



Dipl.-Ing. Anton Markus Reiter, BSc

Thermodynamische Beschreibung von fossilen und biogenen Treibstoffen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dr.Ing. Andreas Pfennig

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

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 Dissertation identisch.

Datum

Unterschrift

Es ist nicht genug, zu wissen, man muss auch anwenden.

Es ist nicht genug, zu wollen, man muss auch tun.

(Johann Wolfgang von Goethe)

Danksagung

Das Gelingen einer Arbeit beruht immer auf der Zusammenarbeit mehrerer Menschen. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich im Laufe meiner gesamten Studienzeit und während des Verfassens dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Wallek für die, in jeder Hinsicht, exzellente Betreuung und Unterstützung bedanken, ohne die es nicht möglich gewesen wäre, diese Arbeit abzuschließen. Besonders möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, viele Kongresse und Konferenzen zu besuchen. Diese Veranstaltungen waren neben dem fachlichen Austausch, der Möglichkeit neue Kontakte zu knüpfen eine enorme persönliche Bereicherung.

Besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig für die immer in jeden Bereich exzellente Betreuung und volle Unterstützung. Besonders hervorheben möchte ich die immer ehrliche, offene und zugleich fördernde Kritik sowie die unzähligen Anregungen, durch die immer ein Fortschritt erzielt werden konnte.

Großer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Eichseder für die Übernahme der Zeitbegutachtung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Peter Reinberger, der die Durchführung dieser Arbeit seitens des Industriepartners wohlwollend unterstützt und gefördert hat.

Bedanken möchte ich mich beim Institutsvorstand sowie bei allen Kolleginnen und Kollegen für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima und die wohlwollende Unterstützung während des Bearbeitens und Verfassens dieser Arbeit. Besonders hervorheben möchte ich dabei meine Kollegin Frau Dipl.-Ing. Kathrin Kos und Frau Jutta Freißmuth sowie Frau Eveline Schemitsch-Hirmke aus der Verwaltung.

Großer Dank gilt meinem Freundeskreis, der mir stets Rückhalt bot, sowie viel Freude und Spaß bereitete. Gemeinsame Urlaube und viele weitere gemeinsame Aktivitäten in den heimischen Alpen sind unvergessliche Momente. Genau diese Momente lassen allen Stress und Probleme vergessen, den Kopf frei werden und sind stete Quellen voller Energie, Motivation und Inspiration.

Der größte Dank gilt meinen Eltern Anton und Elisabeth Reiter, die mir stete Wegbegleiter und Ratgeber waren und die mich bei meinen Vorhaben in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Kurzfassung

Eine exakte Darstellung der chemischen und physikalischen Kraftstoffeigenschaften sowie der Verbrennungskinetiken ist eine Herausforderung im Rahmen moderner Motorenentwicklung mit Hilfe von Simulationssoftware. Die Charakterisierung von Kraftstoffen mit Surrogaten bestehend aus realen Komponenten stellt dabei einen vielversprechenden Ansatz dar. Diese Surrogate bilden die Eigenschaften des gegebenen Kraftstoffs nach, sind aber nur aus wenigen chemischen Komponenten zusammengesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Algorithmus entwickelt, der die Synthese von Surrogaten und die Berechnung von Stoffdaten für Diesel und Biodiesel sowie Mischungen daraus ermöglicht. Der Algorithmus erlaubt die simultane Anpassung von TBP-Kurve, Cetanzahl, Flüssigkeitsdichte bei 15 °C und kinematischer Viskosität bei 40 °C des Surrogats an die gegebenen Eigenschaften eines Kraftstoffs.

Die Anwendung des Algorithmus wird anhand von zwei unterschiedlichen fossilen Dieselmotorkraftstoffen, drei Biodieseln sowie Mischungen aus einem Surrogat für Diesel mit Biodieseln demonstriert. Dazu wurden drei unterschiedliche Surrogate, die zwischen acht und zehn reale Komponenten beinhalten, für die fossilen Dieselmotorkraftstoffe im Labormaßstab hergestellt und deren Stoffeigenschaften bestimmt. Mit diesen Daten konnten die thermodynamischen Berechnungsmodelle, mit denen die Stoffdaten auf Basis der Surrogatzusammensetzung bestimmt werden, erfolgreich validiert werden. Neben den angepassten Eigenschaften wurden auch weitere Eigenschaften wie die Siedekurve nach ASTM D86, Aromatengehalt, Flammpunkt, Heizwert, Cloud Point sowie die Temperaturabhängigkeit von Dichte und Viskosität betrachtet. Dabei wird gezeigt, dass der vorgestellte Algorithmus in der Lage ist, Surrogate zu berechnen, die einen gegebenen Kraftstoff sehr gut nachbilden können.

Weiters wird die Anwendbarkeit des Algorithmus für Biodiesel demonstriert. Dabei konnten die Stoffdatenberechnungsmodelle auf Basis des Fettsäureprofils erfolgreich validiert werden. Die Surrogatberechnung für Biodiesel zeigt, dass dieser bereits mit zwei Komponenten gut nachgebildet werden kann.

Anhand von Mischungen von Biodiesel mit einem Surrogat für fossilen Diesel konnte abschließend gezeigt werden, dass sogar derartige Mischungen mit den verwendeten Stoffdatenmodellen beschrieben werden können. Dabei wurde insbesondere der Einfluss eines erhöhten Anteils an Biodiesel auf die Stoffdaten und Eigenschaften der Mischung herausgearbeitet.

Abstract

A detailed representation of a fuel in terms of its chemical and physical properties as well as its combustion kinetics poses a challenge to modern engine development if state-of-the-art simulation technology is used. A promising approach for fuel characterization is the use of surrogates composed of real components to emulate the properties of real fuel. These surrogates contain a significantly lower number of components than the original fuel.

Within this thesis an algorithm for surrogate generation and calculation of physical and chemical properties of diesel, biodiesel and mixtures of these two products is developed. The algorithm allows simultaneous fitting of true boiling point (TBP) curve, cetane number, liquid density at 15 °C and kinematic viscosity at 40 °C of the surrogate to given properties of the target fuel.

To demonstrate the applicability of the algorithm it was applied to two different diesel fuels, three different biodiesel as well as mixtures of a diesel surrogate and biodiesel. For the fossil diesel fuels three different surrogates composed of approximately ten components were generated. These surrogates were produced in lab scale and subjected to laboratory examination. For validation of the used calculation models, the experimental data of the surrogates are compared to data obtained from suitable thermodynamic models on the basis of surrogate composition. Additionally, the data of the surrogate are compared to the properties of the target fuel to check its ability to emulate the given fuel. Besides the fitted properties this validation step includes also other properties such as ASTM D86 boiling curve, content of aromatics, flash point, heating value, cloud point, and temperature dependency of liquid-phase viscosity and density.

Furthermore, the algorithm in terms of surrogate generation and property estimation was successfully applied to biodiesel. Surrogate generation for biodiesel showed that biodiesel can be emulated by only two components.

Finally, the applicability of the algorithm to mixtures of a surrogate for fossil diesel and biodiesel is demonstrated. Additionally to a successful property prediction based on its composition the effect of a higher share of a biogenic fuel such as biodiesel on the properties of mixtures of this type is shown.

Veröffentlichungen

Autor eines Fachbeitrags in einer Zeitschrift

2015

Reiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.; Zeymer, M.:
Surrogate Generation and Evaluation for Diesel Fuel
Energy & Fuels, 29, 7, S. 4181-4192

Autor eines Beitrags in einem Konferenzbericht

2013

Reiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.:
Berechnung von Siedekurven
Book of Abstracts zum 9. Minisymposium der Verfahrenstechnik, 1. Auflage 2013;
Verlag der Montanuniversität Leoben (ISBN 978-3-200-03047-3), S. 185 – 189

Reiter, A.; Mair-Zelenka, P.; Wallek, T.; Pfennig, A.; Siebenhofer, M.; Zeymer, M.:
Development of a Diesel Substitute Fuel
Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles. Proceedings 2013, 2013;
Technische Akademie Esslingen (ISBN 978-3-943563-04-7), S. 605 – 607

2012

Reiter, A.; Wallek, T.; Mair-Zelenka, P.; Pfennig, A.; Siebenhofer, M.:
Charakterisierung von Vielstoffgemischen
Book of Abstracts zum 8. Minisymposium der Verfahrenstechnik, 1. Auflage 2012;
Verlag der Johannes Kepler Universität Linz (ISBN 978-3-200-02647-6), S. 54 – 56

Co-Autor eines Beitrags in einem Konferenzbericht

2015

Kos, K.; Reiter, A., Wallek, T.; Maneesaksomboon, K.
Application of Diesel Surrogates Based on Real Components
Proceedings zum 11. Minisymposium der Verfahrenstechnik, 2015; (ISBN
978-3-200-04069-4), S. 106 – 109

Autor eines Posters im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung**2013**Reiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.:*Berechnung von Siedekurven*

9. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2013, Leoben, Österreich

Reiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.:*Generation of Surrogate Fuels for Property Estimation*9th European Congress of Chemical Engineering 2013, Den Haag, Niederlande**Co-Autor eines Posters im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung****2015**Kos, K.; Reiter, A., Wallek, T.; Maneesaksomboon, K.*Application of Diesel Surrogates Based on Real Components*

11. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2015, Wien, Österreich

Vortragender im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung**2015**Reiter, A.; Wallek, T.*Surrogate für Biodiesel*

41. TTTK (TiefTemperatur-Thermodynamik-Kolloquium) 2015, Canazei, Italien

2014Reiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.;*Evaluation of Real Component Surrogates for Diesel Fuel*27th European Symposium Applied Thermodynamics (ESAT2014), Eindhoven, NiederlandeReiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.:*Validierung des Realkomponentenansatzes für Diesel anhand realer Surrogate*

40. TTTK (TiefTemperatur-Thermodynamik-Kolloquium) 2014, Schladming, Österreich

2013

Reiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.:
Property prediction for diesel fuels based upon surrogates
2013 AIChE Annual Meeting, San Francisco, Kalifornien, USA

Reiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.:
Thermodynamische Modellierung von Treibstoffeigenschaften
Thermodynamik-Kolloquium 2013, Hamburg-Harburg, Deutschland

Reiter, A.; Wallek, T.; Pfennig, A.:
Modellierung und Simulation von Siedekurven für Ersatztreibstoffe
39. TTTK (TiefTemperatur-Thermodynamik-Kolloquium) 2013, Heiligenblut,
Österreich

Reiter, A.; Wallek, T.; Mair-Zelenka, P.; Pfennig, A.; Siebenhofer, M.; Zeymer, M.:
Development of a Diesel Substitute Fuel
9th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles,
Stuttgart/Ostfildern, Deutschland

2012

Reiter, A.; Wallek, T.; Mair-Zelenka, P.; Pfennig, A.; Siebenhofer, M.:
Development of a Substitute Mixture for Diesel Fuel
26th European Symposium Applied Thermodynamics (ESAT2012), Potsdam,
Deutschland

Reiter, A.; Wallek, T.; Mair-Zelenka, P.; Pfennig, A.; Siebenhofer, M.:
Charakterisierung von Vielstoffgemischen
8. Minisymposium der Verfahrenstechnik 2012, Linz, Österreich

Co-Autor eines Vortrags im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung**2015**

Kos, A.; Reiter, A., Wallek, T.; Pfennig, A.:
Predicting Diesel and Biodiesel Properties by Real Component Surrogates
10th European Congress of Chemical Engineering, Nizza, Frankreich

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Charakterisierungsansätze für Kohlenwasserstoffgemische	3
2.1	Pseudokomponentenansatz	3
2.2	Kontinuierliche Thermodynamik	4
2.3	Molekulare Modellierung	5
2.4	Surrogate bestehend aus realen Komponenten	7
2.4.1	Modell von Hecht et al.	7
2.4.2	Modell von Albahri	8
2.4.3	Modell von Mueller et al.	9
2.4.4	Modell von Eckert et al.	9
2.4.5	Modell von Reiter et al.	11
2.4.6	Zusammenfassung Surrogate aus realen Komponenten	12
3	Eigenschaften von Kraftstoffen	14
3.1	Siedekurven	14
3.1.1	SimDist - ASTM D2887	14
3.1.2	Engler-Destillation - ON EN ISO 3405	15
3.2	Flüssigkeitsdichte	21
3.3	Viskosität	26
3.4	Cetanzahl	30
3.5	Flammpunkt	31
3.6	Aromatengehalt	34
3.7	Heizwert	34
3.8	Cloud Point	35
4	Algorithmus zur Surrogatberechnung	38
4.1	Komponentendatenbank für die Surrogatberechnung	38
4.1.1	Komponenten für fossilen Diesel	39
4.1.2	Komponenten für Biodiesel	40
4.2	Stoffdaten der Reinstoffe und Spezifikationen laut Norm	40
4.2.1	Fossiler Diesel - DIN EN 590	41
4.2.2	Biodiesel - ON EN 14214	44
4.3	Zielfunktion zur Surrogatberechnung	46
4.4	Modellierung der TBP-Kurve	50
4.4.1	Üblicher Modellierungsansatz	50
4.4.2	Entwickelter Modellierungsansatz	51
4.5	Komponentenwahl und Anzahl	53
4.5.1	Mögliche Komponentenzahl und Optimierkriterien	53
4.5.2	Einfluss der Komponentenzahl auf die Siedekurvenanpassung	55
4.5.3	Algorithmen zur Komponentenwahl	56
5	Anwendung	59
5.1	Fossiler Diesel	59
5.1.1	Surrogatberechnung	62

5.1.2	Bewertung der Surrogate und Berechnungsmodelle	64
5.1.3	Vergleich mit anderen Arbeitsgruppen	77
5.2	Biodiesel	86
5.2.1	Stoffdatenberechnung der Biodiesel	86
5.2.2	Surrogatberechnung	93
5.2.3	Bewertung der Surrogate	94
5.2.4	Zusammenfassung Anwendung Biodiesel	95
5.3	Mischungen aus fossilem Diesel und Biodiesel	97
5.3.1	Surrogatberechnung EU-Diesel-S3 sowie Mischungen mit Biodiesel RME1	97
5.3.2	Bewertung der Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3	99
5.3.3	Zusammenfassung Surrogat EU-Diesel-S3 sowie Mischungen mit Biodiesel RME1	107
6	Zusammenfassung	109
7	Anhang	111
7.1	Symbolverzeichnis	111
7.2	Stoffdaten der potentiellen Surrogatkomponenten	114
7.3	Einfluss der Komponentenanzahl auf Siedekurvenanpassung	124
7.4	Daten zur Realkraftstoffen und Surrogaten	126
7.4.1	Siedekurven und C-Zahl Verteilung von Kraftstoff EU-Diesel	126
7.4.2	Siedekurvenparameter	128
7.4.3	Details zu den verwendeten Komponenten zur Surrogatherstellung	130
7.5	Chromatogramme für Siedekurven nach ASTM D2887	131
7.6	Literatur	137

1 Einleitung

Die Entwicklung von modernen Antriebssträngen und Motoren wird immer häufiger durch den Einsatz von Simulationen unterstützt [115]. Die Anwendung dieser Technologie ermöglicht die Verkürzung der Entwicklungszeit für hocheffiziente Motoren mit niedrigsten Emissionen. Für spezielle Anwendungen beispielsweise im Bereich der Motorensimulation und Verbrennungssimulation stellt eine gute Charakterisierung des Kraftstoffs eine wichtige Voraussetzung dar [69].

Konventionelle Kraftstoffe, die aus Rohöl hergestellt werden, bestehen aus tausenden individuellen chemischen Komponenten. Diese komplexe Zusammensetzung kann in Simulationen jedoch nicht abgebildet werden. Der Grund dafür ist der enorme Rechenaufwand, der dafür notwendig wäre, sowie die mangelnde Verfügbarkeit der chemischen und physikalischen Stoffdaten all dieser Komponenten [120, 135, 149].

Der derzeit vorherrschende Charakterisierungsansatz für Kohlenwasserstofffraktionen stellt der Pseudokomponentenansatz dar, bei dem zur Charakterisierung des Kraftstoffs einige wenige fiktive Komponenten definiert und damit alle Berechnungen durchgeführt werden [27]. Ein alternativer Charakterisierungsansatz, stellt die Verwendung von Surrogaten dar, die aus wenigen realen chemischen Komponenten bestehen und mit denen die Eigenschaften des Kraftstoffs möglichst gut abgebildet werden können [115, 120]. Ein großer Vorteil bei Verwendung von realen Komponenten im Gegensatz zu Pseudokomponenten stellt deren Verfügbarkeit und somit die Möglichkeit die erhaltenen Simulationsergebnisse im Experiment zu überprüfen sowie den Einfluss einzelner Komponenten gezielt untersuchen zu können, dar.

Mit Surrogaten bestehend aus nur einer einzigen Komponente können die komplexen Stoffeigenschaften von realem Kraftstoff oft nur unzureichend beschrieben werden. Wird beispielsweise die Komponente *n*-Heptan als Surrogat für Diesel verwendet, zeigt dieses eine vergleichbare Cetanzahl, bzw. Zündverzug, aber eine Vielzahl anderer Stoffdaten unterscheidet sich deutlich von realem Kraftstoff [115]. Weiters können wichtige Eigenschaften von Mischungen, wie beispielsweise eine Siedekurve, mit einer einzigen Komponente überhaupt nicht beschrieben werden. Deshalb gewinnt die Berechnung von Mehrkomponentensurrogaten immer mehr an Bedeutung [115].

Diese Mehrkomponentensurrogate sollen eine vergleichsweise einfache Nachbildung des realen Kraftstoffs darstellen und die wichtigsten Eigenschaften wie beispielsweise Siedekurve sowie ausgewählte physikalische und chemische Stoffeigenschaften oder Verbrennungskinetiken repräsentativ abbilden. Das Design dieser Surrogate umfasst

das Festlegen von Zielkriterien, die das Surrogat erfüllen muss und die Auswahl eines möglichst kleinen Sets an Komponenten um die Eigenschaften des realen Kraftstoffs nachbilden zu können.

Die vergleichsweise einfache Zusammensetzung der Surrogate kann die Anwendbarkeit von kinetischen Ansätzen für Verbrennungssimulationen ermöglichen. Weiters kann damit gezielt der Effekt unterschiedlicher Kraftstoffzusammensetzungen sowie der Einfluss unterschiedlicher Kohlenstoffgruppen auf die Verbrennung und Emissionen untersucht werden. Im Vergleich zu realem Kraftstoff, der durch seine Eigenschaft definiert ist, werden Surrogate durch ihre Zusammensetzung beschrieben, wodurch es möglich ist, jederzeit ein bestimmtes Surrogat zu reproduzieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Algorithmus zur Berechnung und Optimierung von Surrogaten erarbeitet. Mit Hilfe dieses Algorithmus wurden Surrogate für Dieselkraftstoff berechnet. Mehrere dieser Surrogate wurden im Labormaßstab hergestellt und deren Eigenschaften experimentell bestimmt. Die für die Surrogate berechneten Daten sowie die experimentellen Daten wurden den Messdaten des Realkraftstoffs gegenübergestellt. Weiters wurde der Algorithmus sowie die Modelle zur Stoffdatenberechnung auf Biodiesel sowie auf Mischungen eines Surrogats für fossilen Dieselkraftstoff mit Biodiesel angewandt.

Dabei wird in Kapitel 2 auf unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung von Kohlenwasserstoffgemischen eingegangen. Der Schwerpunkt liegt auf unterschiedlichen Ansätzen zur Berechnung von Surrogaten bestehend aus wenigen realen chemischen Komponenten, wie er auch in dieser Arbeit verfolgt wird.

Die Berechnung von Kraftstoffeigenschaften wie Siedekurven, Flüssigkeitsdichte, Viskosität, Cetanzahl, Flammpunkt, Aromatengehalt, Heizwert und Cloud Point ist Inhalt von Kapitel 3. Für jede dieser Kraftstoffeigenschaften wird die zur Stoffdatenvorhersage verwendete Berechnungsmethode vorgestellt.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Algorithmus zur Surrogatberechnung wird in Kapitel 4 erläutert. Dabei wird ein Set möglicher Surrogatkomponenten vorgestellt sowie auf ausgewählte Stoffeigenschaften der Surrogatkomponenten eingegangen.

Die Anwendung des entwickelten Algorithmus sowie eine Evaluierung der Stoffdatenberechnungsmodelle wird in Kapitel 5 dargestellt. Dabei wird die Anwendung auf fossile Dieselkraftstoffe, drei unterschiedliche Biodiesel sowie Mischungen aus einem Surrogat für fossilen Diesel mit Biodiesel gezeigt.

Kapitel 6 beinhaltet schließlich eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.

2 Charakterisierungsansätze für Kohlenwasserstoffgemische

Im Rahmen dieses Kapitels wird der Stand der Technik unterschiedlicher Charakterisierungsansätze für Kohlenwasserstoffgemische wie Dieselkraftstoff oder auch Rohöl dargestellt.

Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstofffraktionen sind vier unterschiedliche Ansätze verbreitet. Die größte Popularität weist dabei der Pseudokomponentenansatz auf, der in Abschnitt 2.1 vorgestellt wird. Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung der kontinuierlichen Thermodynamik, auf die in Abschnitt 2.2 eingegangen wird. Der Charakterisierungsansatz der molekularen Thermodynamik ist Inhalt von Abschnitt 2.3. In Abschnitt 2.4 wird schließlich auf Charakterisierungsansätze eingegangen, die reale chemische Komponenten zur Beschreibung von Kohlenwasserstoffgemischen verwenden. Dieser Ansatz wird auch im Rahmen dieser Arbeit verfolgt.

2.1 Pseudokomponentenansatz

Heutzutage ist der Pseudokomponentenansatz die vorherrschende Charakterisierungsmethode für Kohlenwasserstoffströme in der Erdölindustrie. Simulationsprogramme wie PETRO-SIM[®], ASPEN HYSYS[®], ASPEN PLUS[®], UNISIM[®] oder CHEMCAD[®] ermöglichen die Berechnung von Pseudokomponenten für Kohlenwasserstoffströme auf Basis einiger gemessener Eigenschaften.

Der Pseudokomponentenansatz wurde unter der Bezeichnung „integral method“ von Katz und Brown [97] bereits im Jahr 1933 entwickelt. Hariu und Sage [83] wendeten diesen Ansatz im Jahr 1969 erstmals auf einem Computer zur Berechnung eines Flashes an. Diese Anwendung des Pseudokomponentenansatzes ist die Grundlage für dessen weite Verbreitung [27].

Einer der wichtigsten Schritte bei der Charakterisierung eines Einsatzstroms mit Pseudokomponenten stellt die Definition des Temperaturbereichs (cut-points) jeder einzelnen Pseudokomponente anhand der True Boiling Point (TBP) - Siedekurve dar. Jede einzelne Pseudokomponente beschreibt dabei einen bestimmten Siedebereich und repräsentiert gleichzeitig mehrere der unbekanntes, real vorhandenen Komponenten [95, 68]. Eine beispielhafte Aufteilung der Siedekurve in Pseudokomponenten ist dabei in Abbildung 2-1 dargestellt. Nachdem eine TBP-Kurve aufgrund des damit verbundenen Zeit- und Kostenaufwands aber nur selten bestimmt wird, muss diese Siedekurve aus anderen Siedekurventypen, wie beispielsweise der Siedekurve nach

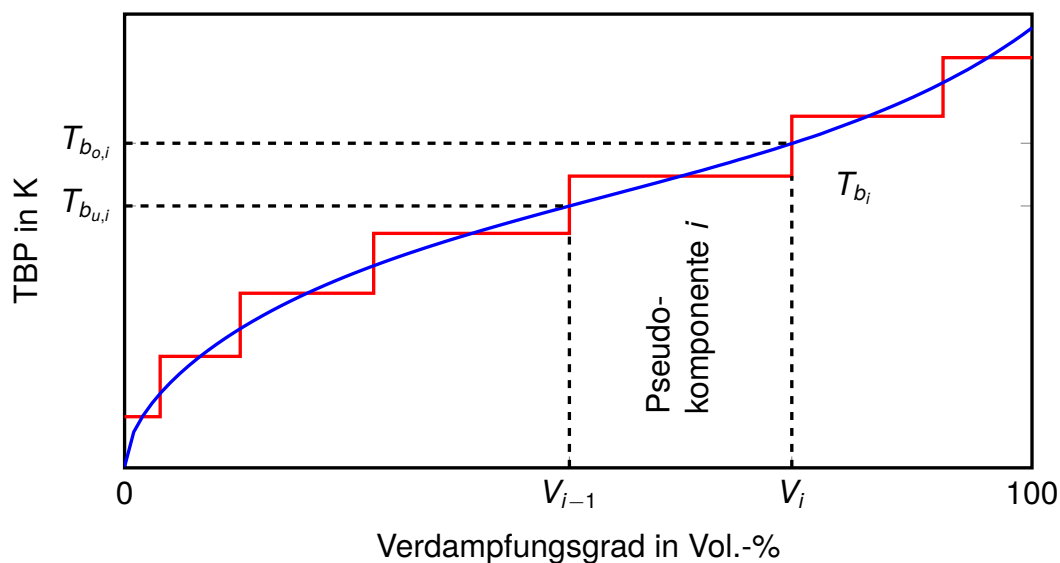


Abb. 2-1: Definition von Pseudokomponenten anhand der TBP-Kurve (nach [117, 118])

EN ISO 3405 (ASTM D86) oder ASTM D2887 bestimmt werden. Dazu stehen eine Vielzahl unterschiedlicher Korrelationen [144, 169, 53, 65, 68] zu Verfügung.

Die Anzahl der Komponenten, die zur Charakterisierung verwendet werden, hängt dabei vom Siedebereich der zu charakterisierenden Fraktion ab. Sim und Daubert [159] empfehlen beispielsweise, dass eine Pseudokomponente ungefähr einen Temperaturbereich von 25 °C abdecken soll [117, 118]. Für weitere Details über die Definition von Pseudokomponenten und Berechnung derer Eigenschaften sein an dieser Stelle auf Kaes [95], Fahim et al. [68], Riazi [144] oder Pedersen et al. [131] verwiesen.

