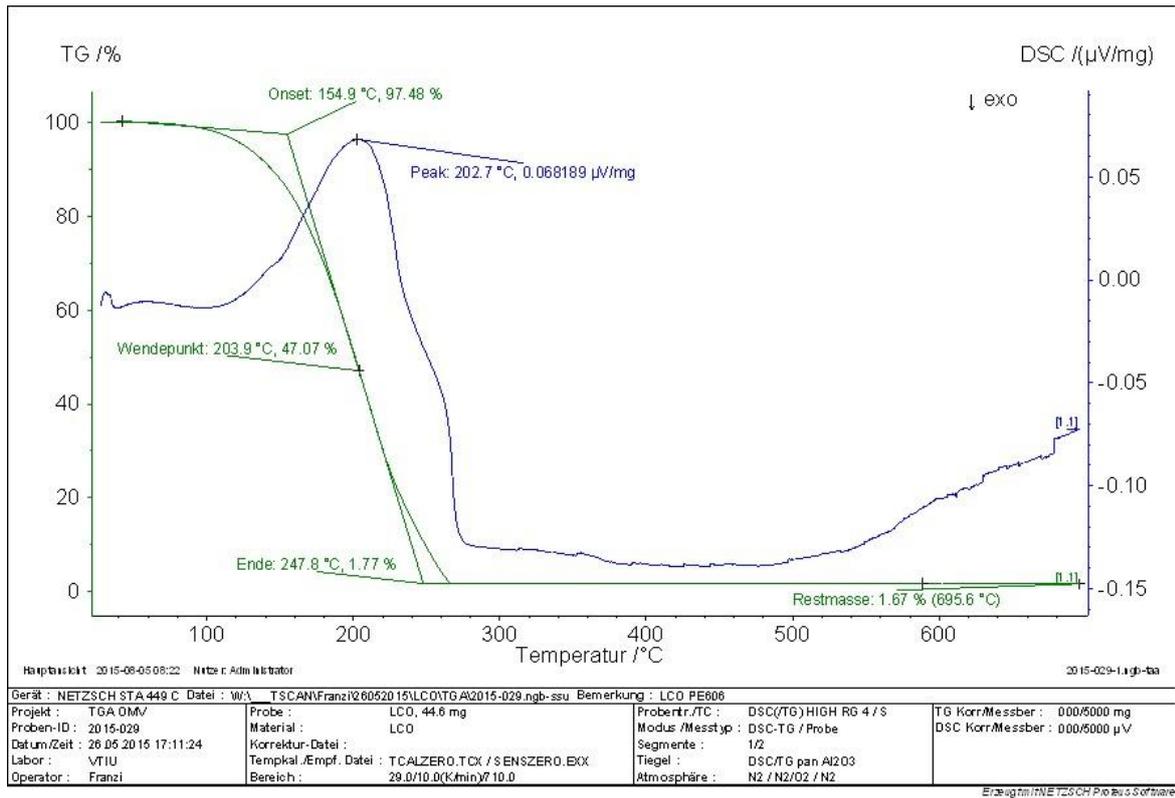


Abbildung 65: STA-Analyse des light cycle oils (LCO) bei 10K/min

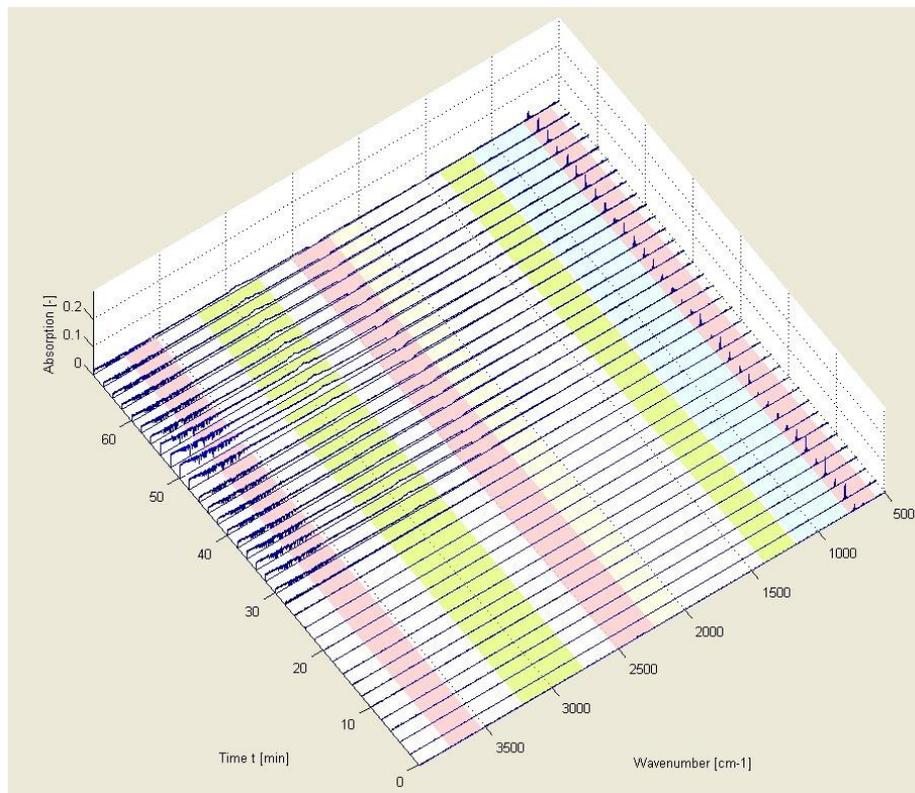


Abbildung 66: FTIR-Analyse des light cycle oils (LCO) bei 10K/min

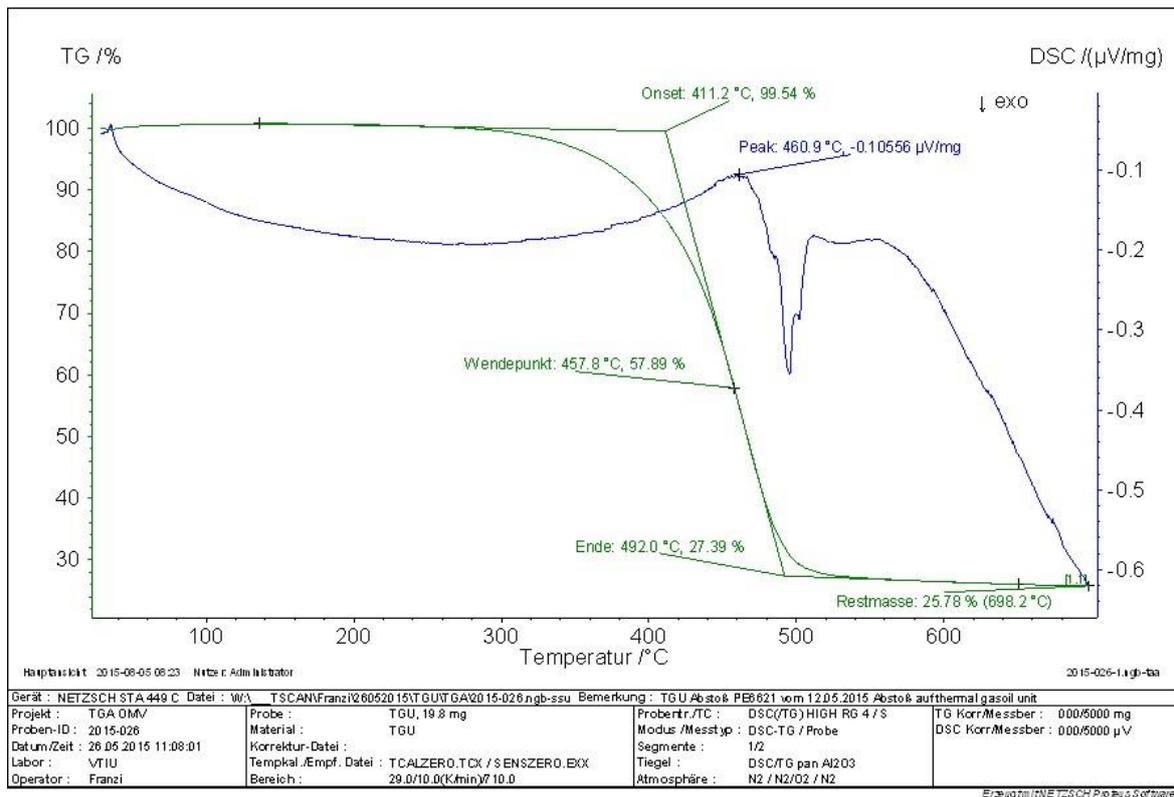


Abbildung 67: STA-Analyse des thermal gasoil unit (TGU) Abstoßes bei 10K/min

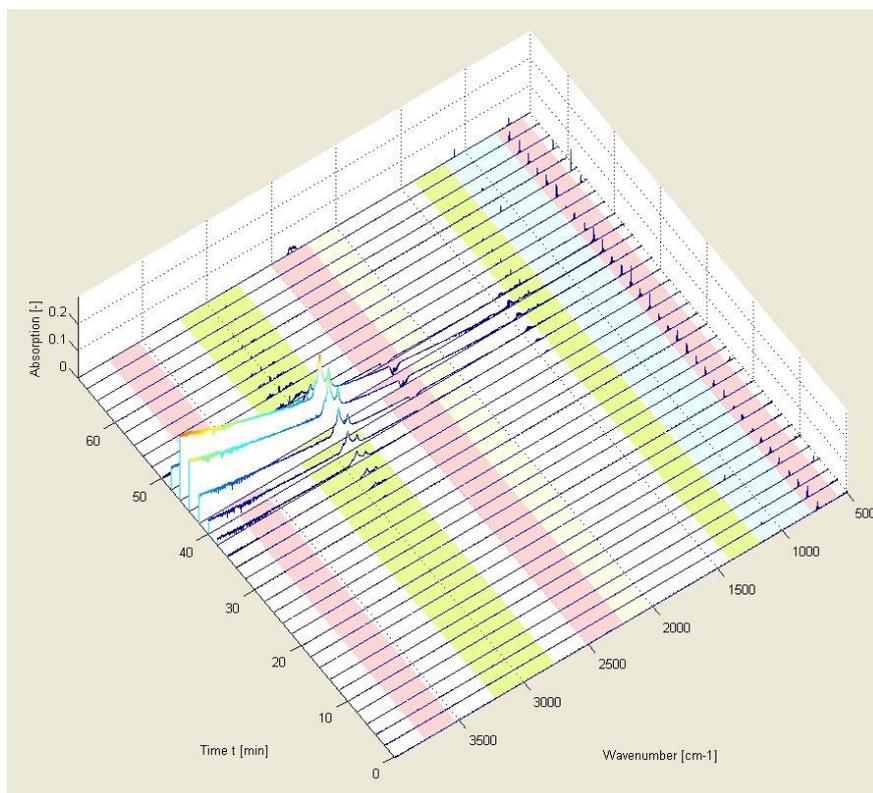


Abbildung 68: FTIR-Analyse des thermal gasoil unit (TGU) Abstoßes bei 10K/min

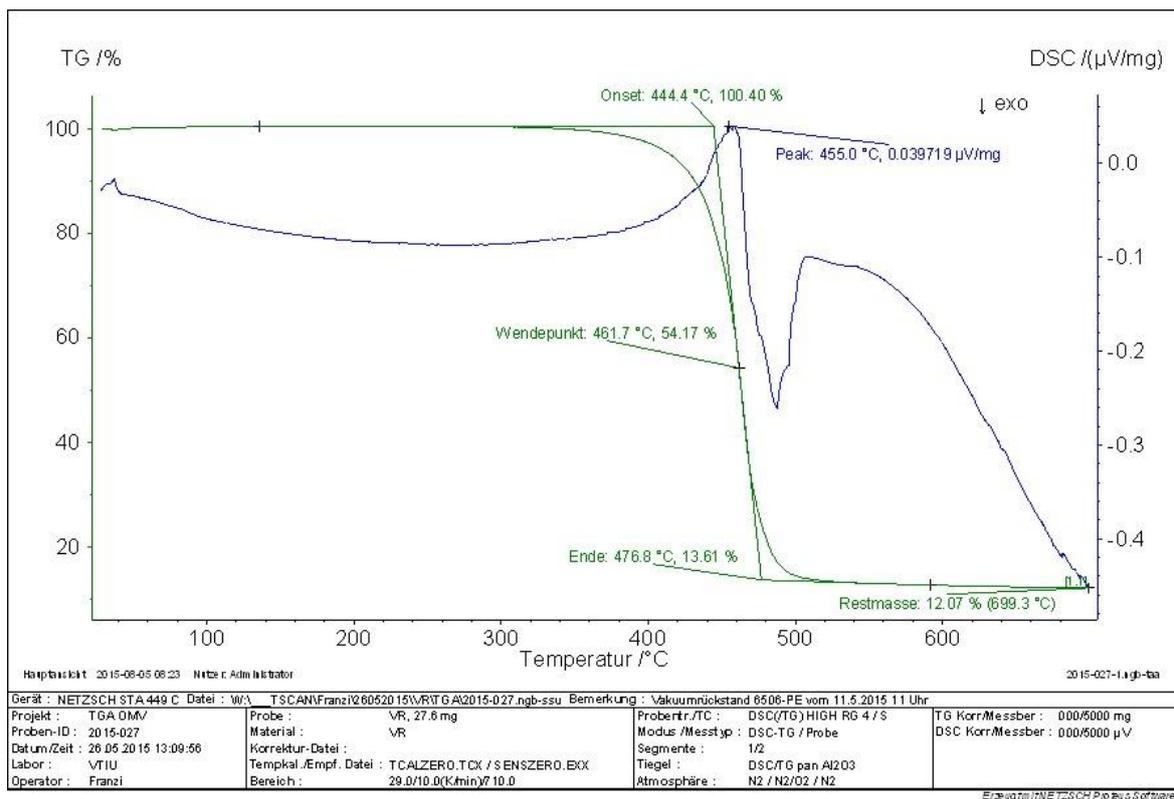


Abbildung 69: STA-Analyse des Vakuumrückstandes (VR) bei 10K/min

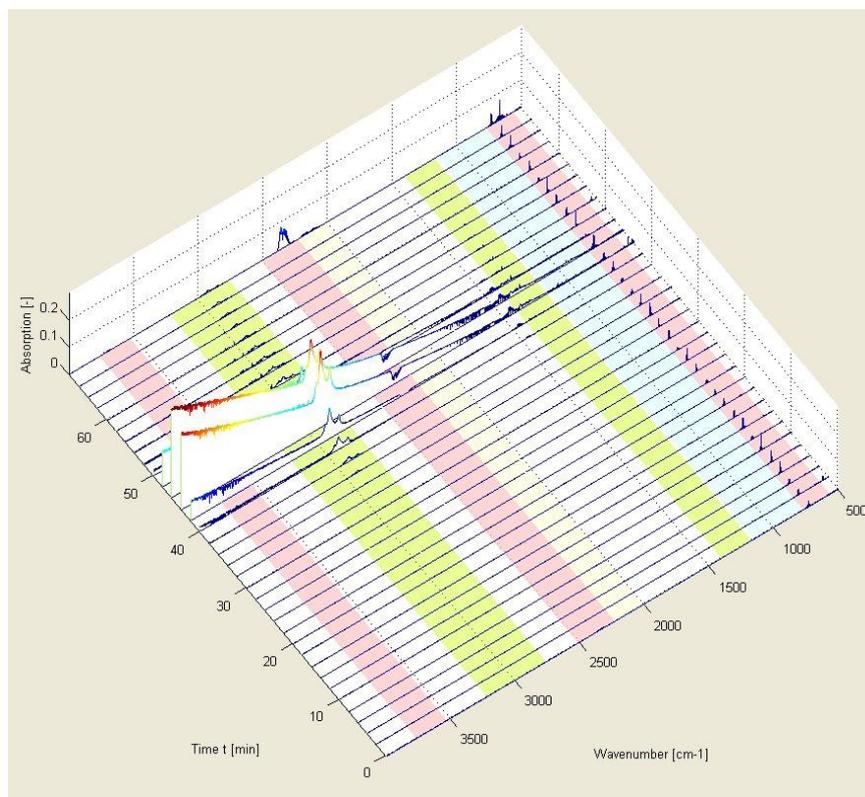


Abbildung 70: FTIR-Analyse des Vakuumrückstandes (VR) bei 10K/min

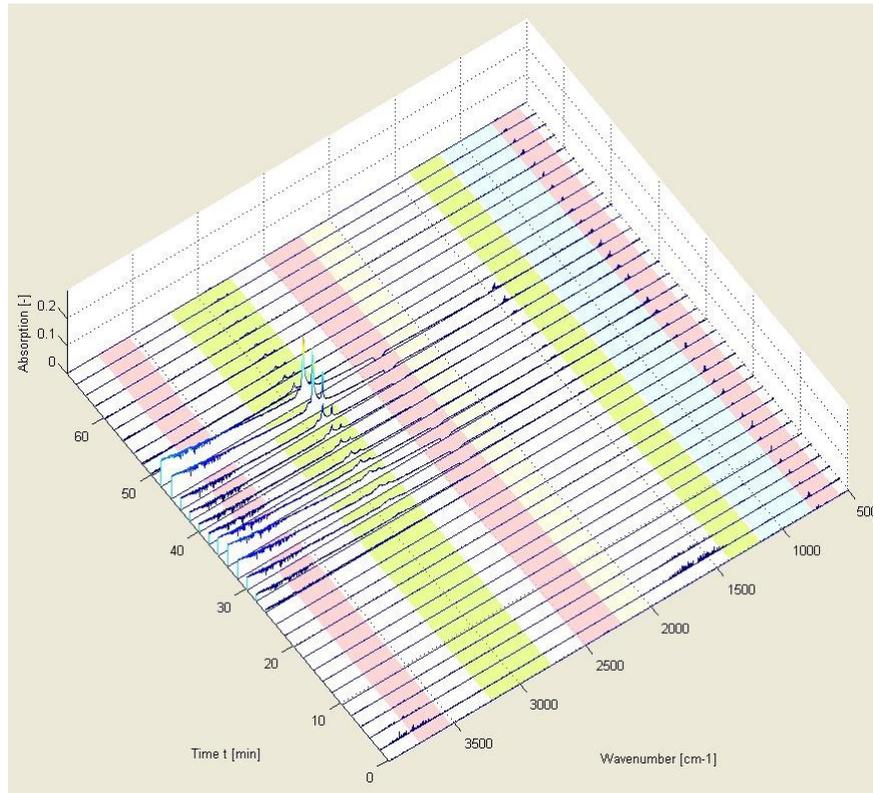


Abbildung 71:FTIR-Analyse der Probe Purge 71/12 Deckel bei 10K/min

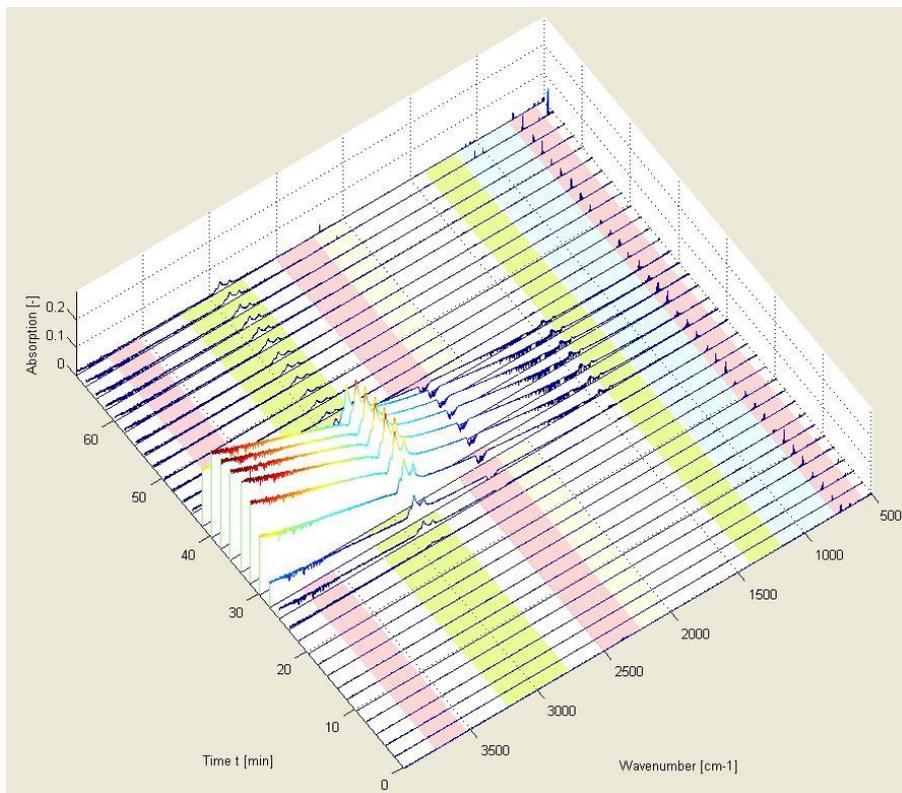


Abbildung 72:FTIR-Analyse des high vacuum gasoils (HVGO) bei 10K/min

Biogene Reinstoffe

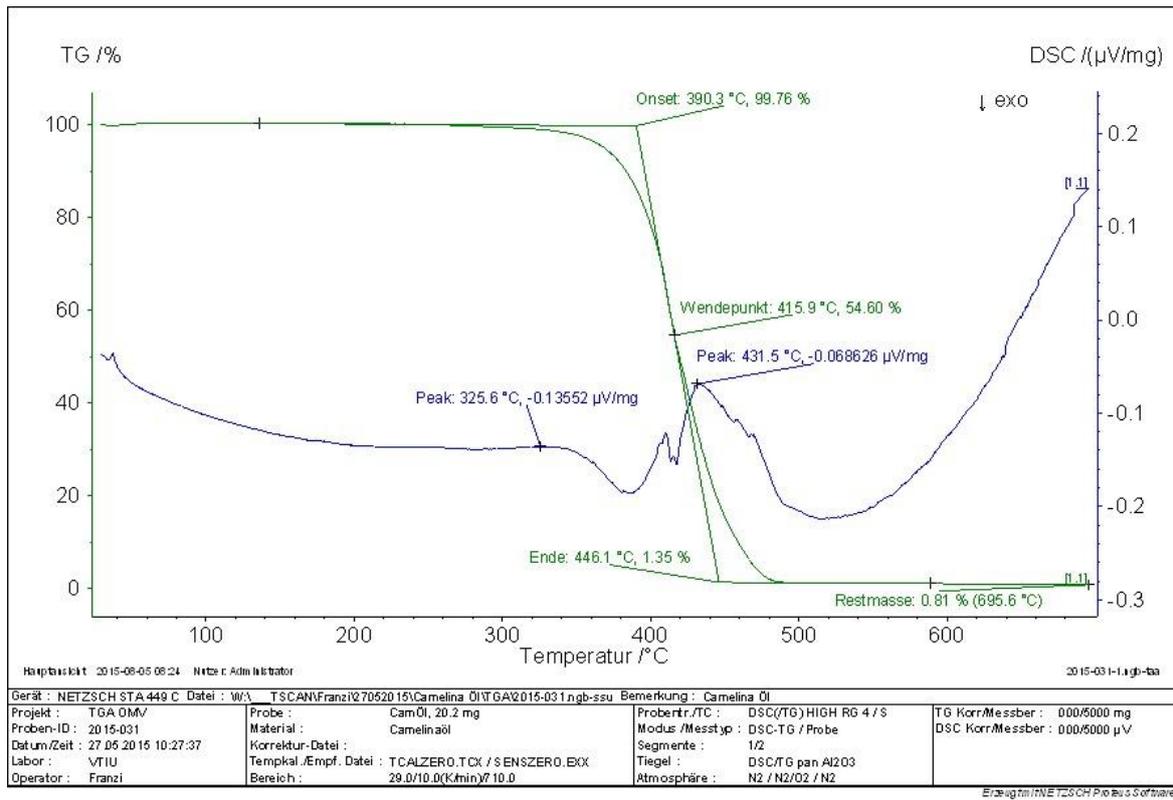


Abbildung 73: STA-Analyse des Camelina Öls bei 10K/min

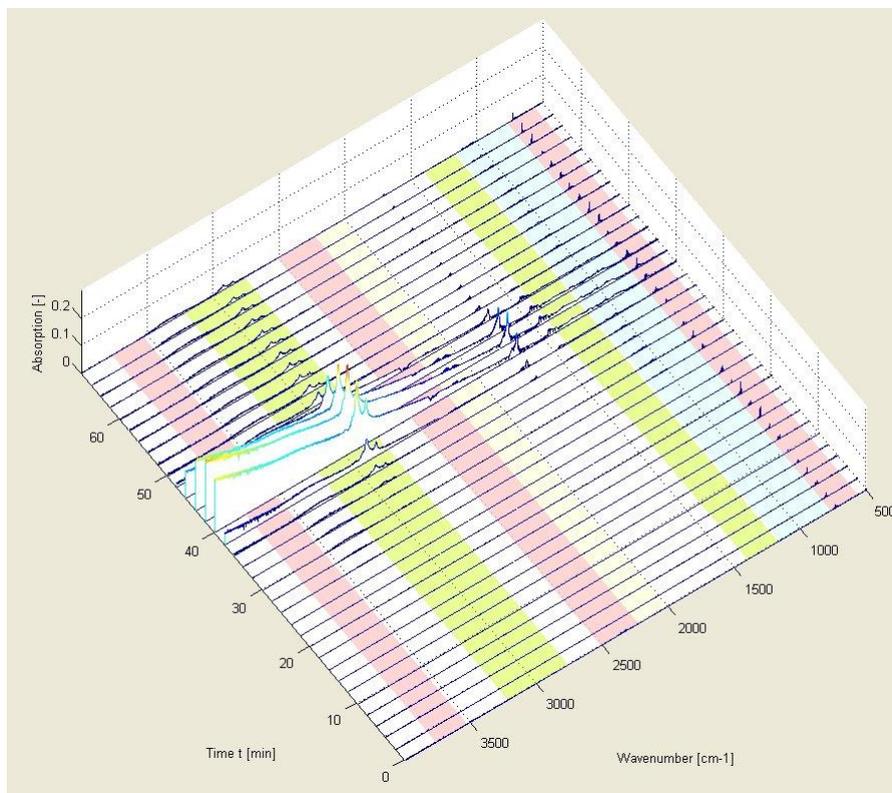


Abbildung 74: FTIR-Analyse des Camelina Öls bei 10K/min

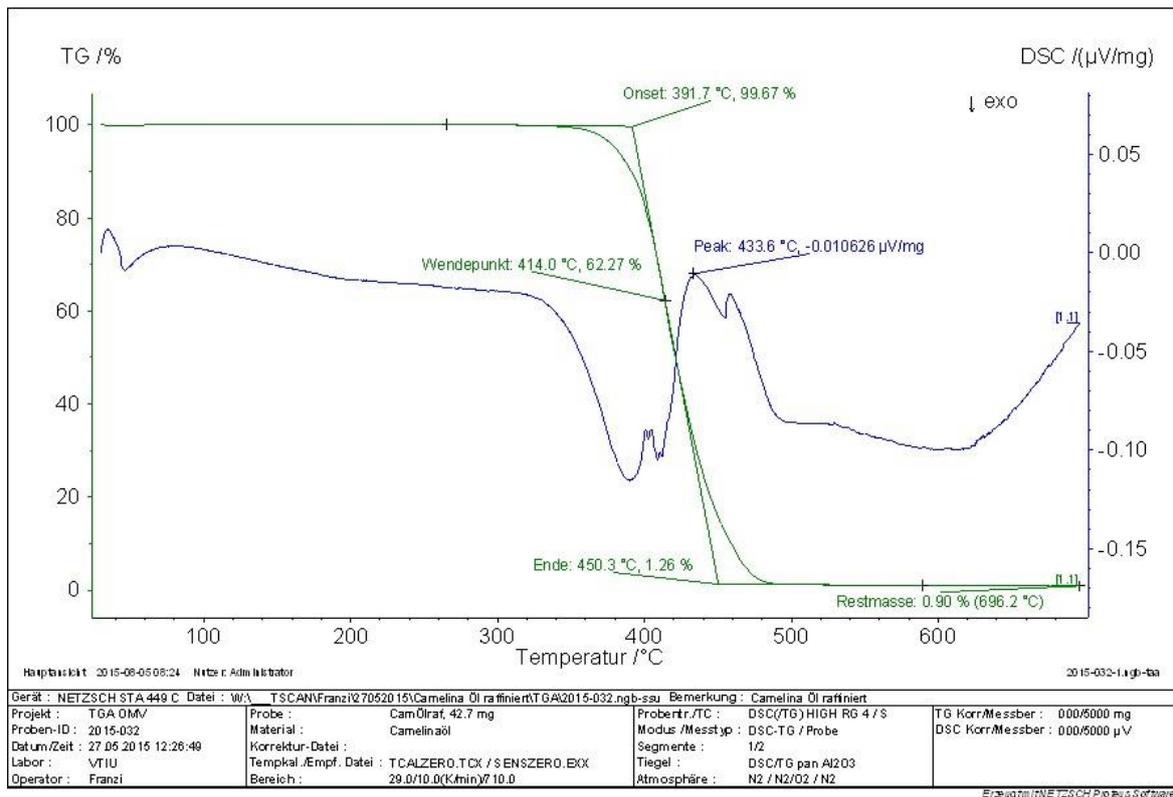


