

# Wenig bekannt, doch unverzichtbar: Surrogate

## *Fairly Unknown, yet Rather Indispensable: Surrogates*

Thomas Wallek

Surrogate sind Ersatzmischungen, bestehend aus einigen wenigen chemischen Komponenten, die die physikalisch-chemischen Eigenschaften realer Gemische aus mehreren hundert oder tausend Komponenten möglichst gut nachbilden sollen. Insbesondere im Bereich der Motorenentwicklung stellen Treibstoff-Surrogate einen unverzichtbaren Baustein zur Simulation und experimentellen Validierung der innermotorischen Verbrennung und Abgasbehandlung dar.

Die Entwicklung immer effizienterer Verfahren im Bereich der innermotorischen Verbrennung und Abgasbehandlung erfordert den Einsatz hochkomplexer Simulationsmethoden und deren experimentelle Validierung am Prüfstand.

Kommerzielle Kraftstoffe bestehen aus hunderten chemischen Komponenten und unterliegen zudem deutlichen Schwankungsbreiten in der Zusammensetzung, abhängig vom zugrundeliegenden Rohöl, von der Raffinierung und den verwendeten Additiven, die regional und saisonal unterschiedlich sein können. Zudem sollen Motoren weltweit mit Kraftstoffen verschiedenster Normen funktionieren und ihre Leistungs- und Abgaswerte einhalten. Eine weitere Herausforderung besteht darin, Motoren auch heute schon für den weiteren Zusatz biogener Komponenten fit zu machen und deren Auswirkungen auf Leistungs- und Abgaswerte abzuschätzen.

### **Die Herausforderung:**

#### **Reduktion der Vielfalt auf das Wesentliche**

Unter diesen Gesichtspunkten sind kommerzielle Kraftstoffe aus mehreren Gründen nur bedingt als Grundlage der Motorenentwicklung einsetzbar. So können beispielsweise die zur Simulation der innermotorischen Verbrennung entwickelten Reaktionsmechanismen nur etwa 40 chemische Komponenten berücksichtigen. Des Weiteren setzt die Anwendung rigoroser thermodynamischer Modelle in Simulationsprogrammen in der Regel die Verfügbarkeit physikalisch-chemischer Stoffdaten wie >

*Surrogates are substitute mixtures comprising just a few chemical compounds that emulate the physicochemical properties of real mixtures which may consist of several hundreds or thousands of compounds. Particularly in the field of engine development, fuel surrogates are an indispensable component for the simulation and experimental validation of internal engine combustion and exhaust gas treatment.*

*The development of increasingly efficient processes in the area of internal engine combustion and exhaust gas treatment requires the use of highly complex simulation methods and their experimental validation on the test bench.*

*Commercial fuels are made up of hundreds of chemical components and are subject to significant compositional variation, depending on the underlying crude oil and the refining process and additives used, which may vary regionally and seasonally. In addition, engines all over the world should work with fuels of various standards and comply with their performance and emission standards. Another challenge is to make engines fit for the further addition of biogenic components today and to estimate their effects on performance and exhaust emissions.*

#### **The challenge: reducing diversity to the essentials**

*From these points of view, commercial fuels can only be used to a limited extent as a basis for engine development for a number of reasons. For example, the reaction mechanisms developed to simulate internal engine combustion can only consider about 40 chemical components. Furthermore, the application of rigorous thermodynamic models in simulation programs typically requires the availability of physicochemical data such as density, boiling point, transport properties, or cetane/octane number. However, only for a fraction of the components found in a real fuel these data are experimentally available or can reliably be estimated. Finally, the number >*



© privat

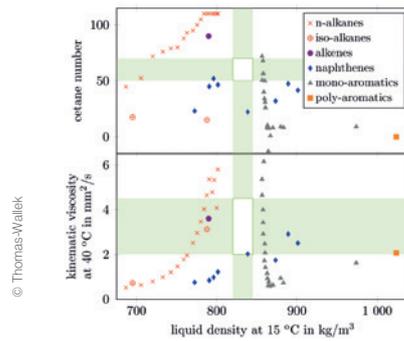
Thomas Wallek forscht und lehrt am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik und leitet die Arbeitsgruppe „Prozesstechnik und Gemischthermodynamik“.

*Thomas Wallek conducts research and teaches at the Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, and heads the working group "Process technology and thermodynamics of mixtures".*



**Abbildung 1:**  
Dichte, kinematische Viskosität und Cetanzahl typischer Kraftstoffkomponenten zusammen mit den zugehörigen Spezifikationen für europäische Dieselmotorkraftstoffe (grün hinterlegt). Der mittlere Bereich kennzeichnet den für beide Eigenschaften nach DIN EN 590 simultan zu erfüllenden Bereich. Dieser muss vom resultierenden Surrogat getroffen werden.