Ein anderer Ansatz Pseudokomponenten zu bestimmen, stellt das Zusammenfassen mehrerer Komponenten zu einer Pseudokomponente, das sogenannte Lumping, dar. Mit Hilfe dieses Ansatzes wird versucht, die Anzahl der verwendeten Komponenten derart zu verringern, dass damit thermodynamische Berechnungen durchgeführt werden können [104]. Für einige Anwendungen, wie beispielsweise Gleichgewichtsberechnungen, kann es auch von Interesse sein, eine Pseudokomponente wieder auf die zu Grunde liegende Zusammensetzung zurückzuführen [105, 126, 108, 125].

2.2 Kontinuierliche Thermodynamik

Einen anderen Charakterisierungsansatz für Vielstoffgemische stellt die kontinuierliche Thermodynamik dar. Dabei wird anstatt der Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten eine kontinuierliche Verteilungsfunktion zur Beschreibung der Zusam-

mensetzung verwendet. Dieser Ansatz geht auf Bowman [25] zurück und war die vorherrschende Charakterisierungsmethode bevor der Pseudokomponentenansatz Popularität erlangte [27].

Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffgemischen kann beispielsweise eine Siedekurve als kontinuierliche Verteilung herangezogen werden [98, 146]. Um die kontinuierlichen Verteilungsfunktionen anstatt von Stoffmengenanteilen jedoch im Rahmen der chemischen Thermodynamik anwendbar zu machen, muss diese dafür adaptiert werden. Dieser Übergang von „diskreter“ Thermodynamik zu kontinuierlicher Thermodynamik wird beispielsweise von Rätzsch et al. [141], Kehlen et al. [98] oder Cotterman et al. [49] gezeigt.

Die kontinuierliche Thermodynamik wurde zur Berechnung einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse und Eigenschaften angewandt. Dies umfasst beispielsweise die Berechnung von Dampfdrücken [165], Gleichgewichtsstufen [50, 46], Destillationen [99, 145] oder Phasengleichgewichten von Kohlenwasserstoffmischungen [101, 130].

Ein wichtiger Punkt im Rahmen der kontinuierlichen Thermodynamik stellt die Auswahl der Verteilungsfunktion dar. Bezüglich der Wahl der Verteilungsfunktion analysierten Sanchez et al. [148] 25 verschiedene Verteilungsfunktionen auf ihre Fähigkeit hin, Destillationsdaten von Rohölfractionen abzubilden.

2.3 Molekulare Modellierung

Mit den bisher verwendeten Charakterisierungsansätzen für Kohlenwasserstoffgemische steht keine Information über die molekulare Zusammensetzung einer Mischung zu Verfügung. Laut Ahmad et al. [2] wird häufig aber genau diese Information benötigt werden, um Rohölprodukte zu erzeugen, die den aktuellen Anforderungen genügen [2].

Diese Information auf molekularer Ebene kann beispielsweise mittels Rekonstruktionstechniken dargestellt werden. Ein derartiger Ansatz wird beispielsweise von Neurock et al. [124] oder Verstraete et al. [167] dargestellt. Ein möglicher Nachteil dieser Methode liegt beim dafür notwendigen Rechenaufwand, sowie der äußerst großen Anzahl an Molekülen [2].

Ein anderer Ansatz zur molekularen Charakterisierung basiert auf einer Matrix Darstellung der Zusammensetzung. In diese Matrix, der *molecular type homologous series* (MTHS) Matrix, welche schematisch in Abbildung 2-2 dargestellt ist, wird zum einen

Abb. 2-2: Molekulare Charakterisierung mittels MTHS Matrix [89, 88]

	nP	iP	O	N	2N	3N	4N	5N+	1A	1A1N	1A2N	1A3N	1A4N	2A	2A1N	2A2N	2A3N	3A	3A1N	3A2N	4A	5A+	SI	SII	SIII	SIV	SV	SVI	NI	NII	
C ₀																															
C ₁																															
C ₂																															
C ₃																															
.																															
C ₁₄																															
C ₁₅																															
C ₁₆																															
.																															
C ₂₄																															
C ₂₅																															
C ₂₆									x																						
.																															
.																															
C ₄₃																															
C ₄₄																															
C ₄₅																															

die repräsentative homologe Reihe und zum anderen die Kohlenstoffzahl der Komponente eingetragen. Mittels der homologen Reihen werden die unterschiedlichen Molekültypen erfasst, wobei hier beispielsweise *n*-Paraffine, *iso*-Paraffine, *n*-Olefine, *iso*-Olefine, naphthenische oder aromatische Komponenten mit unterschiedlicher Anzahl an Ringen, Komponenten mit naphthenischen und aromatischen Ringen sowie auch Schwefel- oder Stickstoffkomponenten beinhalten sein können. Basierend auf dieser Charakterisierungsmatrix werden in einem nächsten Schritt die Stoffdaten berechnet [89, 88].

Bei dieser Matrix gilt es zu beachten, dass nicht zwischen einzelnen Isomeren unterschieden wird, was die Anwendbarkeit bei der Berechnung von Azeotropen einschränken kann. Ein Grund dafür ist, dass aktuelle analytische Methoden diese Information nur für Komponenten mit eher kleinen Kohlenstoffzahlen liefern können, wie sie in Benzin vorkommen. Des Weiteren wird durch das Zusammenfassen der Isomere zu einer Komponente die Komplexität der Matrix deutlich reduziert [2].

Im Rahmen diverser weiterer Arbeiten wurde die hier vorgestellte MTHS-Matrix zur molekularen Charakterisierung modifiziert, erweitert und auf unterschiedliche Kohlenwasserstofffraktionen angewandt. An dieser Stelle sei auf die Arbeiten von Wu und Zhang [172], Aye und Zhang [18], Yan et al. [173] oder Gomez-Prado et al. [80] verwiesen.

2.4 Surrogate bestehend aus realen Komponenten

Ein weiterer Ansatz Vielstoffgemische zu charakterisieren besteht darin, eine Mischung aus realen chemischen Komponenten (sogenannte Surrogate) zu bestimmen, um damit die Eigenschaften des gegebenen Vielstoffgemisches nachzubilden. Auch in der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz verfolgt, wobei zuvor in diesem Abschnitt einige andere Arbeiten vorgestellt werden, in denen dieser Charakterisierungsansatz verwendet wird.

2.4.1 Modell von Hecht et al.

Dieser Ansatz wurde bereits im Jahr 1985 von Hecht et al. [85] zur Charakterisierung von Diesel vorgestellt. Dabei wurden die homologen Reihen der *n*-Alkane, *n*-Alkylcyclohexane und der *n*-Alkylbenzole verwendet. Ziel der Arbeit von Hecht et al. war es, die Siedekurve nachzubilden und gleichzeitig die Dichte zufriedenstellend zu beschreiben. In der verwendeten Zielfunktion zur Berechnung des Surrogats wird aber nur die Anpassung der Siedekurve berücksichtigt. Dabei erfolgt das Nachbilden der Siedekurve analog zum Pseudokomponentenansatz mittels einer Treppenfunktion (Abbildung 2-1). Erste und letzte Komponente sind durch Siedeanfang sowie Siedeende bestimmt. Die Auswahl der weiteren Komponenten, sowie die Bestimmung der Massenanteile aller Komponenten des Surrogats erfolgte durch Lösen einer Optimierungsaufgabe mittels vollständiger Enumeration [85].

Hecht et al. konnten die Siedekurve mit den Komponenten der homologen Reihe der *n*-Alkane am besten abbilden. Wird jedoch die Dichte als weiteres Kriterium betrachtet, weist die homologe Reihe der *n*-Alkylcyclohexane das beste und die homologe Reihe der *n*-Alkane das schlechteste Ergebnis auf. Je nach homologer Reihe und zu charakterisierendem Produkt verwenden Hecht et al. zwischen 13 und 15 Komponenten. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse schlagen Hecht et al. die Verwendung der homologen Reihe der *n*-Alkane als Repräsentativkomponenten vor [85].

Die Ergebnisse von Hecht et al. zeigen, dass es sehr schwierig ist mehrere Eigenschaften nur durch Anpassung der Siedekurve nachzubilden. Weiters ist ersichtlich, dass je nach verwendeter homologer Reihe zur Charakterisierung der Siedekurve deutlich unterschiedliche Ergebnisse für die Dichte des Surrogats erhalten werden. Notwendige Erweiterungen der Methode von Hecht et al. stellt zum einen die Berücksichtigung mehrerer Zielkriterien und zum anderen eine Erweiterung des Komponentenpools dar.

2.4.2 Modell von Albahri

Albahri entwickelte ein Modell, MEPP (molecular explicit property modelling), zur Berechnung von ca. 20 Eigenschaften von leichten Kohlenwasserstofffraktionen. Dazu erfolgt die Charakterisierung der Kohlenwasserstofffraktion auf Basis eines Surrogats bestehend aus realen Komponenten, welches mittels MECM (molecular explicit characterization model) [4, 5, 6] bestimmt wird. Albahri zeigt die Anwendbarkeit dieses Modells anhand diverser Naphtha Proben, wobei bis zu 68 Komponenten zur Charakterisierung verwendet werden [7].

Albahri stellt mehrere Varianten von MECM [4, 5, 6, 7] vor. Die Zusammensetzung des Surrogats wird durch Lösen einer Optimierungsaufgabe bestimmt. Dabei verwendet Albahri folgende Zielfunktion:

$$S = \sum_{j=1}^n \left(100 \frac{(T_{bj} - T_{bj,calc})}{T_{bj}} k_0 \right)^2 + \sum_{i=1}^m \left(100 \frac{(Y_{i,meas} - Y_{i,calc})}{Y_{i,meas}} k_i \right)^2 \quad (2-1)$$

Hierbei berücksichtigt der erste Teil dieser Funktion die Anpassung der Ersatzmischung an die gegebene Siedekurve (TBP-Kurve). T_{bj} stellt dabei die Siedetemperatur eines Reinstoffs dar und $T_{bj,calc}$ entspricht dem korrespondierendem Wert auf der Siedekurve. Der zweite Term berücksichtigt die Anpassung von m weiteren Eigenschaften. $Y_{i,calc}$ entspricht dabei dem mittels MECM berechneten Wert und $Y_{i,meas}$ repräsentiert den entsprechenden Messwert, bzw. wurde mit etablierten Methoden auf Basis der Eingangsdaten berechnet. Die Gewichtung der einzelnen Beiträge in der Zielfunktion erfolgt mit den Gewichtungsfaktoren k_0 bzw. k_i [6].

MECM benötigt als Eingangsdaten zumindest eine Siedekurve, entweder nach ASTM D86 oder eine TBP Kurve. Die weiteren Eingangsdaten unterscheiden sich je nach Modellvariante und umfassen beispielsweise den Dampfdruck nach Reid, die API-Dichte oder eine Paraffin-Naphthen-Aromaten (PNA) Analyse [4, 5, 6, 7].

MECM wird von Albahri beispielsweise zur Charakterisierung des Einsatzstroms einer industriellen Destillationsanlage, die als Naphtha-Splitter eingesetzt wird, herangezogen. Mit der erhaltenen Realkomponenten-Charakterisierung dieses Stroms wird diese Destillationskolonne simuliert. Die erhaltenen Ergebnisse werden den Messdaten der Anlage sowie den Simulationsergebnissen, die auf Basis des Pseudokomponentenansatzes erhalten werden, gegenübergestellt. Dabei zeigen die Simulationsergebnisse auf Basis der MECM Charakterisierung eine bessere Übereinstimmung mit den Anlagendaten als die Ergebnisse der Simulation mit Pseudokomponenten [6]. Weiters

wird die Anwendbarkeit von MECM anhand der Berechnung der Stoffeigenschaften von 30 Naphtha-Proben gezeigt [4].

2.4.3 Modell von Mueller et al.

Mueller et al. [119] entwickelten einen Algorithmus zur Berechnung von Surrogaten für Dieselkraftstoff. Dieser Algorithmus wurde auf zwei unterschiedliche Dieselkraftstoffe angewandt, wobei das berechnete Surrogat ebenfalls hergestellt wurde, und die Stoffdaten dieses Surrogats mit den Stoffdaten des zu modellierenden Diesels verglichen werden. Diese Surrogate sind in der Lage einige Eigenschaften des ursprünglichen Kraftstoffs gut nachzubilden [119].

Mueller et al. verwenden neun Komponenten um Dieselkraftstoff nachzubilden. Bei der Auswahl der Komponenten wurde darauf geachtet, dass mit diesen Komponenten die wichtigsten Kohlenwasserstoffgruppen wie *n*-Alkane, *iso*-Alkane, *Cyclo*-Alkane, Aromaten und Naphtha-Aromaten repräsentiert werden [119].

Die Zielkriterien, die Mueller et al. zur Berechnung der Surrogatzusammensetzung verwenden sind der Stoffmengenanteil von elf unterschiedlichen Bindungstypen der Kohlenstoffatome (*CT*), die Cetanzahl nach IQT (*CN*), die ADC-Siedekurve (*ADC*) [119, 29, 33, 32, 30, 31] sowie die Flüssigkeitsdichte (ρ). Auf Basis dieser Zielkriterien wurde

$$S = \sum_{i=1}^{n_{CT}} k_{i,CT} \left(100 \frac{CT_{i,calc} - CT_{i,meas}}{CT_{i,meas}} \right)^2 + k_{CN} \left(100 \frac{CN_{i,calc} - CN_{i,meas}}{CN_{i,meas}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_{ADC}} k_{i,ADC} \left(100 \frac{ADC_{i,calc} - ADC_{i,meas}}{ADC_{i,meas}} \right)^2 + k_{\rho} \left(100 \frac{\rho_{i,calc} - \rho_{i,meas}}{\rho_{i,meas}} \right)^2 \quad (2-2)$$

als Zielfunktion definiert. Dabei steht der Index *calc* für das Surrogat berechnete Werte und *meas* steht für Messdaten des Realkraftstoffs. *k* stellt den Gewichtungsfaktor der einzelnen Zielkriterien dar. Die Zusammensetzung des Surrogats wird durch Lösen einer Optimierungsaufgabe mit Gleichung 2-2 als Zielfunktion bestimmt [119].

2.4.4 Modell von Eckert et al.

Eckert et al. beschäftigten sich in ihren Arbeiten mit der Charakterisierung von diversen Kohlenwasserstofffraktionen mit realen Komponenten und entwickelten dafür einen entsprechenden Algorithmus. Diese Arbeiten umfassen beispielsweise die Charakterisierung von Rohöl, C₇₊-Fraktion, atmosphärischem Gasöl oder auch Benzinströmen.

Die Validierung der Charakterisierung mit realen Komponenten erfolgt im Rahmen von Anlagensimulationen, wobei die Ergebnisse auf Basis des Realkomponentenansatzes den erhaltenen Simulationsergebnissen auf Basis des Pseudokomponentenansatzes gegenübergestellt werden [19, 23, 61, 58, 59, 60, 62, 63, 64].

Im zweistufigen Algorithmus werden im ersten Schritt mögliche Realkomponenten gewählt, und in einem zweiten Schritt wird die Zusammensetzung des Surrogats berechnet. Als Eingangsdaten für den Charakterisierungsalgorithmus werden charakteristische Kurven als Funktion des Verdampfungsgrades benötigt, wie beispielsweise ein TBP-Kurve. Weitere mögliche Eingangsgrößen sind auch Molekulargewicht, Dichte oder Viskosität. Dabei wird vorgeschlagen, diese weiteren Eingangsgrößen in sogenannte „Phasenportraits“ umzuwandeln. Dazu wird die Verdampfungsgradabhängigkeit der Eigenschaften in eine direkte Abhängigkeit der Siedetemperatur umgerechnet [63].

Bevor mit der Auswahl der Realkomponenten begonnen werden kann, muss die Siedekurve, analog zum Pseudokomponentenansatz, in eine Reihe nicht-überlappender Temperaturintervalle zur Abdeckung des gesamten Siedebereichs unterteilt werden. Für jedes dieses Temperaturintervalle wird im nächsten Schritt im Algorithmus jene Komponente ausgewählt, die die vorgegeben Messdaten am besten repräsentiert [63].

Im zweiten Schritt des Algorithmus wird die Zusammensetzung berechnet. Dazu wird für jedes Intervall davon ausgegangen, dass die Siedetemperatur der Realkomponenten der mittleren Siedetemperatur des Intervalls, das sie repräsentiert, entspricht. Um dies zu erreichen, müssen die Intervallgrenzen neu berechnet werden. Durch Lösen einer Optimierungsaufgabe mit

$$S = \sum_{i=LE+1}^{I+1} (w_{o,i-1} - w_{u,i})^2 \longrightarrow \min \quad (2-3)$$

als Zielfunktion wird versucht die neuen Intervallgrenzen mit einem Minimum an Lücken und Überlappungen zu bestimmen. Dabei beschreiben w_u und w_o jeweils den Anfangs- und Endpunkt jedes Intervalls einer Komponente. Notwendige Bedingungen im Rahmen dieser Optimierungsrechnung sind, dass sich die Intervalle nicht vollständig überlappen dürfen und dass die Komponenten aufsteigend nach ihrer Siedetemperatur angepasst werden. Die Bestimmung der Intervalle ist exemplarisch in Abbildung 2-3 dargestellt. Für Komponenten deren Zusammensetzung explizit bekannt ist, wie beispielsweise für Rohölgas (Light Ends, LE) werden die Intervallgrenzen nicht geändert [63].

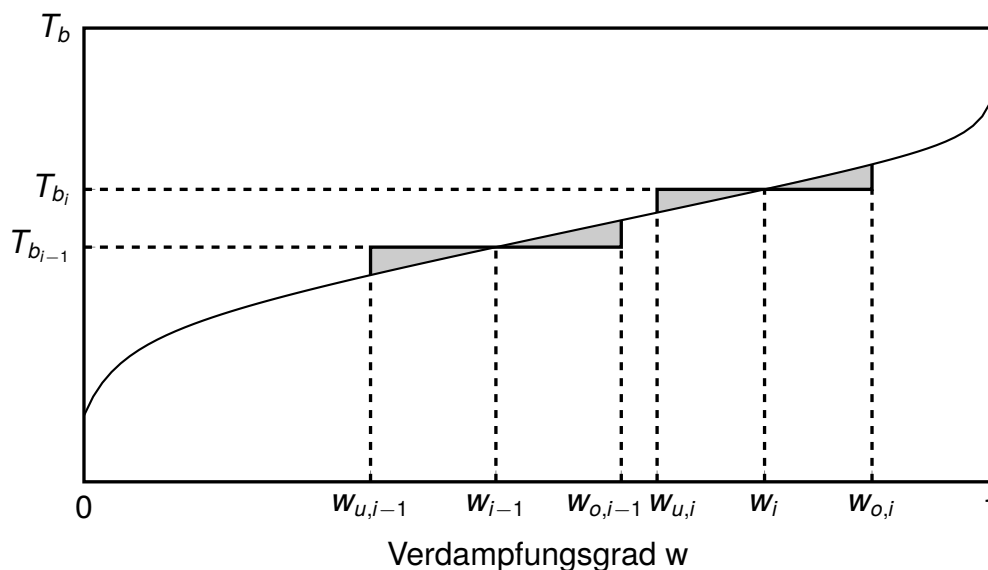


Abb. 2-3: Konstruktion der Intervalle der Optimierungsaufgabe nach Eckert und Vaněk [63]

Da zwischen den Intervallen Lücken bestehen können, bzw. sich die Intervalle überlappen können ist eine Normierung notwendig, um die Anteile der Komponenten in der Mischung zu erhalten [63].

2.4.5 Modell von Reiter et al.

Reiter et al. zeigten die Anwendbarkeit der Charakterisierung von Kohlenwasserstofffraktionen mit realen Komponenten anhand der Simulation einer Rohödestillationsanlage. Den Einsatzstrom in die Rohödestillationsanlage stellen drei unterschiedliche Rohöle sowie ein Naphtha-Strom dar, die jeweils mit Realkomponenten und Pseudokomponenten charakterisiert wurden. Zur Charakterisierung wurden dabei alle Kohlenwasserstoffe, außer Olefine, die in der Simulationssoftware Petro-Sim Express v4.0 SP1 (Build 561) verfügbar waren, verwendet. Diese ungefähr 400 Komponenten weisen Siedepunkte bis zu 500 °C auf. Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit von Komponenten mit einer Siedetemperatur von mehr als 410 °C wurden für höher siedende Fraktionen Pseudokomponenten zur Charakterisierung verwendet [142].

Reiter et al. charakterisierten in ihrer Arbeit jede einzelne Fraktion der eingesetzten Rohöle separat, wobei Siedekurve und Dichte als Zielkriterien verwendet wurden. Im angewandten zweistufigen Algorithmus wurden zuerst mögliche Komponenten aufgrund ihrer Siedelage und ihrer Dichte bestimmt, und in einem zweiten Schritt wurde die Zusammensetzung des Surrogats berechnet. Die Zusammensetzung wurde

dabei durch Lösen einer Optimierungsaufgabe mit folgender Zielfunktion bestimmt:

$$S = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left(\frac{T_{bj,calc} - T_{bj}}{T_{bj}} \right)^2 + K_\rho \left(\frac{\rho_{calc} - \rho_{meas}}{\rho_{meas}} \right)^2} \rightarrow \min \quad (2-4)$$

Der erste Teil dient dabei der Anpassung der TBP-Kurve, wobei wiederum von einer treppenförmigen Nachbildung der Siedekurve mit realen Komponenten ausgegangen wird. T_{bj} entspricht der Siedetemperatur eines Reinstoffs und $T_{bj,calc}$ stellt die mittlere Siedetemperatur des Teils der TBP-Kurve dar, der vom entsprechenden Reinstoff beschrieben wird. Der zweite Term der Zielfunktion dient der Anpassung der Dichte, wobei ρ_{meas} dem Dichtemesswert entspricht und ρ_{calc} stellt die berechnete Dichte dar. Der Faktor w_ρ dient der Gewichtung der beiden Zielkriterien. Dieser Algorithmus wurde auf drei unterschiedliche Rohöle und einen Naphtha-Strom angewandt, wobei insgesamt 159 unterschiedliche Realkomponenten sowie 42 Pseudokomponenten zur Charakterisierung der Einsatzströme in die Rohöldestillationsanlage verwendet wurden. [142]

Die Simulationsergebnisse, die auf Basis der Charakterisierung der Einsatzströme mit Realkomponenten erzielt wurden, wurden mit Analagendaten sowie mit Simulationsergebnissen auf Basis der klassischen Charakterisierung aller Einsatzströme mit Pseudokomponenten verglichen. Dieser Vergleich zeigt, dass mit der Simulation auf Basis von Realkomponenten gleichwertige Ergebnisse erzielt werden wie mit dem Pseudokomponentenansatz. Weiters wurde gezeigt, dass vor allem zur Charakterisierung von schweren Rohölfraktionen weiterhin auf Pseudokomponenten zurückgegriffen werden muss, da in der verwendeten Simulationssoftware für Siedetemperaturen über ca. 410 °C nicht ausreichend reale Komponenten verfügbar sind. Daher konnten nur Fraktionen, deren Siedeende bei ca. 410 °C liegt, vollständig mit realen Komponenten beschrieben werden [142].

2.4.6 Zusammenfassung Surrogate aus realen Komponenten

Zur Berechnung von Surrogaten bestehend aus realen Komponenten wird in allen gezeigten Arbeiten die Zusammensetzung des Surrogats auf Basis einer Optimierungsrechnung bestimmt. Dabei wird durch Variation der Zusammensetzung des Surrogats versucht, ausgewählte Eigenschaften der zu charakterisierenden Fraktion möglichst gut zu beschreiben. Bei allen Algorithmen wird zumindest eine Siedekurve

als eines der Zielkriterien verwendet. Im Algorithmus von Hecht et al. [85] stellt die Siedekurve das einzige Optimierkriterium dar, im Algorithmus von Albahri [6] hingegen können bis zu 20 weitere Eigenschaften in der Zielfunktion berücksichtigt werden.

Mueller et al. verwenden im Rahmen des von ihnen entwickelten Algorithmus eine sogenannte Advanced Distillation Curve [119, 29, 33, 32, 30, 31]. Zur Modellierung dieser Siedekurve wird ein eigenes Modell auf Basis von thermodynamischen Gleichgewicht verwendet. In allen anderen Arbeiten wird eine TBP-Kurve oder eine Siedekurve nach ASTM D86 verwendet. Hier geht der Modellierungsansatz zur Beschreibung der Siedekurve auf den selben Ansatz wie er bei der Definition von Pseudokomponenten verwendet wird, zurück. Die TBP-Kurve wird dabei idealisiert als ein Treppenfunktion nachgebildet, wie in Abbildung 2-1 dargestellt.

Eckert et al. übertragen den Ansatz der treppenförmigen Anpassung der Siedekurve auch auf weitere Eigenschaften der zu charakterisierenden Fraktion. Zur Bestimmung der Surrogatzusammensetzung werden die Intervallgrenzen der einzelnen Komponenten, wie in Abbildung 2-3 dargestellt, verschoben. Da dadurch Lücken und Überlappungen zwischen den einzelnen Komponenten möglich sind, ist ein weiterer Normierungsschritt notwendig, um die Surrogatzusammensetzung zu erhalten. In den anderen Arbeiten werden die weiteren in der Zielfunktion berücksichtigten Eigenschaften mit Mischungsregeln basierend auf der Zusammensetzung des Surrogats berechnet. Die Zielfunktion stellt in weiterer Folge eine Summe von dimensionslosen Fehlerquadraten der einzelnen Optimierkriterien dar. Weiters enthalten alle Zielfunktionen Gewichtungsfaktoren für die einzelnen Optimierkriterien.