Abbildung 75: STA-Analyse des raffinierten Camelina Öls bei 10K/min

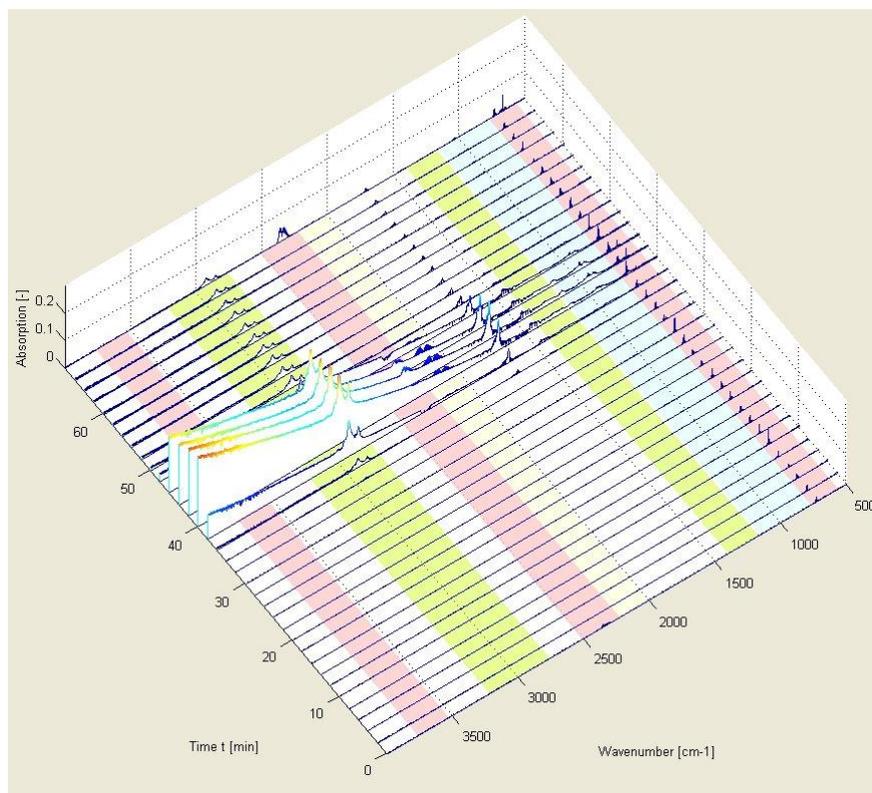


Abbildung 76: FTIR-Analyse des raffinierten Camelina Öls bei 10K/min

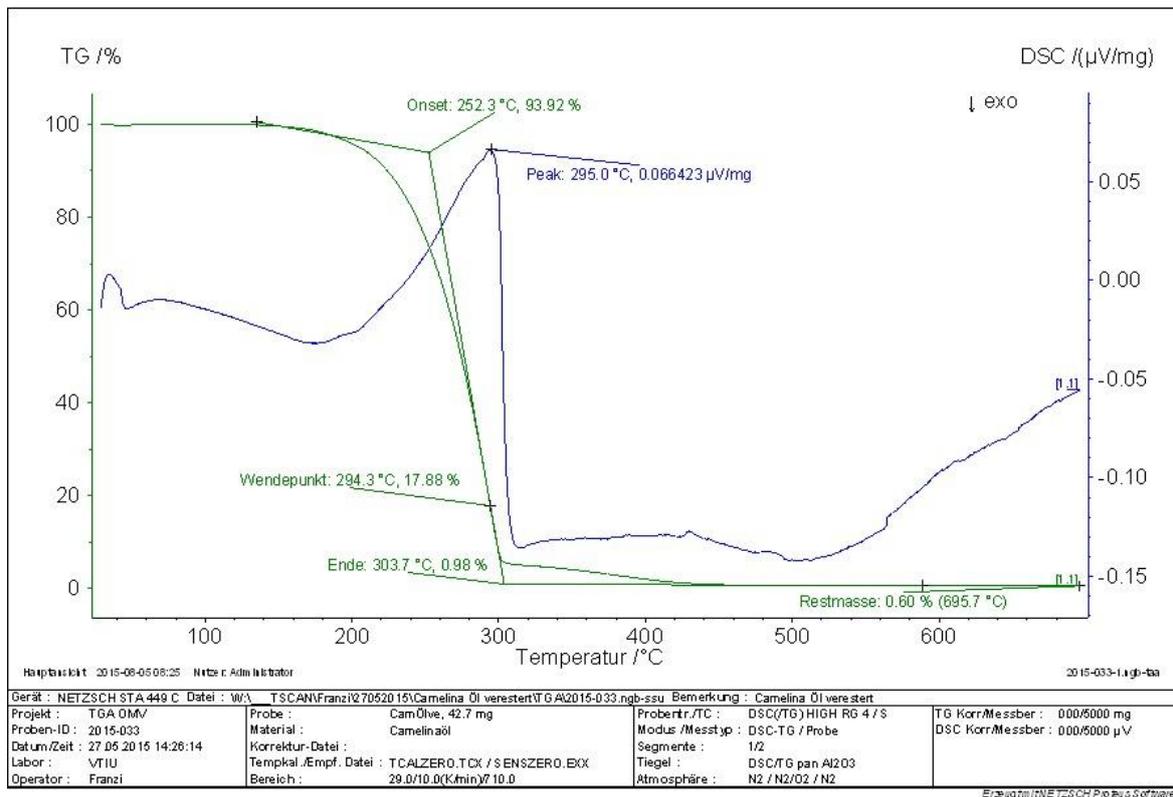


Abbildung 77: STA-Analyse des veresterten Camelina Öls bei 10K/min

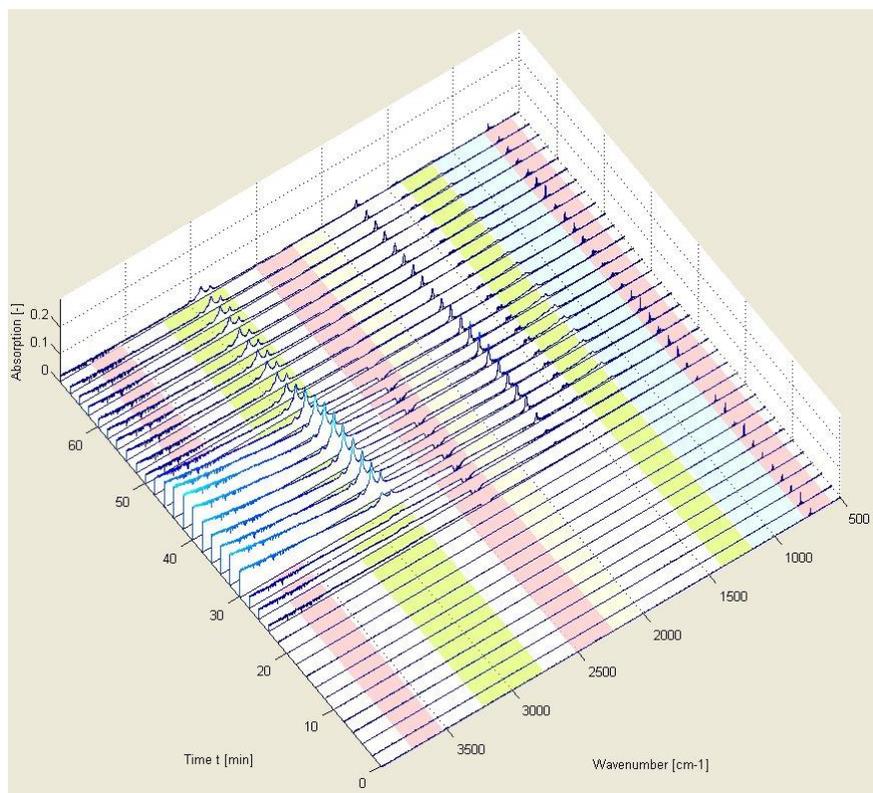


Abbildung 78: FTIR-Analyse des veresterten Camelina Öls bei 10K/min

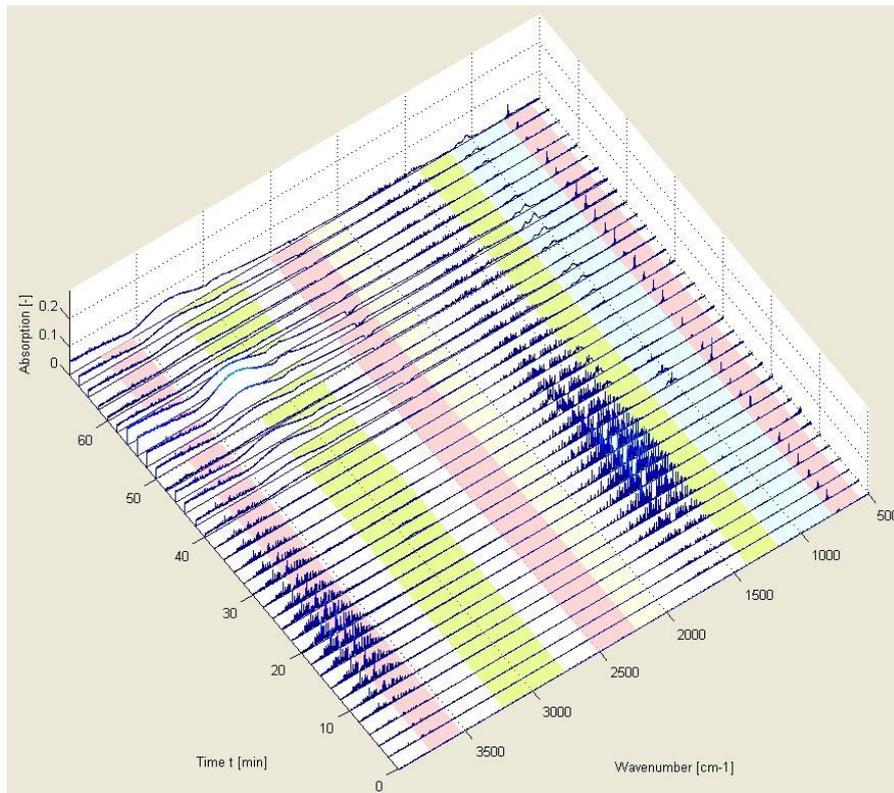


Abbildung 79:FTIR-Analyse des Glycerins bei 10K/min

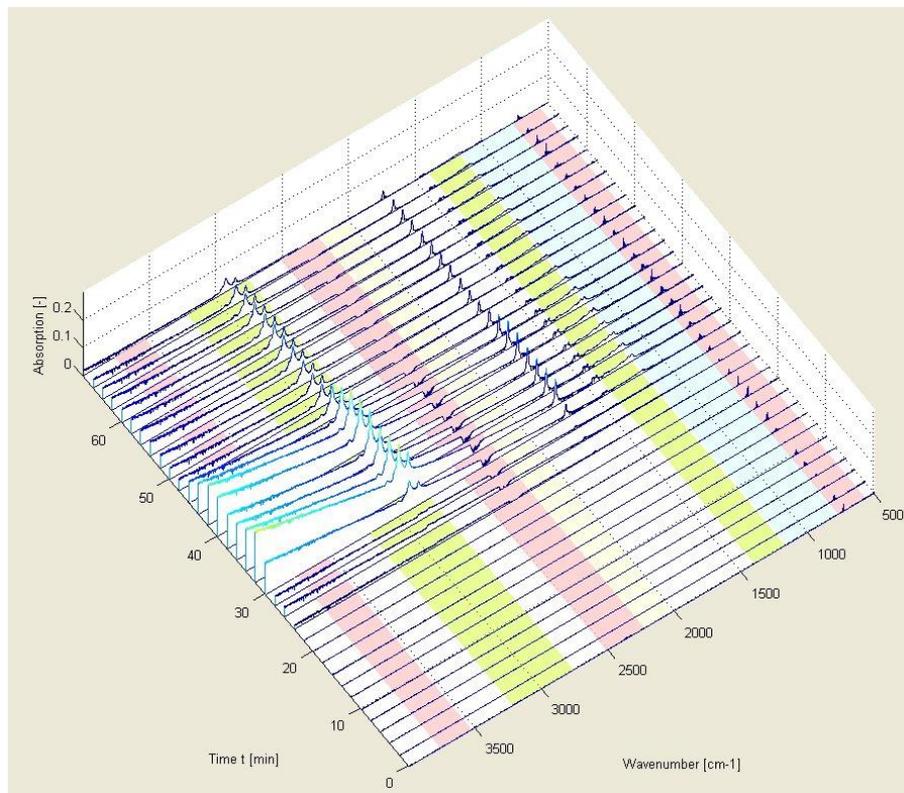


Abbildung 80:FTIR-Analyse des Jatropha Öls bei 10K/min

Mischungen mit GSO

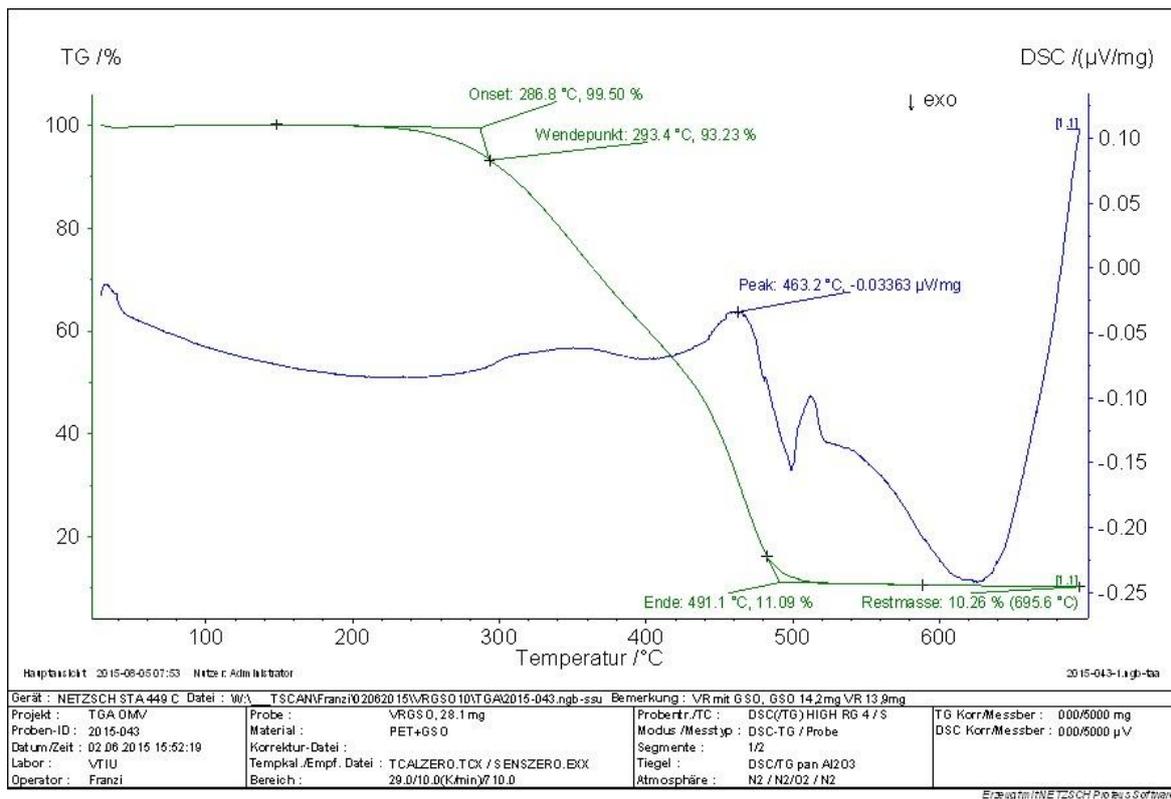


Abbildung 81: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Vakuumrückstandes (VR) und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

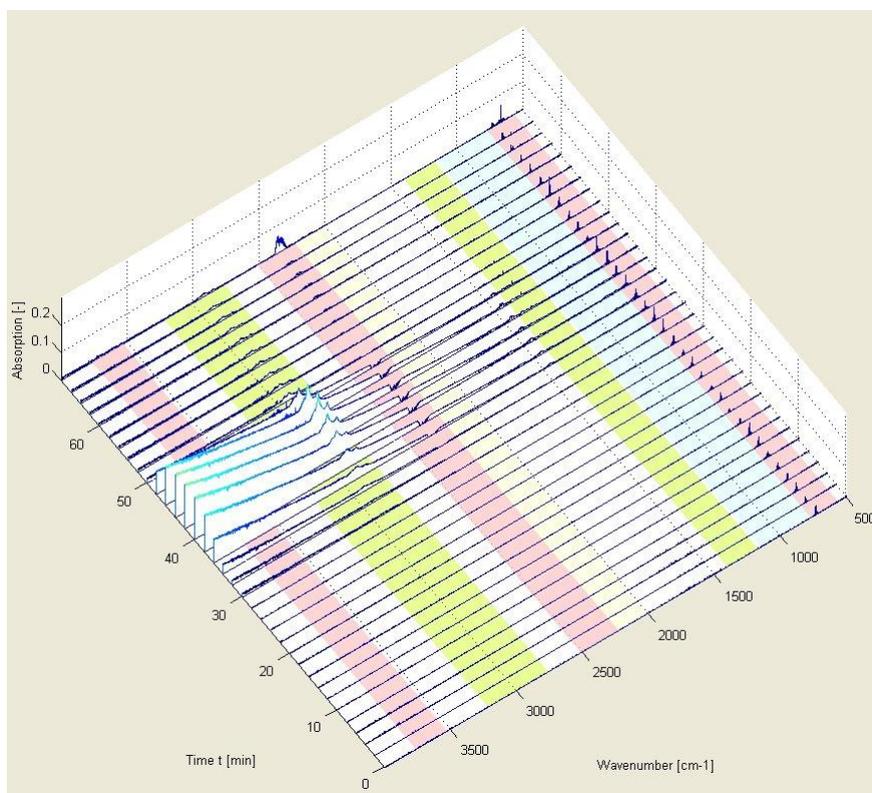


Abbildung 82: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Vakuumrückstandes (VR) und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

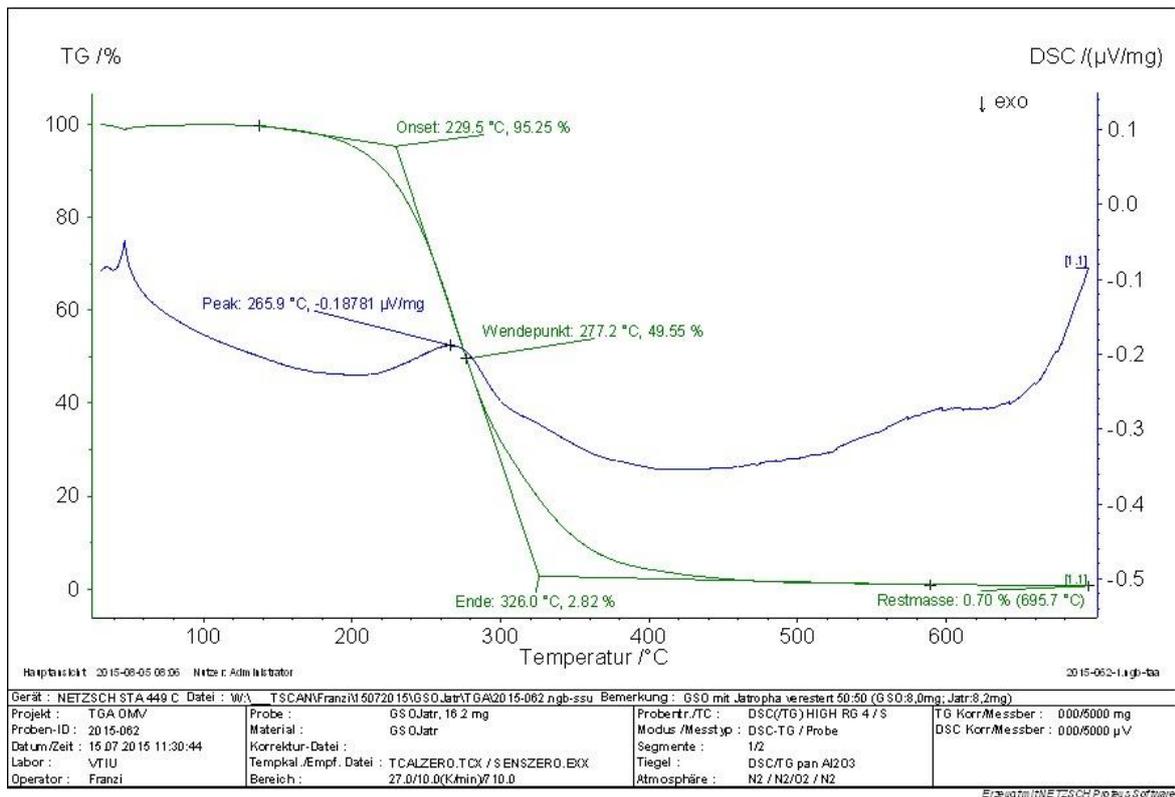


Abbildung 83: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Jatropa Öls und des geklärten Sumpfföls (GSO) bei 10K/min