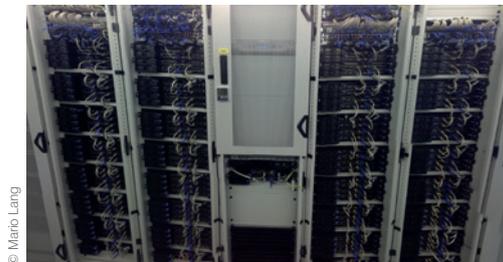
**Figure 1:**  
*Density, kinematic viscosity and cetane number of typical fuel components together with the associated specifications for European diesel fuels (highlighted in green). The middle area indicates the area to be fulfilled simultaneously for both properties according to DIN EN 590. This must be hit by the resulting surrogate.*



Dichte, Siedepunkt, Transporteigenschaften oder Cetan- bzw. Oktanzahl voraus, die aber nur für einen Bruchteil der in einem realen Kraftstoff vorkommenden Komponenten bekannt sind oder verlässlich abgeschätzt werden können. Zu guter Letzt ist die Anzahl der in Computersimulationen verwendeten chemischen Komponenten aus Rechenzeit-Gründen stark eingeschränkt.

Daher war es Ziel der Arbeitsgruppe, Treibstoffsurrogat mit reproduzierbaren Eigenschaften zu entwickeln, die aus lediglich fünf bis zehn chemischen Komponenten bestehen, für die verlässliche Stoffdaten und geeignete Reaktionsmechanismen verfügbar sind und die somit in Computersimulationen und auf Prüfständen zur Abbildung des realen Verhaltens kommerzieller Kraftstoffe eingesetzt werden können.

**Abbildung 2:**  
„Number Cruncher“ zur Surrogat-Optimierung: Der „dCluster“ des Zentralen Informatikdienstes der TU Graz.  
**Figure 2:**  
“Number cruncher” for surrogate optimization: the “dCluster” provided by the IT Services of Graz University of Technology.



**Vom Rohöl über Diesel zum Benzin**

Ausgehend von Rohöl wurde ein Algorithmus zur Optimierung von Surrogaten entwickelt, der schrittweise auf Diesel und Benzin erweitert wurde. Der Algorithmus basiert auf einer Optimierungsrechnung, bei der als Zielgrößen die Eigenschaften des realen Kraftstoffs vorgegeben werden und die Zusammensetzung des Surrogats zur optimalen Übereinstimmung mit diesen Eigenschaften entsprechend angepasst wird. Solche Zielgrößen beinhalten zum einen thermophysikalische Eigenschaften wie Dichte, Viskosität und Siedekurve, die für Spraybildung und weitere physikalische Vorgänge im Motor wichtig sind. Zum anderen werden Stoffwerte zur Charakterisierung von Zündverhalten und Verbrennung berücksichtigt, wie etwa Octan- oder Cetanzahl, Kohlenstoff-zu-Wasserstoff-Verhältnis, Heizwert oder

of chemical components used in computer simulations is severely limited for computation time reasons.

Therefore, the aim of the working group was to develop fuel surrogates with reproducible properties consisting of only 5-10 chemical components for which reliable property data and appropriate reaction mechanisms are available and which can therefore be used in computer simulations and test rigs to map the real behavior of commercial fuels.

**From crude oil to diesel and petrol**

Starting from crude oil, an algorithm for the optimization of surrogates was developed, and this was gradually extended to include diesel and gasoline. The algorithm is based on an optimization calculation in which the bulk properties of the real fuel are specified as target variables, and the composition of the surrogate is adjusted accordingly for optimal matching with these properties. Such targets include thermophysical properties such as density, viscosity and boiling curve, which are important for spray formation and other physical processes in the engine. On the other hand, further properties are taken into account for the characterization of ignition behavior and combustion, such as octane/cetane number, carbon-to-hydrogen ratio, calorific value or the threshold sooting index. Figure 1 illustrates the "target area" for two such criteria to be simultaneously met by the surrogate, along with the contributions of the substance groups used.

The algorithm uses a selection of about 100 typical chemical substances in the form of a database from which the surrogates can be assembled. Through close cooperation with the Dortmund Data Bank, the world's largest factual database for thermophysical property data, comprehensive experimental data and estimation methods for determining the required pure component properties are available.

Since optimization calculations can use different strategies to determine the optimal composition, such as "F to Enter" and "F to Remove," the computational burden of optimizing a surrogate can be up to a month, which is why these calculations use a Linux cluster provided by the Central IT Services of Graz University of Technology (see Fig. 2).

Special emphasis was placed on assessing the addition of additives and biogenic components to fossil fuels. In the case of petrol, these are different alcohols and ethers; in diesel, fatty acid esters are added in the form of biodiesel. Predicting the effects of such additions using the algorithm is the basis

Rußindex. Abbildung 1 veranschaulicht den „Zielbereich“ für zwei solche Kriterien, der vom Surrogat zu treffen ist, zusammen mit den Beiträgen der verwendeten Stoffgruppen.

Dem Algorithmus steht eine Auswahl von etwa 100 typischen chemischen Stoffen in Form einer Datenbank zur Verfügung, aus dem die Surrogate zusammengesetzt werden können. Durch enge Zusammenarbeit mit der Dortmund Data Bank, der weltweit größten Faktendatenbank für thermophysikalische Stoffdaten, stehen umfangreiche Messdaten sowie Abschätzmethoden zur Bestimmung der erforderlichen Reinstoffeigenschaften zur Verfügung.