Hecht et al. [85] demonstrierten die prinzipielle Anwendbarkeit von realen Komponenten zur Charakterisierung von Kohlenwasserstofffraktionen anhand der Siedekurve von Diesel. In den Arbeiten von Eckert et al. [19, 23, 61, 58, 59, 60, 62, 63, 64], Albahri [4, 5, 6, 7] und Reiter et al. [142] wurde dieser Charakterisierungsansatz auf diverse Kohlenwasserstoffströme wie Naphtha oder auch Rohöl angewandt. Die Anwendbarkeit derart charakterisierter Kohlenwasserstofffraktionen wurde anhand von Anlagensimulationen, wie beispielsweise eines Naphthasplitters oder einer Rohödestillationsanlage, demonstriert. Dabei wurden die Ergebnisse auf Basis des Realkomponentenansatzes Simulationsergebnissen auf Basis des Pseudokomponentenansatzes sowie realen Anlagendaten gegenübergestellt. Mueller et al. [119] verwenden den Algorithmus zur Berechnung von Surrogaten für Dieselkraftstoffe. Dabei werden die berechneten Surrogate auch real hergestellt und deren Eigenschaften experimentell bestimmt, und mit den Simulationsergebnissen sowie den Eigenschaften des zu modellierenden Kraftstoffs verglichen.

3 Eigenschaften von Kraftstoffen

Im Rahmen dieser Arbeit werden chemische und physikalische Stoffdaten behandelt deren Anforderungen, Qualitätskriterien und Prüfmethode in der Norm DIN EN 590 für europäischen Dieselmotorkraftstoff definiert sind. Die betrachteten Eigenschaften umfassen dabei Siedekurven nach ASTM D2887 und ON EN ISO 3405 (äquivalent zu ASTM D86), Flüssigkeitsdichte, Viskosität, Cetanzahl, Flammpunkt, Aromatengehalt, Heizwert und Cloud Point. Für diese Kraftstoffeigenschaften wird nachfolgend je die verwendete experimentelle Methode kurz vorgestellt und ein entsprechendes Modell zur Berechnung der Kraftstoffeigenschaft präsentiert. Dabei wird auch auf weitere getestete, aber im Laufe der Arbeit wieder verworfene Modelle kurz eingegangen. Die präsentierten Berechnungsmodelle können für Surrogate bestehend aus fossilen Modellkomponenten, für Biodiesel bestehend aus FAME sowie für Mischungen daraus verwendet werden.

3.1 Siedekurven

Eine grundlegende Kraftstoffeigenschaft stellen Siedekurven dar. Im Rahmen dieses Abschnitts werden die zwei unterschiedlichen Siedekurventypen ASTM D2887 (SimDist) und ON EN ISO 3405 (entspricht ASTM D86) behandelt.

3.1.1 SimDist - ASTM D2887

Die Siedekurve nach ASTM D2887 wird auf Basis einer gaschromatographischen Analyse bestimmt und ist für Fraktionen geeignet, deren Siedebereich zwischen 55.5 °C (100 °F) und 538 °C (1000 °F) liegt. Im Rahmen dieser Methode wird zur Kalibrierung für ein Gemisch aus n-Alkanen mit bekannter Zusammensetzung die Verweilzeitverteilung bestimmt. Aus der Verweilzeit der einzelnen Komponenten der Probe und den bekannten Siedetemperaturen der Komponenten wird eine Kalibrierkurve erstellt, mit Hilfe derer jeder Verweilzeit eine Siedetemperatur zugeordnet wird. Wird nun für eine Probe mit unbekannter Zusammensetzung eine Siedekurve bestimmt, wird deren Verweilzeitverteilung aufgenommen und diese mittels der Kalibrierkurve in eine Siedekurve umgerechnet. Die entsprechend ASTM D2887 bestimmte Siedekurve ist im wesentlichen gleichwertig mit einer Siedekurve, welche nach ASTM D2892 bestimmt wurde [15]. Bei diesem Siedekurventyp kann davon ausgegangen werden, dass praktisch eine vollständige Trennung der Komponenten erzielt wird [144].

Zur Modellierung der Siedekurve wird auf eine Methode von Riazi und Daubert [143] zurückgegriffen, die eine Modellierung der Siedekurve als Treppenfunktion ermöglicht [142, 6]. Dabei stellt jede im Surrogat vorkommende Komponente eine Stufe der Treppe dar. Die Höhe einer Stufe entspricht der Temperaturdifferenz zwischen dem Normalsiedepunkt der aktuellen Komponente zu der nächst höher bzw. niedriger siedenden Komponente. Die Breite der Stufe entspricht dem Anteil der Komponente in der Mischung.

Als Kalibrier Mischung zum Bestimmen der Kalibrierkurve wird eine Mischung aus n -Alkanen verwendet. Speziell für polyaromatische Komponenten ist aber bekannt, dass sich die Retentionszeit deutlich von jener eines n -Alkans mit ähnlicher Siedetemperatur unterscheidet. Auf Grund dieser unterschiedlichen Verweilzeiten wird für polyaromatische Komponenten nicht die tatsächliche Siedetemperatur mittels dieser Methode bestimmt [15]. Der auftretende Temperaturversatz wird im Rahmen dieser Arbeit für die einzige verwendete polyaromatische Komponente, 1-Methylnaphthalin, berücksichtigt.

3.1.2 Engler-Destillation - ON EN ISO 3405

Die Siedekurve nach ON EN ISO 3405 (entspricht ASTM D86), ist auch unter der Bezeichnung Engler-Destillation bekannt, und stellt eine der ältesten Analysemethoden in der Petrochemie dar. Bei dieser Analyse wird die Siedekurve mittels einer einfachen Batch-Destillation bestimmt [15].

Zur Modellierung dieses Siedekurventyps wird auf ein Modell von Greenfield et al. [81] zurückgegriffen. Die große Herausforderung bei der Modellierung dieser Kraftstoffeigenschaft besteht darin, dass die gemessenen Werte auf keinem eindeutig definierten thermodynamischen Zustand basieren, sondern auch von der Apparatur beeinflusst werden [81, 119].

Von Greenfield et al. wurde zur Berechnung der Siedekurve ein Modell, zusammengesetzt aus drei Prozessschritten, entwickelt, welches in Abbildung 3-1 dargestellt ist. Die drei Prozessschritte sind zwei Gleichgewichtsstufen und ein Dampfraum. Dabei repräsentiert die erste Gleichgewichtsstufe (Flash 1) den Unterteil des Destillationskolbens, die zweite Gleichgewichtsstufe (Flash 2) das Rührchen des Destillationskolbens und der Dampfraum stellt jenen Bereich der Apparatur dar, in dem die charakteristische Temperatur gemessen wird.

Der Unterteil des Destillationskolbens wird von außen geheizt (Wärmestrom Q_1), wodurch ein Teil der darin befindlichen Flüssigkeit L_1 verdampft wird und dieser Dampf

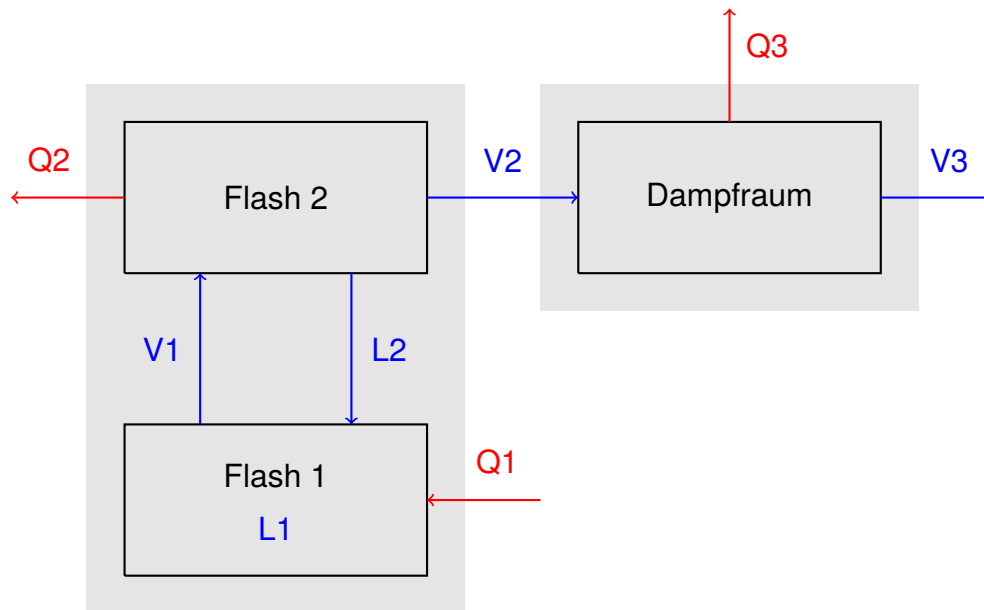


Abb. 3-1: Berechnungsmodell für die Siedekurve nach ON EN ISO 3405

die Gleichgewichtsstufe Flash 1 als Dampfstrom V_1 verlässt. Nun wird angenommen, dass Dampfstrom V_1 auf das nicht isolierte Röhrrchen des Destillationskolbens trifft. Aufgrund von freier Konvektion tritt ein Wärmeverlust (Wärmestrom Q_2) auf. Dies führt zu einer partiellen Kondensation des Dampfstroms V_1 . Der entstandene Flüssigkeitsstrom wird mit L_2 bezeichnet, der verbleibende Dampfstrom mit V_2 . Der Flüssigkeitsstrom L_2 fließt zurück in den Flash 1 und der Dampfstrom V_2 strömt weiter in den Dampfraum. Dieser weist ein definiertes Volumen auf und es wird angenommen, dass dieser zu Beginn der Destillation mit Luft gefüllt ist. Diese Luft wird erst im Laufe der Zeit durch Vermischung mit dem Dampfstrom V_2 verdrängt. Der Dampfraum weist eine bestimmte Wärmekapazität auf, die die Energieaufnahme der Apparatur abbildet (Wärmestrom Q_3). Schließlich verlässt der Produktstrom V_3 die Apparatur.

Die Berechnung der Batchdestillation erfolgte dabei auf Basis eines quasi-stationären Ansatzes. Im Gegensatz zur Arbeit von Greenfield et al. [81] wurde auf die Berechnung der Löslichkeit von Luft im Kraftstoff, sowie auf die Luftfüllung der Apparatur verzichtet, da deren Einfluss vernachlässigbar ist, wie in Parameterstudien überprüft wurde. Für die beiden Gleichgewichtsstufen Flash 1 und Flash 2 wurden vier unterschiedliche thermodynamische Routinen festgelegt, mit Hilfe derer das thermodynamische Gleichgewicht gemeinsam mit der gekoppelten Energiebilanz gelöst wird. Greenfield et al. beschreiben die Flüssigphase mit dem Aktivitätskoeffizientenmodell UNIFAC [71] und verwenden ein Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung zur Berechnung der Apparatur.

Mit Hilfe der vier unterschiedlichen Berechnungsroutinen wird das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (Vapor-Liquid-Equilibrium, VLE) in den beiden Gleichgewichtsstufen Flash 1 und Flash 2 beschrieben. Drei der Berechnungsroutinen beruhen auf dem $\gamma - \varphi$ - Konzept. Bei Routine 1 (R1) wird für Dampf- und Flüssigphase ideales Verhalten angenommen. Bei Routine 2 (R2) wird für die Dampfphase ideales Verhalten, für die Flüssigphase jedoch reales Verhalten angenommen, das mittels des Aktivitätskoeffizientenmodells mod. UNIFAC Dortmund [76, 74, 75, 92] beschrieben wird. Bei Berechnungsroutine 3 (R3) wird die Dampfphase mittels der kubischen Zustandsgleichung Peng-Robinson [132] und die Flüssigphase mittels des Aktivitätskoeffizientenmodells mod. UNIFAC Dortmund beschrieben. Die vierte Berechnungsroutine (R4) beruht auf dem $\varphi - \varphi$ - Konzept zum Beschreiben der Dampf- und Flüssigphase, wobei beide Phasen mittels der kubischen Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR [153, 154, 155] beschrieben werden.

Unter Verwendung des $\gamma - \varphi$ - Konzept erfolgt die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts für jede Komponente i nach

$$x_i \underbrace{\gamma_i}_{\substack{= 1 \text{ bei R1} \\ \neq 1 \text{ bei R2, R3}}} \underbrace{\varphi_i^s}_{\substack{= 1 \text{ bei R1, R2} \\ \neq 1 \text{ bei R3}}} P_i^s \underbrace{f_{\text{Poy}_i}}_{\approx 1} = y_i \underbrace{\varphi_i^V}_{\substack{= 1 \text{ bei R1, R2} \\ \neq 1 \text{ bei R3}}} P \quad (3-1)$$

Dabei bezeichnet x_i den Stoffmengenanteil der Flüssigphase, γ_i den Aktivitätskoeffizienten, φ_i^s den Fugazitätskoeffizienten des Reinstoffs bei Sättigung und P_i^s den Sättigungsdampfdruck des Reinstoffs bei Systemtemperatur T . f_{Poy_i} steht für den sogenannten Poynting-Faktor, der in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt werden kann, da sämtliche Berechnungen für atmosphärischen Druck durchgeführt werden. y_i stellt den Stoffmengenanteil der Dampfphase dar, φ_i^V den Fugazitätskoeffizienten in der Dampfphase und P den Systemdruck.

Erfolgt die Berechnung des thermodynamische Gleichgewichts nach dem $\varphi - \varphi$ - Konzept ergibt sich

$$x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V \quad (3-2)$$

als Grundgleichung zur Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts. Dabei bezeichnet φ_i^L den Fugazitätskoeffizienten der Komponente i im Gemisch in der Flüssigphase.

Für die Berechnung der Energiebilanz muss für alle ein- und austretenden Ströme sowie gespeicherte Massen die Enthalpie bestimmt werden. Die Berechnung der

Enthalpie für dampfförmige Ströme, $h^V(T, P, y_i)$, bei Temperatur T , Druck P und Zusammensetzung y_i erfolgt nach:

$$h^V(T, P, y_i) = \sum_i \left(y_i \left(\Delta h_{f,i}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_i}^{id} dT \right) \right) + \underbrace{(h - h^{id})(T, P, y_i)}_{\substack{= 0 \text{ bei R1, R2} \\ \neq 0 \text{ bei R3, R4}}} \quad (3-3)$$

Dabei bezeichnet $\Delta h_{f,i}^0$ die Standardbildungsenthalpie, T_0 die Temperatur im Referenzzustand, $c_{p_i}^{id}$ die Idealgaswärmekapazität des Reinstoffs und $(h - h^{id})(T, P, y_i)$ den Realanteil der Enthalpie der Mischung, der bei Routine 3 mittels Peng-Robinson-Zustandsgleichung und bei Routine 4 mittels der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR berechnet wird.

Die Berechnung der Enthalpie der Flüssigphase, $h^L(T, x_i)$, bei Temperatur T und Zusammensetzung x_i erfolgt im Rahmen des $\varphi - \varphi$ - Konzepts nach:

$$h^L(T, x_i) = \sum_i \left(x_i \left(\Delta h_{f,i}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_i}^{id} dT + \underbrace{(h - h^{id})_i(T, P_i^s) - \Delta h_{v,i}(T)}_{\substack{= 0 \text{ bei R1, R2} \\ \neq 0 \text{ bei R3}}} \right) \right) + \underbrace{h^E(T, x_i)}_{\substack{= 0 \text{ bei R1} \\ \neq 0 \text{ bei R2, R3}}} \quad (3-4)$$

Dabei beschreibt $(h - h^{id})_i(T, P_i^s)$ die Enthalpiedifferenz zwischen Idealgaszustand und gesättigtem Dampf, $\Delta h_{v,i}(T)$ die Verdampfungsenthalpie je für einen Reinstoff und $h^E(T, x_i)$ die Exzessenthalpie der Mischung. Da die Druckabhängigkeit der Enthalpie eines flüssigen Stroms zumindest bei geringem Druck vernachlässigt werden kann, stellt diese Vereinfachung in der angeführten Berechnung keine Einschränkung dar.

Erfolgt die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts nach dem $\varphi - \varphi$ - Konzept wird zur Berechnung der Enthalpie der Flüssigphase, $h^L(T, P, x_i)$, eine analoge Gleichung angewandt, wie sie für die Dampfphase verwendet wird (Gleichung 3-3):

$$h^L(T, P, x_i) = \sum_i \left(x_i \left(\Delta h_{f,i}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_i}^{id} dT \right) \right) + (h - h^{id})(T, P, x_i) \quad (3-5)$$

$(h - h^{id})(T, P, x_i)$ beschreibt dabei den Realanteil für die Flüssigphase. Im Vergleich zu Gleichung 3-4 kann mit Gleichung 3-5 auch die Druckabhängigkeit der Flüssigphasenenthalpie bestimmt werden. Für die Anwendung von Gleichung 3-5 ist es

außerordentlich wichtig, dass die verwendete Zustandsgleichung die Flüssigphase korrekt beschreibt, da im Realanteil auch die Verdampfungsenthalpie enthalten ist.

Für alle Enthalpieberechnungen ist ein Referenzzustand notwendig, der zweckmäßigerweise dem Idealgaszustand bei $T_0 = 298.15 \text{ K}$, $P \rightarrow 0$ und $h_0 = \Delta h_f^0$ entspricht. Für die Berechnung der Wärmekapazität des idealen Gases, c_p^{id} , wird ein Polynom vierten Grades verwendet. Die entsprechenden Parameter wurden dabei aus „The Properties of Gases and Liquids“ von Poling et al. [136] entnommen.

Auf Basis der Enthalpie der einzelnen Ströme und der extern zugeführten oder abgeführten Energie kann die Energiebilanz angesetzt werden. Die Energiebilanz für Flash 1 lautet:

$$Q1 = h_{V1}^V n_{V1} T_{Flash1} - h_{L2}^L n_{L2} T_{Flash2} + h_{L1}^L n_{L1} \Delta T_{Flash1} \quad (3-6)$$

$Q1$ stellt dabei die von außen zugeführte Energie dar. Für Flash 2 wird

$$Q2 = h_{V1}^V n_{V1} T_{Flash1} - (h_{V2}^V n_{V2} + h_{L2}^L n_{L2}) T_{Flash2} \quad (3-7)$$

als Energiebilanz erhalten, wobei $Q2$ den Energieverlust aufgrund von freier Konvektion darstellt. Die Berechnung von $Q2$ erfolgt nach

$$Q2 = \alpha A (T_{Flash2} - T_{Umgebung}) \quad (3-8)$$

Dabei stellt α den Wärmeübergangskoeffizienten, T_{Flash2} die Temperatur in Flash 2 und $T_{Umgebung}$ die Umgebungstemperatur dar. Die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten α sowie der Fläche A erfolgt wie von Greenfield et al. [81] angegeben.

Der Dampfstrom $V2$ verlässt die Gleichgewichtsstufe Flash 2 und strömt in den Dampfraum. Nachdem Luft nur eine geringe Wärmekapazität aufweist und der Dampfraum ein Volumen von nur einigen Dutzend cm^3 umfasst, wurde die Luftfüllung des Dampfraums vernachlässigt.

Die an die Apparatur abgeführte Energie des Dampfstroms wird mit:

$$Q_{Apparatur} = c_{p,Apparatur} \Delta T_{Dampfraum} \quad (3-9)$$

beschrieben. $c_{p,Apparatur}$ bezeichnet dabei die Wärmekapazität der Apparatur, $\Delta T_{Dampfraum}$ stellt die aktuelle Temperaturänderung im Dampfraum dar. Die Energiebilanz für den Dampfraum lautet somit:

$$Q_3 = Q_{Apparatur} = (c_{p,V3} T_{V3} - c_{p,V2} T_{V2}) n_{V2} \quad (3-10)$$

Mit diesem leicht modifizierten Algorithmus im Vergleich zu Greenfield et al. [81] konnten deren dokumentierte Werte für Naphtha gut wiedergegeben werden. Bei der Anwendung des Programms auf Dieselkraftstoff zeigten sich zwischen den gemessenen und den berechneten Werten jedoch große Unterschiede. Damit war eine direkte Anwendung des Modells für Diesel-Surrogate nicht möglich. Zum einen wurde als Siedeanfang eine Temperatur bestimmt, die um mehr als 100 °C zu gering war. Zum anderen stimmte die Steigung der berechneten Siedekurve nicht mit jener der experimentell bestimmten Siedekurve überein.

Ein erster augenscheinlicher Unterschied zwischen Naphtha, anhand dessen das Modell von Greenfield et al. [81] entwickelt wurde, und Diesel, auf den das Modell angewandt werden soll, ist der Siedebereich. Naphtha siedet ungefähr im Bereich von 30 bis 200 °C, der Siedebereich von Diesel hingegen erstreckt sich von ca. 150 bis 400 °C. Der relativ hohe Siedebeginn von Diesel erfordert eine Aufwärmphase des Diesels bis dieser siedet, da zu Beginn des Experiments die Probe wie auch die Apparatur eine Temperatur von 25 °C aufweisen. Während dieser Aufwärmphase wird es innerhalb der Apparatur zu Wärmeleitungseffekten kommen, die im verwendeten Modell jedoch nicht abgebildet sind. Dadurch werden sich die oberen Teile der Apparatur bereits aufwärmen, obwohl kein Dampf durchströmt. Der Effekt dieser Wärmeleitung wurde durch die zusätzliche Bedingung, dass die Temperaturdifferenz zwischen Flash 1 und Dampfraum nur einen bestimmten Maximalwert betragen darf, berücksichtigt. Als typischer Wert für diese Temperaturdifferenz wurden 50 K gewählt. Durch diese Modellerweiterung konnte der Siedeanfang von Diesel, sowie der erste Teil der Siedekurve bis zu einem Verdampfungsgrad von ca. 20 % gut beschrieben werden. Im weiteren Verlauf der Siedekurve war die Steigung der berechneten Siedekurve deutlich zu hoch, was zu Temperaturabweichungen von ca. 20 K bei einem Verdampfungsgrad von 95 % führte.

Mittels Parameterstudien wurde gezeigt, dass eine große relative Änderung des Wärmeverluststroms Q_2 nur einen kleinen Einfluss auf die charakteristische Temperatur hat. Somit kann ausgeschlossen werden, dass eine mit Unsicherheiten behaftete Korrelation zur Berechnung des Wärmeübergangs in der Berechnungseinheit Flash 2 für eine fehlerhafte Beschreibung der Siedekurve verantwortlich ist.

Ein bislang nicht berücksichtigter physikalischer Effekt, der zu Energieverlusten führt, ist der Strahlungsaustausch. Da im Rahmen von Parameterstudien gezeigt wurde, dass das Ändern des Wärmestroms Q_2 kaum Einfluss auf die Siedekurve hat, wurde der Strahlungsaustausch in der Berechnungseinheit Dampfraum eingeführt. Die Berechnung der mittels Strahlungsaustausch abgeführten Energie, $Q_{Strahlung}$, erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Q_{Strahlung} = (T_{Umgebung}^4 - T_{Flash2}^4) \sigma A \epsilon \quad (3-11)$$

Dabei stellt $T_{Umgebung}$ die Umgebungstemperatur und T_{Flash2} die Temperatur des eintretenden Dampfstroms dar. σ repräsentiert die Stefan-Boltzmann Konstante, A stellt die Fläche für den Strahlungsaustausch und ϵ den Emissionsgrad dar. Die strahlungsrelevante Oberfläche A der Apparatur wurde mit 100 cm^2 abgeschätzt, wobei ein Emissionsgrad von 0.05 angenommen wurde.

Der Energieverlust des Dampfraums setzt sich somit aus der von der Apparatur aufgenommenen und der mittels Strahlungsaustausch abgegebenen Energiemenge zusammen. Die Berechnung erfolgt folgendermaßen:

$$Q_3 = Q_{Apparatur} + Q_{Strahlung} \quad (3-12)$$

Berechnungen mit diesem erweiterten Modell für Dieselkraftstoff liefern sehr gute Ergebnisse für mehrere unterschiedliche Surrogate. Weiters wurde dieses Modell auf die Naphtha-Modellkraftstoffe der Arbeit von Greenfield et al. [81] angewandt. Auch dabei konnten die Messdaten mit diesem Modell gut reproduziert werden. Der Einfluss der Modellerweiterung mittels Strahlungsterm ist für diese Kraftstoffe gering, da das Siedetemperaturniveau sehr tief liegt und somit der Strahlungsterm kaum Auswirkungen hat.

3.2 Flüssigkeitsdichte

Die Dichte des Kraftstoffs muss laut DIN EN 590 experimentell nach ON EN ISO 12185 (entspricht ASTM D4052) bei einer Temperatur von 15 °C bestimmt werden.

Für eine möglichst präzise Berechnung der Flüssigkeitsdichte bei 15 °C wurde auf die Messdaten der Reinstoffe bei dieser Temperatur und eine entsprechende Mischungsregel zurückgegriffen. Basierend auf der einfachen Mischungsregel

$$v = \sum_{i=1}^n w_i v_i \quad (3-13)$$

konnten die besten Ergebnisse zur Berechnung der Dichte erzielt werden. Dabei stellt v das spezifische Volumen der Mischung, v_i das spezifische Volumen von Komponente i und w_i den Massenanteil von Komponente i der Mischung dar. Wird statt des spezifischen Volumens dessen Kehrwert, die Dichte, verwendet, ergibt sich

$$\rho = \left(\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (3-14)$$

als Mischungsregel dafür [73]. Dabei stellt ρ_i die Dichte des Reinstoffs bei 15 °C dar.