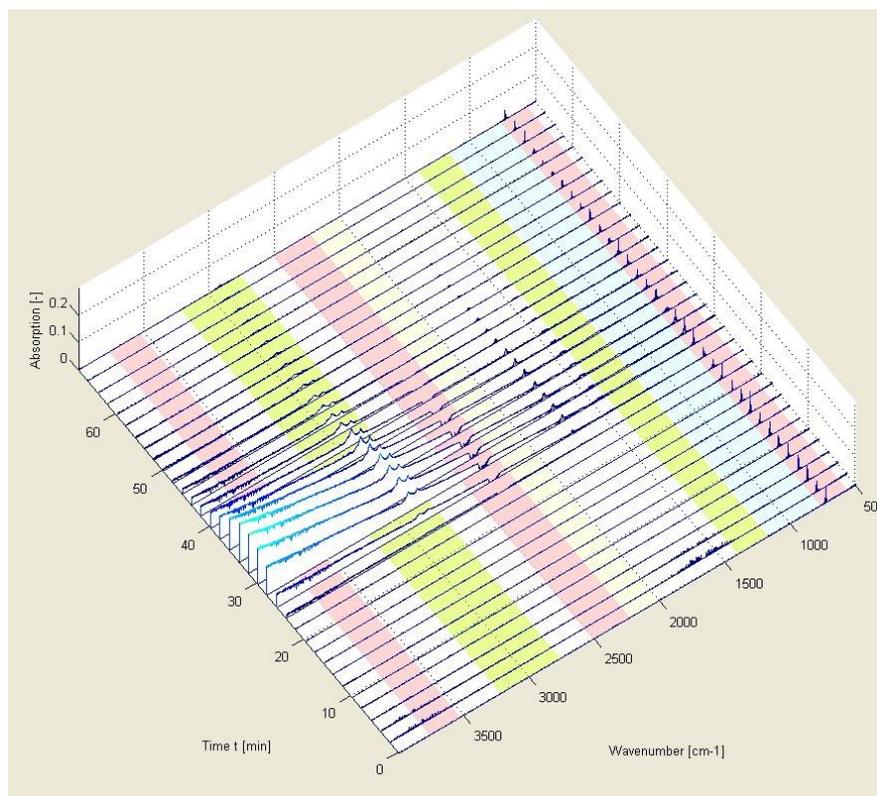


Abbildung 84: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Jatropa Öls und des geklärten Sumpfföls (GSO) bei 10K/min

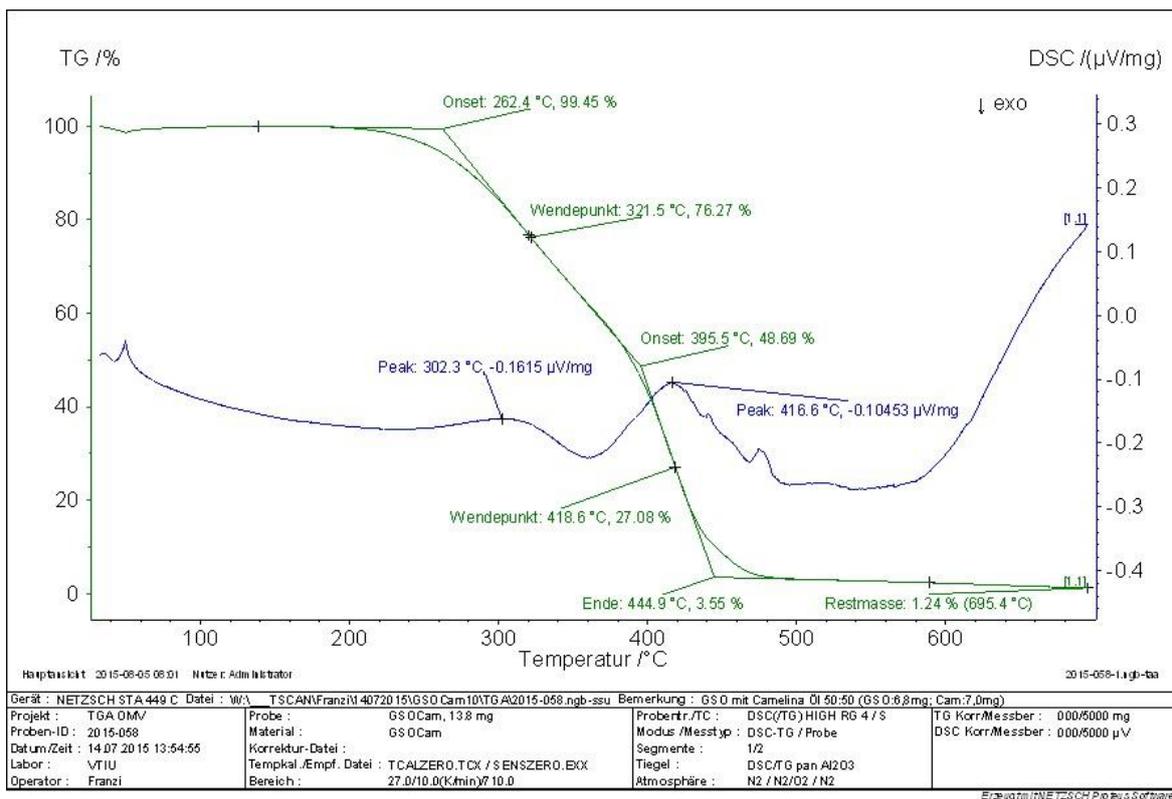


Abbildung 85: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Camelina Öls und des geklärten Sumpfföls (GSO) bei 10K/min

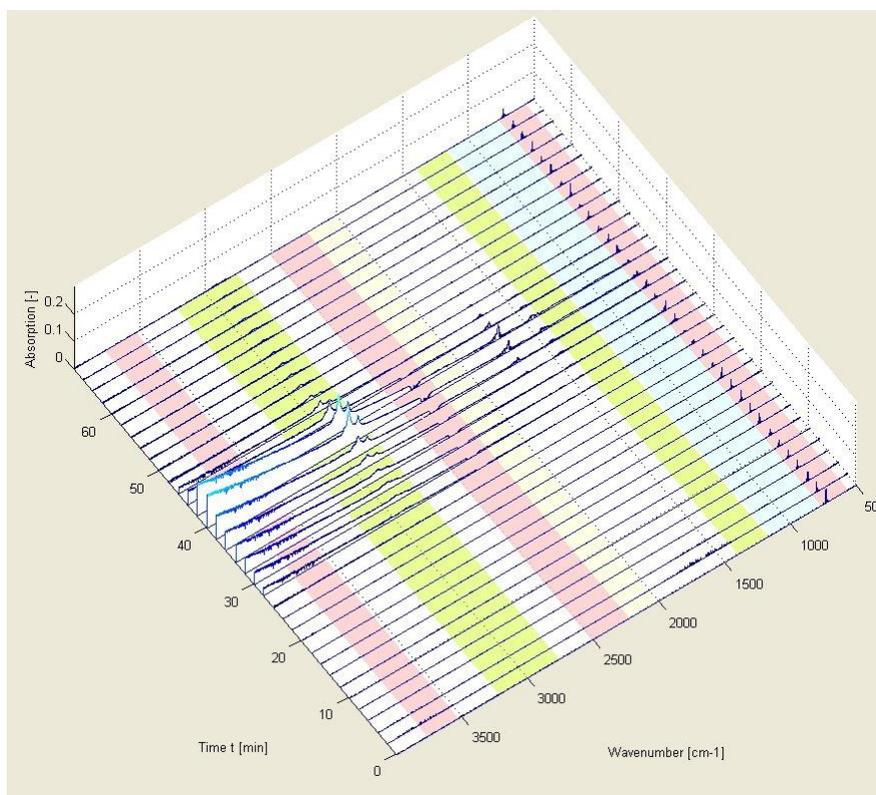


Abbildung 86: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Camelina Öls und des geklärten Sumpfföls (GSO) bei 10K/min

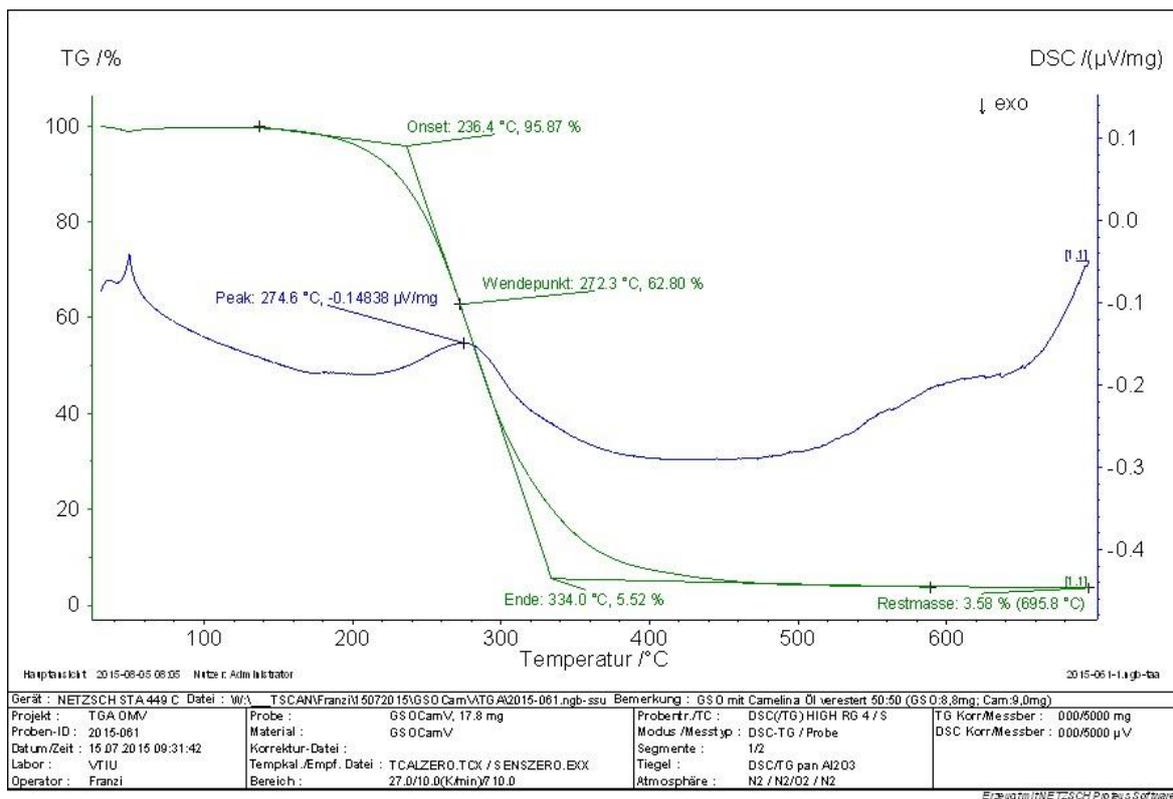


Abbildung 87: STA-Analyse der Mischung (50:50) des veresterten Camelina Öls und des geklärten Sumpfföls (GSO) bei 10K/min

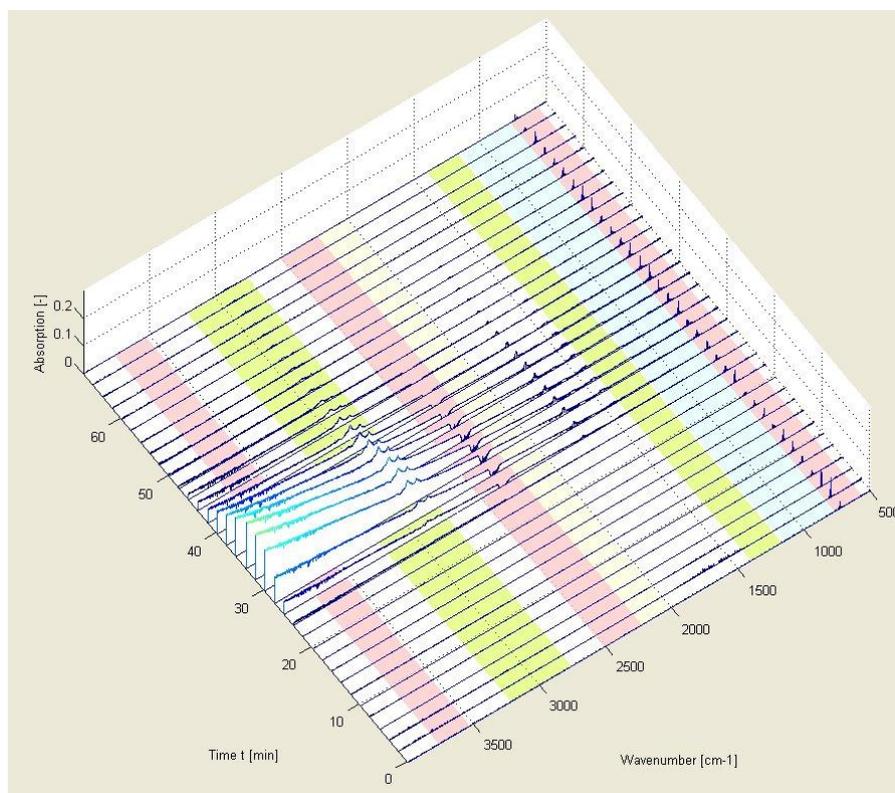


Abbildung 88: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des veresterten Camelina Öls und des geklärten Sumpfföls (GSO) bei 10K/min

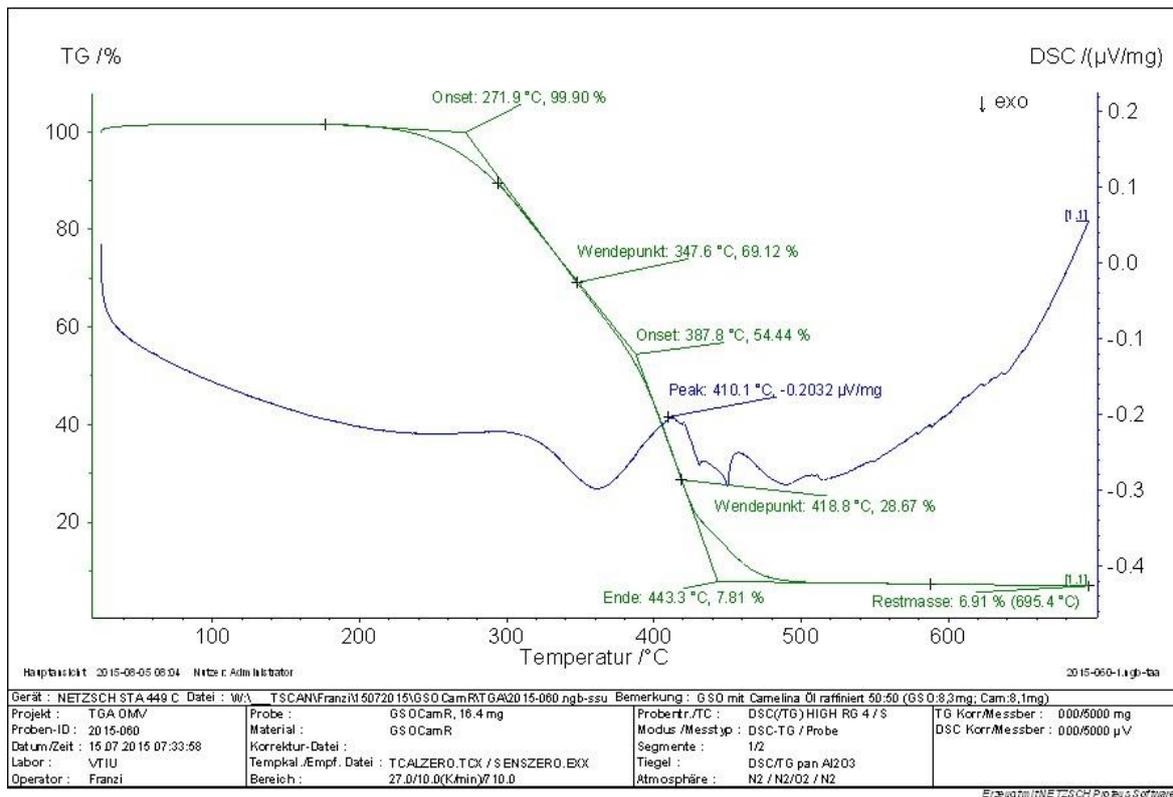


Abbildung 89: STA-Analyse der Mischung (50:50) des raffinierten Camelina Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

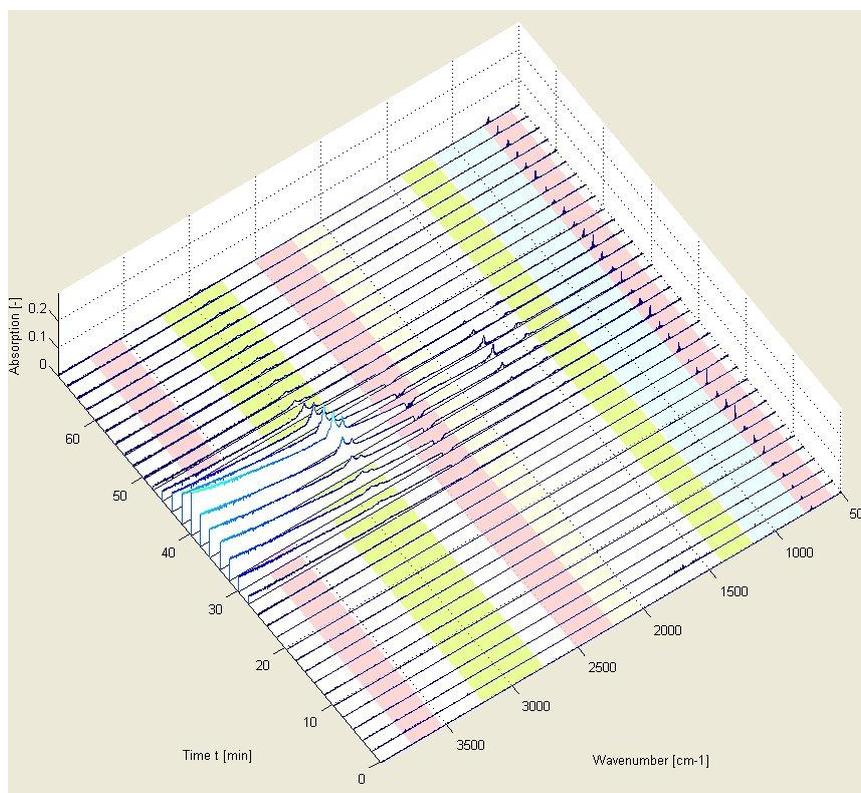


Abbildung 90: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des raffinierten Camelina Öls und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

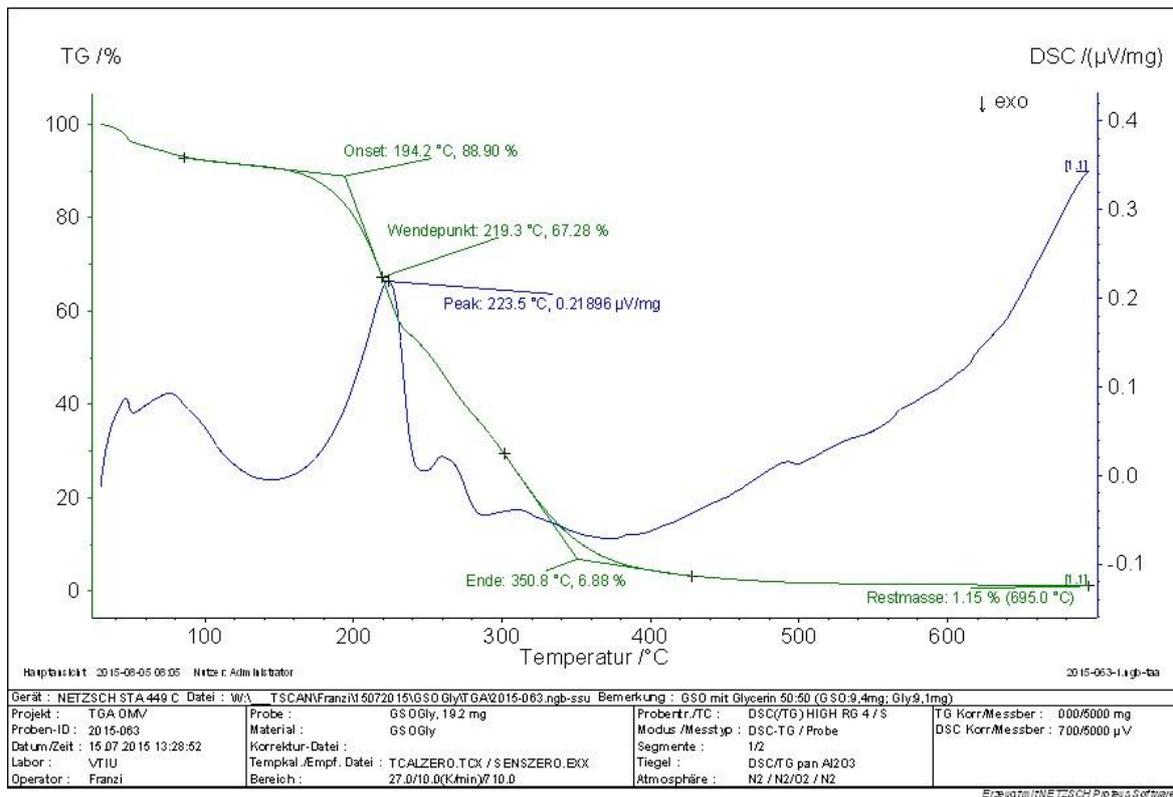


Abbildung 91: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Glycerins und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

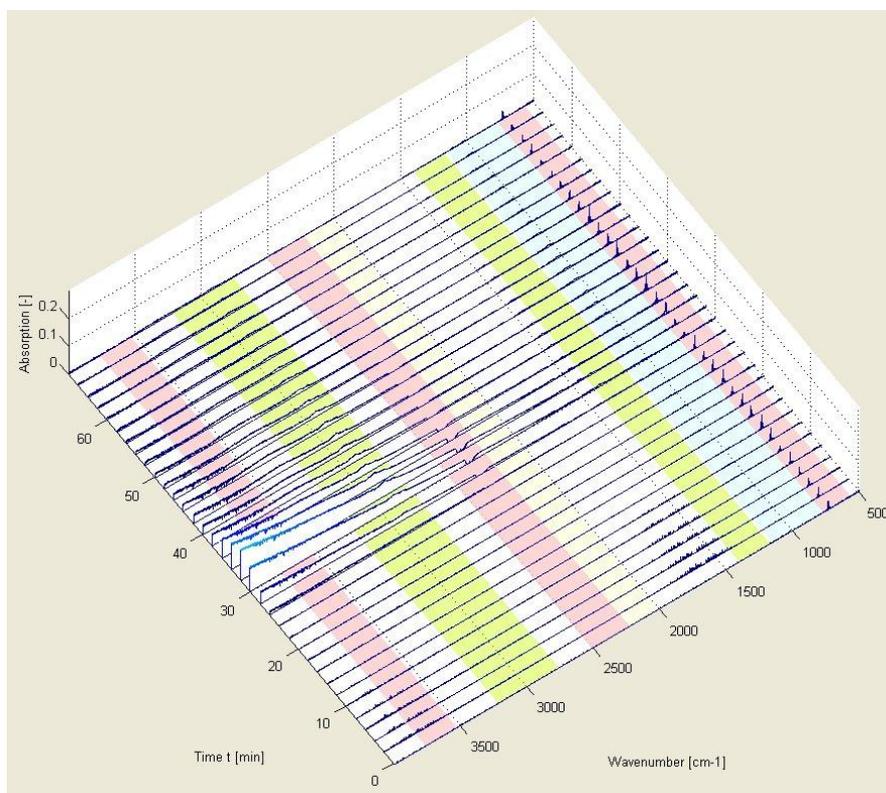


Abbildung 92: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Glycerins und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