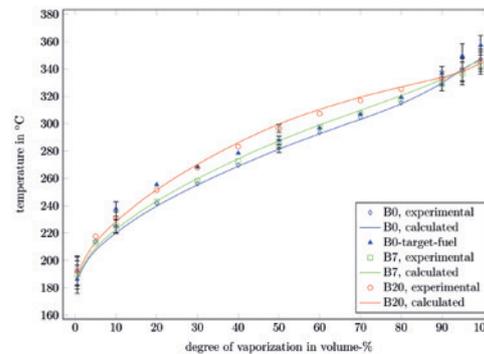
Da die Optimierungsrechnungen verschiedene Strategien zur Bestimmung der optimalen Zusammensetzung einschlagen können, wie beispielsweise „F to Enter“ & „F to Remove“, kann der Rechenaufwand für die Optimierung eines Surrogats bis zu einem Monat betragen, weshalb für diese Rechnungen ein Linux-Cluster des Zentralen Informatikdienstes der TU Graz genutzt wird (siehe Abbildung 2).

Besonderer Wert wurde auf die Beurteilung der Zugabe von Additiven und biogenen Komponenten zu fossilen Kraftstoffen gelegt. Bei Ottokraftstoffen sind dies verschiedene Alkohole und Ether, bei Diesel werden Fettsäureester in Form von Biodiesel zugegeben. Die Vorausberechnung der Auswirkungen solcher Zugaben mithilfe des Algorithmus ist die Grundlage zur weiteren Steigerung biogener Anteile in kommerziellen Treibstoffen und zur Entwicklung sogenannter „Design Fuels“. Am Beispiel von Biodiesel veranschaulicht Abbildung 3 die Änderung der Siedekurve mit steigendem Biodieselanteil von 0 Prozent bis 20 Prozent.

Ein Ausblick auf die Weiterentwicklung der Methode ist die direkte Koppelung von CFD (Computational Fluid Dynamics)-Software zur Simulation des Sprayverhaltens (siehe Abbildung 4) sowie Reaktionskinetik-Software zur Simulation des Zündverhaltens mit dem Surrogat-Algorithmus, um dessen Vorhersagegenauigkeit weiterzusteigern. Dies wurde in einem ersten interdisziplinären Projekt zusammen mit dem Kompetenzzentrum Virtual Vehicle (VIF) bereits erstmals umgesetzt.

Ein „Nachteil“ von Treibstoffsurrogaten soll nicht verschwiegen werden: Da diese aus hochreinen Chemikalien zu Apothekenpreisen zusammengemischt werden, kann der Literpreis eines Surrogats mehrere hundert Euro betragen – ein echter „Premium-Kraftstoff“ sozusagen! ■

for further increasing biogenic shares in commercial fuels and developing so-called “design fuels”. Using the example of biodiesel, Figure 3 illustrates the change in the boiling curve with increasing biodiesel content from 0% to 20%.

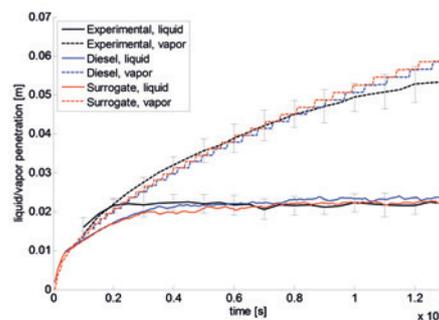


© Thomas-Wallek

**Abbildung 3:** Siedekurve ASTM D86 (äquivalent zu EN ISO 3405) von Dieselmotorkraftstoff mit 0 Prozent (B0), 7 Prozent (B7) und 20 Prozent (B20) Biodieselanteil, zur Veranschaulichung der Änderung des Siedeverhaltens mit zunehmender Biodiesel-Beimischung.

**Figure 3:** Boiling curve ASTM D86 (equivalent to EN ISO 3405) of diesel fuel with 0% (B0), 7% (B7) and 20% (B20) biodiesel content, illustrating the change in boiling behavior with increasing biodiesel share.

An outlook for the further development of the method is the direct coupling of CFD (computational fluid dynamics) software for simulation of spray behavior (see Figure 4) and reaction kinetics software for simulation of the ignition behavior with the surrogate algorithm in order to further increase its predictive accuracy. This was already implemented for the first time in a first interdisciplinary project together with the Competence Center Virtual Vehicle (VIF).



© VIF

**Abbildung 4:** Ergebnisse von CFD-Simulationen für das Dampf-flüssig-Sprayverhalten eines Dieselmotorkraftstoffs. **Figure 4:** Results of CFD simulations for the vapor-liquid spray penetration behavior of a diesel fuel.

One “disadvantage” of fuel surrogates should not be concealed. Since they are mixed together from high-purity chemicals at pharmacy prices, the liter price of a surrogate can amount to several hundred euros – a real “premium fuel”, so to speak! ■