Weiters wurde die Temperaturabhängigkeit der Dichte in einem Temperaturbereich von 10 °C bis zu maximal 80 °C betrachtet. Um die Dichte für diesen kleinen Temperaturbereich zu bestimmen, wurde auf folgende Korrelation zurückgegriffen [144]:

$$\rho_T = \rho_{T_0} - (2.34 - 1.9 \rho_{T_0}) (T - T_0) \quad (3-15)$$

Dabei wird mit dieser Korrelation ausgehend von einem Dichtewert ρ_{T_0} bei der Temperatur T_0 die Dichte ρ_T bei der Temperatur T berechnet. Die Temperatur kann dabei in °C oder K eingegeben werden, der Dichtemesswert muss jedoch die Einheit g/cm^3 aufweisen. Die Anwendung dieser Korrelation liefert für kleine Temperaturbereiche gute Resultate, kann aber nicht dazu verwendet werden, den Dichteverlauf für ein größeres Temperaturintervall vorherzusagen.

Für die Berechnung der kinematischen Viskosität bei 40 °C ist es notwendig, einen genauen Dichtewert für diese Temperatur zu kennen, da mit den verwendeten Berechnungsmethoden die dynamische Viskosität berechnet wird und diese mittels der Dichte in die kinematische Viskosität umgerechnet wird.

Das vorgestellte Modell wurde auf Basis der Validierung mehrerer Modelle ausgewählt. Als alternative Modelle zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte wurden die Gruppenbeitragsmethoden GCVOL von Elbro et al. [66] sowie GCVOL60 von Ihmels und Gmehling [90] getestet. Die Anwendung dieser Modelle ist für die vorliegende Arbeit jedoch nicht möglich, da für einige verwendete Komponenten keine Gruppenzerlegung möglich ist, bzw. einige Gruppen sowie deren Beitrag, die zur Beschreibung einiger Komponenten notwendig sind, nicht verfügbar sind.

Weiters wurde eine modifizierte Rackett-Gleichung zum Berechnen der Flüssigkeitsdichte von Reinstoffen und Mischungen getestet. Die verwendete Gleichung wurde

von Spencer und Danner [161] entwickelt und arbeitet mit einer Mischungsregel von Chueh und Prausnitz [47]. Weiters wurden zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte die Peng-Robinson-Zustandsgleichung [132] sowie die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR [153, 154, 155] evaluiert.

In einem ersten Schritt wurde geprüft, wie gut die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Reinstoffen mit diesen Modellen abgebildet werden kann. In Abbildung 3-2 ist der Vergleich von Messdaten und berechneten Werten mit dem vorgeschlagenen Modell nach Gleichung 3-15 sowie die Berechnungsergebnisse mittels mod. Rackett Gleichung, Peng-Robinson-Zustandsgleichung und VTPR-Gleichung dargestellt.

Dabei ist ersichtlich, dass die verwendete Temperaturkorrelation in einem kleinen Temperaturbereich zwischen ca. 0 °C und 50 °C ausgezeichnete Ergebnisse erzielt, eine Anwendung bei deutlich höheren Temperaturen jedoch zu signifikanten Abweichungen führen kann. Die Anwendung der modifizierten Rackett-Gleichung aus Poling et al. [136] zeigt bei einigen Komponenten große Schwächen. Weiters ist ersichtlich, dass die Peng-Robinson-Zustandsgleichung zur Berechnung von Flüssigkeitsdichten nur bedingt geeignet ist. Mittels VTPR-Gleichung werden erwartungsgemäß deutlich bessere Ergebnisse für die Flüssigkeitsdichte erhalten als bei der Berechnung mit Peng-Robinson Zustandsgleichung. Im Bereich des Normalsiedepunkts sowie bei etwas geringeren Temperaturen liefert die VTPR-Gleichung eine gute Vorhersage der Temperaturabhängigkeit der Dichte. Im relevanten Temperaturbereich von 15 bis 40 °C treten bei der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR jedoch deutlich größere Abweichungen zwischen Berechnung und experimentellen Werten auf, als bei der gezeigten Korrelation. Die VTPR-Gleichung scheint jedoch gut für Dichteberechnungen im Bereich des Siedepunkts geeignet zu sein.

Zusätzlich zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Reinstoffdichten wurden die Modelle auf mehrere Mischungen angewandt um zu prüfen, wie gut die Dichte von Mischungen beschrieben werden kann. Nachdem bereits anhand der Reinstoffdichten ersichtlich ist, dass die Peng-Robinson-Zustandsgleichung zur Dichteberechnung nicht geeignet ist, wurde dieses Modell zur Berechnung der Dichte von Mischungen nicht verwendet.

In Abbildung 3-3 sind die Ergebnisse für zwei unterschiedliche Systeme bestehend aus je zwei Komponenten dargestellt. Beide dieser Systeme können mit der modifizierten Rackett-Gleichung mit einer Mischungsregel von Chueh und Prausnitz [47] nicht adäquat beschrieben werden. Die VTPR-Gleichung zeigt bei den evaluierten Systemen speziell bei hohen Stoffmengenanteilen von *n*-Eikosan Schwächen. Beide Systeme

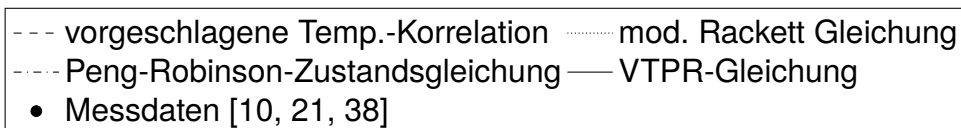
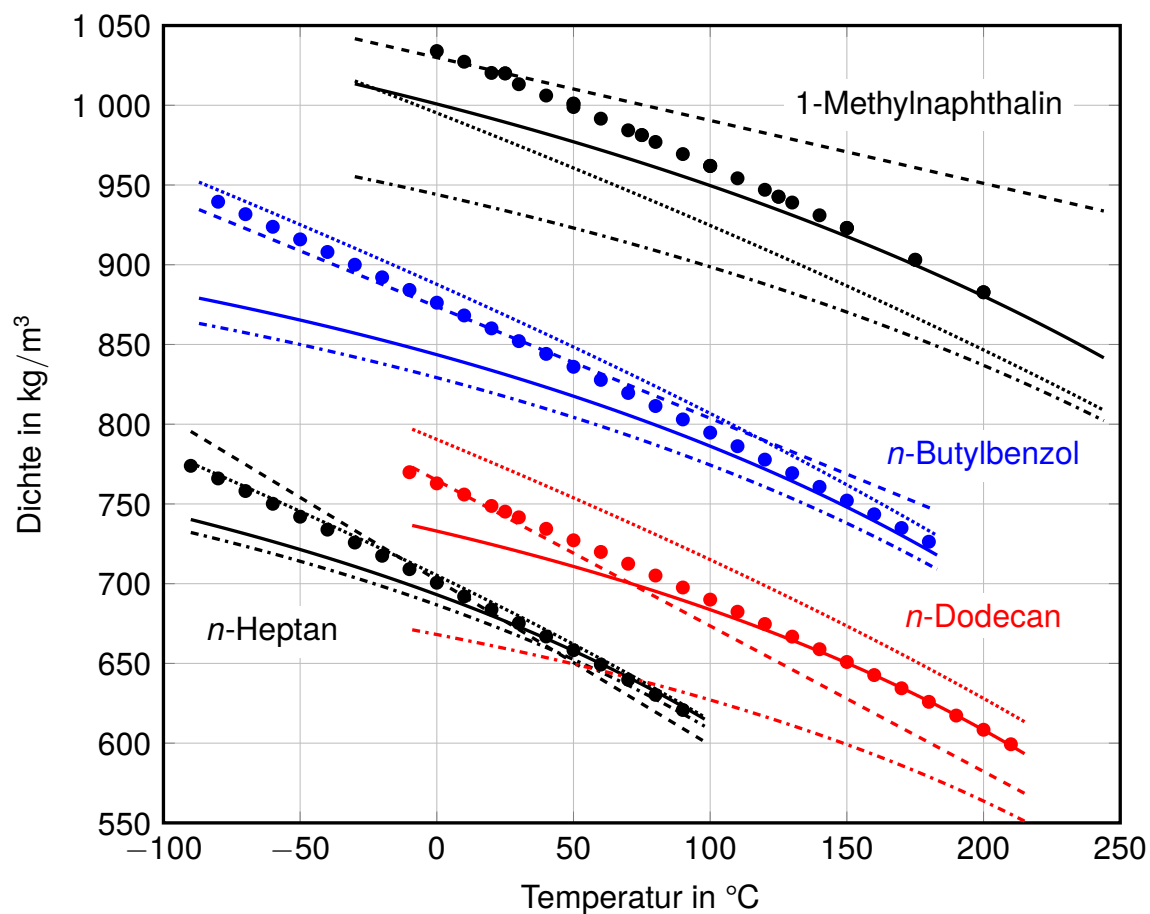
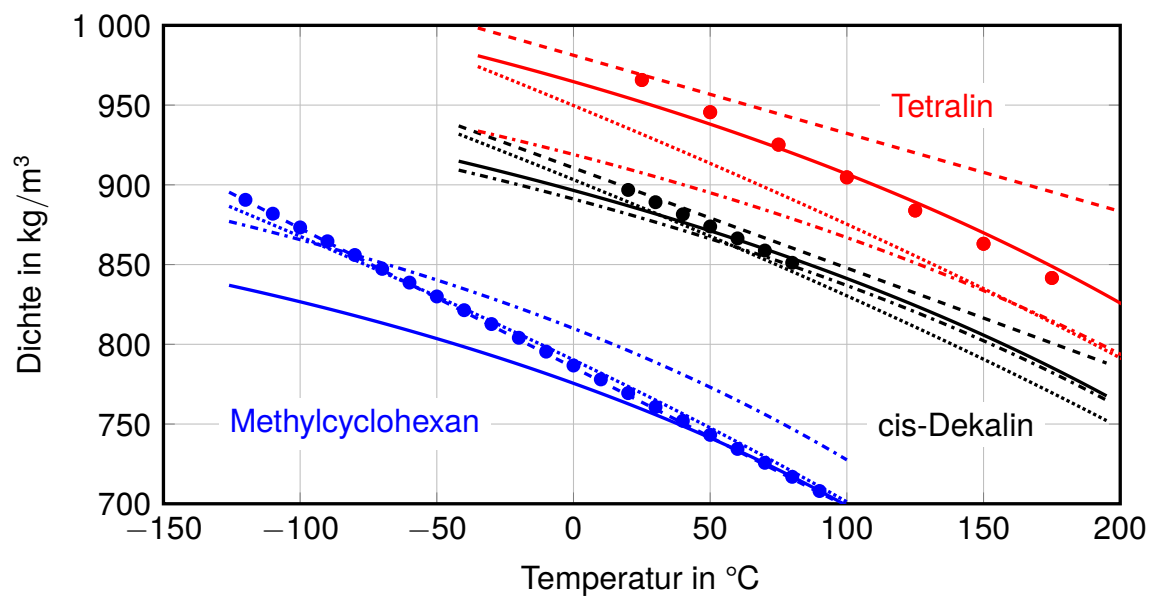


Abb. 3-2: Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdichte ausgewählter Reinstoffe

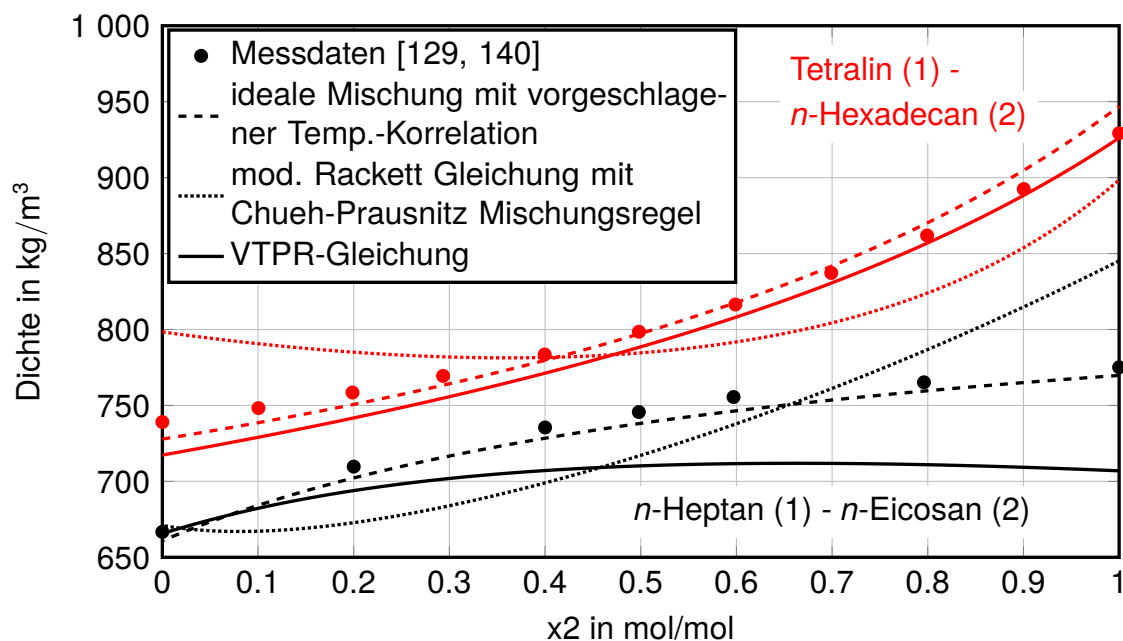


Abb. 3-3: Flüssigkeitsdichte des Systems *n*-Heptan (1) - *n*-Eicosan (2) bei 313.15 K sowie des Systems Tetralin (1) - *n*-Hexadecan (2) bei 343.15 K

können mittels idealer Mischung und der vorgeschlagenen Temperaturkorrelation am besten beschrieben werden.

In Abbildung 3-4 ist die Flüssigphasendichte des ternären Systems *n*-Methylcyclohexan - *cis*-Dekalin - 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan dargestellt. Die Messwerte können mittels idealer Mischungen und gezeigter Temperaturkorrelation am Besten wiedergegeben werden.

Der Vergleich der unterschiedlichen Berechnungsmethoden der Flüssigkeitsdichte von Reinstoffen und Mischungen hat gezeigt, dass in einem Temperaturbereich von ca. 0 °C bis 50 °C die besten Ergebnisse mittels idealer Mischung und der gezeigten Temperaturkorrelation erzielt werden. Die verwendete modifizierte Rackett-Gleichung mit einer Mischungsregel von Chueh und Prausnitz [47] kann einige Komponenten und Mischungen nicht zufriedenstellend beschreiben und kommt daher nicht zum Einsatz. Die Peng-Robinson-Zustandsgleichung ist nicht geeignet die Flüssigkeitsdichte zu beschreiben. Die VTPR-Gleichung liefert für einige Systeme über weite Temperaturbereiche, und speziell in der Nähe des Siedepunkte gute Ergebnisse, jedoch sind die erhaltenen Abweichungen im geforderten Temperaturbereich deutlich größer als mittels idealer Mischung und Temperaturkorrelation.

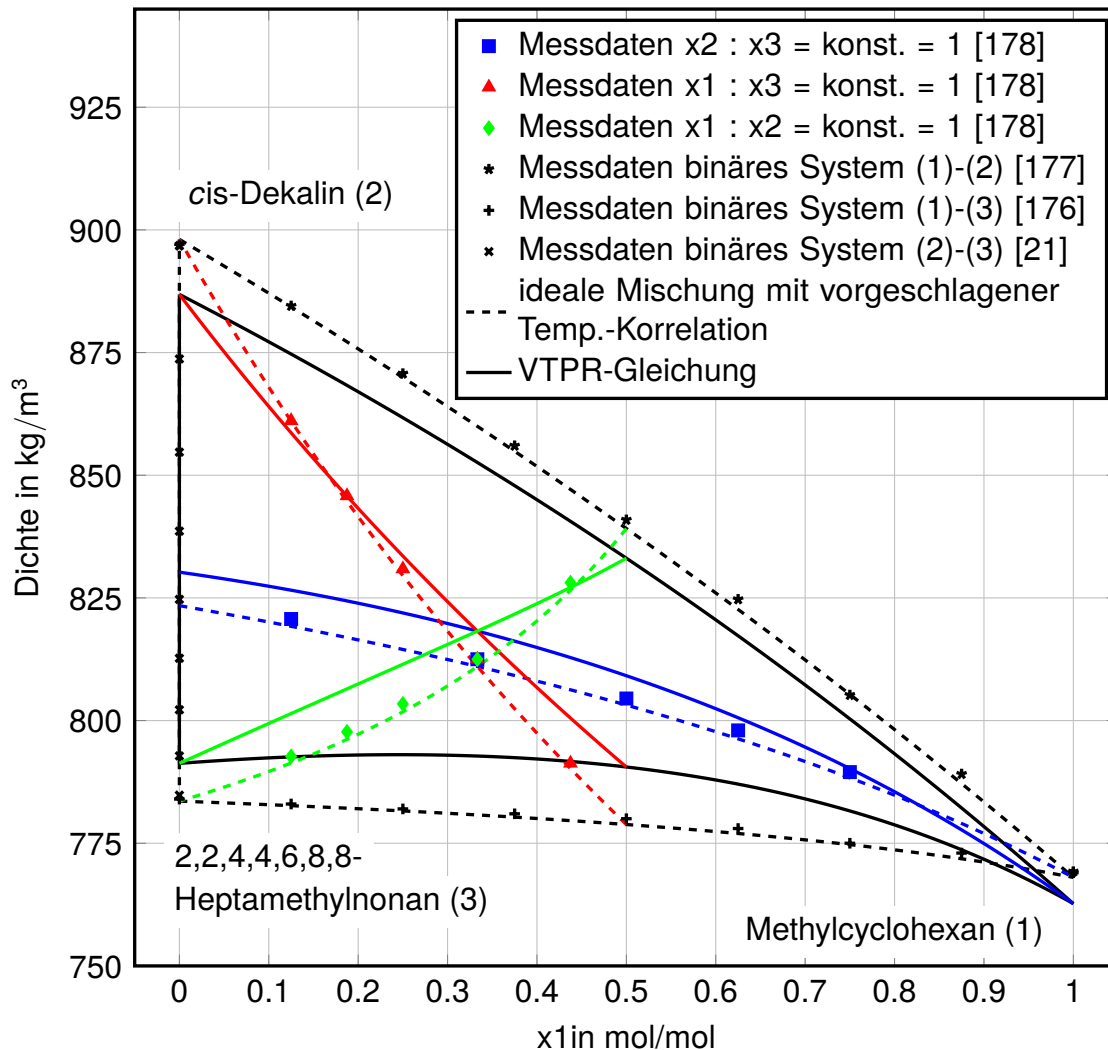


Abb. 3-4: Flüssigkeitsdichte des Systems Methylcyclohexan (1) - *cis*-Dekalin (2) - 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (3) bei 293.15 K

3.3 Viskosität

Die kinematische Viskosität von Diesel muss laut DIN EN 590 nach ON EN ISO 3104 (entspricht ASTM D445) bei einer Temperatur von 40 °C bestimmt werden.

Die Berechnung der kinematischen Viskosität ν erfolgt dabei unter Zuhilfenahme der dynamischen Viskosität η , die mittels der Flüssigkeitsdichte bei derselben Temperatur nach

$$\nu_m = \frac{\eta_m}{\rho_m} \quad (3-16)$$

berechnet wird. Für die Berechnung der dynamischen Viskosität muss unterschieden werden, welche Komponenten in der Mischung enthalten sind. Liegen in der Mischung

ausschließlich Kohlenwasserstoffe vor, erfolgt die Berechnung der Viskosität mittels der Mischungsregel nach Kendall-Monroe

$$\eta_{KW} = \left(\sum_{i=1}^n x_i \eta_i^{1/3} \right)^3 \quad (3-17)$$

wie von American Petroleum Institute / Refining Department [10] und Riazi [144] empfohlen. Wird die Viskosität hingegen für einen Biodiesel berechnet, der ausschließlich aus FAME zusammengesetzt ist, erfolgt die Berechnung der Viskosität mit der Mischungsregel nach Grunberg-Nissan

$$\eta_{FAME} = \exp \left(\sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_i) \right) \quad (3-18)$$

Diese Mischungsregel wird von Gmehling et al. [73] sowie von Riazi [144] empfohlen. In beiden zuletzt gezeigten Formeln bezeichnet x_i den Stoffmengenanteil der Komponente und η_i die dynamische Viskosität von Komponente i der Mischung bestehend aus n Komponenten.

Liegt eine Mischung aus Biodiesel und einem Surrogat für fossilen Diesel vor, muss zuerst für diese beiden hypothetischen Fraktionen die Viskosität bestimmt werden. Dann wird die Viskosität der tatsächlich vorliegenden Mischung mittels Mischungsregel nach Grunberg-Nissan berechnet:

$$\eta_m = \exp(x_{KW} \ln(\eta_{KW}) + x_{FAME} \ln(\eta_{FAME})) \quad (3-19)$$

Dabei bezeichnet x_{KW} den Stoffmengenanteil an Kohlenwasserstoffen und x_{FAME} den Stoffmengenanteil der FAME in der Mischung. η_{KW} stellt die Viskosität der hypothetischen reinen Kohlenwasserstofffraktion, berechnet nach Gleichung 3-17, und η_{FAME} die Viskosität der hypothetischen Biodieselfraktion, berechnet nach Gleichung 3-18, dar.

Neben den Mischungsregeln muss für jeden Reinstoff die Viskosität bei der gewünschten Temperatur verfügbar sein. Die Berechnung dieses Werts erfolgt für Kohlenwasserstoffe mittels der Andrade Gleichung [136]:

$$\eta = \exp \left(\frac{A}{T} + B \right) \quad (3-20)$$

Dabei stellen A und B empirische Parameter dar, die für jeden Reinstoff basierend auf einem Messwert bestimmt werden. Die Berechnung dieser Parameter erfolgt in der

vorliegenden Arbeit mittels ECN-Methode [102]. Diese Methode wurde ursprünglich von Allan und Teja [8] erarbeitet und von Krishnamoorthy et al. [102] weiterentwickelt. Bereits die Ergebnisse der von Allan und Teja entwickelten Methode für *n*-Alkane zeigen gute Übereinstimmungen mit der ansonsten häufig angewandten TRAPP Methode [67] zur Viskositätsberechnung [8].

Die Viskosität von FAME wurde von Pratas et al. [137, 138] intensiv untersucht. Dabei wird die Viskosität mittels Vogel-Gleichung beschrieben:

$$\eta = \exp\left(A + \frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3-21)$$

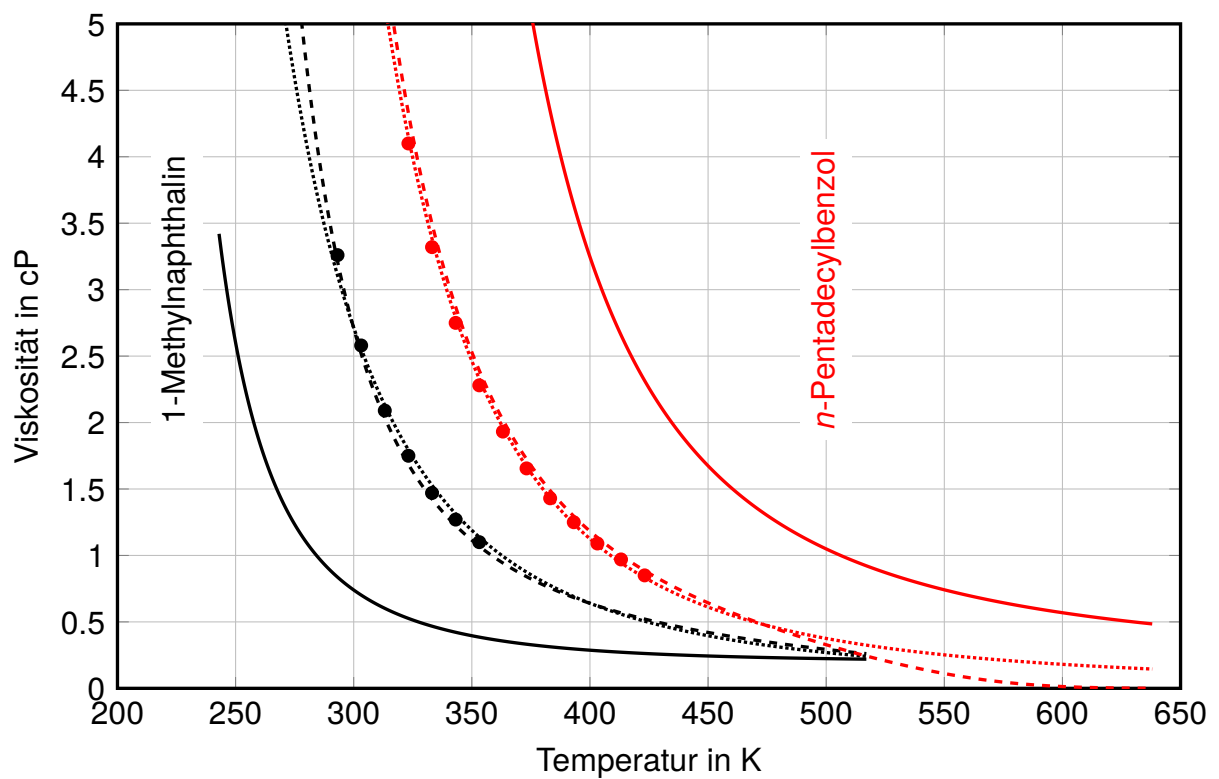
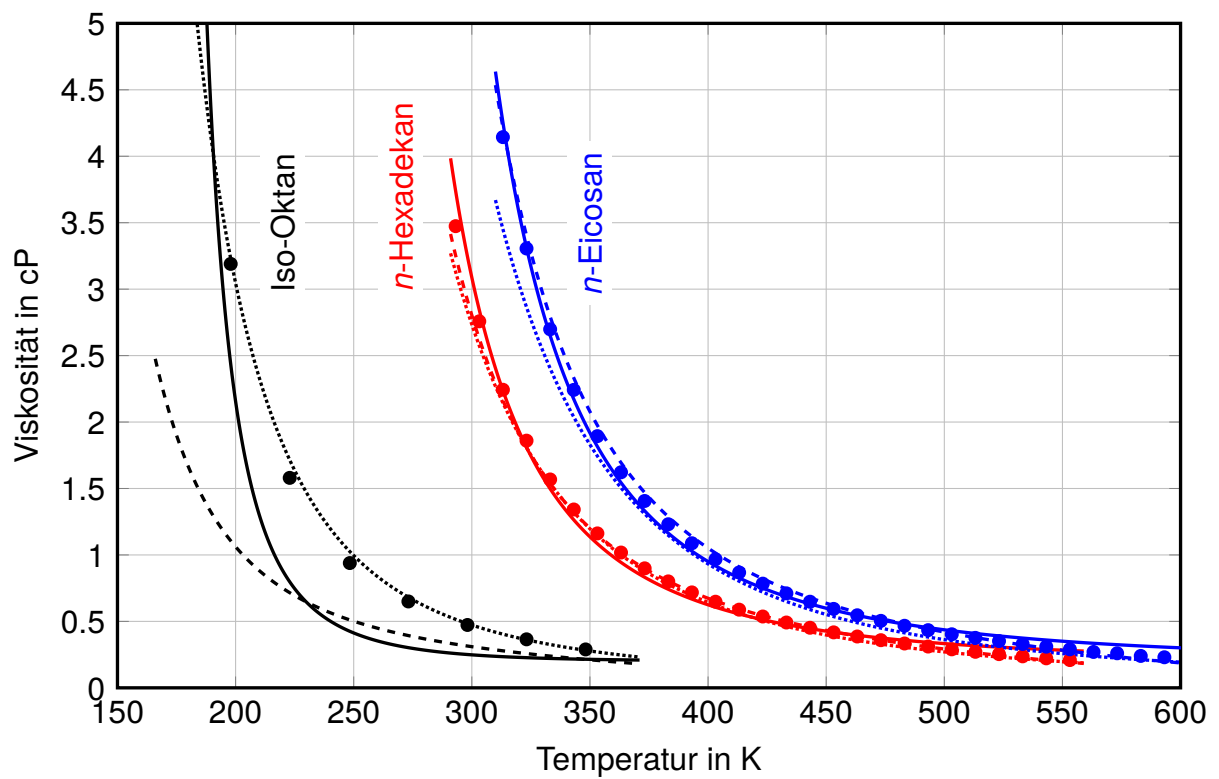
Die empirischen Parameter *A*, *B* und *T*₀ für alle FAME-Komponenten wurden dabei der Literatur [137, 138] entnommen.