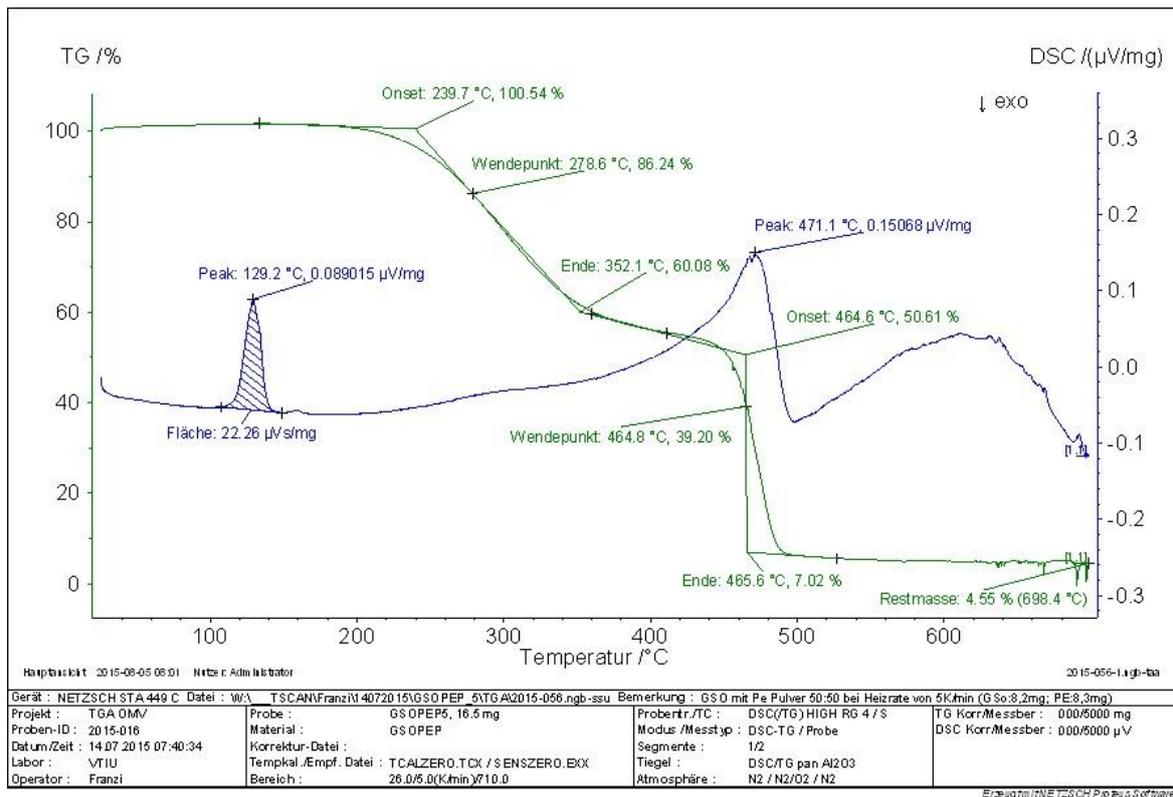


Abbildung 93: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min

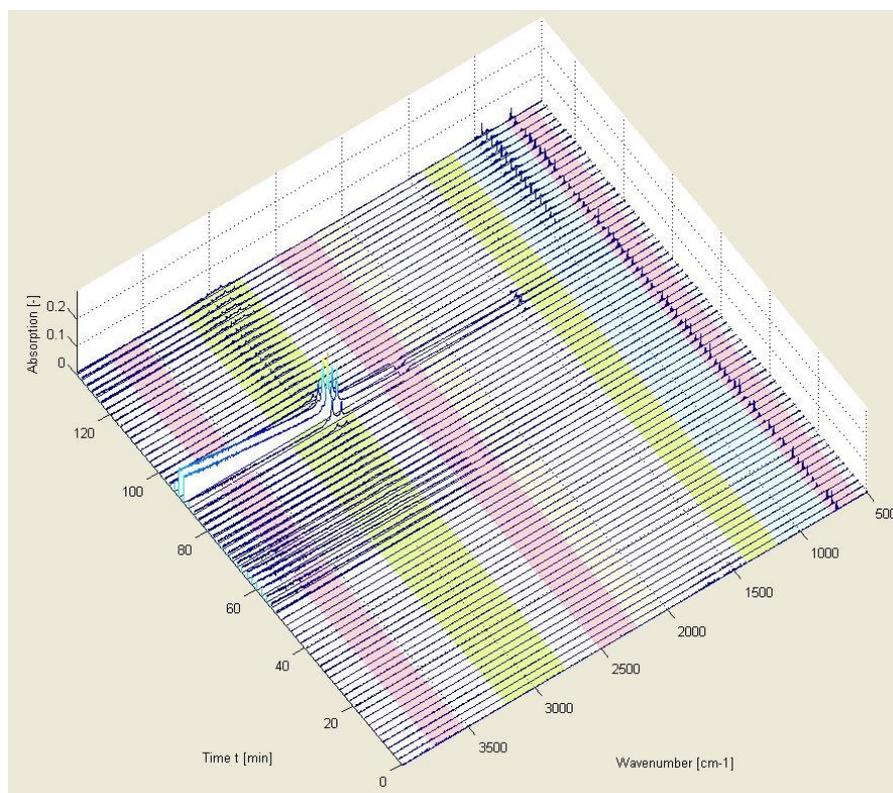


Abbildung 94: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min

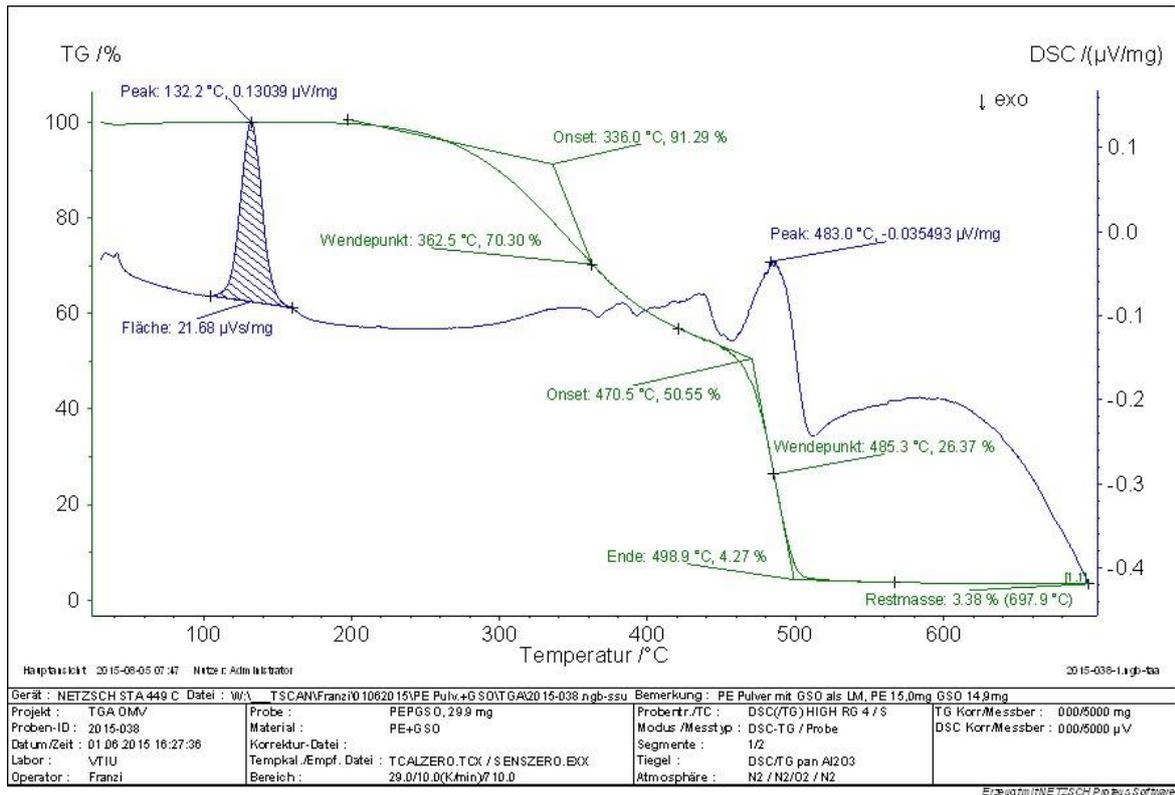


Abbildung 95: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

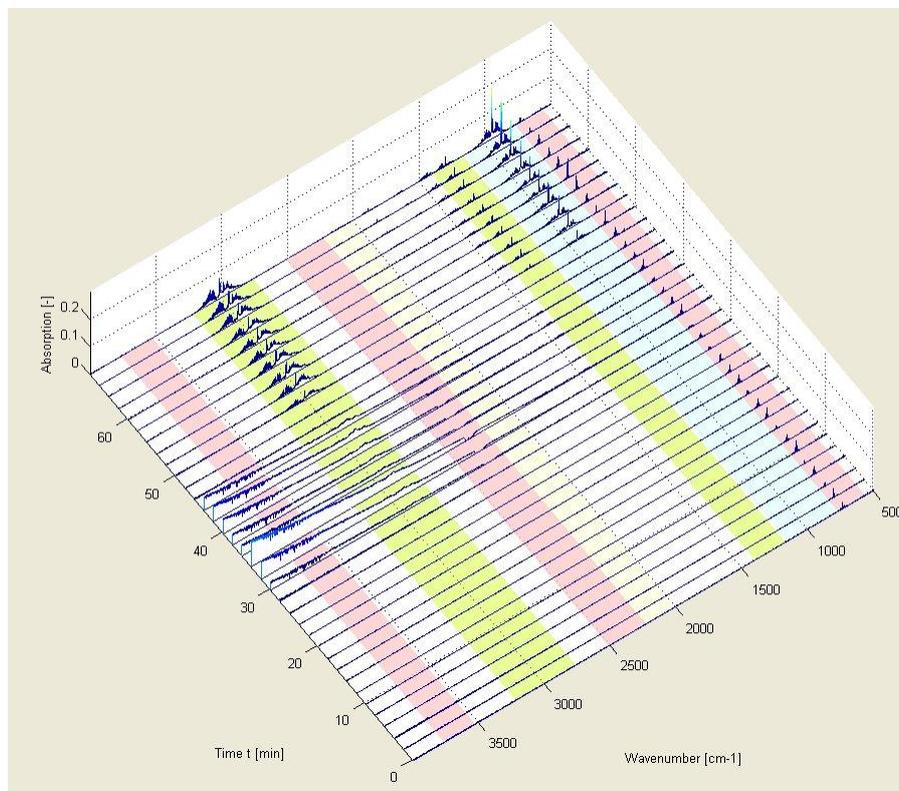


Abbildung 96: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

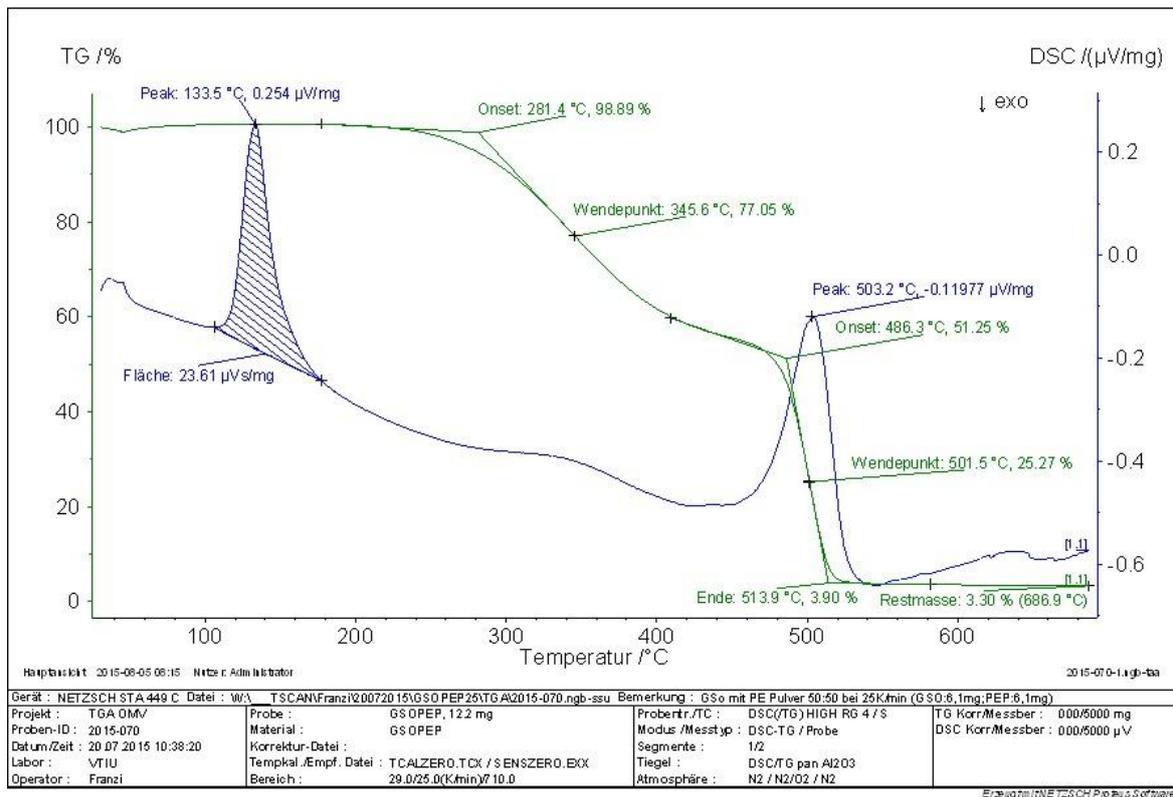


Abbildung 97: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpfföls (GSO) bei 25K/min

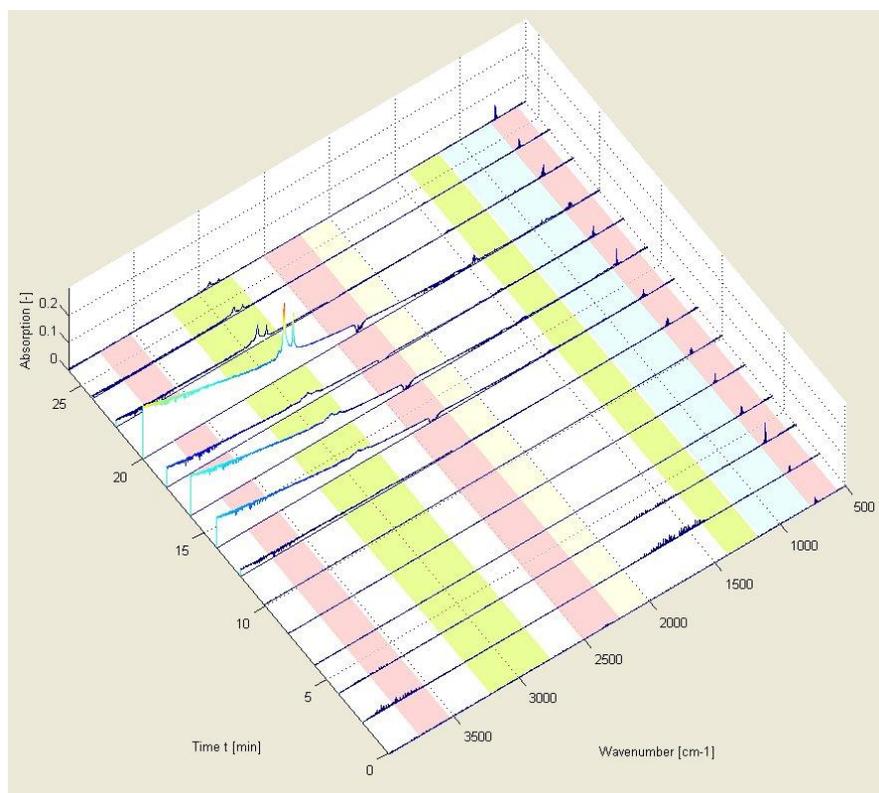


Abbildung 98: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers und des geklärten Sumpfföls (GSO) bei 25K/min

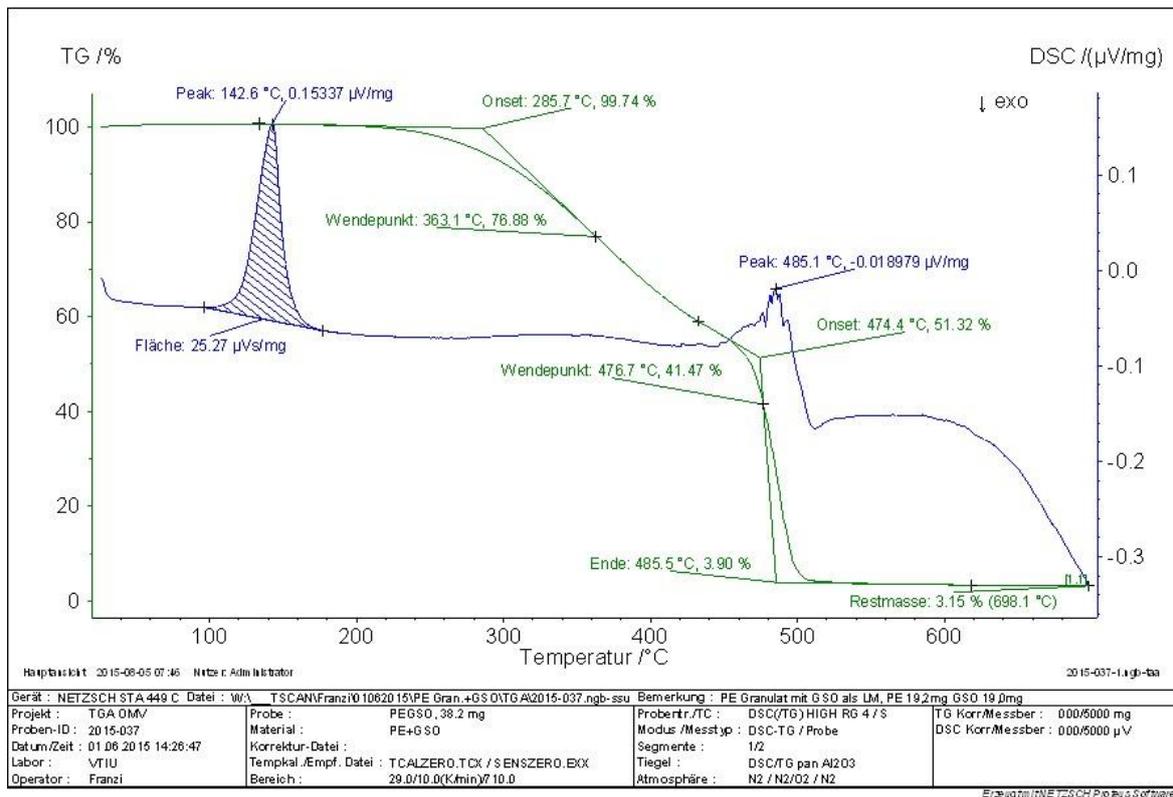


Abbildung 99: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylengranulats und des geklärten Sumpfsöls (GSO) bei 10K/min

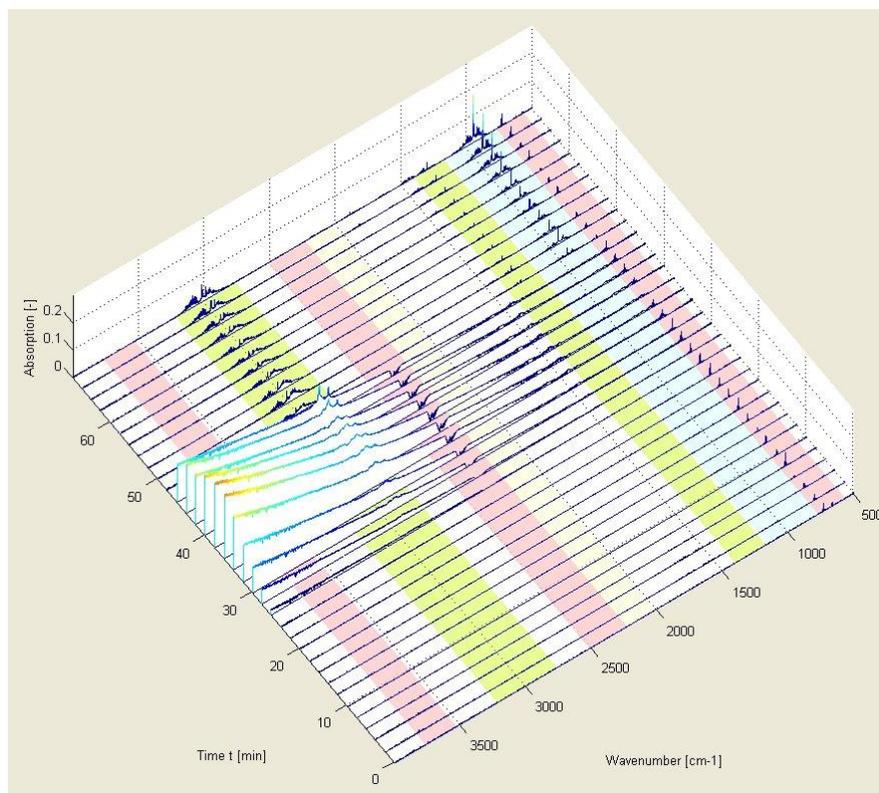


Abbildung 100: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylengranulats und des geklärten Sumpfsöls (GSO) bei 10K/min