Neben der dargestellten Berechnungsmethode für die Viskosität wurden diverse weitere Modelle untersucht, die im Laufe der Arbeit jedoch wieder verworfen wurden.

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Reinstoffen wurde beispielsweise die auf dem Korrespondenzprinzip basierende Methode von Mehrotra [114] getestet. Weiters wurde die GCSP-Methode (Generalized Corresponding States Principle-Methode) basierend auf dem 2-Fluid Korrespondenzprinzip von Teja et al. [163] getestet, wie von Das und Singh [52] dargestellt. Die Berechnung der Referenzfluide erfolgte dabei mit einer Methode von American Petroleum Institute / Refining Department [10] bzw. von Yaws [175].

In Abbildung 3-5 ist für ausgewählte Reinstoffe ein Vergleich der Ergebnisse dieser Modelle mit Messdaten dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass mittels ECN-Methode die Messdaten am besten wiedergegeben werden können. Speziell bei den gezeigten aromatischen Komponenten werden mit dem Modell von Mehrotra [114] größere Abweichungen zwischen Berechnung und Messdaten erhalten. Mit der GCSP-Methode konnten teilweise gute Ergebnisse erzielt werden, jedoch hängen diese von der Wahl der Referenzfluide ab. Deshalb wurde auf die Verwendung dieses Modells verzichtet.

Weiters wurde die Anwendbarkeit und Güte der vorgestellten Berechnungsmodelle für Mischungen anhand mehrerer Systeme getestet. Exemplarisch ist in Abbildung 3-6 ein Vergleich von Messdaten und berechneten Daten für das ternäre System Methylcyclohexan (1) - 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (2) - *cis*-Dekalin (3) dargestellt. Dabei wird das binäre System Methylcyclohexan - *cis*-Dekalin mit dem verwendeten Modell am schlechtesten beschrieben. Weitere Berechnungen mit anderen Systemen



— Mehrotra --- GCSP ECN • Messdaten [10, 35, 128]

Abb. 3-5: Temperaturabhängigkeit der Viskosität ausgewählter Komponenten

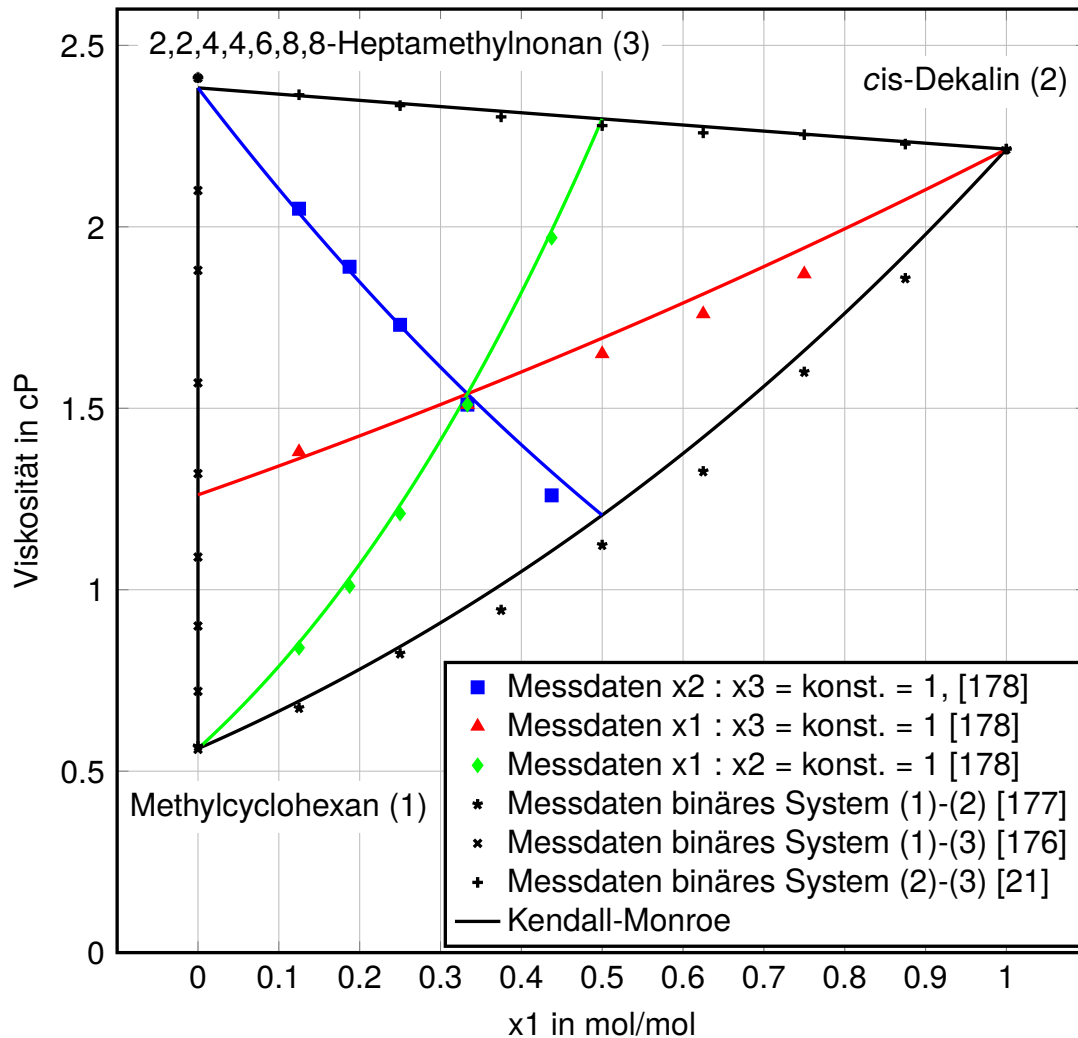


Abb. 3-6: Viskosität des Systems Methylcyclohexan(1) - cis-Dekalin (2) - 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (3) bei $T=313.15$ K

zeigten, dass mit dem Modell die Viskosität von Kohlenwasserstoffmischungen gut vorhergesagt werden kann, die exakte Vorhersagequalität jedoch auch von den in den Mischungen enthaltenen Kohlenwasserstoffen abhängig ist.

3.4 Cetanzahl

Die Cetanzahl kann laut DIN EN 590 nach EN ISO 5165 (äquivalent zu ASTM D613), EN 15195 (äquivalent zu ASTM D6890) oder EN 16144 bestimmt werden [56]. EN ISO 5165 definiert die Bestimmung der Cetanzahl mittels CFR-Motor, einem Viertakt-Einzylinder-Motor mit variablem Verdichtungsverhältnis und indirekter Einspritzung [17]. Das Verfahren nach EN 15195 nutzt zur Bestimmung der Cetanzahl eine Verbrennungskammer mit konstantem Volumen, die für den Betrieb durch Selbstzündung ausgelegt ist. Der Kraftstoff wird direkt in die komprimierte Luft eingespritzt, um

vorgeschriebene Druck- und Temperaturwerte einstellen zu können. Auf Basis des Zündverzugs wird mit einer Gleichung die Cetanzahl bestimmt [16].

Die Berechnung der Cetanzahl erfolgt mit der Mischungsregel [119]

$$\text{CN} = \sum_{i=1}^n v_i \text{CN}_i \quad (3-22)$$

Dabei stellt v_i den Volumenanteil von Komponente i und CN_i die Cetanzahl des Reinstoffs dar. Die Berechnung des Volumenanteils erfolgt für eine Temperatur von 15 °C unter Vernachlässigung von Mischungseffekten.

Zusätzlich zu dieser Methode wurden Mischungsregeln basierend auf dem Stoffmengen- oder Massenanteil der einzelnen Komponenten getestet. Diese lieferten jedoch nicht zufriedenstellende Ergebnisse. Weiters wurde eine Gruppenbeitragsmethode von Ghosh und Jaffe [72] evaluiert, die jedoch auch verworfen wurde.

3.5 Flammpunkt

Der Flammpunkt des Kraftstoffs stellt eine sicherheitsrelevante Kraftstoffeigenschaft dar, da der Flammpunkt der geringsten Temperatur entspricht, bei der sich über der Flüssigphase ein entzündbares Dampf-Luft Gemisch bildet [77]. Der Flammpunkt stellt keine fundamentale physikalische Eigenschaft dar sondern ist von der verwendeten Bestimmungsmethode abhängig. Die experimentelle Bestimmung muss laut DIN EN 590 mittels des Verfahrens nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel nach EN ISO 2719 (äquivalent zu ASTM D93) erfolgen.

Die Berechnung des Flammpunktes erfolgt auf Basis der Zusammensetzung des Surrogats nach einem von Gmehling und Rasmussen [77] entwickelten Modell anhand folgender Gleichung

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i \gamma_i p_i^s}{\left(\text{LFL}_i(25) - 0.182 \frac{t_f - 25}{\Delta H_{c,i} p_{sys}} \right) p_{sys}} = 1 \quad (3-23)$$

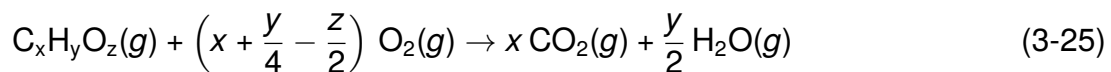
Dabei stellt t_f den Flammpunkt der Mischung bestehend aus n Komponenten bei Systemdruck p_{sys} dar. x_i stellt den Stoffmengenanteil, γ_i den Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase, p_i^{sat} den Dampfdruck bei der aktuellen Temperatur, $\text{LFL}_i(25)$ die untere Zündgrenze (Lower Flammability Limit) bei 25 °C und $\Delta H_{c,i}$ die Verbrennungsenthalpie von Komponente i der Mischung dar. Der Aktivitätskoeffizient γ_i wird dabei nach Auswahl der thermodynamischen Modelle berechnet. Wird ideales Verhalten der

Flüssigkeit angenommen, gilt: $\gamma_i = 1$. Wird die Flüssigphase mittels des Aktivitätskoeffizientenmodells mittels modified UNIFAC Dortmund beschrieben, wird damit der Aktivitätskoeffizient bestimmt. Wird die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR zum Beschreiben von Dampf- und Flüssigphase verwendet, muss der Aktivitätskoeffizient auf Basis der Fugazitätskoeffizienten bestimmt werden. Dies erfolgt nach [127]:

$$\gamma_i = \frac{\varphi(T, P, x_i)}{\varphi(T, P)} \quad (3-24)$$

Dabei stellt $\varphi(T, P, x_i)$ den Fugazitätskoeffizienten von Komponente i in der Mischung und $\varphi(T, P)$ den Fugazitätskoeffizienten derselben Komponente als Reinstoff dar.

Zur Bestimmung der Verbrennungsenthalpie bei 25 °C eines Kohlenwasserstoffs mit der Summenformel $C_xH_yO_z$ wird angenommen, dass dieser vollständig zu CO_2 und H_2O nach folgender Reaktionsgleichung verbrennt [82]:



Die Verbrennungsenthalpie ΔH_c kann mittels der Standardbildungsenthalpie nach folgender Gleichung näherungsweise bestimmt werden [82]:

$$\Delta H_c = x H_{f,CO_2(g)} + \frac{y}{2} H_{f,H_2O(g)} - H_{f,C_xH_yO_z(g)} \quad (3-26)$$

Dabei wurden die Standardbildungsenthalpien von Kohlendioxid $H_{f,CO_2(g)} = -393.510$ kJ/mol und Wasser $H_{f,H_2O(g)} = -241.826$ kJ/mol aus Cox et al. [51] verwendet.

Die untere Zündgrenze bei 25 °C, $LFL_i(25)$, wurde mittels Korrelationen berechnet, da nur für wenige Komponenten Messdaten zur Verfügung stehen. In Vidal et al. [168] wird eine Vielzahl an Korrelationen zur Berechnung des $LFL_i(25)$ vorgestellt. Für Kohlenwasserstoffe und FAME wurden dabei die besten Ergebnisse mit der Methode von Hanley [82] angewandt auf Reinstoffe erzielt. Basierend auf der Standardverbrennungsenthalpie berechnet nach Gleichung 3-26 wird das $LFL_i(25)$ in Vol.-% folgendermaßen bestimmt:

$$LFL = \frac{11.2}{\Delta H_c} \quad (3-27)$$

Mit dieser Methode, bei der ΔH_c in kcal/mol vorgegeben werden muss, kann das LFL in für alle Komponenten gut abgeschätzt werden, wobei die Berechnungen mit diversen Messwerten validiert wurden, wie in Abbildung 3-7 gezeigt wird.

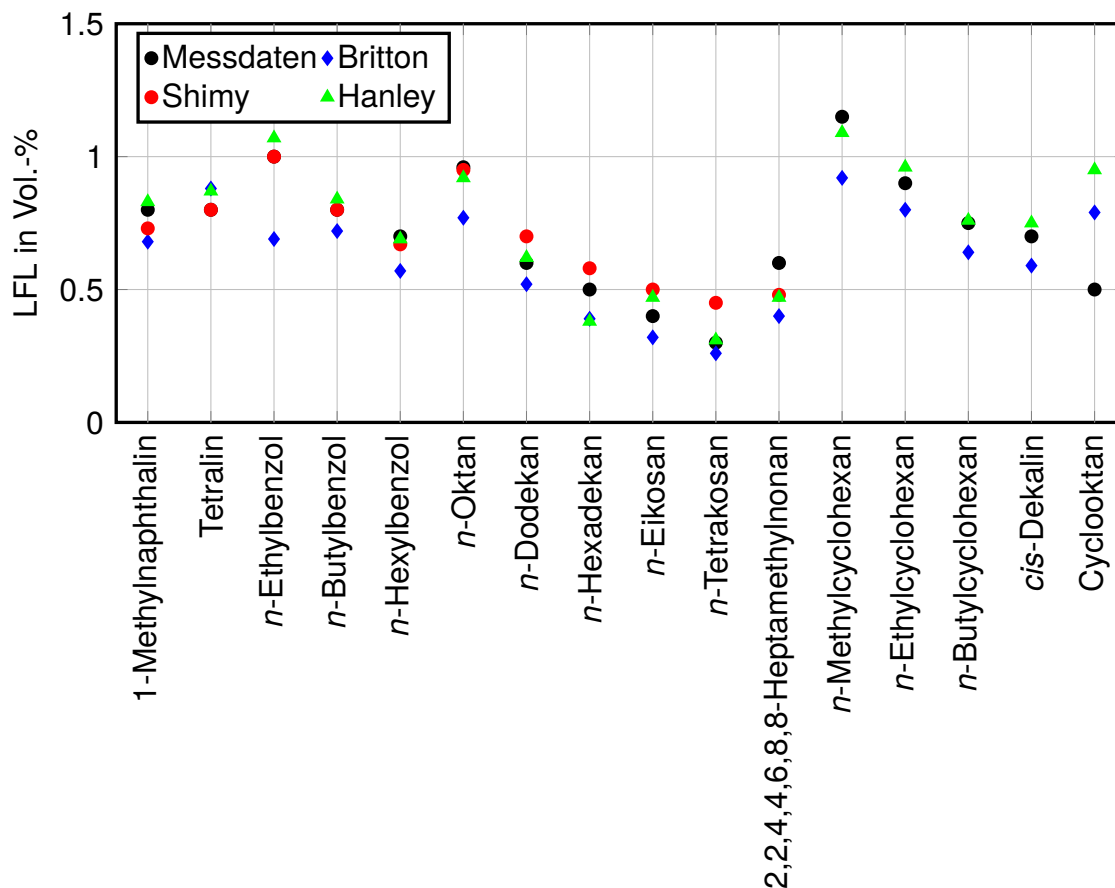


Abb. 3-7: Vergleich von Berechnungsmodellen für LFL von ausgewählten Kohlenwasserstoffen

Zusätzlich zur präsentierten Methode zur Bestimmung des LFL wurden weitere Methode getestet. Dies umfasst eine Methode von Britton [28], in der ausschließlich der Sauerstoffbedarf für die vollständige Verbrennung zu Kohlendioxid und Wasser berücksichtigt wird. Weiters wurde eine Gruppenbeitragsmethode von Shimy [156] getestet.

Abbildung 3-7 zeigt für ausgewählte Kohlenwasserstoffe einen Vergleich der experimentell bestimmten LFL-Daten mit den berechneten Werten der genannten Modelle. Dabei werden mit dem Modell von Hanley die besten Ergebnisse erzielt. Weiters konnte die Methode von Shimy [156] auf einige Stoffgruppen von Kohlenwasserstoffen nicht angewandt werden.

Neben der schließlich verwendeten Methode zur Berechnung des Flammpunkts nach Gmehling und Rasmussen [77] wurden diverse weitere Berechnungsmethoden für Mischungen getestet. Dies umfasste Methoden von Affens und McLaren [1], Liaw et al. [107, 106] sowie von Catoire et al. [37]. Von diesen Methoden ist nur jene

von Catoire et al. [37] in der Lage, stark nicht ideales Verhalten von Mischungen zu beschreiben. Bei der Anwendung auf dieses Modells auf Biodiesel zeigte sich, dass der Flammpunkt von Mischungen aus FAME damit nicht zufriedenstellend abgebildet werden kann.

Da für einige der getesteten Methoden der Flammpunkt der Reinstoffe notwendig war, wurden diverse Methoden zum Berechnen von Flammpunkten für Reinstoffe untersucht. Die getesteten Methoden stammen von Riazi [144], Bodurtha [24], Hsieh [87], Prugh [139], Satyanarayana und Rao [151] sowie von Catoire und Naudet [36]. Diese Methoden wurden schlussendlich wieder verworfen, da die mit der verwendeten Methode auf das LFL und nicht auf dem Flammpunkt der Reinstoffe zurückgegriffen wird.

3.6 Aromatengehalt

Der Gehalt an Aromaten wird laut DIN EN 590 nach ON EN 12916 bestimmt, wobei diese Methode auf einer Hochleistungsflüssigkeitschromatografie beruht. Dabei wird mit dieser Analyse der Gehalt an Monoaromaten, Polyaromaten und Gesamtaromaten des Kraftstoffs bestimmt. Eine weitere Möglichkeit den Aromatengehalt zu bestimmen stellt die Testmethode ASTM D5186 dar, wobei diese Analyse basierend auf einer Chromatografie mit überkritischen Fluiden durchgeführt wird.

Die Berechnung des Aromatengehalts für eine Surrogat kann direkt auf Basis der Zusammensetzung erfolgen, da die Stoffgruppe und der Massenteil jeder Komponente der Mischung bekannt sind. Somit können die entsprechenden Anteile durch Aufsummieren der Massenanteile der Komponenten der einzelnen Stoffgruppen bestimmt werden.

3.7 Heizwert

Der Heizwert von Diesel wird laut DIN EN 590 nach DIN 51900 mittels Bombenkalorimeter bestimmt. Eine weitere Methode zum Bestimmen des Heizwerts von Diesel mittels Bombenkalorimeter ist beispielsweise ASTM D240.

Die Berechnung des Heizwerts erfolgt zumeist mittels empirischer Korrelationen, mit denen der Heizwert auf Basis der Elementarzusammensetzung des Kraft- oder Brennstoffs bestimmt wird. Dazu ist es notwendig, den Massenanteil an Kohlenstoff

und an Wasserstoff des vorliegenden Surrogats bestehend aus n Komponenten zu bestimmen. Dies erfolgt mit den nachfolgenden Formeln:

$$w_C = \frac{\sum_{i=1}^n w_i n_{C,i} 12.01}{\sum_{i=1}^n w_i (n_{C,i} 12.01 + n_{H,i} 1.008)} \quad (3-28)$$

$$w_H = \frac{\sum_{i=1}^n w_i n_{H,i} 1.008}{\sum_{i=1}^n w_i (n_{C,i} 12.01 + n_{H,i} 1.008)} \quad (3-29)$$

Dabei stellt w_i den Massenanteil der Komponente i dar, $n_{C,i}$ entspricht der Anzahl an Kohlenstoffatomen und $n_{H,i}$ gibt die Anzahl der Wasserstoffatome von Komponente i an.

Zur Berechnung des Heizwerts wurde in weiter Folge die Näherungsformel nach Boie verwendet [96]:

$$H_u = 34835 w_C + 93870 w_H + 10465 w_S + 6280 w_N - 10800 w_O - 2440 w_W \quad (3-30)$$

Dabei stellt H_u den unteren Heizwert des Diesels dar. w_C steht für den Massenanteil Kohlenstoff, w_H für den Massenanteil Wasserstoff, w_S für den Massenanteil Schwefel, w_N für den Massenanteil Stickstoff, w_O für den Massenanteil Sauerstoff und w_W für den Massenanteil Wasser im Kraftstoff.

Bei der Berechnung des Heizwerts wird davon ausgegangen, dass der Kraftstoff keinerlei Verunreinigungen enthält und fossiler Diesel ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Biodiesel enthält zusätzlich noch Sauerstoff. Die weiteren Terme brauchen bei der Berechnung daher nicht berücksichtigt zu werden.

Als alternative Berechnungsmethode zur Bestimmung des unteren Heizwerts wurde die Verbandsformel [96] getestet. Dieses Modell nutzt ebenfalls die Elementaranalyse zum Bestimmen des Heizwerts, liefert für die vorliegenden Kraftstoffe aber deutlich schlechtere Ergebnisse. Eine alternative Berechnung des Heizwerts kann unter Zuhilfenahme der Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion des verbrannten Kraftstoffs erfolgen [20].

3.8 Cloud Point

Der Cloud Point stellt jene Temperatur dar, bei der sich im Kraftstoff erstmals Feststoff bildet. Diese Kraftstoffeigenschaft muss laut DIN EN 590 nach ON EN 23015 (entspricht IP 219, ASTM D2500) bestimmt werden. Dabei wird der Kraftstoff schritt-

weise abgekühlt und geprüft, ob eine Trübung der Probe infolge von Feststoffbildung auftritt.

Nachdem beim Cloud Point eine feste und eine flüssige Phase gleichzeitig existieren, wird diese Eigenschaft auf Basis des Fest-Flüssig-Gleichgewichts (Solid-Liquid Equilibrium - SLE) abgeschätzt. Bei der experimentellen Bestimmung des Cloud Points muss aufgrund der schrittweisen Abkühlung mit einem bestimmten Temperaturgradienten davon ausgegangen werden, dass eine gewisse Unterkühlung der Flüssigkeit notwendig ist, bevor sich Feststoff bildet. Derartige Effekte können im Rahmen des verwendeten Modells nicht abgebildet werden, da thermodynamisches Gleichgewicht angenommen wird.

Zur Berechnung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts wird vom Isofugazitätskriterium ausgegangen. Wird die Fugazität mit der Hilfe von Aktivitätskoeffizienten dargestellt, ergibt sich

$$\frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = \ln \frac{f_i^{0,S}}{f_i^{0,L}} \quad (3-31)$$

als Gleichgewichtsbedingung. $f_i^{0,S}$ stellt dabei die Standardfugazität der festen Phase und $f_i^{0,L}$ die Standardfugazität der flüssigen Phase dar. Um Gleichung 3-31 auswerten zu können, ist ein Ausdruck zum Berechnen des Verhältnisses der Standardfugazitäten beider Phasen notwendig. Dieses Verhältnis kann mittels eines thermodynamischen Kreisprozesses bestimmt werden. Dabei wird der Feststoff in einem ersten Schritt erwärmt, dann geschmolzen und schließlich wird die Flüssigkeit wiederum abgekühlt. Mit Hilfe dieses Kreisprozesses kann das thermodynamische Gleichgewicht folgendermaßen angeschrieben werden [110]:

$$-\ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = \ln \frac{f_i^{0,L}}{f_i^{0,S}} = \frac{\Delta h_{fus,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{fus,i}}\right) + \frac{\Delta c_{p,i}^{sl}}{R} \left(\ln \frac{T_{fus,i}}{T} - \frac{T_{fus,i} - T}{T}\right) + I \quad (3-32)$$

$\Delta h_{fus,i}$ stellt dabei die Schmelzenthalpie, $T_{fus,i}$ den Schmelzpunkt, $\Delta c_{p,i}^{sl}$ die Änderung der Wärmekapazität beim Phasenübergang von fest zu flüssig dar. Der Term I steht stellvertretend für ein Dreifachintegral welches einen Beitrag kleinerer Größenordnung liefert und deshalb üblicherweise vernachlässigt wird [160]. Der Term, der den Beitrag der unterschiedlichen Wärmekapazitäten der festen und flüssigen Phase berücksichtigt, kann ebenfalls vernachlässigt werden, da die beiden Teilbeiträge unterschiedliche Vorzeichen aufweisen und sich gegenseitig näherungsweise aufheben [73].

Mit diesen Vereinfachungen ergibt sich

$$\ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = -\frac{\Delta h_{fus,i}}{R T} \left(1 - \frac{T}{T_{fus,i}} \right) \quad (3-33)$$

als Berechnungsgleichung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts. Dabei erlaubt diese Gleichung die Beschreibung von Mischkristallen sowie von eutektischen Systemen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Abschätzung des Cloud Points davon ausgegangen, dass jede Komponente der Mischung eine reine feste Phase bildet [110], also eutektisches Verhalten vorliegt. Zur Bestimmung des Cloud Points ist es nun notwendig zu überprüfen, ob eine Komponente als Feststoff vorliegt. Diese Auswertung erfolgt mittels folgenden Kriteriums

$$z_i \gamma_i - \exp \left(-\frac{\Delta h_{fus,i}}{R T} \left(1 - \frac{T}{T_{fus,i}} \right) \right) \geq 0 \quad (3-34)$$

wie von Lira-Galeana et al. [110] dargestellt, die dieses Modell zum Berechnen des Cloud Point und der Wachsbildung in Rohöl erfolgreich anwenden. Zur Berechnung des Cloud Point wird bei einer hohen Temperatur, bei der sichergestellt ist, dass keine feste Phase vorliegt, Gleichung 3-34 für jede Komponente ausgewertet und dann die Temperatur schrittweise verringert, bis Gleichung 3-34 für eine Komponente erfüllt ist. Ist diese Ungleichung erfüllt, bedeutet dies, dass sich Feststoff in der Mischung bildet und somit der Cloud Point erreicht wurde. Die Berücksichtigung von realem Verhalten der Flüssigphase mittels Aktivitätskoeffizienten erfolgt dabei in Abhängigkeit der gewählten thermodynamischen Berechnungsroutine, die in Abschnitt 3.1.2 dargestellt wurde, analog zu Abschnitt 3.5.

4 Algorithmus zur Surrogatberechnung

Im Rahmen dieses Kapitels wird der Charakterisierungsalgorithmus zur Berechnung von Surrogaten für fossilen Diesel sowie für Biodiesel und Mischungen daraus auf Basis realer Komponenten dargestellt.

Nachdem die Surrogate aus realen Komponenten bestehen, stellt deren Auswahl und Verfügbarkeit eine der Grundlagen für den Charakterisierungsansatz dar. Daher wird in Abschnitt 4.1 auf mögliche Surrogatkomponenten eingegangen. Eine detaillierte Analyse ausgewählter Stoffeigenschaften der potentiellen Surrogatkomponenten sowie ein Vergleich der Stoffdaten der Reinstoffe mit den laut Norm für Diesel und Biodiesel geforderten Eigenschaften folgt in Abschnitt 4.2.

Die Zielfunktion, die die Grundlage zur Berechnung der Surrogate darstellt, wird in Abschnitt 4.3 erläutert. Eines der Optimierkriterien im Rahmen der Zielfunktion stellt die TBP-Siedekurve dar, wobei deren Modellierung in Abschnitt 4.4 behandelt wird. Abschließend wird in Abschnitt 4.5 die Auswahl der optimalen Komponenten für ein Surrogat sowie auf die notwendige Anzahl an Komponenten aus denen ein Surrogat bestehen soll, erörtert.

4.1 Komponentendatenbank für die Surrogatberechnung

Um einen Kraftstoff mittels eines Surrogats möglichst gut abbilden zu können, muss mit den gewählten Surrogatkomponenten beispielsweise der gesamte Siedebereich des Kraftstoffs abgedeckt werden oder auch alle Stoffgruppen, wie sie im realen Kraftstoff vorkommen, abgebildet werden können. Daher stellt die Auswahl möglicher Komponenten für Surrogate eine der Schlüsselaufgaben bei der Surrogatberechnung und -herstellung dar. Dabei wird im Rahmen dieser Arbeit zwischen Surrogatkomponenten für fossilen Diesel und Biodiesel unterschieden.

Damit die Berechnung diverser Stoffeigenschaften des Surrogats auf Basis thermodynamischer Modelle erfolgen kann, ist für die potentiellen Surrogatkomponenten eine Vielzahl an Stoffdaten erforderlich. Die benötigten Stoffdaten umfassen zumindest: Molmasse, Antoine-Parameter, kritische Daten, azentrischen Faktor, Schmelzpunkt, Schmelzenthalpie, Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, untere Zündgrenze, Cetanzahl, kinematische Viskosität bei 40 °C sowie Parameter für die Idealgas-Wärmekapazität. Um thermodynamische Nicht-Idealitäten in der Flüssigphase mittels des Aktivitätskoeffizientenmodells modified UNIFAC Dortmund [170, 76, 74, 75, 92, 111] berücksichtigen zu können, sind für alle Komponenten die Gruppenzerlegungen und entsprechenden

Stoffgruppe	Komponenten
n-Alkane	<i>n</i> -C7 bis <i>n</i> -C24
iso-Alkane	<i>iso</i> -Octan und <i>iso</i> -Cetan
Alkene	1-Octadecen
Naphthene	<i>n</i> -Alkylcyclohexane von Methyl- bis Butyl-Cyclohexan, <i>cis</i> -Decalin, <i>trans</i> -Decalin, Cyclohexylcyclohexan und Cyclooctan
Mono-Aromaten	<i>n</i> -Alkylbenzole von Ethyl- bis Pentadecyl-Benzol, Tetralin, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol
Poly-Aromaten	1-Methylnaphthalin

Tab. 4-1: Mögliche Komponenten zur Berechnung und Herstellung von Surrogaten für fossilen Diesel

Parameter im Programm notwendig. Weiters sind für die Beschreibung der Dampfphase mittels Peng-Robinson-Zustandsgleichung [132] die entsprechenden binären Wechselwirkungsparameter notwendig. Zusätzlich ist es möglich, Dampf- und Flüssigphase mit der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR [152, 153, 154, 155] zu beschreiben, wobei auch hierfür die entsprechenden Gruppenzerlegungen und Parameter notwendig sind.

4.1.1 Komponenten für fossilen Diesel

Dieselmotorkraftstoff, der aus fossilen Energieträgern wie Rohöl hergestellt wird, weist üblicherweise mittlere Kohlenstoffkettenlängen von C14 oder C15 auf. Der Großteil der enthaltenen Komponenten weist 10 bis 22 Kohlenstoffatome auf [119]. Basierend auf dieser grundlegenden Einschränkung möglicher Komponenten wurde eine umfangreiche Literaturrecherche zum Festlegen möglicher realer Komponenten für Surrogate durchgeführt. Basierend auf Publikationen [69, 135, 120, 119, 44] und der Dortmund Data Bank (DDB) [54] wurden ungefähr 80 mögliche Komponenten gefunden.

Aufgrund fehlender Reinstoffdaten für einige der Komponenten musste die Liste potenzieller Surrogatkomponenten auf 49 Komponenten reduziert werden. Diese 49 Komponenten sind in Tabelle 4-1 angeführt. Für diese Komponenten sind alle notwendigen Stoffdaten verfügbar, wobei die Daten diversen Literaturstellen und der Dortmund Data Bank (DDB) [54] entnommen oder mit geeigneten Methoden abgeschätzt wurden. Eine detaillierte Aufstellung darüber findet sich in Abschnitt 7.2 im Anhang.

Die größten Stoffgruppen stellen *n*-Alkane mit 18 Komponenten und Mono-Aromaten mit 19 Komponenten dar, wobei 14 Komponenten davon der homologen Reihe der *n*-Alkylbenzole angehören. Die Stoffgruppe der Naphthene wird durch 8 Komponenten repräsentiert wobei 4 davon der homologen Reihe der *n*-Alkylcyclohexane angehören. Die Gruppe der *iso*-Alkane wird hingegen nur von zwei stark verzweigten Komponenten abgebildet. Typischer Diesel hingegen enthält eine große Anzahl an leicht verzweigten Komponenten mit typischerweise ein oder zwei Methylseitenketten [69, 149]. Diese typischen Dieselkomponenten sind in der Datenbank jedoch nicht enthalten, da für diese Komponenten keine Reinstoffdaten bzw. keine zuverlässigen Schätzmethode verfügbar sind. Weiters ist eine Komponente aus der Gruppe der *n*-Alkene und ein Polyaromat in der Komponentendatenbank enthalten.

4.1.2 Komponenten für Biodiesel

Biodiesel ist ein alternativer Kraftstoff für fossilen Diesel, wird aus Pflanzenölen oder Tierfett gewonnen und besteht aus Fettsäuremonoalkylestern, die bei einer katalytischen Reaktion der Triglyceride des Öls oder Fetts mit einwertigem Alkohol entstehen [166]. In Europa sind die Anforderungen an Biodiesel in der Norm ON EN 14214 [55] festgelegt, wobei darin die Fettsäure-Monoalkylester als Fettsäure-Methylester festgelegt sind. Daher wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Bezeichnung Biodiesel mit Fettsäure-Methylester (FAME) gleichgesetzt. Die in Biodiesel vorkommenden FAME sind in Tabelle 4-2 angeführt, wobei eine Unterteilung in gesättigte und ungesättigte FAME erfolgt.

4.2 Stoffdaten der Reinstoffe und Spezifikationen laut Norm

Bei der Surrogatberechnung mit dem entwickelten Algorithmus sollen Kraftstoffeigenschaften verwendet werden, die für fossilen Diesel in DIN EN 590 [56] bzw. für Biodiesel in ON EN 14214 [55] definiert sind und mit standardisierten Methoden experimentell bestimmt werden können. Um entscheiden zu können, welche Eigenschaften im Rahmen der Surrogatberechnung angepasst werden sollen, werden die Stoffdaten der Surrogatkomponenten für fossilen Diesel und Biodiesel mit den jeweils in der Norm festgelegten Anforderungen für diese beiden Kraftstoffe verglichen. Dies umfasst neben dem Siedebereich auch Flüssigkeitsdichte, Cetanzahl und kinematische Viskosität.

Stoffgruppe	Abkürzung	Komponenten
Ester gesättigt	C12:0	Methylaurat
	C14:0	Methylmyristat
	C16:0	Methylpalmitat
	C18:0	Methylstearat
	C20:0	Methyleicosanoat
	C22:0	Mehtyldocosanoat
Ester ungesättigt	C16:1	Methylpalmitoleat
	C18:1	Methyloleat
	C18:2	Methylinoleat
	C18:3	Methylinolenat
	C20:1	Methyl cis-11-eicosenoat
	C22:1	Methyl cis-13-docosenoat

Tab. 4-2: Typische in Biodiesel enthaltene Fettsäuremethylester (FAME). Die Abkürzung Cm:n gibt an, dass der Fettsäurerest eine Kettenlänge vom m Kohlenstoffatomen aufweist und n stellt die Anzahl an Doppelbindungen in diesem Fettsäurerest dar.

4.2.1 Fossiler Diesel - DIN EN 590

Der Siedebereich von fossilem Diesel beginnt etwas über 100 °C und erstreckt sich bis zu etwa 400 °C [44]. Aufgrund dieses großen Siedebereichs ist bereits abzusehen, dass eine einzige Komponente kaum als Ersatz für Dieselkraftstoff dienen kann, da ein Reinstoff immer nur einen Siedepunkt und keinen Siedebereich aufweist. Um das Siedeverhalten mittels eines Surrogats gut nachzubilden, ist es daher wichtig, dass die Siedepunkte der potentiellen Surrogatkomponenten möglichst gut über den gesamten Siedebereich verteilt sind. Zusätzlich zum Siedepunkt sollten auch Eigenschaften wie Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C sowie die Cetanzahl der einzelnen Komponenten in Bezug zu den entsprechenden Werten von Diesel betrachtet werden.

In Abbildung 4-1 ist die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, die kinematische Viskosität bei 40 °C sowie die Cetanzahl über dem Normalsiedepunkt aller in Tabelle 4-1 dargestellten Komponenten aufgetragen. Weiters sind in Abbildung 4-1 die laut DIN EN 590 spezifizierten Mindest- und Höchstwerte für Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C und Cetanzahl dargestellt. Für die Cetanzahl ist kein oberer Grenzwert spezifiziert, da Diesel typischerweise eine Cetanzahl von 70 nicht überschreitet, wurde dieser Wert als obere Grenze festgelegt.

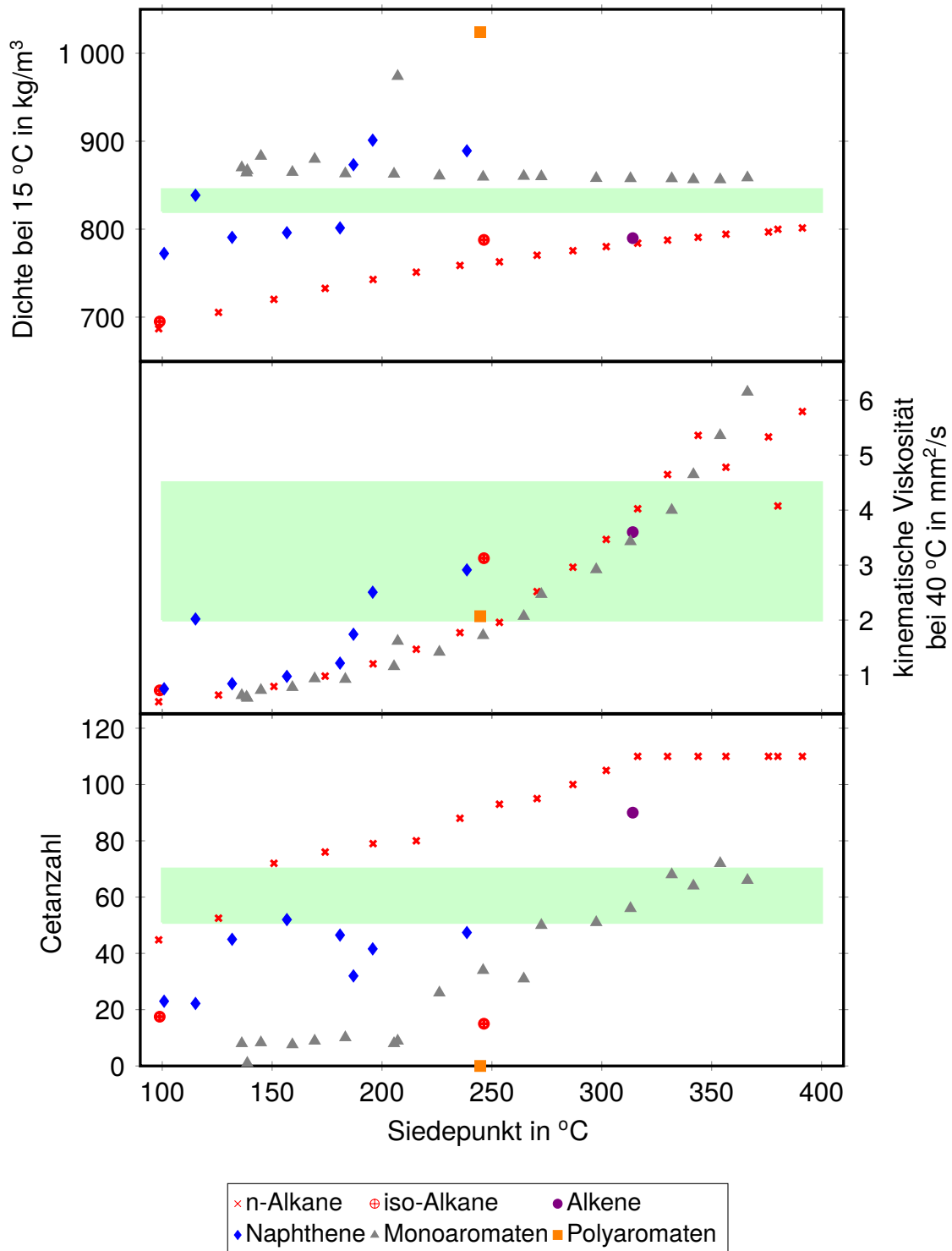


Abb. 4-1: Dichte bei 15 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C und Cetanzahl der Kohlenwasserstoffe der Datenbank dargestellt als Funktion von deren Normalsiedetemperatur. Weiters ist ein typischer Siedebereich von Diesel mit den laut DIN EN 590 geforderten Grenzwerten für die genannten Eigenschaften bzw. einer angenommenen maximalen Cetanzahl von 70 eingezeichnet.

Wird die Verteilung der Komponenten auf Basis ihrer Siedetemperatur betrachtet, ist ersichtlich, dass *n*-Alkane und Monoaromaten praktisch den gesamten Siedebereich abdecken. Der verwendete Polyaromat sowie eines der beiden *iso*-Alkane liegen ungefähr in der Mitte des Siedebereichs. Das zweite *iso*-Alkan liegt am Siedebeginn von Diesel. Das verwendete Alken siedet im oberen Drittel des Siedebereichs von Diesel. Somit stehen für die obere Hälfte des Siedebereichs von Diesel ausschließlich Mono-Aromaten, *n*-Alkane sowie ein Alken zur Verfügung.

Im obersten Grafen von Abbildung 4-1 ist die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C gemeinsam mit den laut DIN EN 590 festgesetzten Grenzwerten für die Flüssigkeitsdichte von Diesel aufgetragen. Dabei ist auffallend, dass nur eine aller in Tabelle 4-1 gelisteten Komponenten diese Spezifikation erfüllt, wodurch bereits ersichtlich wird, dass diese Eigenschaft von Diesel nur mit Surrogaten bestehend aus mehreren Komponenten nachgebildet werden kann. Die meisten Monoaromaten weisen eine ähnliche Dichte von ca. 850 kg/m³ auf und liegen somit oberhalb des spezifizierten Maximums von 845 kg/m³. Die Dichte der *n*-Alkane steigt mit deren Kettenlänge, liegt jedoch deutlich unter der geforderten Mindestdichte von 820 kg/m³ für Diesel. Die Dichte der verwendeten *iso*-Alkane sowie des Alkens liegt nahe an der Dichte des zugehörigen *n*-Alkans. Der verwendete Polyaromat weist mit einer Dichte von mehr als 1000 kg/m³ einen extrem hohen Wert auf.

Im mittleren Grafen von Abbildung 4-1 ist die kinematische Viskosität bei 40 °C dargestellt. Dabei ist auffallend, dass die kinematischen Viskositäten der *n*-Alkane, Alkene, Monoaromaten und Polyaromaten in einem engen Band liegen. Lediglich die kinematische Viskosität des höher siedenden *iso*-Alkans sowie einiger Naphthene liegt in Abhängigkeit der Normalsiedetemperatur höher als bei den übrigen Komponenten. Die Streuung der Daten der hochsiedenden *n*-Alkane kann darauf zurückgeführt werden, dass diese Komponenten bei 40 °C bereits fest sind, weshalb der dargestellte Messwert bei Temperaturen größer 40 °C bestimmt wurde. Weiters ist auffällig, dass ungefähr die Hälfte aller Komponenten eine Viskosität aufweist, die geringer ist als die laut DIN EN 590 geforderte Viskosität für Diesel.

Im untersten Grafen von Abbildung 4-1 ist die Cetanzahl dargestellt. Dabei ist gut ersichtlich, dass die Cetanzahl der *n*-Alkane mit deren Kettenlänge ansteigt und ab *n*-C17 einen konstanten Wert von ungefähr 110 annimmt. Die Cetanzahl des *n*-Alkens ist im Vergleich zum zugehörigen *n*-Alkan etwas geringer, liegt aber immer noch deutlich über einem für Diesel typischen Wert. Die verwendeten stark verzweigten *iso*-Alkane, der Polyaromat sowie die leichten Monoaromaten weisen ebenfalls sehr geringe Cetanzahlen auf. Für die homologe Reihe der *n*-Alyklbenzole steigt die

Cetanzahl mit der Länge der Alkylseitenkette und pendelt sich für die schwersiedenden Komponenten dieser homologen Reihe bei einer Cetanzahl von ca. 70 ein. Die in der Datenbank vorliegenden Naphthene weisen Cetanzahlen auf, die zumeist unter dem laut DIN EN 590 geforderten Wert von 51 liegen.

Insgesamt ist auffällig, dass keine einzige der 49 Komponenten alle Anforderungen bezüglich Dichte, kinematischer Viskosität und Cetanzahl gleichzeitig erfüllen kann. Weiters ist auffällig, dass die Dichte der *n*-Alkane generell etwas zu gering ist, deren Cetanzahl jedoch etwas zu groß ist. Wird die Gruppe der Monoaromaten betrachtet fällt auf, dass deren Dichte zu groß und deren Cetanzahl tendenziell zu gering ist. Diese Umstände bekräftigen die Notwendigkeit von Mehrkomponentensurrogaten um den Kraftstoff realitätsnah mit Surrogaten abbilden zu können.

4.2.2 Biodiesel - ON EN 14214

Biodiesel wird laut ON EN 14214 als ein Gemisch von Fettsäure-Methylestern (FAME) definiert [34]. Je nach Quelle des Biodiesels weist der Fettsäureanteil der FAME typischerweise Kettenlängen von 6 bis 22 Kohlenstoffatomen auf [44]. Die Mehrheit aller Biodiesel setzt sich hauptsächlich aus FAME zusammen, deren Fettsäurerest eine Kettenlänge von 16 oder 18 Kohlenstoffatomen aufweist. Daher ergibt sich für Biodiesel ein sehr enger Siedebereich von ca. 320 °C bis 350 °C. Typische Ausreißer sind Biodiesel produziert aus Kokosnussöl oder Palmkernöl, die einen signifikanten Anteil an FAME mit kürzeren Fettsäureresten aufweisen. FAME gewonnen aus Rapsöl und Senföl hingegen weisen typischerweise einen großen Anteil an FAME mit langkettigen Fettsäureresten auf.

In Abbildung 4-2 ist die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, die kinematische Viskosität bei 40 °C und die Cetanzahl über dem Normalsiedepunkt aller in Tabelle 4-2 aufgelisteten FAME aufgetragen. Weiters sind die laut ON EN 14214 spezifizierten Mindest- und Höchstwerte für die genannten Eigenschaften dargestellt. Für die Cetanzahl ist kein oberer Grenzwert spezifiziert, da Biodiesel typischerweise eine Cetanzahl von 65 nicht überschreitet, wurde dieser Wert als obere Grenze festgelegt.