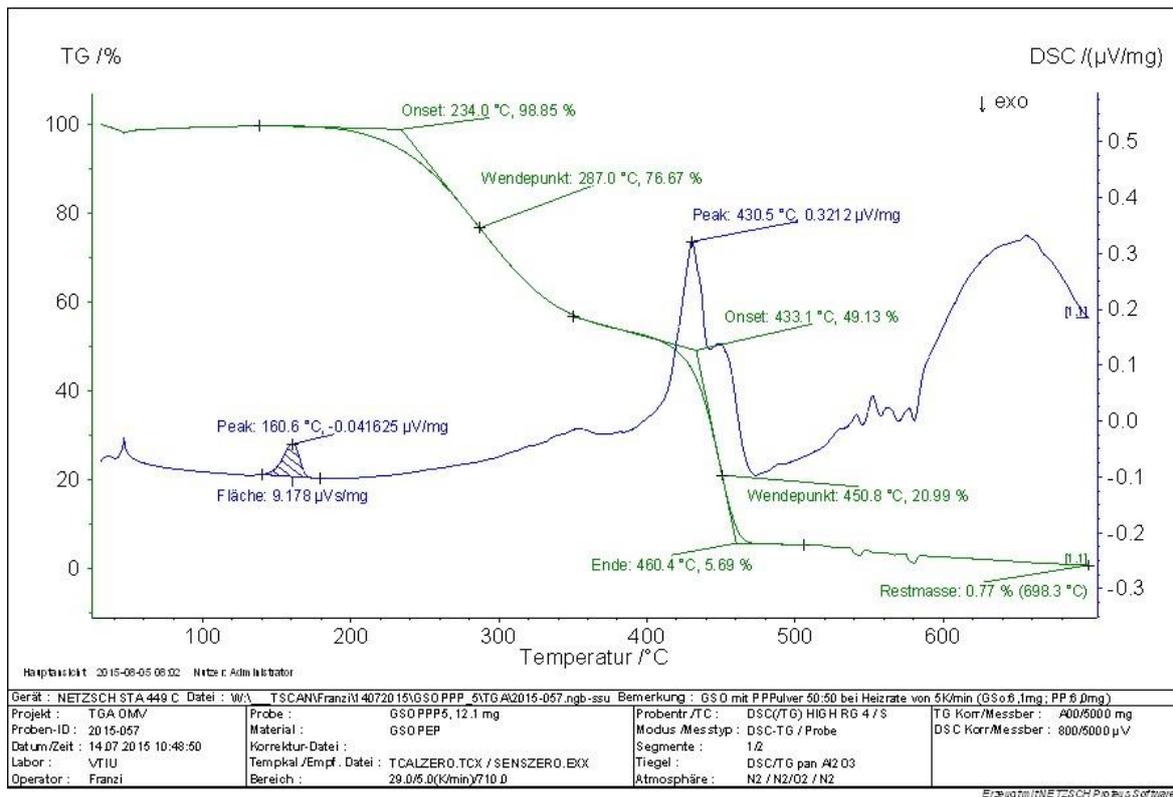


Abbildung 101: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min

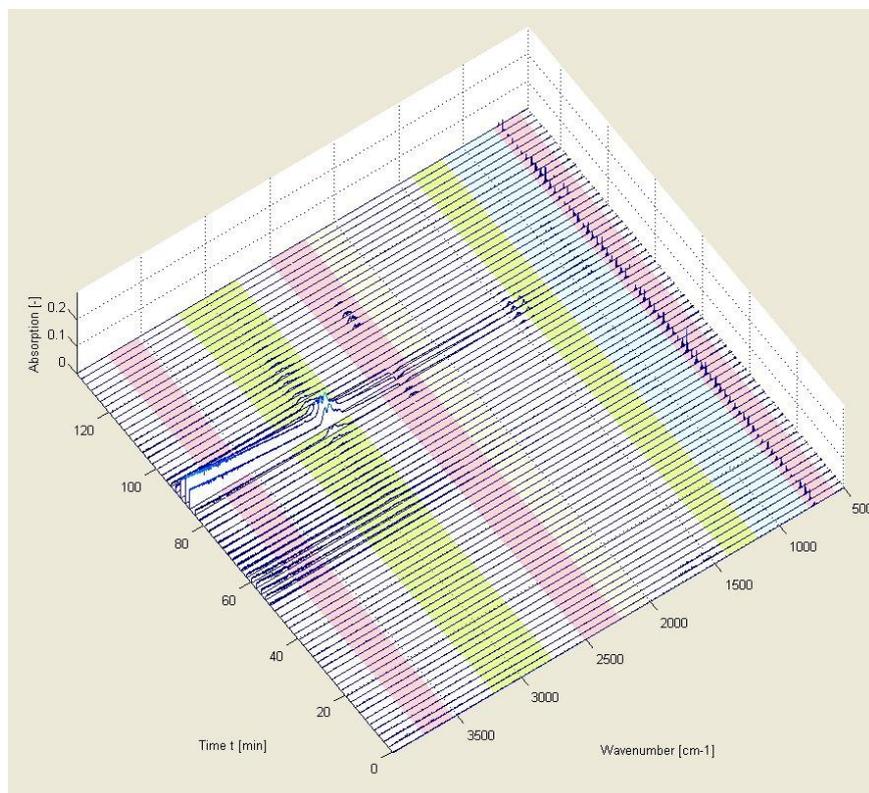


Abbildung 102: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min

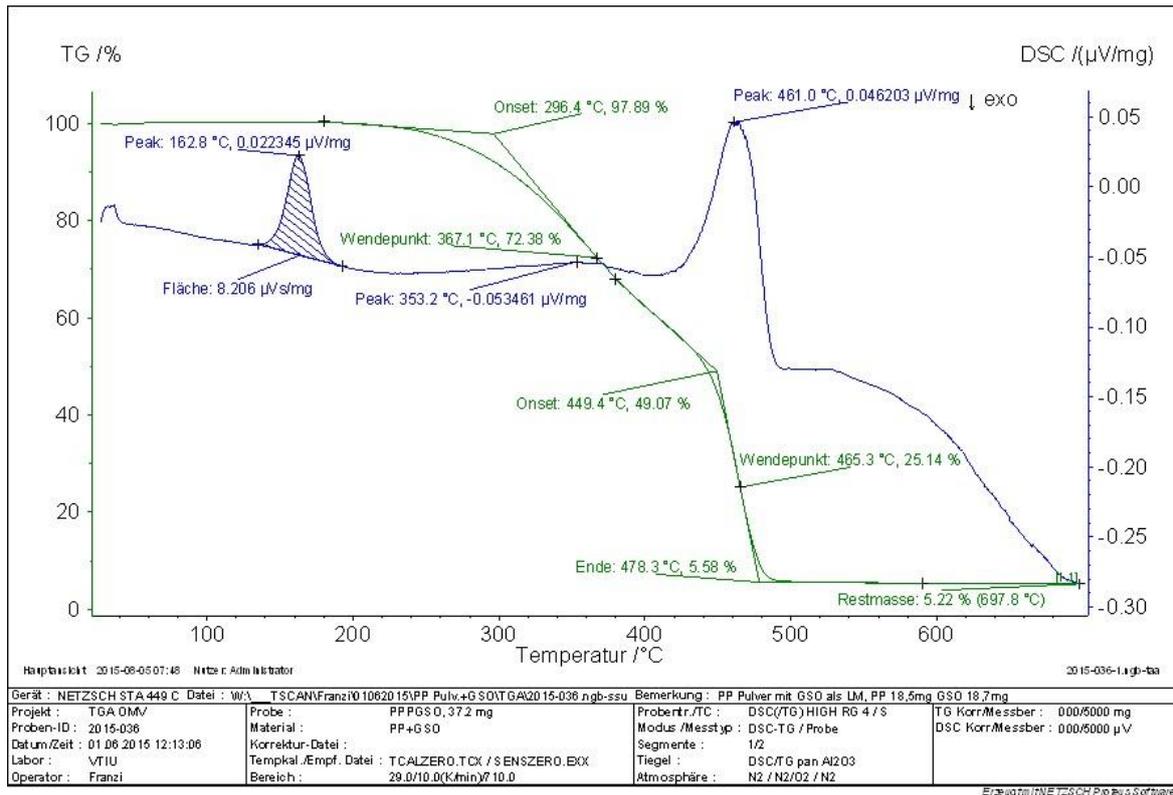


Abbildung 103: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

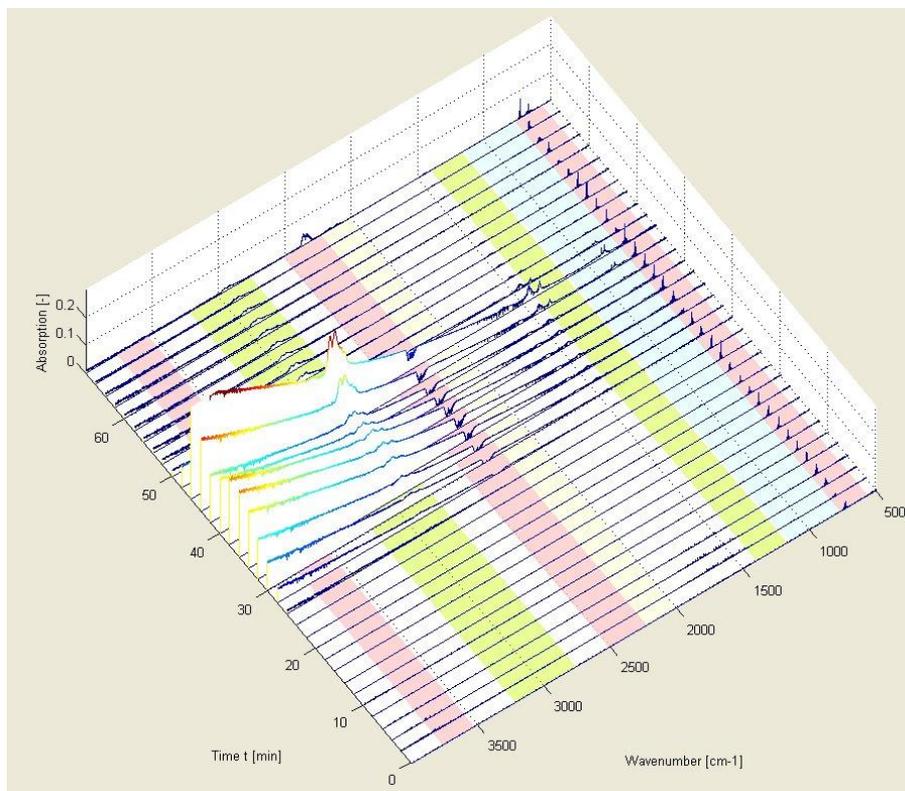


Abbildung 104: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

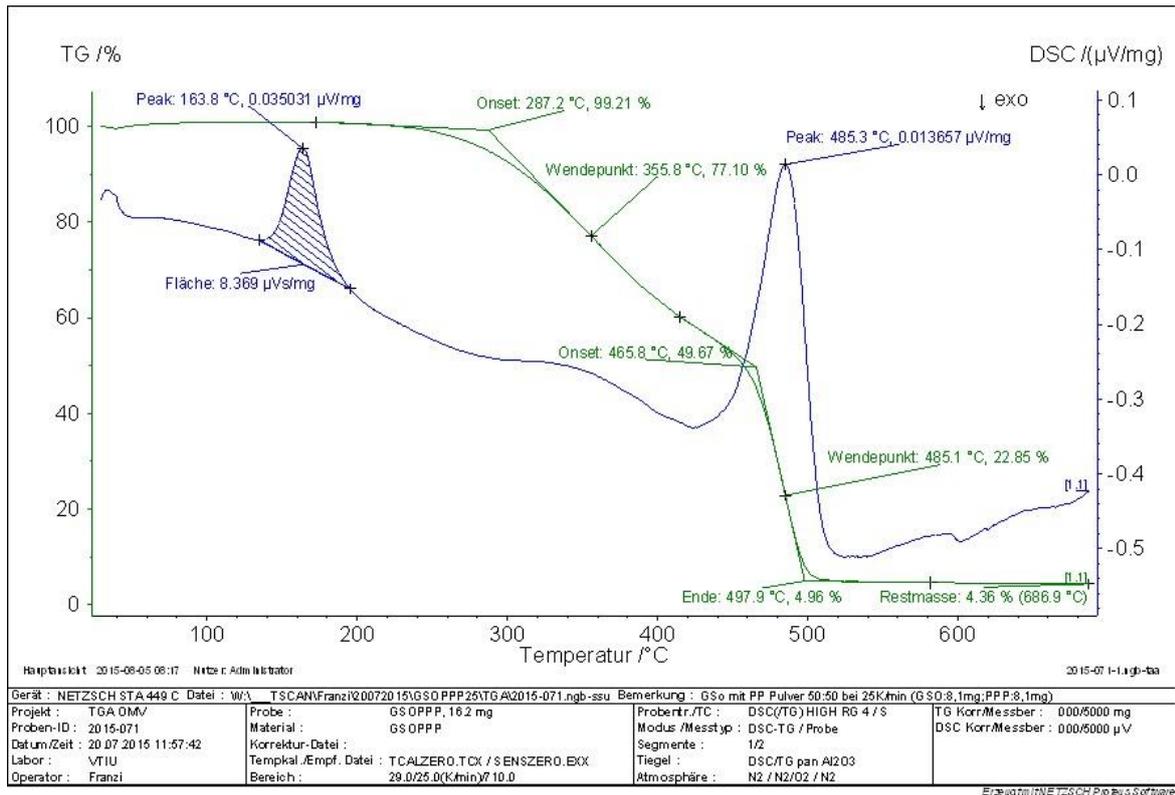


Abbildung 105: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min

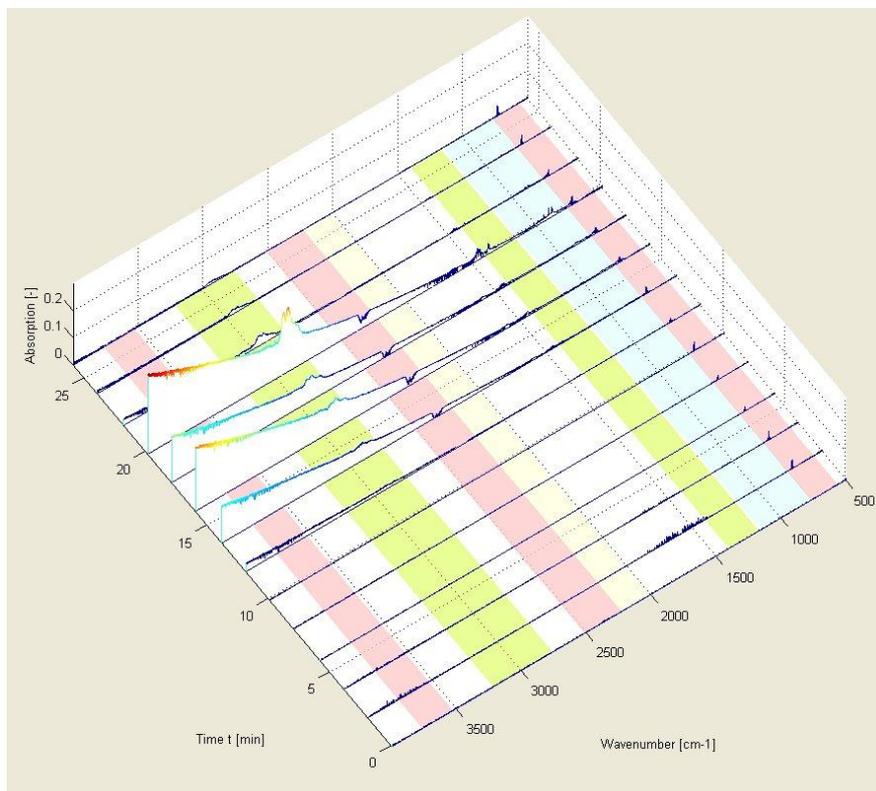


Abbildung 106: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min

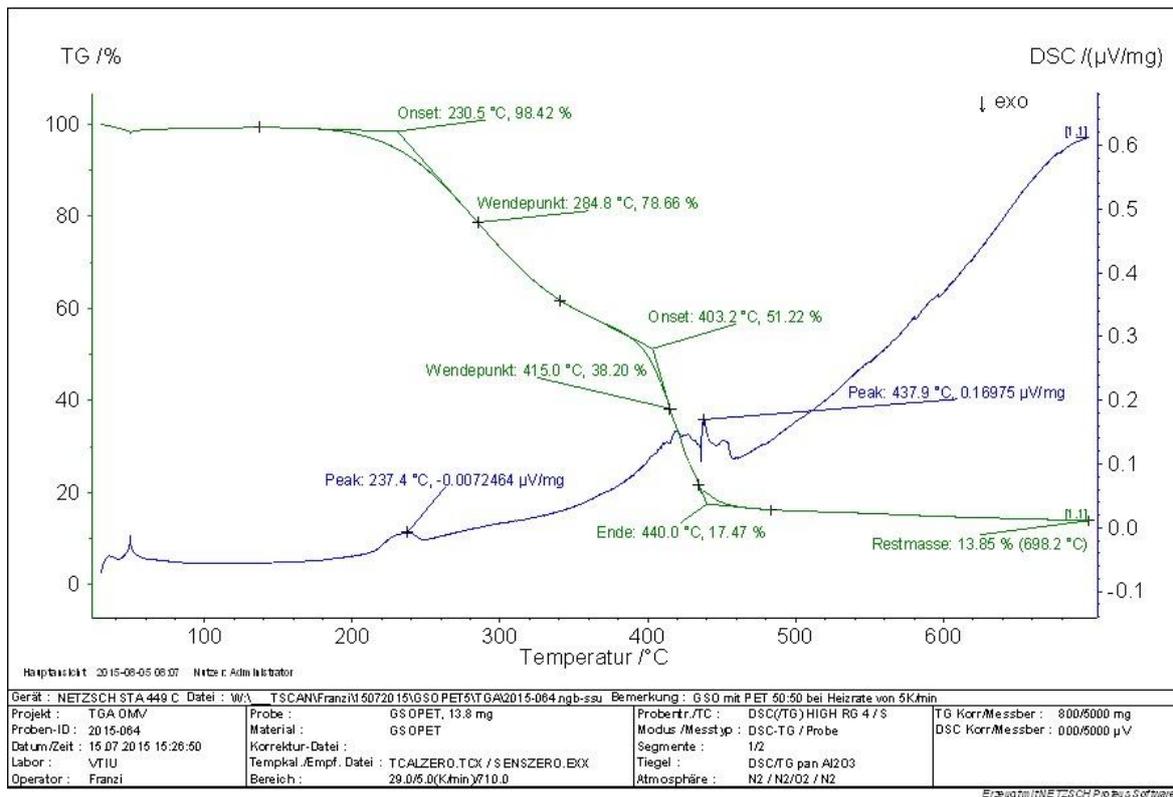


Abbildung 107: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min

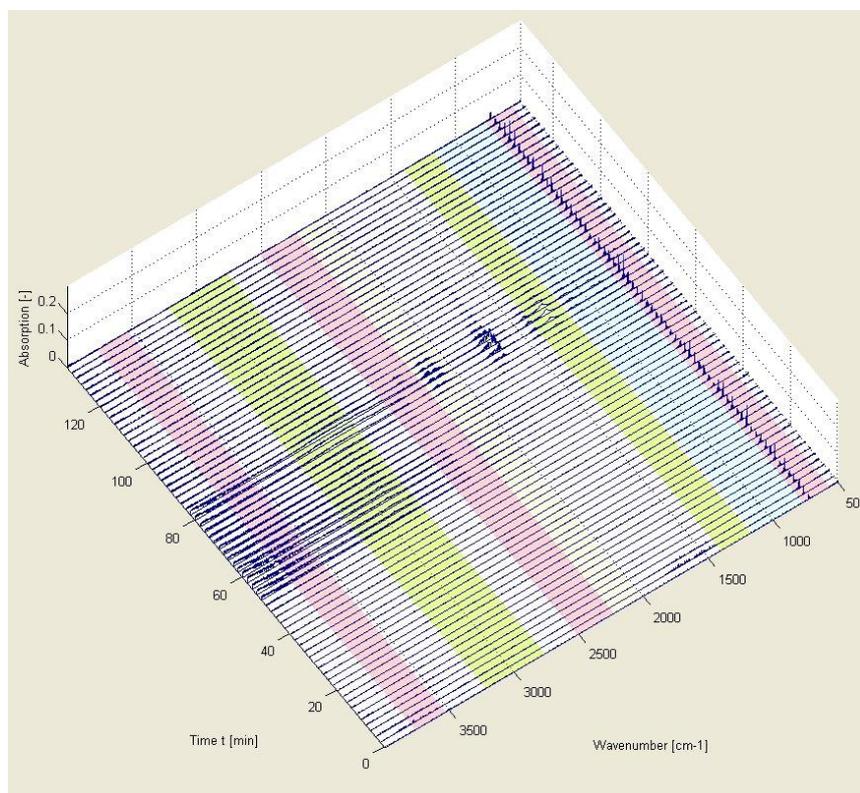


Abbildung 108: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min

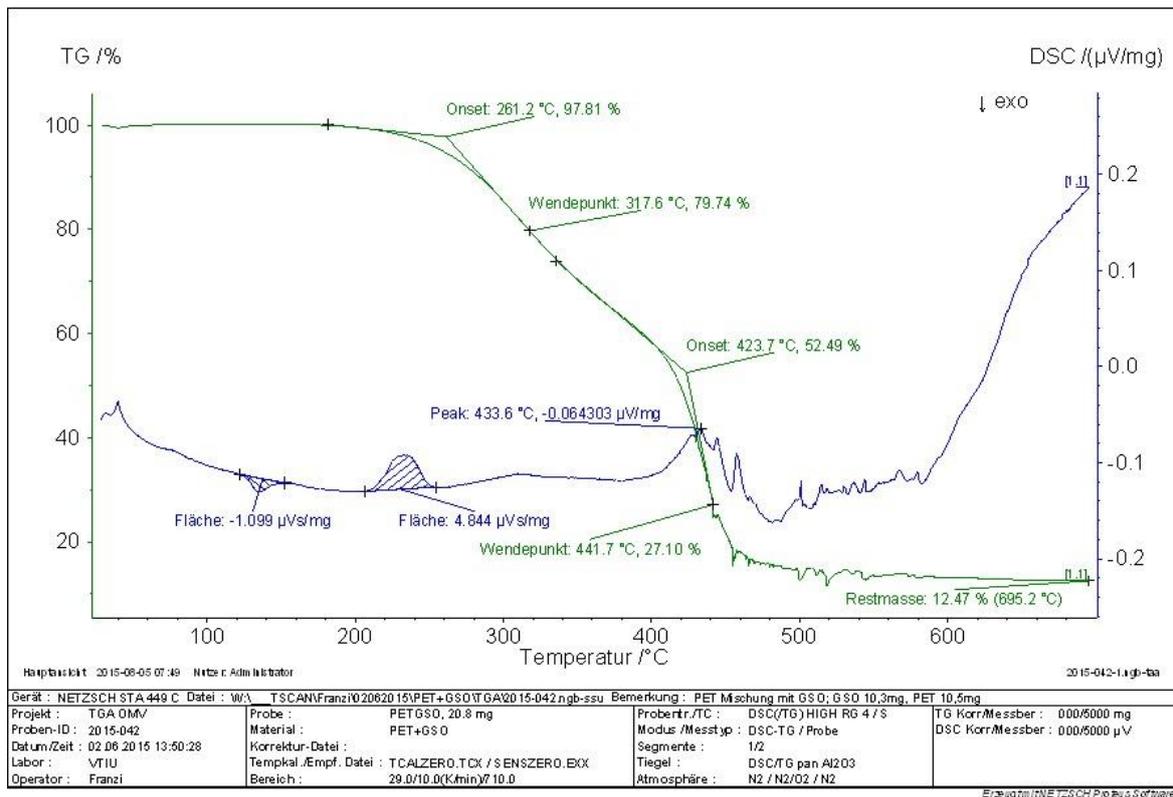


Abbildung 109: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

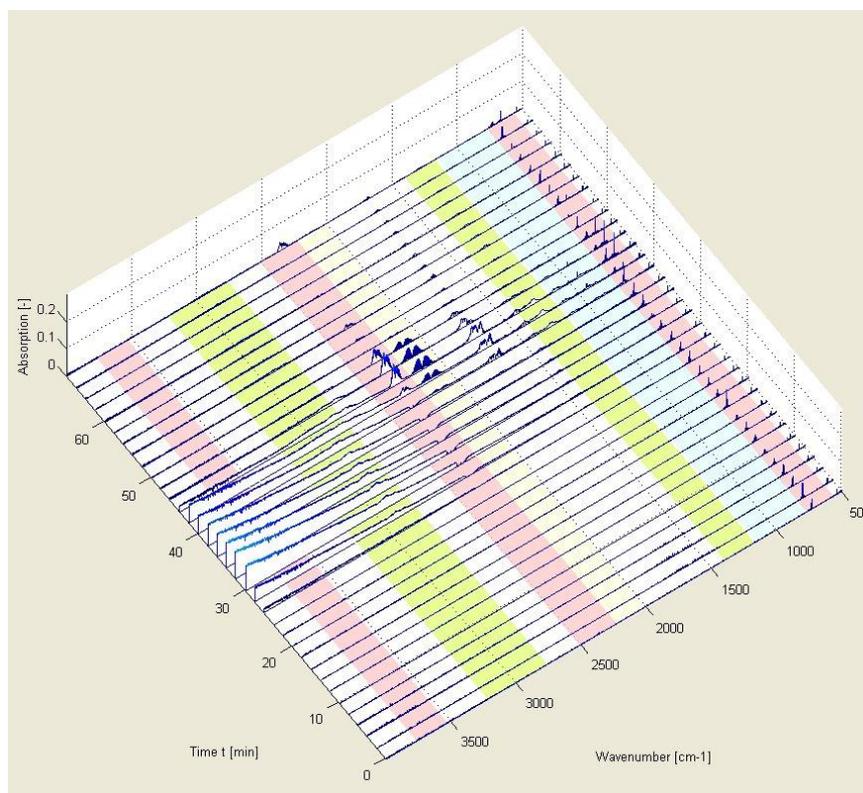


Abbildung 110: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

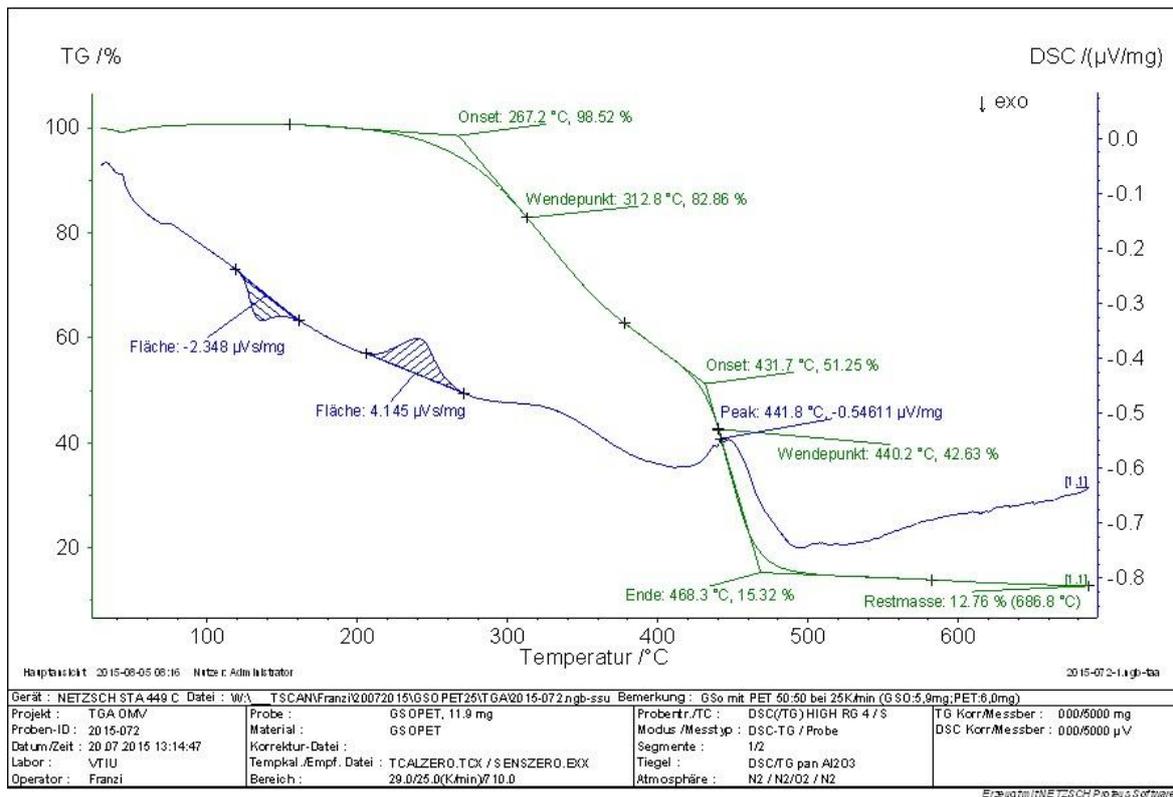


Abbildung 111: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpfsöls (GSO) bei 25K/min

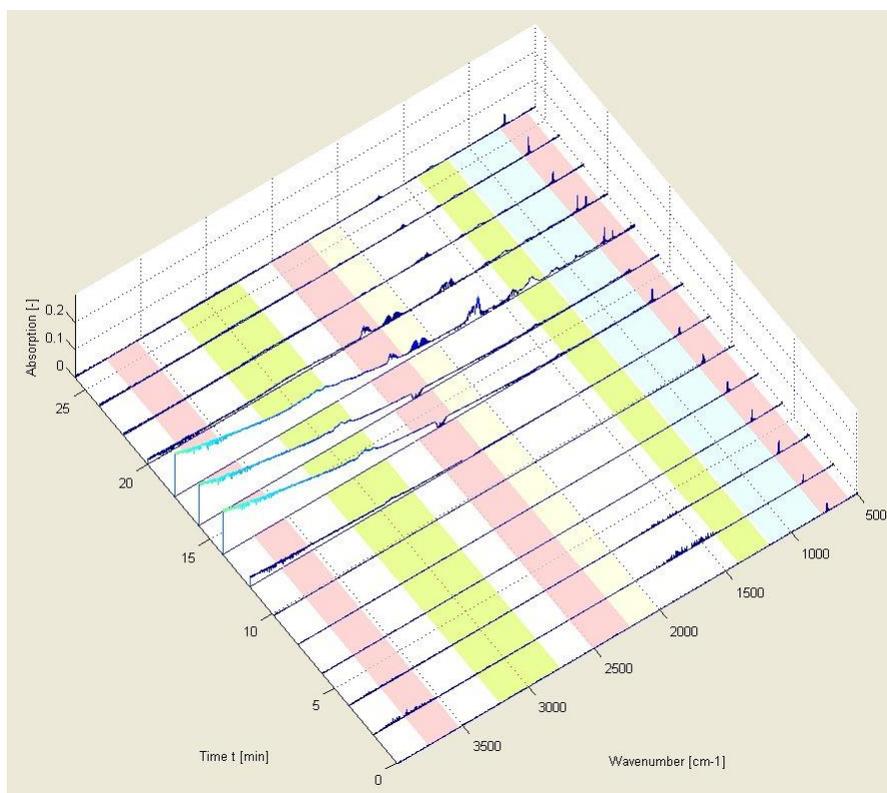


Abbildung 112: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenterephthalats und des geklärten Sumpfsöls (GSO) bei 25K/min