Im obersten Grafen von Abbildung 4-2 ist die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C gegen den Normalsiedepunkt der Komponente aufgetragen und gemeinsam mit den laut ON EN 14214 festgesetzten Grenzwerten für die Flüssigkeitsdichte von Biodiesel dargestellt. Die Dichte der gesättigten FAME fällt mit steigender Länge des Fettsäurerests geringfügig, liegt jedoch im laut Norm spezifizierten Bereich. Die Dichte der ungesättigten FAME ist im Vergleich zur Dichte der zugehörigen gesättigten Komponenten höher

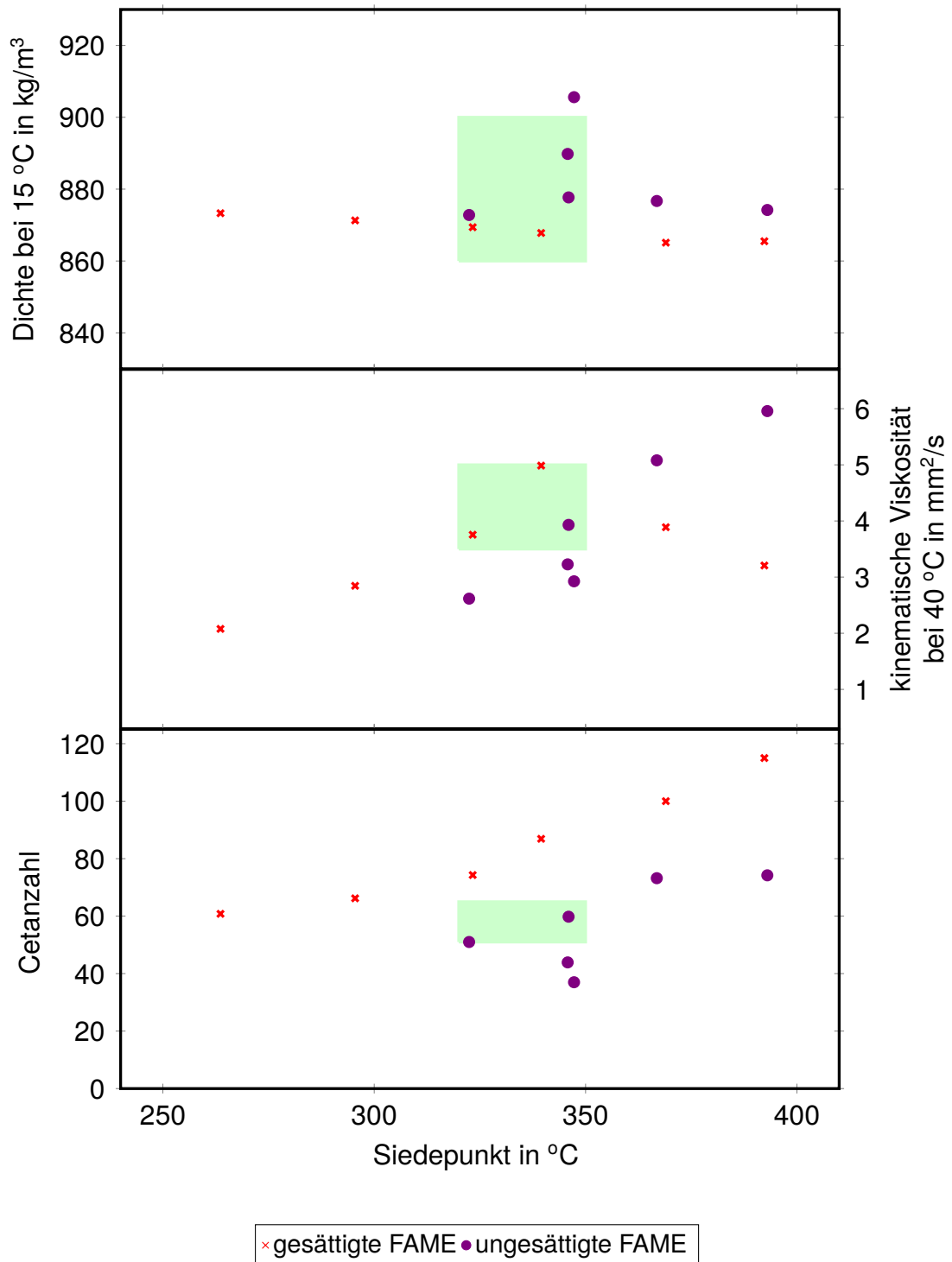


Abb. 4-2: Dichte, Cetanzahl und kinematische Viskosität der FAME der Datenbank dargestellt als Funktion von deren Normalsiedetemperatur. Weiters ist ein typischer Siedebereich von Biodiesel über die den laut ON EN 14214 geforderten Grenzwerten für die genannten Eigenschaften bzw. einer angenommenen maximalen Cetanzahl von 65 dargestellt.

und steigt mit der Anzahl der Doppelbindungen im Fettsäurerest. Dabei liegt lediglich die Dichte der Komponente C18:3 oberhalb der maximal erlaubten Dichte.

Im mittleren Grafen von Abbildung 4-2 ist die kinematische Viskosität bei 40 °C über dem Normalsiedepunkt dargestellt. Dabei ist gut ersichtlich, dass die kinematische Viskosität der gesättigten FAME mit steigender Kettenlänge und Siedetemperatur stark ansteigt. Die tiefer liegenden Werte für C20:0 und C22:0 sind damit begründet, dass diese Komponenten bei 40 °C bereits als Feststoff vorliegen und der Messwert daher bei deutlich höheren Temperaturen bestimmt wurde. Die ungesättigten FAME weisen eine geringere Viskosität auf, wobei diese mit steigender Anzahl an Doppelbindungen im Fettsäurerest sinkt.

In der untersten Darstellung von Abbildung 4-2 ist die Cetanzahl über der Siedetemperatur dargestellt. Die Cetanzahl der gesättigten FAME steigt in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Fettsäurerests. Die Cetanzahl der ungesättigten FAME ist deutlich kleiner als jene der gesättigten, wobei jede weitere Doppelbindung im Fettsäurerest die Cetanzahl weiter verringert.

Insgesamt ist ersichtlich, dass die Komponente C18:1 die von ON EN 14214 gestellten Anforderungen an Dichte bei 15 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C und Cetanzahl gleichzeitig erfüllen kann. Daher wird dieser Komponente eine zentrale Rolle bei der Surrogatberechnung für Biodiesel zuteil werden. Für ein exaktes Surrogat, mit dem mehrere Eigenschaften simultan exakt beschrieben werden können, werden jedoch auch weitere Komponenten notwendig sein.

4.3 Zielfunktion zur Surrogatberechnung

Eine der grundlegendsten Kraftstoffeigenschaften stellt das Siedeverhalten dar. Eine Standardmethode zum Beschreiben der Flüchtigkeit ist die Siedekurve nach ON EN ISO 3405 (äquivalent zu ASTM D86). Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die erhaltene Siedekurve große Unsicherheiten der gemessenen Temperatur aufweist und das experimentelle Setup dazu führt, dass das Ergebnis nicht theoretisch eindeutig modellierbar ist. Insbesondere kann diese Siedekurve nicht direkt mit einem thermodynamischen Modell berechnet werden [29]. Um diese Nachteile zu umgehen, wird im Charakterisierungsansatz von Mueller et al. [119] die sogenannte "Advanced Distillation Curve" (ADC) zum Beschreiben des Siedeverhaltens von Diesel verwendet. Diese spezielle Siedekurve wurde von Bruno [29] entwickelt und liefert Temperaturen, die thermodynamischen Zustandspunkten entsprechen und nur kleine experimentelle Unsicherheiten aufweisen. Zusätzlich sind die erhaltenen Daten konsistent mit den

nach ASTM D 86 bestimmten Daten [119, 29, 33, 32, 30, 31]. Da diese Siedekurvenbestimmung im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zugänglich war, wurde alternativ die Siedekurve nach ASTM D 2887 zum Beschreiben der Flüchtigkeit verwendet.

Im Rahmen erster Testrechnungen zeigte sich, dass durch Anpassen der TBP-Kurve allein kein Surrogat bestimmt werden kann, das in der Lage ist, möglichst alle Eigenschaften von Diesel gut wiederzugeben. Dies zeigt, dass nicht alle weiteren Eigenschaften ausschließlich mit der Siedetemperatur gekoppelt sind, und daher weitere Eigenschaften bei der Surrogatberechnung berücksichtigt werden müssen. Um zu bestimmen, welche zusätzlichen Stoffeigenschaften bei der Surrogatberechnung berücksichtigt werden müssen, wurden in Abschnitt 4.2 Flüssigkeitsdichte, Cetanzahl und kinematische Viskosität der Reinstoffe mit den laut Normen geforderten Werten für fossilen Diesel und Biodiesel verglichen. Weiters wurden diese sowie einige weitere Kraftstoffeigenschaften als Optimierkriterium in der Zielfunktion getestet.

Die Form der Zielfunktion zur Berechnung von Surrogaten wurde von der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet und erlaubt die simultane Anpassung mehrerer Kraftstoffeigenschaften wie TBP-Kurve, Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, Cetanzahl, kinematische Viskosität bei 40 °C, Kohlenstoff-zu-Wasserstoff-(C/H)-Verhältnis sowie des Cloud Point. Um zwischen den einzelnen Optimierkriterien eine Vergleichbarkeit und Gewichtung zu ermöglichen, wurde für jede dieser Eigenschaften ein dimensionsloser Term entwickelt, woraus sich

$$f(w_i) = u_{TBP} \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^n (A_{1,i} + A_{2,i})}{\Delta T_{ref}} \right)^2 + u_{\rho} \cdot \left(\frac{\rho_{calc} - \rho_{exp}}{\Delta \rho_{ref}} \right)^2 + u_{CN} \cdot \left(\frac{CN_{calc} - CN_{exp}}{\Delta CN_{ref}} \right)^2 + u_{\nu} \cdot \left(\frac{\nu_{calc} - \nu_{exp}}{\Delta \nu_{ref}} \right)^2 + u_{CH} \cdot \left(\frac{CH_{calc} - CH_{exp}}{\Delta CH_{ref}} \right)^2 + u_{CP} \cdot \left(\frac{CP_{calc} - CP_{exp}}{\Delta CP_{ref}} \right)^2 \quad (4-1)$$

als Zielfunktion ergibt. $f(w_i)$ stellt den Funktionswert der Zielfunktion in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Surrogats dar. w_i stellt dabei den Massenteil der einzelnen Komponenten des Surrogats dar. Alle Eigenschaften, die in der Zielfunktion berücksichtigt werden, sind eine Funktionen der Zusammensetzung des Surrogats. Der erste Anpassungsterm beschreibt die Anpassung der TBP-Kurve. Dabei werden für alle Komponenten zwei mögliche Teilbeiträge ($A_{1,i}$ und $A_{2,i}$) aufsummiert, wobei eine detaillierte Beschreibung des Ansatzes zur Modellierung der TBP-Kurve in Abschnitt 4.4 erfolgt. Die Summe dieser Teilbeiträge aller Komponenten entspricht einer mittleren Abweichung der TBP-Kurve des Surrogats von der TBP-Kurve des

Zielkraftstoffs. Die weiteren Terme dienen der Anpassung von Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, Cetanzahl, kinematischer Viskosität bei 40 °C, C-zu-H Verhältnis sowie Cloud Point. Dabei wird im Zähler je die Differenz zwischen dem für das Surrogat berechneten Wert, $Index_{calc}$, und dem Messwert des Realkraftstoffs, $Index_{exp}$, berechnet. Um eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Eigenschaften in Form von dimensionslosen Werten zu ermöglichen, erfolgt je die Division durch einen Referenzwert, $Index_{ref}$.

Diese Referenzwerte stellen eine Art Bezugsgenauigkeit dar und daher sollten zu Beginn einer Surrogatberechnung Werte verwendet werden, die in etwa der zulässigen bzw. zu erwartenden Abweichung entsprechen. Durch Variation der Referenzwerte kann eine Gewichtung der einzelnen Beiträge in der Optimierungsfunktion erzielt werden, um so die erhaltenen Differenzen zwischen der Berechnung für das Surrogat und Messwert des Realkraftstoffs in Abhängigkeit der Komponentenwahl zu beeinflussen. Weiters wird jeder einzelne Term der Zielfunktion mit einem Faktor, $u_{Eigenschaft}$ multipliziert, der nur die Werte 0 oder 1 annehmen kann. Wird der entsprechende u -Wert für eine Eigenschaft auf eins gesetzt, wird diese Eigenschaft bei der Surrogatberechnung berücksichtigt, andernfalls nicht. Dieser Schalter erlaubt eine flexible Anpassung der Zielfunktion an die Anforderung des zu berechnenden Surrogats. Die Variation der einzelnen Parameter in der Zielfunktion zeigte, dass es am zweckmäßigsten ist, TBP-Kurve, Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, Cetanzahl und kinematischer Viskosität bei 40 °C als Anpassungskriterien in der Zielfunktion zur Surrogatberechnungen zu verwenden. Von der Verwendung des C/H Verhältnisses wurde abgesehen, da dieses zum Einen für alle Dieselmotorkraftstoffe sehr ähnlich ist und zum Anderen auf Basis des Kohlenstoffanteils und Wasserstoffanteils berechnet werden muss, wobei beide dieser Größen bestimmten experimentellen Unsicherheiten unterworfen sind. Der Cloud Point wurde als Kriterium in der Zielfunktion verworfen, da diese Kraftstoffeigenschaften mit der vorliegenden Auswahl an potentiellen Surrogatkomponenten nur unzureichend beschrieben werden kann, wie detailliert in Kapitel 5 erläutert wird.

Den Freiheitsgrad im Rahmen der Optimierung stellt die Zusammensetzung des Surrogats, w_i , dar. Die Zusammensetzung bzw. der Anteil der einzelnen Komponenten in der Mischung kann jedoch nicht frei gewählt werden, da die Normierungsbedingung, d.h.: $\sum_{i=1}^n w_i = 1$, erfüllt sein muss. Dabei stellt w_i den Massenanteil der Komponente i in einer Mischung bestehend aus n Komponenten dar. Diese Normierungsbedingung wird im Form folgender Fehlerfunktion berücksichtigt.

$$f_{err}(w_i) = 1 + \left(\sum_{i=1}^n w_i - 1 \right)^2 \quad (4-2)$$

Wird die Normierungsbedingung erfüllt, nimmt die in Gleichung 4-2 dargestellte Fehlerfunktion den Wert 1 an. Daher wird diese Fehlerfunktion multiplikativ mit der in Gleichung 4-1 gezeigten Funktion zur endgültigen Zielfunktion, die mittels Optimierungsaufgabe gelöst werden muss, verbunden:

$$f_{opt}(w_i) = f(w_i) \cdot f_{err}(w_i) \longrightarrow \min \quad (4-3)$$

Zum Lösen dieser Optimierungsaufgabe wurden mehrere Algorithmen aus der Gruppe der direkten Suchverfahren, die nur auf der Auswertung des Funktionswerts der Zielfunktion basieren, getestet. Die getesteten Verfahren sind der Simplex-Algorithmus nach Nelder und Mead [123], der DIRECT Algorithmus [94] und das Simulated Annealing Verfahren [48].

Die Berechnungen mittels Simplex-Algorithmus nach Nelder und Mead wurden mit einer Implementierung nach Hoffmann und Hofmann [86] durchgeführt. Testrechnungen mit unterschiedlichen Startwerten zeigten, dass eine Vielzahl unterschiedlicher lokaler Optima gefunden wurde. Um den Algorithmus zu verbessern, wurde die Optimierung mit dem zuletzt gefundenen Optimum als neuen Startwert neu gestartet. Somit sollte sicher gestellt werden, dass sich in unmittelbarer Nähe zum gefundenen lokalen Optimum kein besseres Optimum existiert. Durch diese Erweiterung des Algorithmus wurde oftmals das selbe Optimum gefunden, doch war die Streuung der Ergebnisse zu groß und nicht zufriedenstellend.

Weiters wurde der DIRECT-Algorithmus getestet, wobei eine Fortran-Implementierung von He et al. [84] verwendet wurde. Die Anwendung dieses Algorithmus war sehr aufwendig, da der Algorithmus teilweise extrem sensibel auf Änderungen der Parameter reagiert und deren Anpassung für jede neue Optimierung einen großen Zeitaufwand bedeutet. Weiters benötigt die Berechnung mit diesem Algorithmus teils enorme Rechen- und Speicherkapazitäten. Dabei erreichte der Prozess beim Ausführen auf einem Rechner mit Windows 7 Enterprise, 64 Bit einen Arbeitsspeicherbedarf von 2 GB. Dieser Arbeitsspeicherbedarf stellt beim verwendeten Betriebssystem eine Schranke dar, bei dem das Programm ohne weitgehende weiteren Änderungen und Einstellungen abgebrochen wird [116]. Bei erfolgreichen Berechnungen mittels DIRECT wurde trotz einer vielfachen Rechenzeit im Vergleich zum Simplex-Algorithmus meist kein besseres Optimum gefunden.

Die besten Optimierungsergebnisse in Bezug auf Qualität der Ergebnisse, Übertragbarkeit auf andere Komponentensets und Optimierungskriterien sowie Rechenzeit

wurden mit dem heuristischen Optimierungsverfahren Simulated Annealing erzielt, wobei eine Fortran-Implementierung von Goffe et al. [79, 78] verwendet wurde.

4.4 Modellierung der TBP-Kurve

Die Modellierung der TBP-Kurve für eine Mischung bestehend aus einer gegebenen Anzahl an Komponenten basiert auf einer Methode von Riazi und Daubert [143], welche im Detail von Reiter et al. [142] und Albahri [6] erläutert wird. Der Grundgedanke dieses Modellierungsansatzes ist es, die glatte TBP-Kurve mittels einer Treppenfunktion anzunähern, gebildet aus den Komponenten der Mischung. Dieser Ansatz ist exemplarisch für 3 Komponenten in Abbildung 4-3 dargestellt. Dabei bildet jede Komponente eine Stufe, wobei die Stufenhöhe der Siedetemperaturdifferenz zur nächst höher bzw. niedriger siedenden Komponente entspricht und die Breite der Stufe den Anteil der jeweiligen Komponente in der Mischung widerspiegelt. Durch Verändern der Anteile der einzelnen Komponenten wird versucht, die glatte Siedekurve möglichst gut anzunähern. Für diese Berechnungen ist ein algebraischer Fit der gegebenen TBP-Kurve notwendig.

4.4.1 Üblicher Modellierungsansatz

Bei der üblichen mathematischen Modellierung, wie sie in diversen Publikationen [142, 85, 19, 63, 64, 7] angewandt wird, wird versucht, die Komponenten so anzuordnen, dass die berechnete Siedetemperatur des Bereichs, den die Komponente auf der TBP-Kurve abdeckt, der tatsächlichen Siedetemperatur der Komponente möglichst gut entspricht. Die Siedetemperatur für eine Komponente kann dabei als integraler Mittelwert über den Bereich der TBP-Kurve, der von der Komponente abgedeckt wird, berechnet werden. Um die Berechnung zu vereinfachen, kann auch das arithmetische Mittel zwischen der Siedetemperatur an der unteren und oberen Grenze einer jeden Komponente verwendet werden. Typischerweise unterscheiden sich die mit den unterschiedlichen Methoden berechneten Siedetemperaturen nur geringfügig [19]. Eine typische Zielfunktion zur Anpassung der TBP-Kurve mittels dieses Ansatzes stellt sich wie folgt dar:

$$f(w) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta T_i}{T_{b_i}} \right)^2 \longrightarrow \min \quad (4-4)$$

Dabei bezeichnet ΔT_i die Differenz zwischen berechneter Siedetemperatur auf der TBP-Kurve für Komponente i und tatsächlicher Siedetemperatur der Komponente

i. Weiters wird der Normalsiedepunkt, T_{b_i} , zum Bestimmen eines dimensionslosen Werts verwendet, um Vergleichbarkeit mit weiteren optional in der Zielfunktion verwendeten Optimierkriterien zu ermöglichen [142, 6, 63, 19]. Ein Nachteil dieser Form der Zielfunktion ist, dass die selbe berechnete Differenz ΔT_i für unterschiedliche Komponenten einen unterschiedlichen Beitrag zur Zielfunktion liefert, da jeweils die Normalsiedetemperatur T_{b_i} zum Berechnen eines dimensionslosen Werts verwendet wird. Ein weiterer Nachteil ist, dass der erhaltene Funktionswert nicht mit der optisch klar ersichtlichen Abweichung zwischen Treppenfunktion und kontinuierlicher TBP-Kurve in Verbindung gebracht werden kann. Vielmehr kann für jede beliebige Anzahl an Komponenten der Funktionswert 0 erhalten werden. Dies ist der Fall, wenn alle Komponenten folgendes Kriterium erfüllen:

$$T_{b,i} = \frac{\int_{w_{u,i}}^{w_{o,i}} \text{TBP}(w) dw}{w_{o,i} - w_{u,i}} \quad (4-5)$$

Dabei stellt $\text{TBP}(w)$ den kontinuierlichen Verlauf der TBP-Kurve dar. $w_{u,i}$ bezeichnet die untere Grenze einer Komponente und $w_{o,i}$ deren obere Grenze. Ein Beispiel für den erläuterten Fall unter Verwendung von drei Komponenten ist in Abbildung 4-3 dargestellt. Obwohl für diesen Fall ein Funktionswert von 0 erhalten wird, ist es offensichtlich, dass die glatte TBP-Kurve von der gezeigten Treppenfunktion nicht optimal angenähert wird. Daher kann diese Anpassungsfunktion für die TBP-Kurve auch keinen Hinweis darauf geben, ob eine ausreichende Anzahl an Komponenten verwendet wurde, um die TBP-Kurve ausreichend genau zu beschreiben.

4.4.2 Entwickelter Modellierungsansatz

Um die beschriebenen Limitierungen des derzeit üblicherweise verwendeten Ansatzes auszuschließen, wurde eine neuer Ansatz entwickelt, bei dem der erhaltene Funktionswert ein Maß für die Güte der Anpassung ist. Dieser Ansatz basiert auf den gleichen Annahmen, nur die mathematische Modellierung der Siedekurvenanpassung wurde neu formuliert. Anstatt eine Temperaturdifferenz zwischen der Siedetemperatur der Komponente und dem berechneten Mittelwert der Temperatur auf dem Siedekurvenbereich, den die entsprechende Komponente abdeckt, zu verwenden, wird die eingeschlossene Fläche zwischen der treppenförmigen Siedekurvenmodellierung und der glatten vorgegeben Siedekurve als Optimierkriterium verwendet. Diese Fläche stellt auch ein Maß für die Qualität der Anpassung dar, wie bereits in Abbildung 4-3 ersichtlich.

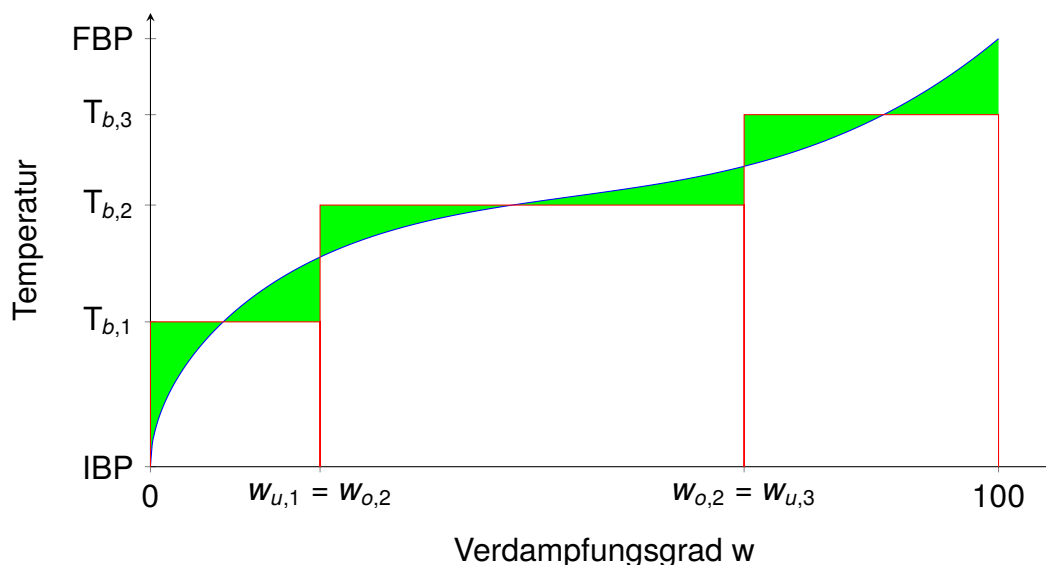


Abb. 4-3: Traditioneller Ansatz zum Anpassen der Siedekurve mit realen Komponenten, wobei die Siedekurve mit drei Komponenten scheinbar optimal angepasst ist. Die Siedetemperaturen aller Komponenten erfüllen dabei Gleichung 4-5

Dieser neue Zugang ist in Detail in Abbildung 4-4 erläutert. Wie in dieser Abbildung dargestellt, kann jede Komponente zwei unterschiedliche Flächenbeiträge liefern. Diese beide Flächenbeiträge einer Komponente stoßen beim Verdampfungsgrad $w_{T_{b,i}}$ zusammen, an dem die Siedetemperatur der TBP-Kurve der Siedetemperatur der Komponente entspricht. Für Verdampfungsgrade im Bereich von $w_{u,i}$ bis $w_{T_{b,i}}$ ist die Siedetemperatur der Komponente höher als die Temperatur auf der TBP-Kurve. Diese Fläche wird für Komponente i mit $A_{1,i}$ bezeichnet. Im Verdampfungsgradbereich von $w_{T_{b,i}}$ bis $w_{o,i}$ ist die Siedetemperatur von Komponente i kleiner als die Temperatur der TBP-Kurve, und diese Fläche wird mit $A_{2,i}$ bezeichnet. Für Komponente $i - 1$ ist deren obere Grenze $w_{o,i-1}$ kleiner als der zugehörige Wert $w_{T_{b,i-1}}$ und daher existiert für diese Komponente nur die Teilfläche $A_{1,i-1}$. Für Komponente $i + 1$ hingegen ist deren untere Grenze $w_{u,i+1}$ größer als das zugehörige $w_{T_{b,i+1}}$ weshalb für diese Komponente nur Teilfläche $A_{2,i+1}$ existiert.

Die Berechnung der Teilflächen stellt einen gewissen mathematischen Aufwand dar, kann aber einfach durchgeführt werden, wenn ein integrierbarer algebraischer Ausdruck für die TBP-Kurve verfügbar ist. Nachdem sich alle Massenanteile der Komponenten auf 1 aufsummieren, kann die erhaltene Summe über alle einzelnen Teilflächen der treppenförmigen Annäherung zur glatten TBP-Kurve als mittlere Abweichung interpretiert werden. Daher ist der erhaltene Zielfunktionswert der TBP-Kurvenanpassung ein Maß dafür, wie gut die Siedekurve beschrieben wird und ob eine adäquate Anzahl an Komponenten gewählt wurde.