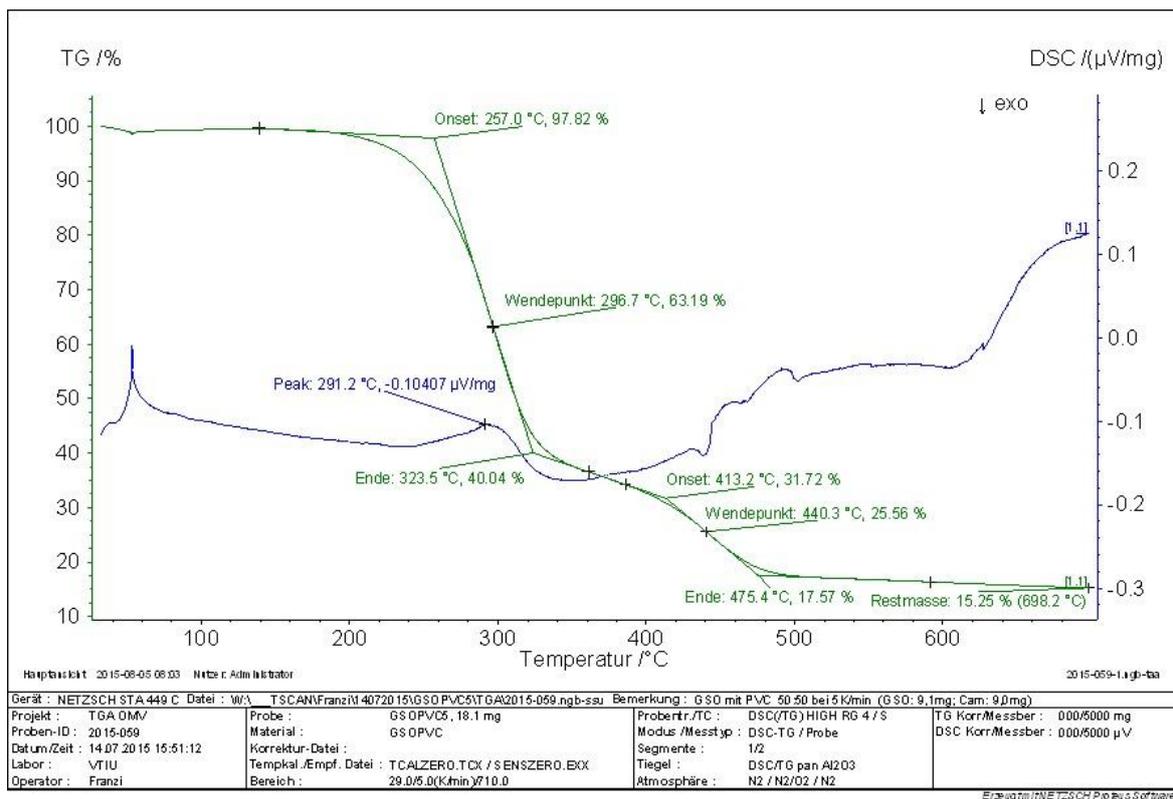


Abbildung 113: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min

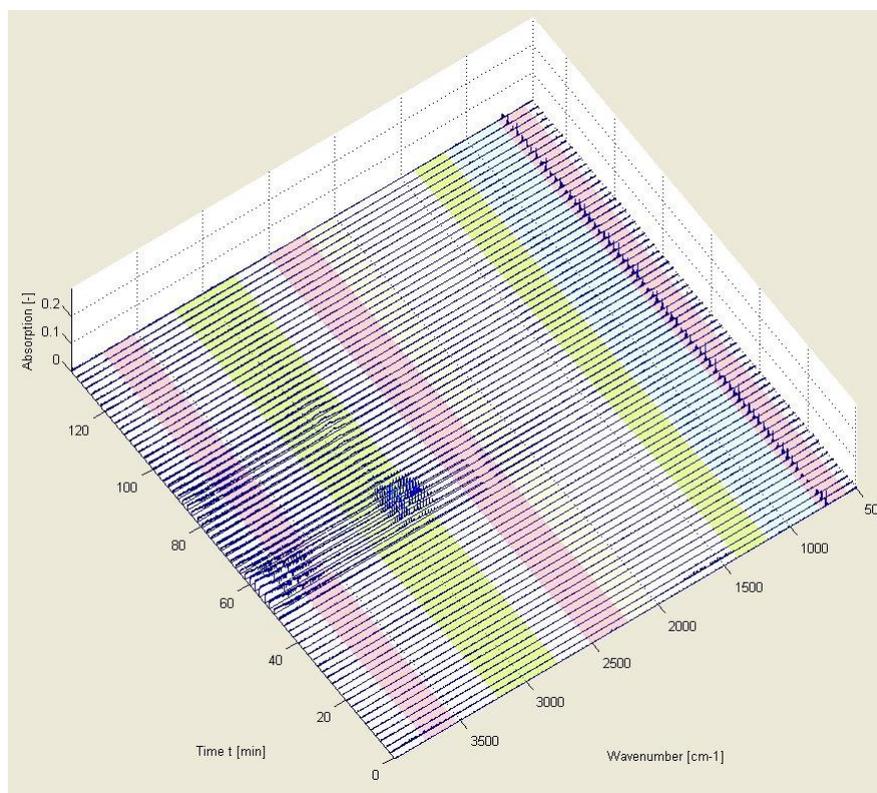


Abbildung 114: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 5K/min

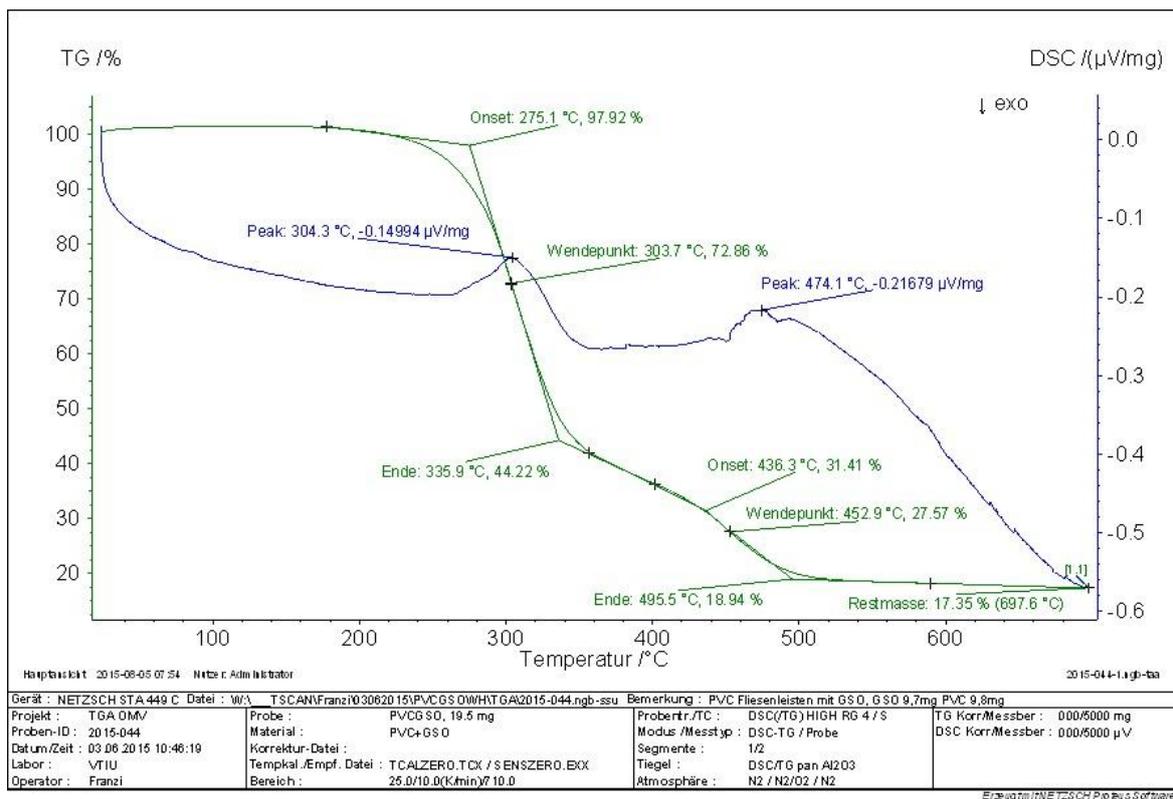


Abbildung 115: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

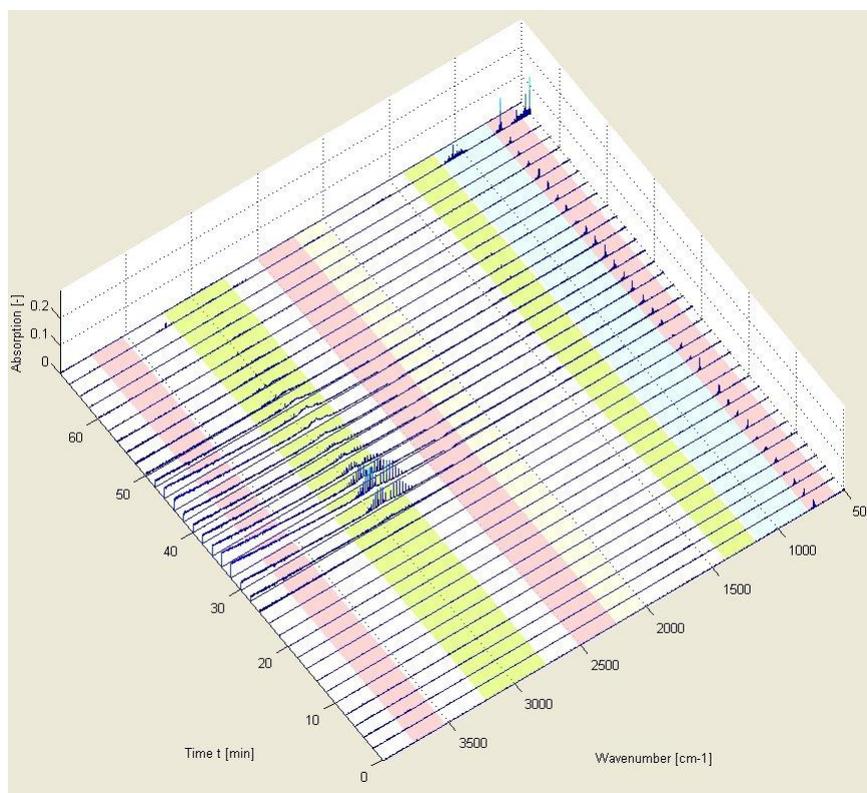


Abbildung 116: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

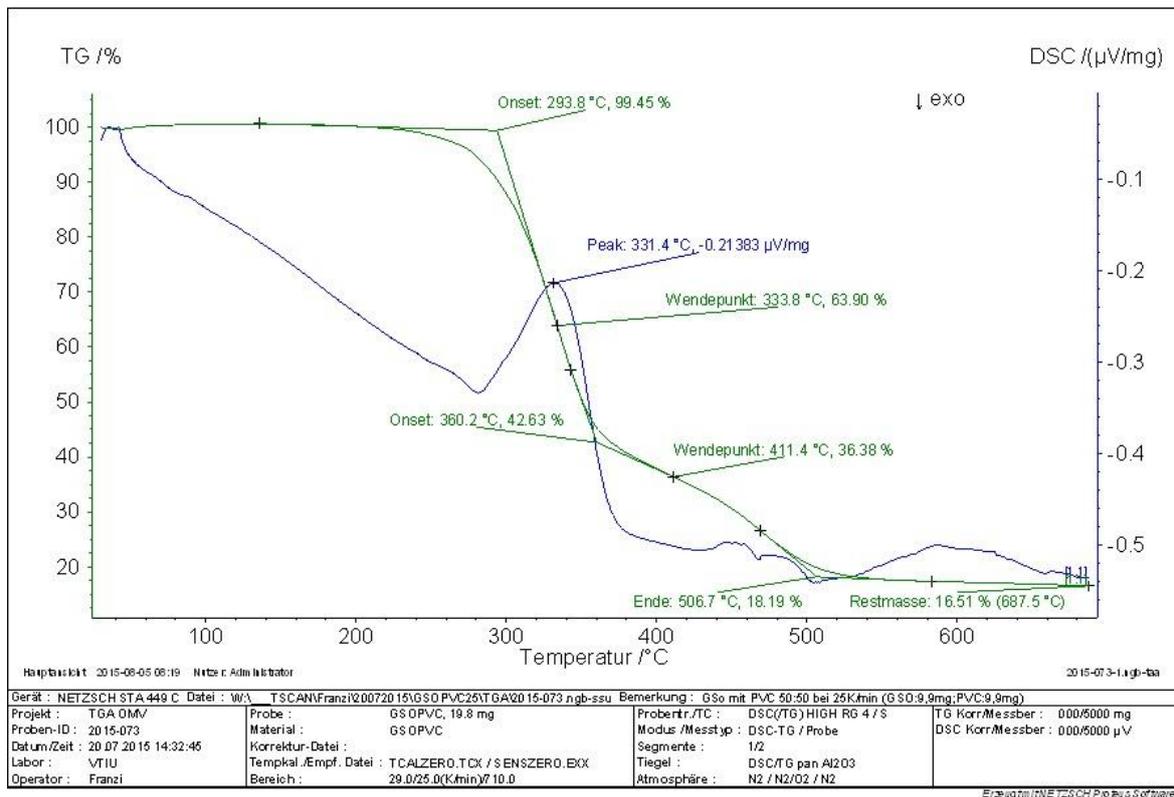


Abbildung 117: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min

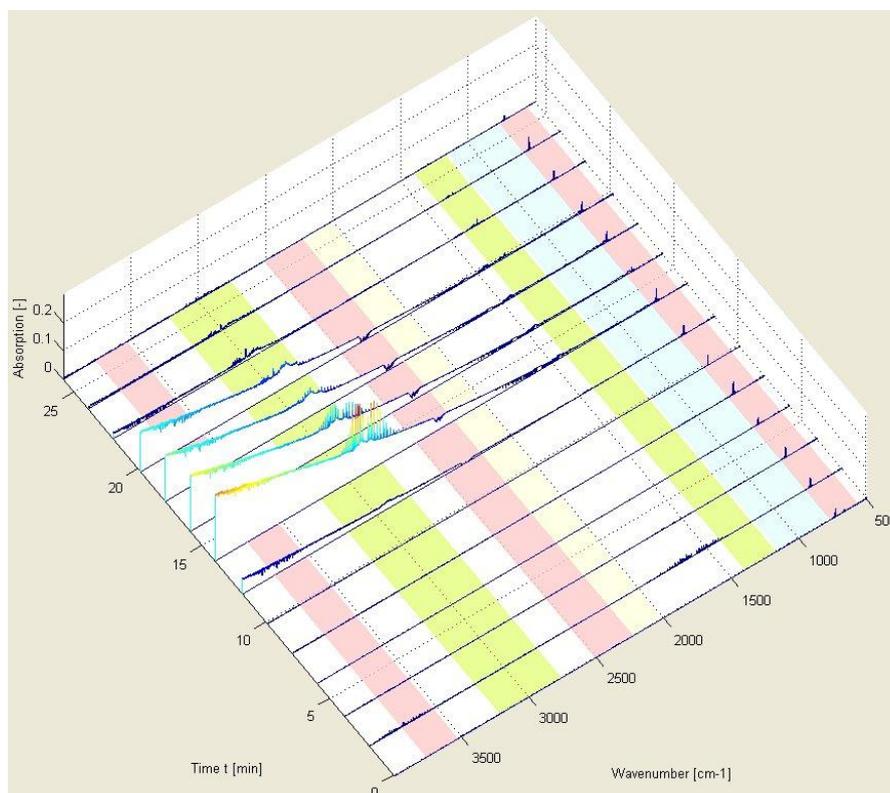


Abbildung 118: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyvinylchlorids und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 25K/min

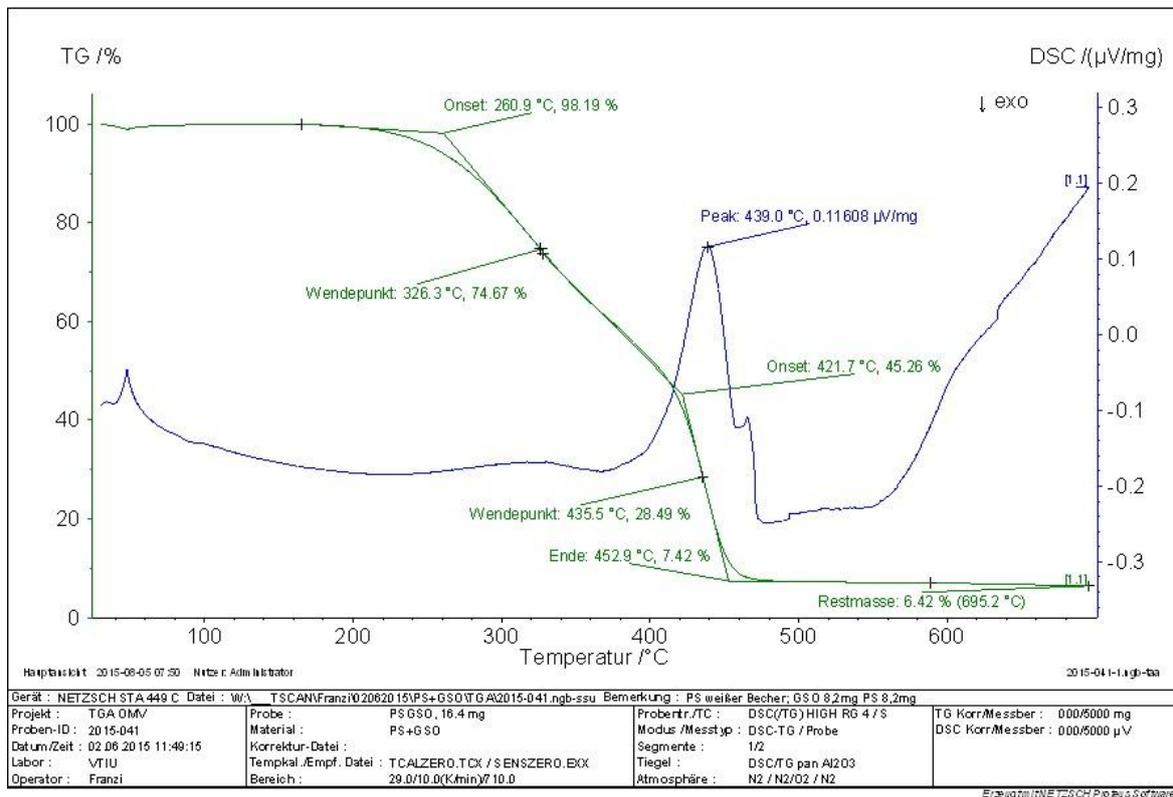


Abbildung 119: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polystyrols und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

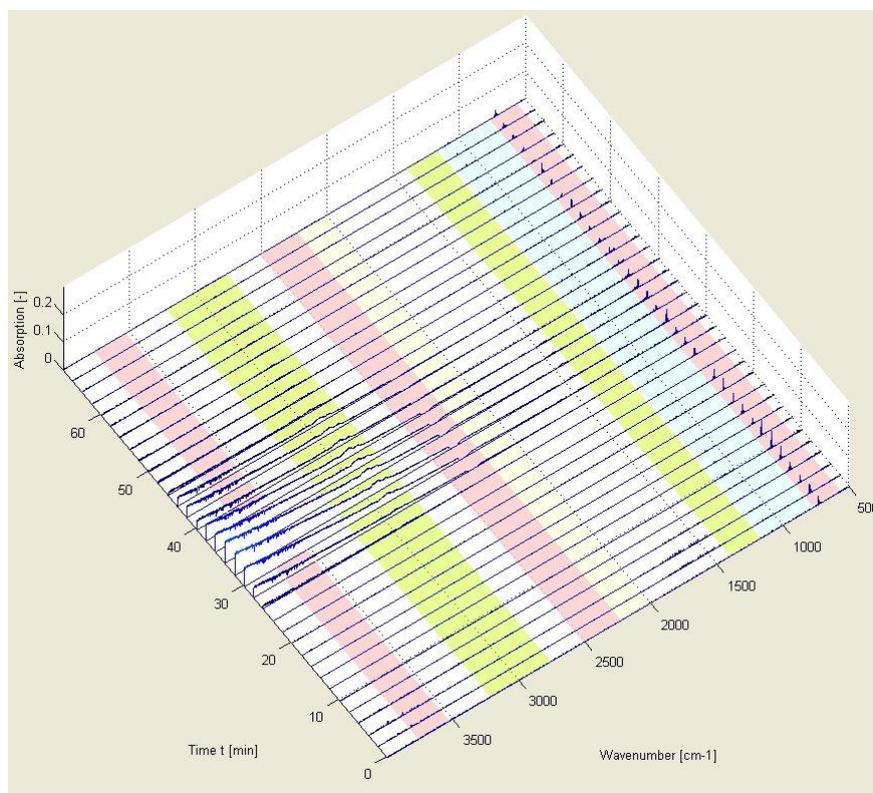


Abbildung 120: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polystyrols und des geklärten Sumpföls (GSO) bei 10K/min

Mischungen mit HVGO 50:50

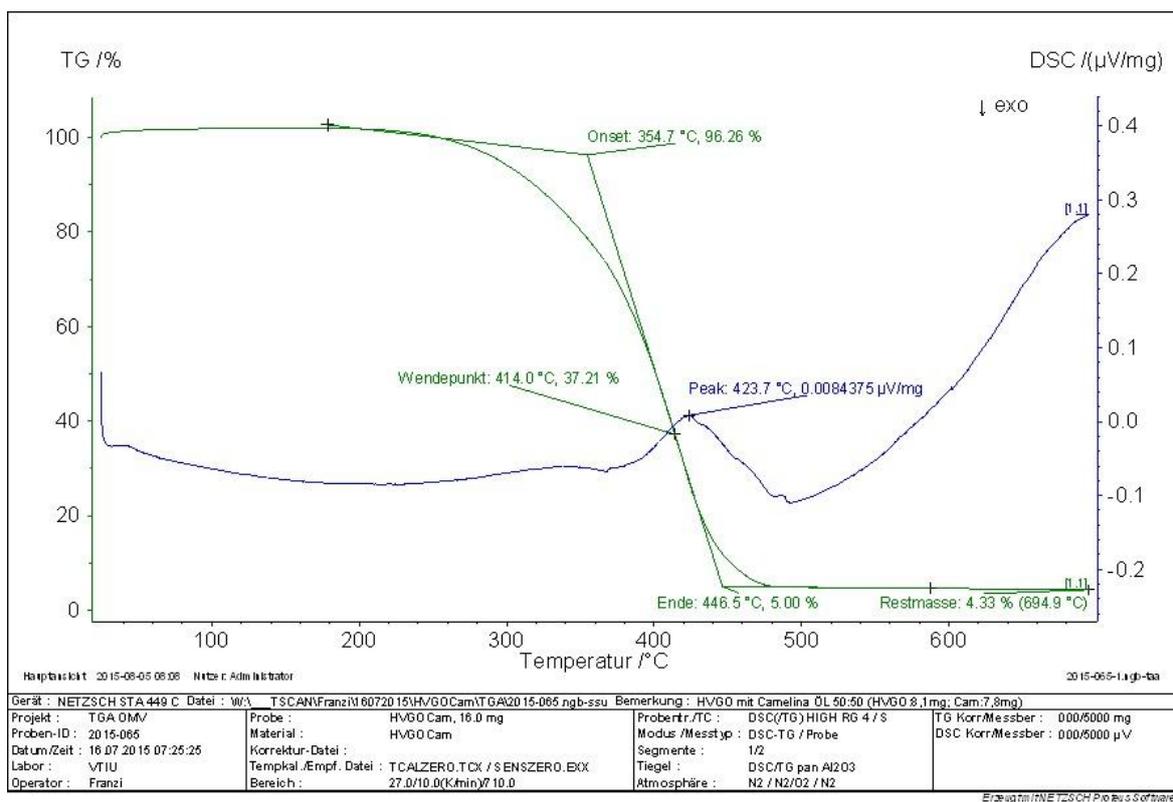


Abbildung 121: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

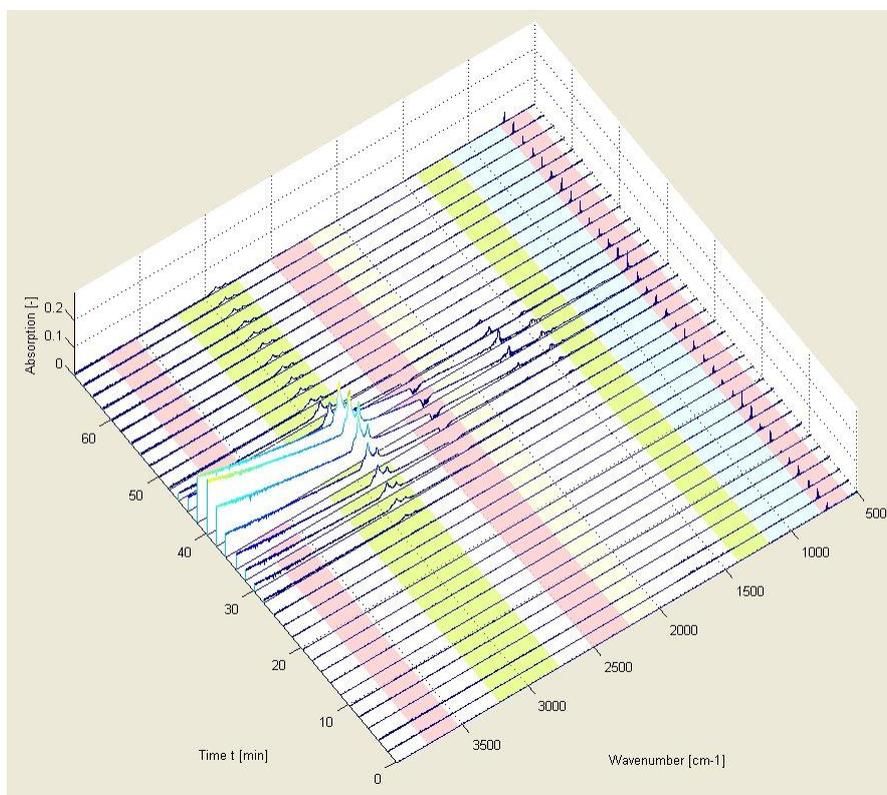


Abbildung 122: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

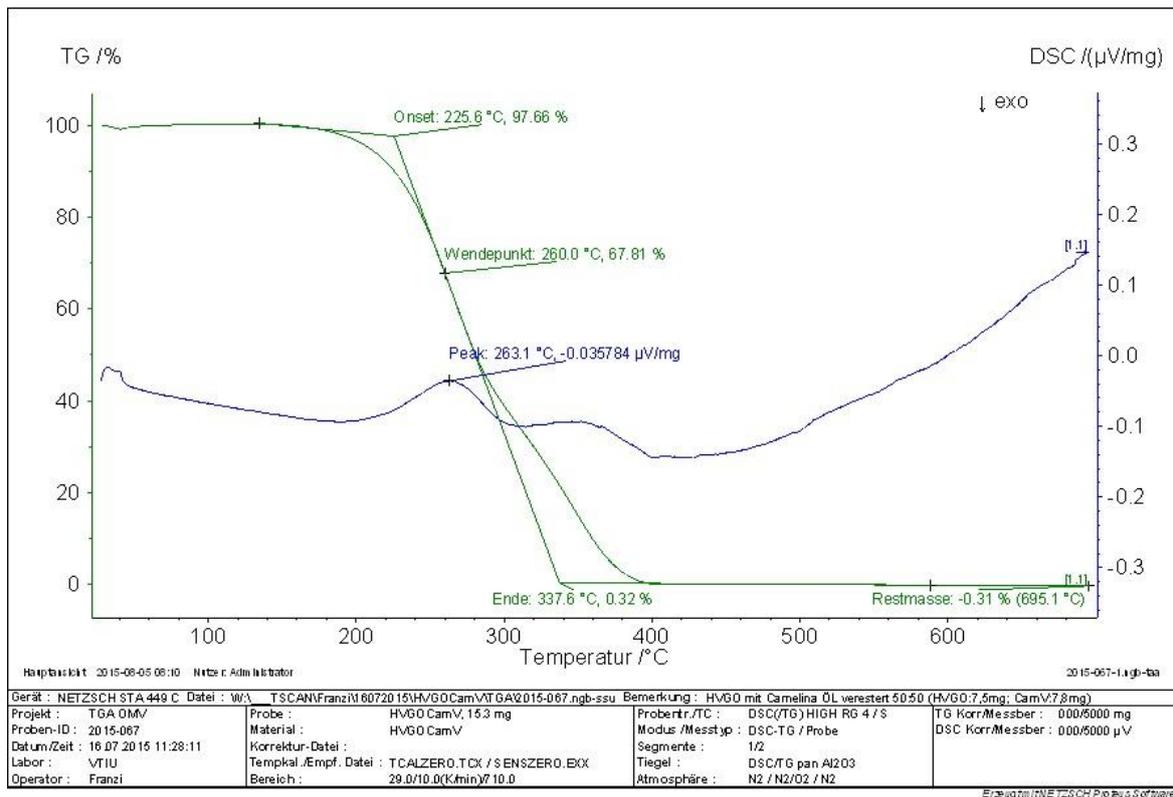


Abbildung 123: STA-Analyse der Mischung (50:50) des veresterten Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

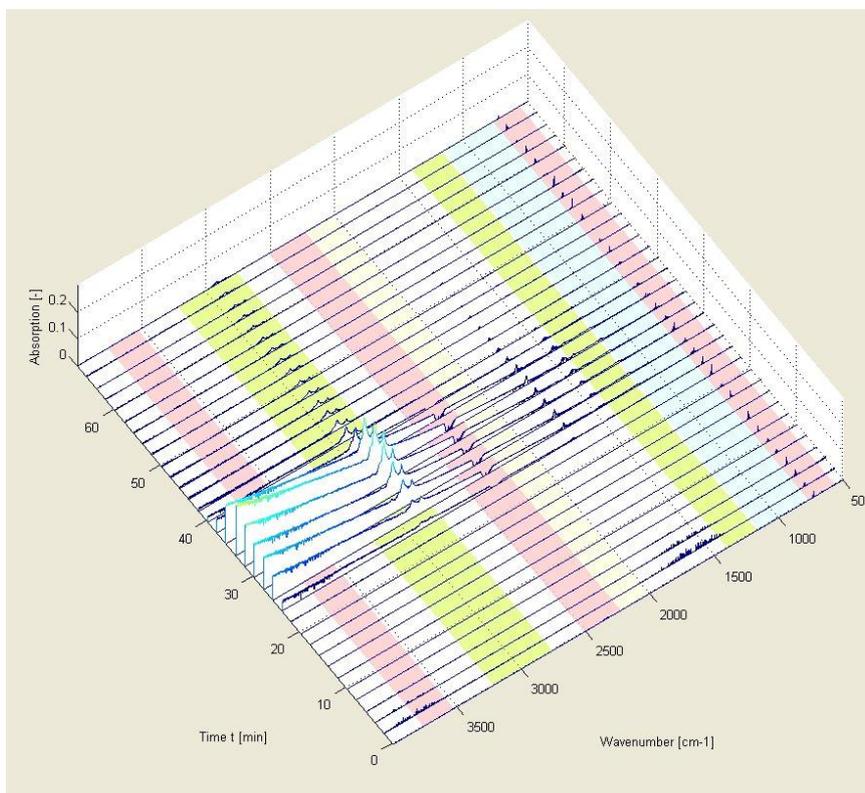


Abbildung 124: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des veresterten Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

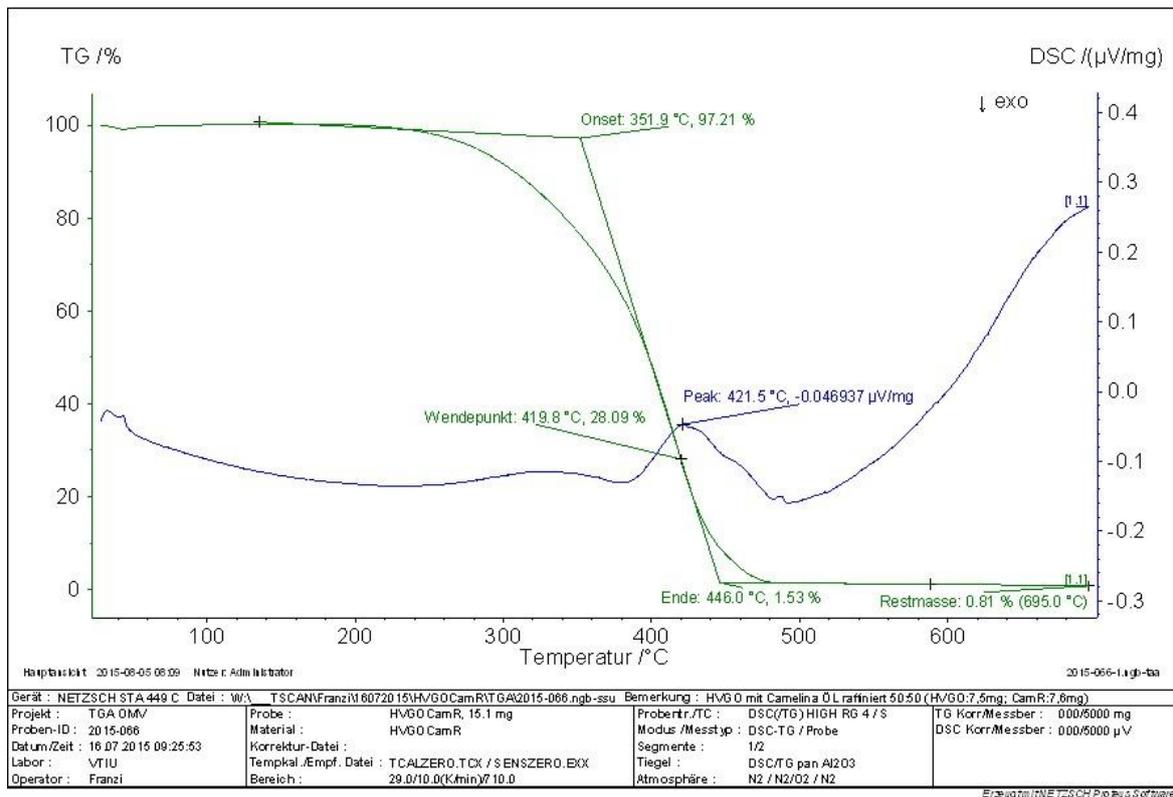


Abbildung 125: STA-Analyse der Mischung (50:50) des raffinierten Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

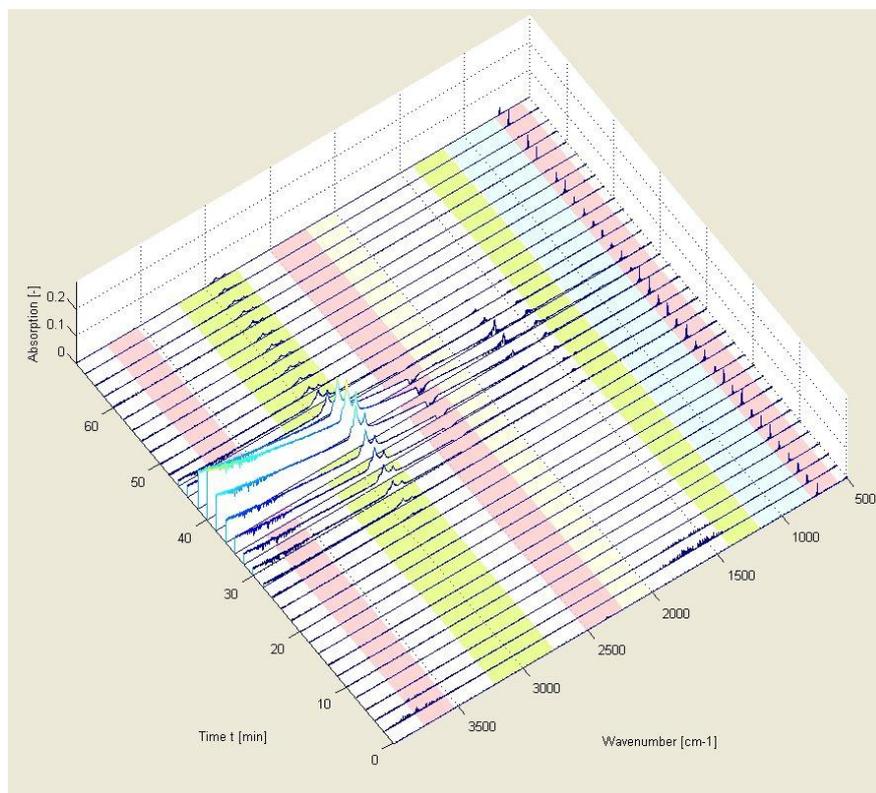


Abbildung 126: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des raffinierten Camelina Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

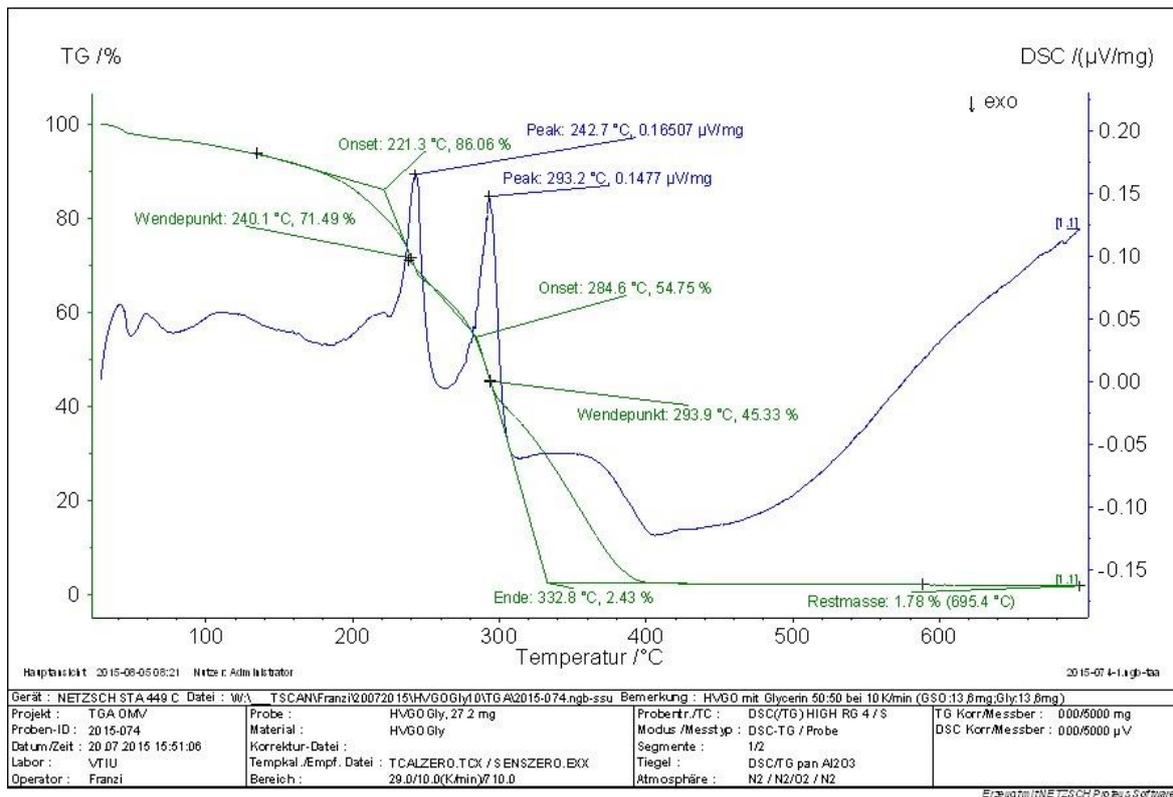


Abbildung 127: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Glycerins mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

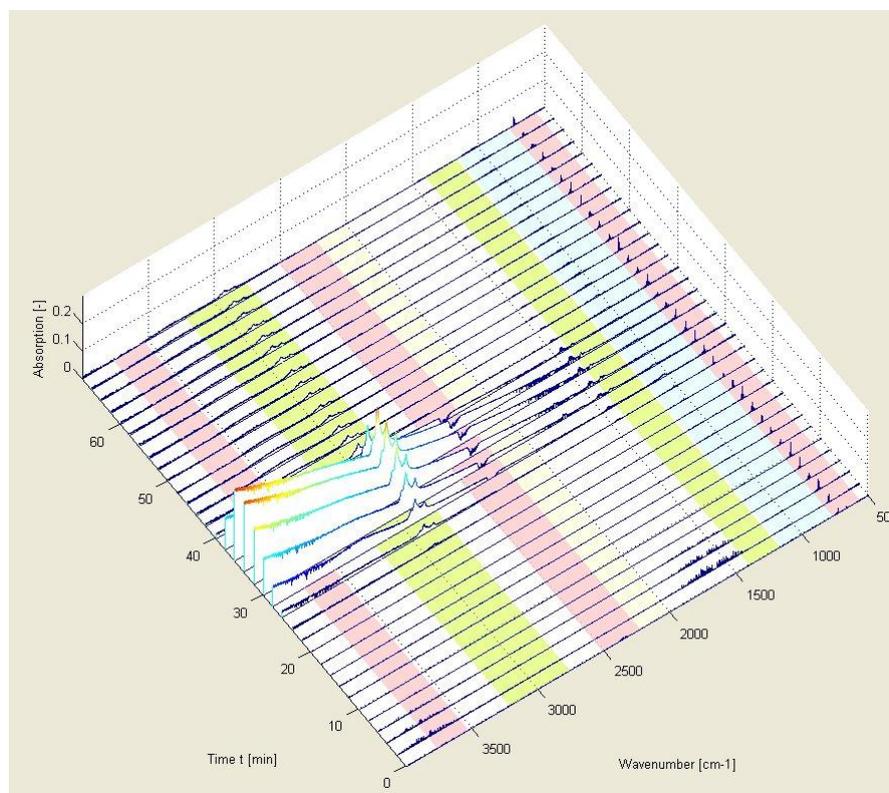


Abbildung 128: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Glycerins mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

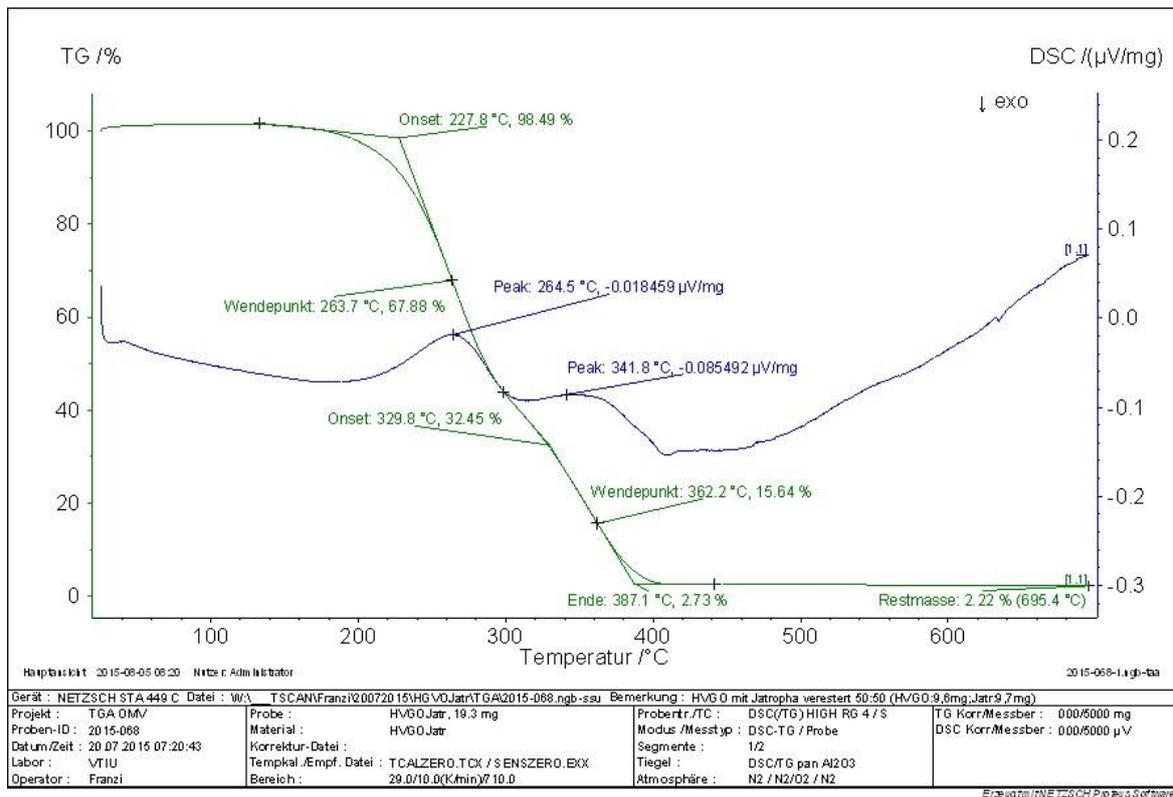


Abbildung 129: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Jatropha Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

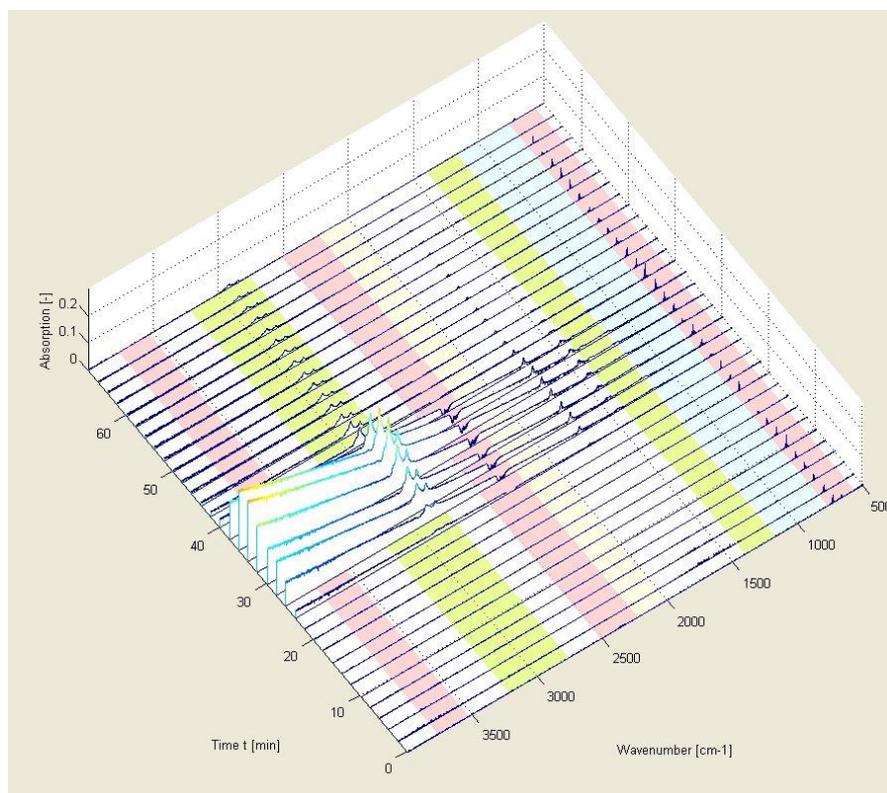


Abbildung 130: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Jatropha Öls mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

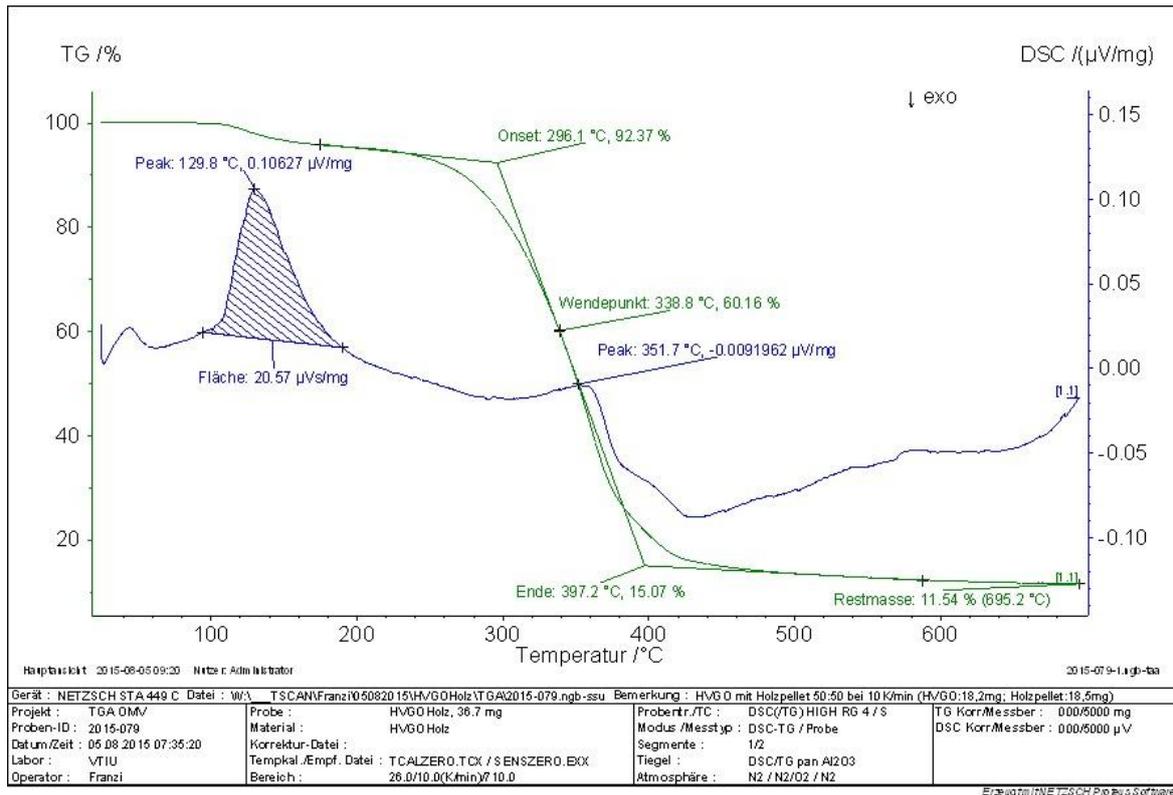


Abbildung 131: STA-Analyse der Mischung (50:50) eines Holzpellets mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

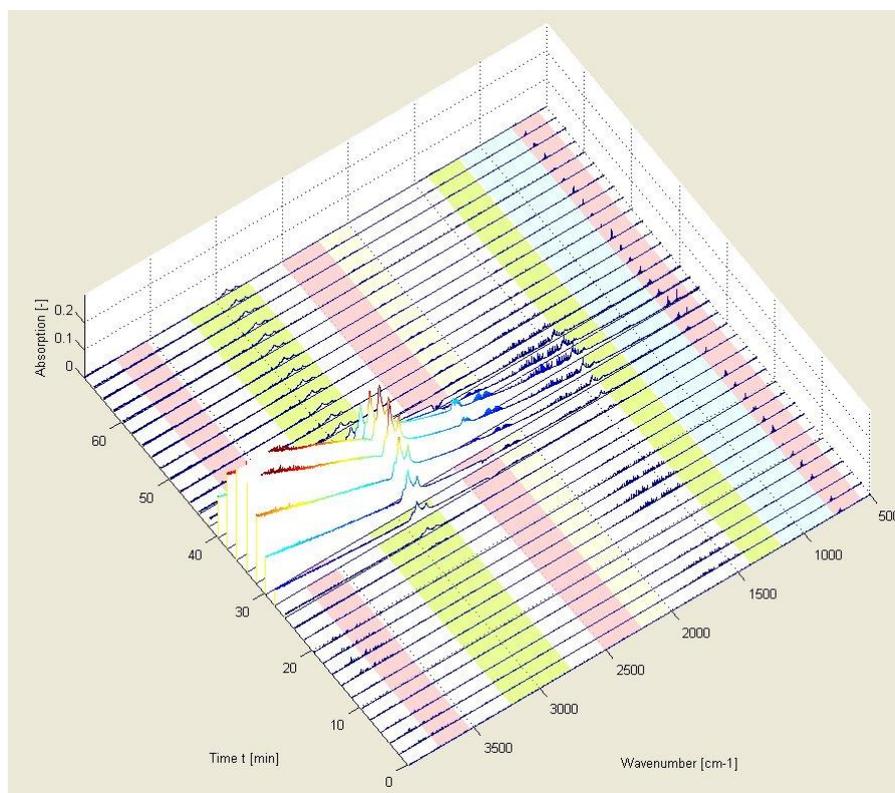


Abbildung 132: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) eines Holzpellets mit high vacuum gasoil (HVGO) bei 10K/min

Mischungen mit Camelina Öl im Verhältnis 50:50

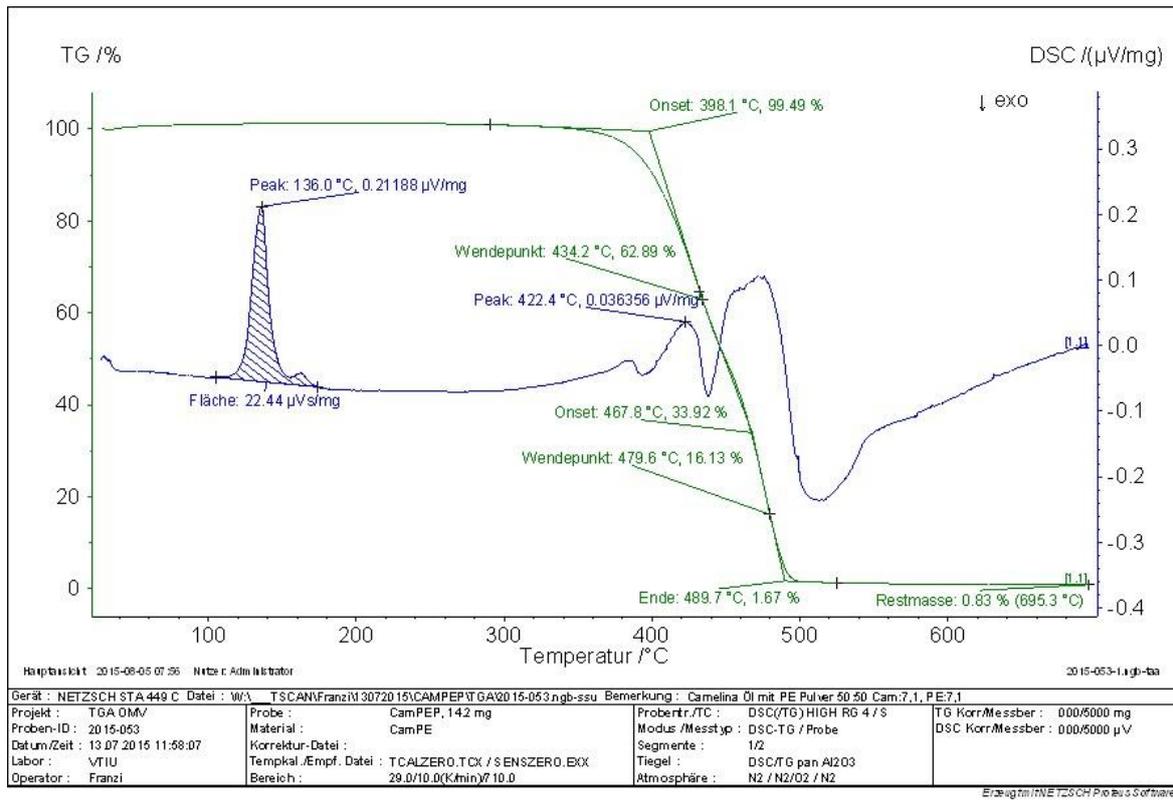


Abbildung 133: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers mit Camelina Öl bei 10K/min

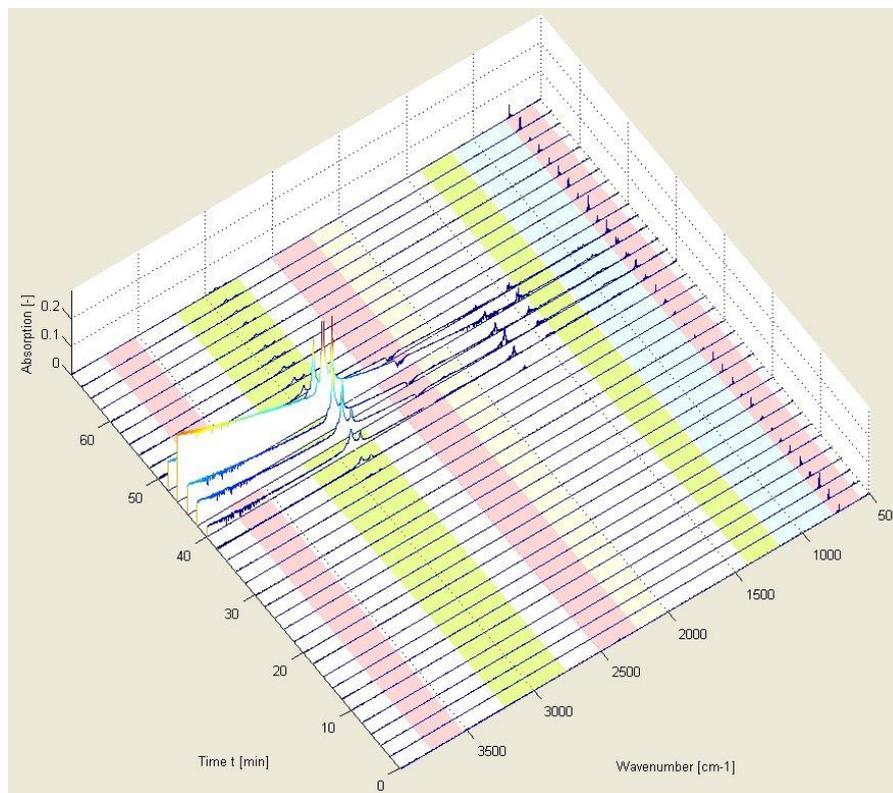


Abbildung 134: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polyethylenpulvers mit Camelina Öl bei 10K/min

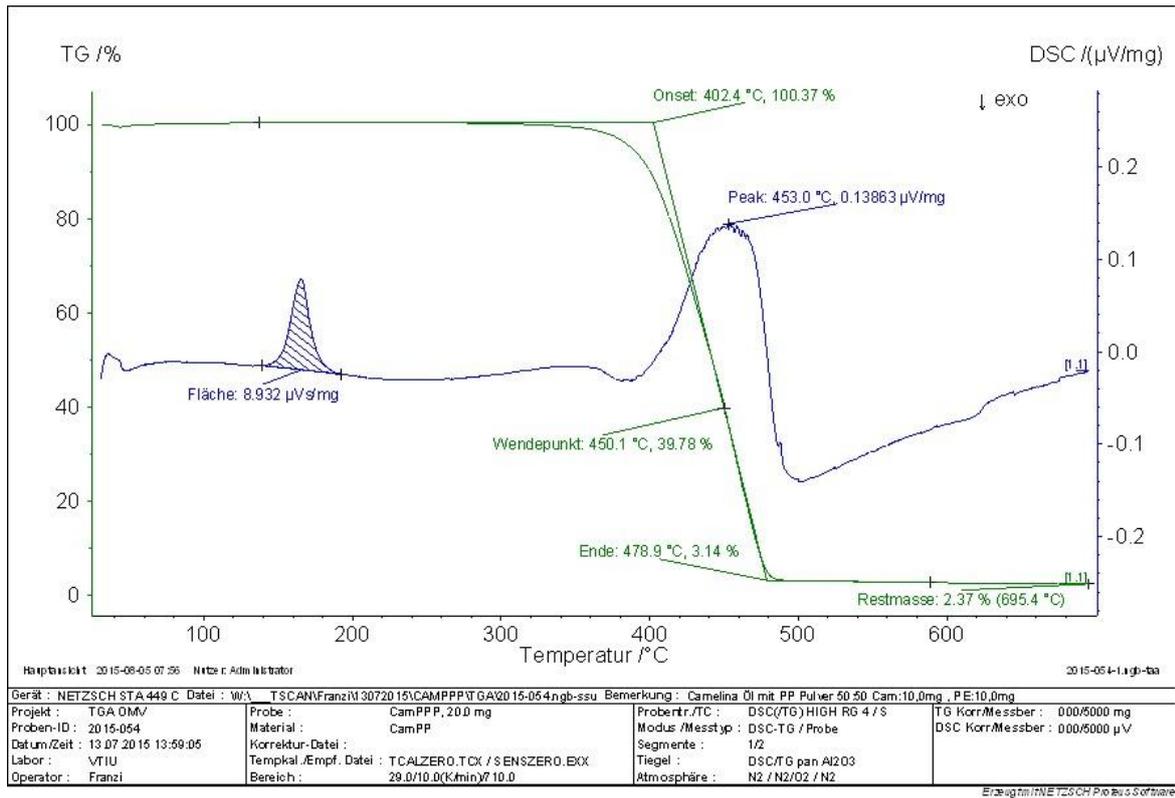


Abbildung 135: STA-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers mit Camelina Öl bei 10K/min

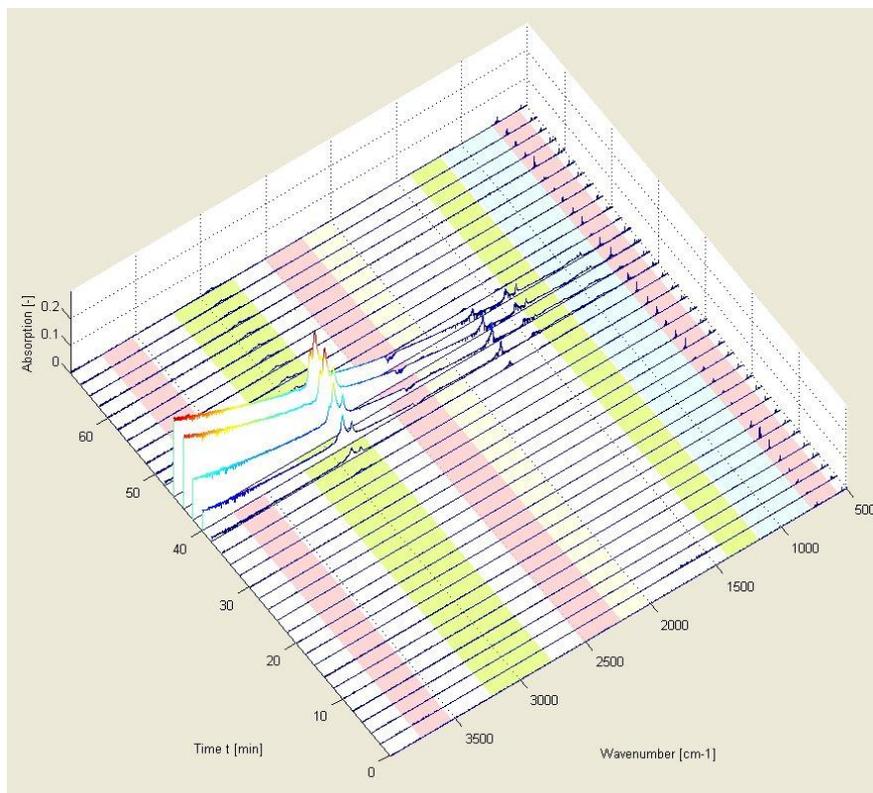


Abbildung 136: FTIR-Analyse der Mischung (50:50) des Polypropylenpulvers mit Camelina Öl bei 10K/min

Mischungen mit GSO im Verhältnis 25:75

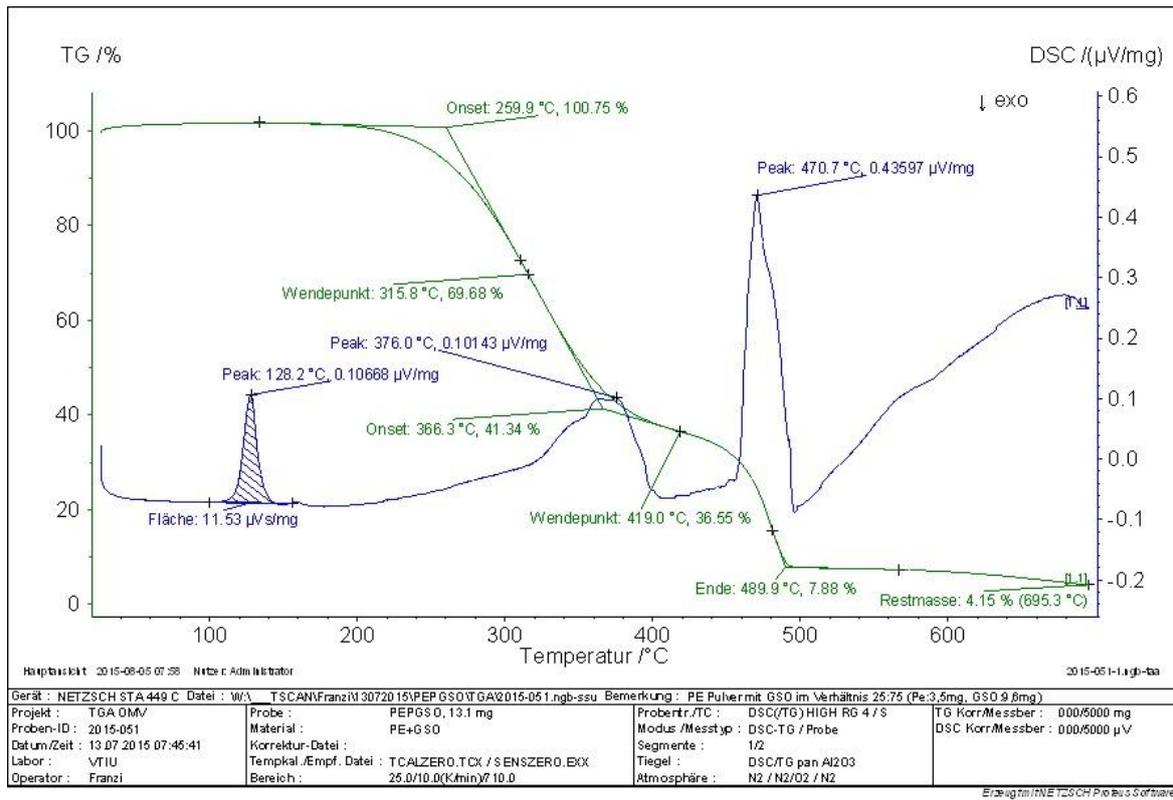


Abbildung 137: STA-Analyse der Mischung (25:75) des Polyethylenpulvers mit geklärtem Sumpföl (GSO) bei 10K/min

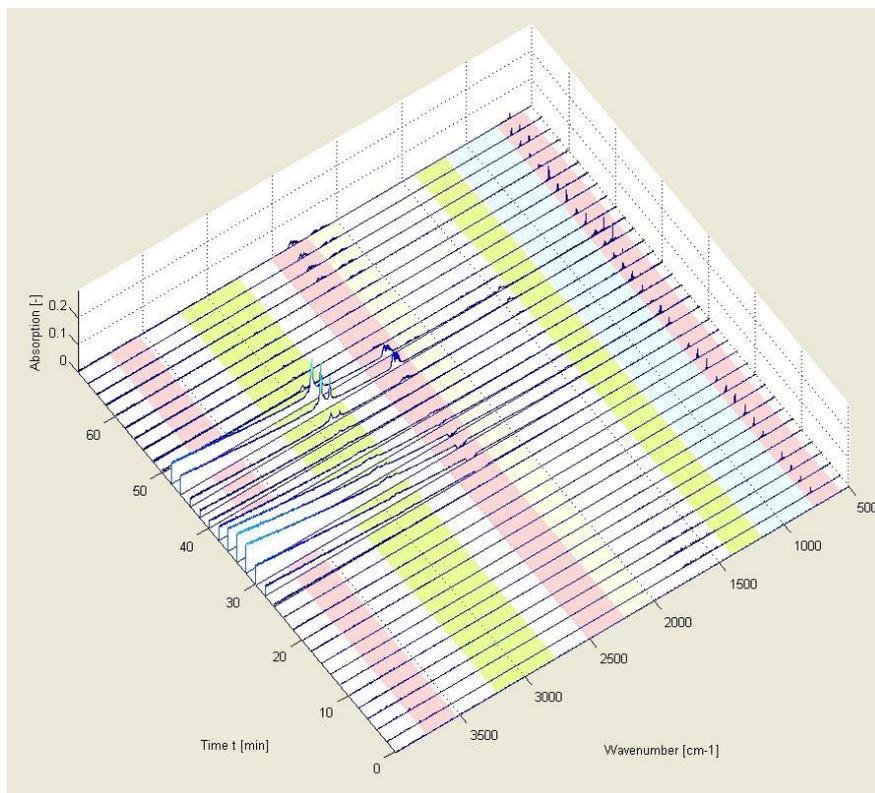


Abbildung 138: FTIR-Analyse der Mischung (25:75) des Polyethylenpulvers mit geklärtem Sumpföl (GSO) bei 10K/min

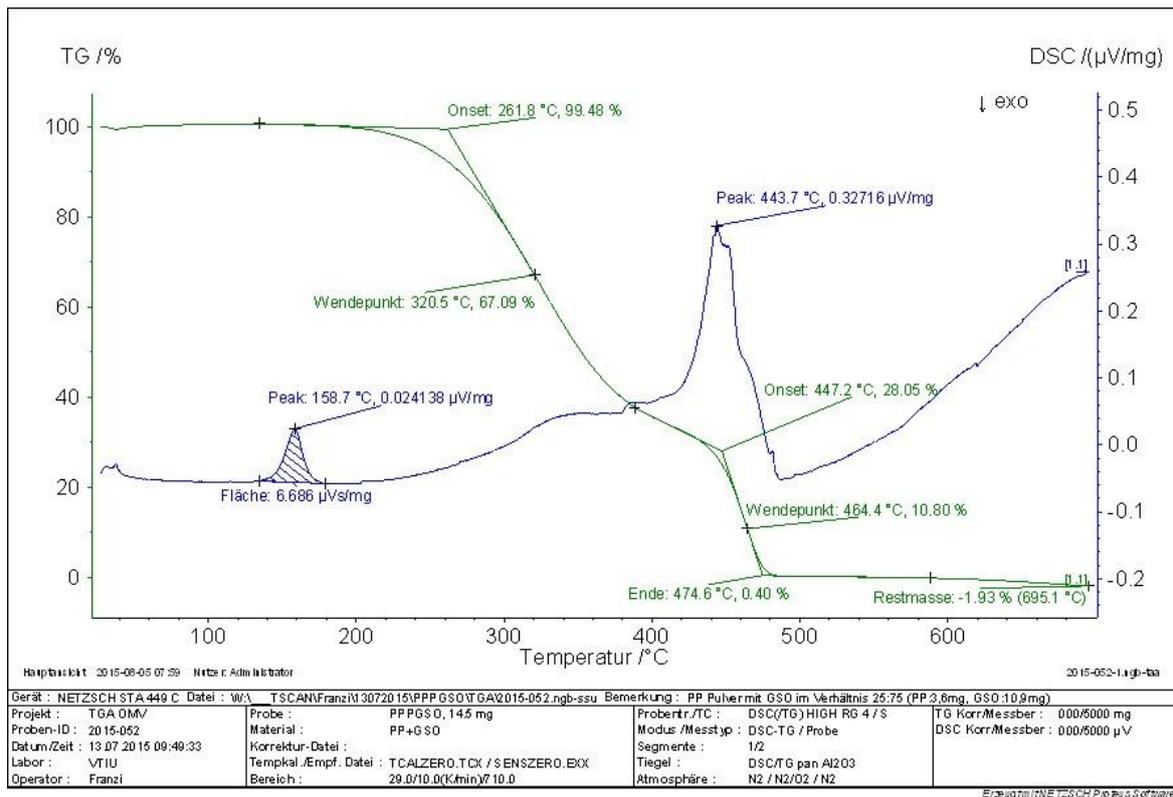


Abbildung 139: STA-Analyse der Mischung (25:75) des Polypropylenpulvers mit geklärtem Sumpfföl (GSO) bei 10K/min

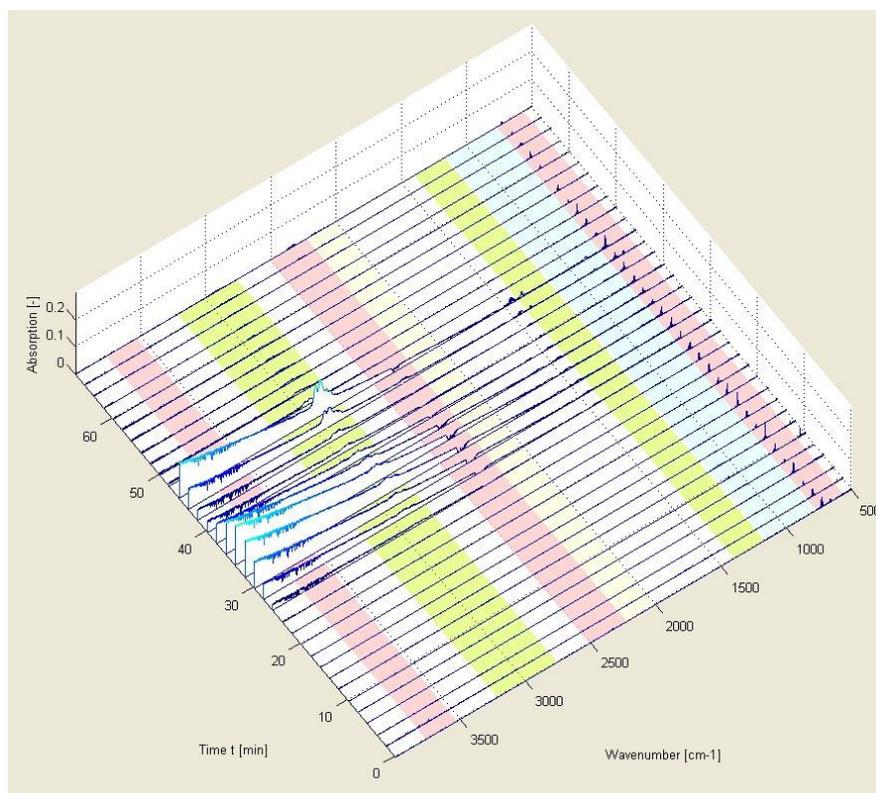


Abbildung 140: FTIR-Analyse der Mischung (25:75) des Polypropylenpulvers mit geklärtem Sumpfföl (GSO) bei 10K/min