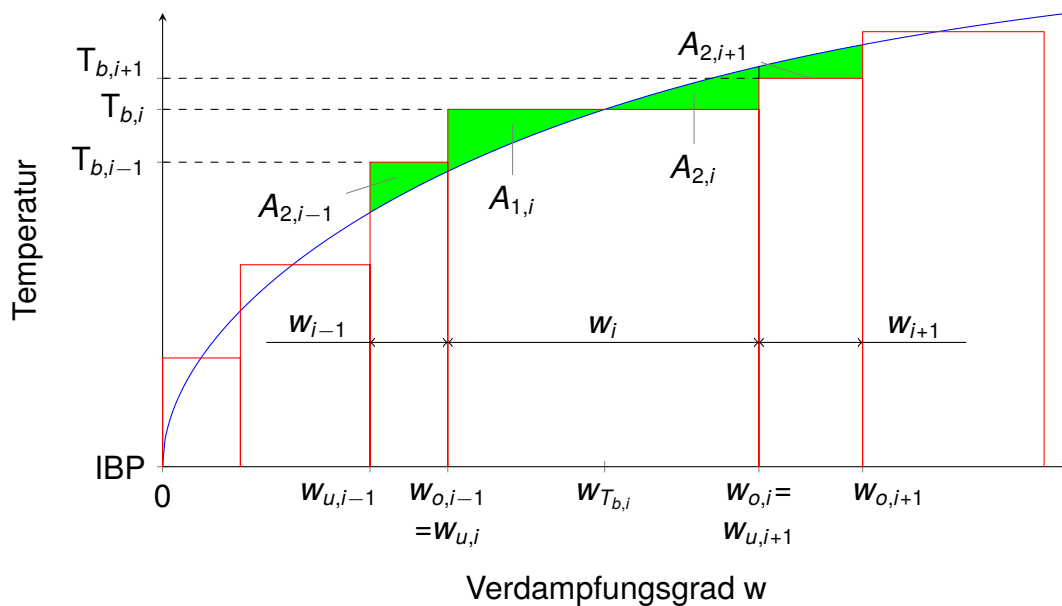


Abb. 4-4: Entwickelter Ansatz zur Siedekurvenanpassung mit realen Komponenten unter Berücksichtigung der Flächen zwischen algebraischer Gleichung der Siedekurve und der treppenförmigen Modellierung

4.5 Komponentenwahl und Anzahl

Komponentenwahl und -anzahl stellen zentrale Themen bei der Surrogatberechnung dar und werden in den nachfolgenden Kapiteln behandelt. Dabei wird in Abschnitt 4.5.1 diskutiert, welche Anzahl an Komponenten abhängig von den gewählten Optimierungskriterien verwendet werden kann. In Abschnitt 4.5.2 wird herausgearbeitet, welchen Einfluss die Änderung der Komponentenzahl auf die Anpassungsqualität der Siedekurve hat. Schließlich werden in Abschnitt 4.5.3 drei entwickelte Algorithmen zur automatisierten Komponentenwahl aus einem gegebenen Komponentenset vorgestellt.

4.5.1 Mögliche Komponentenzahl und Optimierkriterien

Die Anzahl möglicher Komponenten wird durch die Anzahl der Freiheitsgrade limitiert. Dabei stellt ein Messwert für Cetanzahl, Dichte oder Viskosität bei einem bestimmten Systemzustand je einen Freiheitsgrad zur Verfügung. Somit kann für jede derartige Eigenschaft in der Zielfunktion genau eine Komponente ins Surrogat aufgenommen werden. Die Siedekurve hingegen bietet mehrere Freiheitsgrade, da diese keine punktförmige Eigenschaft ist. Prinzipiell stellt jeder einzelne Messpunkt der Siedekurve einen weiteren Freiheitsgrad dar. Bei der Bestimmung der Siedekurve nach ASTM D 2887 wird die Verweilzeitverteilung mit einer Frequenz von mind. 1 Hz aufgezeichnet

[15]. Bei einer typischen Analysendauer von ca. 25 min ergeben sich somit ungefähr 1500 Datenpunkte. Aus dieser Verweilzeitverteilung werden typischerweise 101 Datenpunkte bei einem Verdampfungsgrad von 0,5, 1, 2, 3, ..., 98, 99, 99,5% berechnet, woraus üblicherweise nur 21 Datenpunkte (0,5, 5, 10, 15, ..., 85, 90, 95, 99,5%) im Prüfbericht angeführt werden.

Beim entwickelten Algorithmus wird für die berichteten Siedekurvenpunkte eine Regressionskurve bestimmt, die 6 oder 7 Parameter aufweist. Auf Basis dieser algebraischen Gleichung erfolgt mittels des in Abschnitt 4.4 dargestellten Algorithmus die Modellierung der Siedekurve mit den gewählten Komponenten. Dieser Modellierungsansatz basiert auf der algebraischen Funktion der Siedekurve und ist somit unabhängig von der Anzahl der zugrunde liegenden Messpunkte. Eine grundlegende Annahme des Ansatzes ist, dass die Form der realen Siedekurve durch die Form der Regressionskurve korrekt wiedergegeben wird. Weitere Forderungen an die algebraische Gleichung sind, dass diese im Verdampfungsgradbereich von 0 bis 100 % stetig und streng monoton steigend ist.

Die Anpassung beliebig vieler Komponenten für einen guten Siedekurvenfit ist nicht sinnvoll. Eine maximale, sinnvolle Anzahl an Komponenten ergibt sich dann, wenn der Fehler der Siedekurvenanpassung dem Fit Standard Error (FitStdErr) der algebraischen Gleichung der Siedekurve gleicht. Die Berechnung des FitStdErr erfolgt im Rahmen der Parameterregression für die algebraische Siedekurve und wird nach Gleichung 4-6 berechnet.

$$FitStdErr = \sqrt{\frac{SSE}{DOF}} \quad (4-6)$$

Dabei bezeichnet *DOF* die Anzahl an Freiheitsgraden (Degree Of Freedom) und entspricht

$$DOF = n - m \quad (4-7)$$

wobei *n* der Anzahl der Datenpunkte y_i entspricht und *m* die Anzahl an Parameter in der verwendeten Regressionsfunktion darstellt. Der Term *SSE* steht für die Summe der Fehlerquadrate (Sum of Squared Errors) und wird nach Gleichung 4-8 berechnet.

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4-8)$$

\hat{y}_i entspricht dabei den für y_i berechneten Wert [3].

Diverse Testrechnungen mit dem Algorithmus haben gezeigt, dass bereits ca. 10 Komponenten eine gute Anpassung der Siedekurve erlauben. Der Einfluss der Komponentenzahl auf den Fehler der Siedekurvenanpassung wird anhand einer als Geraden idealisierten Siedekurve und den dazugehörigen optimalen Komponenten im nachfolgenden Abschnitt behandelt.

4.5.2 Einfluss der Komponentenzahl auf die Siedekurvenanpassung

Da die Siedekurve ein bedeutendes Kriterium bei der Surrogatberechnung ist, wurde anhand einer vereinfachten Siedekurve der Effekt einer sich verändernden Komponentenzahl analysiert. Dabei wurde die Siedekurve als eine Gerade mit der Gleichung $y = kx + d$ angenommen. Die Siedetemperatur für alle n Komponenten wird dabei für alle $i = 1 \dots n$ Komponenten nach $T_{b,i} = d + k(100 - 0)(i/n - 1/(2n))$ bestimmt. Diese Berechnung bedeutet, dass jede Komponente die für die Siedekurve optimale Siedetemperatur aufweist. Auf Basis dieser Siedekurve und der Komponentenwahl ergibt sich ein von der absoluten Komponentenzahl unabhängiger Zusammenhang zwischen relativer Verbesserung der Beschreibung der Siedekurve und relativer Änderung der Komponentenzahl.

Wird in diesem idealisierten System beispielsweise die Komponentenzahl verdoppelt, bedeutet dies, dass sich der Fehler der Siedekurvenanpassung halbiert. Wird hingegen die Komponentenzahl halbiert, verdoppelt sich dadurch der Fehler der Siedekurvenanpassung.

Zusätzlich zu dieser theoretischen Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Komponentenanzahl und Anpassungsgenauigkeit der Siedekurve, wurde ein vergleichbares Experiment anhand einer Siedekurve eines realen Kraftstoffs durchgeführt, wobei weitere Details im Anhang unter Abschnitt 7.3 angeführt sind. Bei diesem Experiment wurde die Anzahl der verwendeten Komponenten zwischen 2 und 15 variiert, wobei das Ergebnis mit 8 Komponenten als Basis zur Berechnung der relativen Änderung der Komponenten und der relativen Änderung des Fehlers herangezogen wurde. Diese Daten sind zusammen mit den auf Basis der idealisierten Betrachtung erhaltenen Resultate in Abbildung 4-5 dargestellt.

Aus Abbildung 4-5 ist ersichtlich, dass die idealisierte Betrachtung sehr gut mit den Ergebnissen anhand der durchgeführten Berechnung übereinstimmen. Die weniger stark ausgeprägte Verbesserung der Siedekurvenbeschreibung anhand des Beispiels

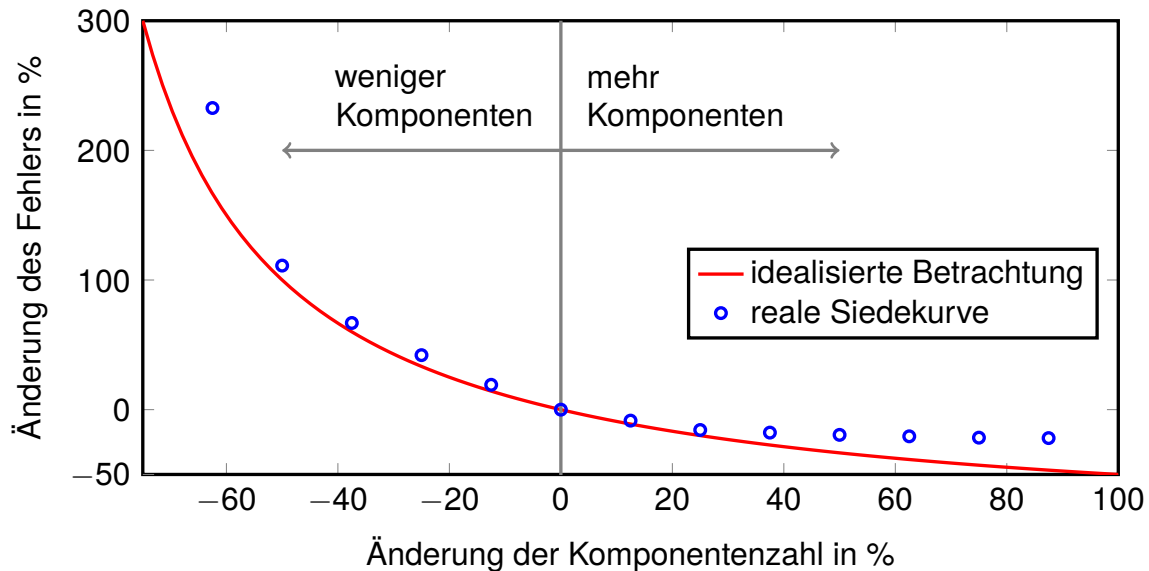


Abb. 4-5: Änderung des Fehlers bei der Änderung der Komponentenzahl bei Anpassung der TBP-Kurve

im Vergleich zur theoretischen Betrachtung kann damit begründet werden, dass die Komponenten nicht optimal über den gesamten Siedebereich verteilt sind.

4.5.3 Algorithmen zur Komponentenwahl

Nach der grundlegenden Auswahl eines Komponentensets zur Surrogatberechnung ist die Auswahl der Komponenten, aus denen das Surrogat tatsächlich aufgebaut werden soll, ein wichtiger Schritt. Für diese Komponentenwahl wurden drei unterschiedliche Algorithmen entwickelt. Dies sind die nachfolgend erklärte Komponentenreduktion, Komponentenaufnahme und Komponentenkombination.

Komponentenreduktion: Die Komponentenreduktion wurde in Anlehnung an eine schrittweise Regression mit Rückwärtselimination bzw. an das f-to-remove-Prinzip angelehnt [121, 122, 57] entwickelt. In diesem Reduktionsalgorithmus wird ausgehend von allen Komponenten systematisch je eine Komponente entfernt. Im ersten Reduktionsschritt wird nur je eine aller n Komponenten entfernt. Somit müssen n unterschiedliche Komponentensets mit je $n - 1$ Komponenten berechnet werden. Nach diesen Optimierungen wird geprüft welches der Komponentensets den kleinsten Funktionswert aufweist. Mit diesem Komponentenset wird im zweiten Reduktionsschritt weitergerechnet, und wiederum je eine der verbliebenen $n - 1$ Komponenten entfernt und die Optimierungen mit $n - 2$ Komponenten durchgeführt. Diese Systematik kann solange fortgeführt werden, bis schlussendlich nur noch eine Komponente

übrig bleibt. Insgesamt sind für die Berechnung von k Reduktionen bei n gewählten Komponenten $\sum_{i=n}^{n-k} i$ unterschiedliche Komponentensets zu berechnen.

Um zu überprüfen, ob die entfernten Komponenten das mittels Reduktion erhaltene Komponentenset und zugehörige Ergebnis verbessern können, kann nach erfolgreicher Komponentenreduktion eine Komponentensubstitution berechnet werden. Dabei wird jede Komponente aus dem mittels Reduktion erhaltenen Komponentenset mit den entfernten Komponenten ersetzt, und geprüft, ob ein besseres Ergebnis erhalten wird. Damit soll geprüft werden, ob eine Komponente, die ursprünglich keinen signifikanten Einfluss in der Optimierung hatte, durch das Entfernen weiterer Komponenten wiederum einen signifikanten Einfluss erhält. Insgesamt werden bei der Komponentensubstitution nach einer Komponentenreduktion mit k Reduktionsschritten und n gewählten Komponenten nochmals $n \cdot k$ Komponentensets bestehend aus $n - k$ Komponenten berechnet.

Komponentenaufnahme: Dieser Algorithmus dient ebenfalls der Komponentenwahl und wurde wiederum in Anlehnung an eine schrittweise Regression mit Vorwärtsauswahl bzw. an das f-to-enter-Prinzip [121, 122] entwickelt. Dabei wird beginnend bei einer Komponente bei jedem Aufnahmeschritt immer eine weitere Komponente hinzugefügt. Im ersten Aufnahmeschritt wird je eine der n Komponenten gewählt. Jene Komponente, die den kleinsten Funktionswert in der Optimierung erzielt, wird für die weiteren Aufnahmeschritte gewählt. Im zweiten Schritt wird wiederum eine Komponente hinzugefügt und entsprechend alle $n - 1$ 2-Komponentensysteme berechnet und die Komponenten, die den kleinsten Funktionswert erzielen, ausgewählt. Dieses System kann solange fortgesetzt werden, bis alle Komponenten hinzugefügt wurden. Insgesamt müssen bei diesem Algorithmus für k Aufnahmeschritte bei n gewählten Komponenten $\sum_{i=n}^{n-k} i$ unterschiedliche Komponentensets berechnet werden.

Komponentenkombinationen: Eine weitere Möglichkeit der Komponentenwahl für eine Grundgesamtheit n möglicher Komponenten stellt die Berechnung aller Kombinationen deren Anzahl dem Binomialkoeffizienten entspricht, dar, womit es möglich wird, das absolut beste Komponentenset zu finden. Eine entscheidende Einschränkung stellt jedoch die große Anzahl an möglichen Kombinationen dar, die sich bereits bei relativ wenigen Komponenten ergeben kann. In Abbildung 4-6 ist die Anzahl möglicher Kombinationen bei einer gegebenen Grundgesamtheit an Komponenten und einer gewählten Anzahl an Komponenten aus dieser Grundgesamtheit dargestellt. Dabei ergeben sich bei der Auswahl von 5 aus 10 Komponenten 252 unterschiedliche

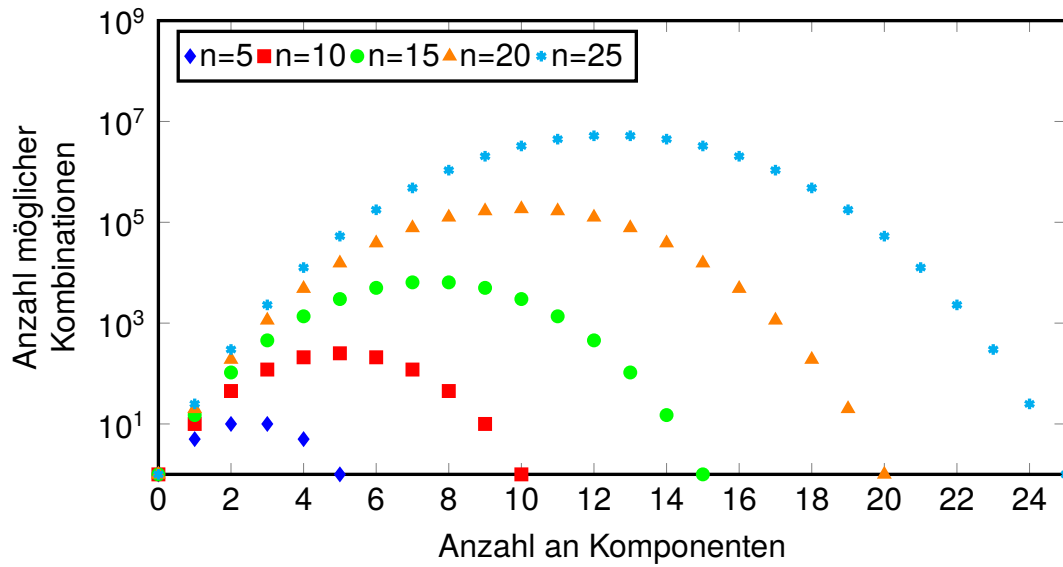


Abb. 4-6: Anzahl möglicher Kombinationen mittels Binomialkoeffizienten bei unterschiedlich großer Grundgesamtheit und unterschiedlicher Anzahl gewählter Komponenten

Kombinationen. Da die Berechnung von einer derart großen Anzahl an Kombinationen bereits einen enormen Rechenaufwand bedeutet, ist dieser Algorithmus für eine Auswahl von bis zu ca. 10 Komponenten anwendbar.

5 Anwendung

In diesem Kapitel wird die Anwendung des Algorithmus zur Surrogatberechnung auf fossilen Diesel, Biodiesel sowie Mischungen daraus dargestellt. In Abschnitt 5.1 wird die Anwendung des Algorithmus auf zwei unterschiedliche Modelldiesel demonstriert. Die berechneten und hergestellten Surrogate setzen sich ausschließlich aus fossilen Modellkomponenten zusammen. Die hergestellten Surrogate wurden entsprechend DIN EN 590 analysiert, und die Messdaten des Surrogats wurden den Berechnungen für das Surrogat sowie den Messdaten des zugehörigen Realkraftstoffs gegenüber gestellt. Weiters erfolgt für einen der beiden Modelldiesel der Vergleich der Surrogate des Algorithmus, welcher im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, mit einem Surrogat einer anderen Forschungsgruppe [119] für denselben Kraftstoff.

In Abschnitt 5.2 erfolgt die Anwendung des entwickelten Algorithmus auf 3 unterschiedliche Biodiesel. Dabei stehen neben diversen Messdaten für die Biodiesel auch deren Fettsäureprofile zur Verfügung. Anhand dieser Daten werden die verwendeten Stoffdaten und Berechnungsmethoden validiert. Weiters wird getestet, ob der Algorithmus in der Lage ist, auf Basis weniger vorgegebener Eigenschaften ein Surrogat zu bestimmen, das der realen Zusammensetzung der Biodiesel entspricht. Dabei wird geprüft, wie viele Komponenten ein Surrogat für Biodiesel aufweisen muss, um den realen Kraftstoff gut beschreiben zu können.

In Abschnitt 5.3 erfolgt die Anwendung des Algorithmus schließlich auf Mischungen von fossilem Diesel und Biodiesel. Dazu wird für einen fossilen Modelldiesel aus Abschnitt 5.1 neuerlich ein Surrogat bestimmt und dieses Surrogat wird mit einem der Biodiesel aus Abschnitt 5.2 gemischt. Somit wird in diesem Abschnitt das Surrogat für den fossilen Diesel (B0), eine Mischung mit 7 Vol.-% Biodiesel (B7) und eine Mischung mit 20 Vol.-% Biodiesel (B20) bewertet.

5.1 Fossiler Diesel

Im Rahmen dieses Abschnitts wird die Anwendung des Algorithmus zur Surrogatberechnung auf zwei sich in ihren Eigenschaften deutlich unterscheidende Dieseldieselkraftstoffe gezeigt. Der erste Modelldiesel ist ein kommerzieller europäischer Diesel und wird nachfolgend als EU-Diesel bezeichnet. Die Stoffdaten des zweiten Modelldiesels wurden aus einem Forschungsprogramm, bezeichnet als FACE (Fuels for Advanced Combustion Engines) entnommen [9]. Im Rahmen dieses Programms werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften mehrerer Diesel detailliert untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde der FACE-Diesel FD9A charakterisiert,

Tab. 5-1: Ausgewählte Eigenschaften der Realkraftstoffe EU-Diesel und FD9A

Eigenschaft	Einheit	EU-Diesel	FD9A
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	822,7	846,4
Cetanzahl	-	68,4	43,5
kinematische Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	3,41	2,107
Flammpunkt	°C	79,0	60,0
unterer Heizwert	MJ/kg	43,178	42,465
Monoaromaten	Massen-%	12,3	32,3
Polyaromaten	Massen-%	1,3	4,6
Gesamtaromaten	Massen-%	13,6	37,0
Cloud Point	°C	-1,7	-30,0

da dieser Diesel Stoffdaten aufweist, die den Anforderungen die laut DIN EN 590 an europäische Diesel gestellt werden, ähnlich sind, diese jedoch nicht vollständig erfüllen. Ausgewählte Eigenschaften der beiden Modellkraftstoffe sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Zusätzlich sind für den Realkraftstoff EU-Diesel die Siedekurven-
daten nach ASTM D2887 und EN ISO 3405 sowie die C-Zahl Analyse im Anhang beigefügt.

In Abbildung 5-1 sind Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, die Cetanzahl und die kinematische Viskosität beider Modelldiesel zusammen mit den Spezifikationen für europäischen Diesel nach DIN EN 590 und denen für US No. 2 Diesel laut ASTM D975 gegenübergestellt. Ist in den Normen kein oberer oder unterer Grenzwert für eine der dargestellten Eigenschaften definiert, wurde dies in Abbildung 5-1 mit einem Pfeil gekennzeichnet. In dieser Abbildung ist ersichtlich, dass sich beide Modellkraftstoffe deutlich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden und die Eigenschaften über einen weiten Bereich streuen. Kraftstoff EU-Diesel erfüllt die Anforderungen laut ASTM D975. Die Dichte von Kraftstoff FD9A hingegen ist etwas größer als das spezifizierte Maximum laut DIN EN 590. Weiters ist die Cetanzahl dieses Kraftstoffs um mehr als 5 kleiner als der in der Norm geforderte Wert. Dabei ist ersichtlich, dass die beiden Kraftstoffe anhand derer die Anwendung des Algorithmus gezeigt wird, deutlich unterschiedliche Stoffeigenschaften aufweisen und ein weites Spektrum möglicher Eigenschaften von Dieselmotorkraftstoff abdecken.

Eine Voraussetzung, um den in Kapitel 4 präsentierten Algorithmus auf einen Kraftstoff anwenden zu können, ist ein algebraischer Ausdruck für die Siedekurve nach

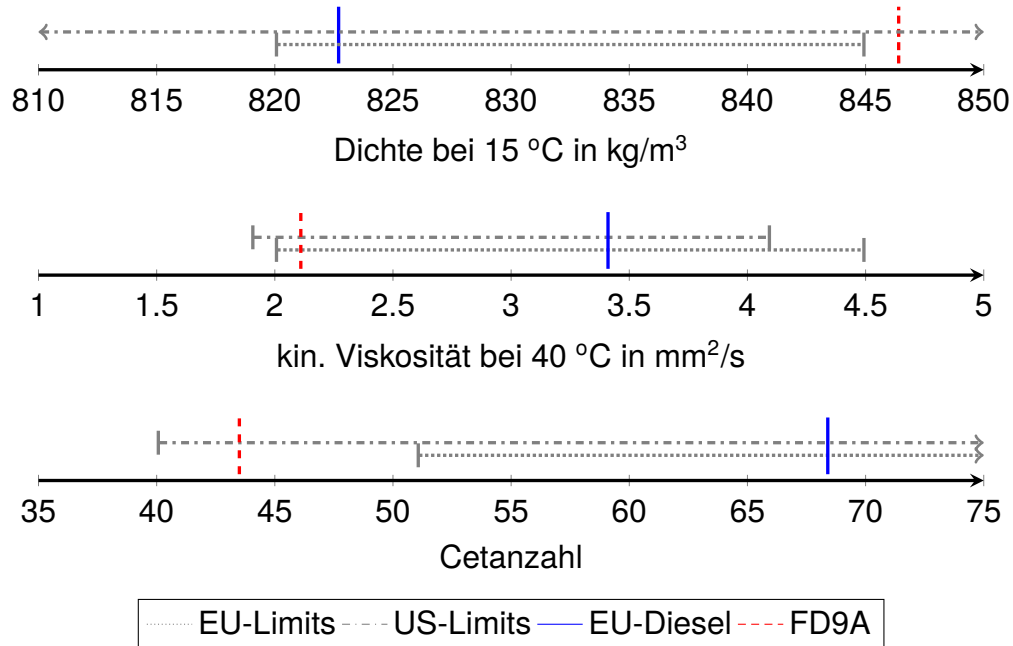


Abb. 5-1: Vergleich ausgewählter Kraftstoffeigenschaften der Realkraftstoffe EU-Diesel und FD9A mit den Spezifikationen gemäß DIN EN 590 [56] für europäischen Diesel und gemäß ASTM D975 [15] für US No. 2 Diesel fuel

ASTM D2887. Hierbei wurden in Laufe der Arbeit zwei unterschiedliche Funktionen verwendet. Dies ist zum Einen folgende rationale Funktion:

$$\text{TBP}(x) = \frac{a + c \cdot x + e \cdot x^2}{1 + b \cdot x + d \cdot x^2 + f \cdot x^3} \quad (5-1)$$

und zum Anderen ein Polynom 7. Grades:

$$\text{TBP}(x) = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + e \cdot x^4 + f \cdot x^5 + g \cdot x^6 + h \cdot x^7 \quad (5-2)$$

Die Parameter für diese Funktionen wurden mittels der Software TableCurve V5 [3] berechnet und sind im Anhang in Tabelle 7-7 und 7-8 zusammen mit dem resultierenden Fit Standard Error (FitStdErr, siehe Gleichung 4-6) angeführt. Die Siedekurve beider Kraftstoffe kann mit jeder dieser Funktionen gut beschrieben werden. Die auftretenden Differenzen zwischen Messwert und Berechnung mittels algebraischer Funktion sind für beide Kraftstoffe und beide Funktionen in Abbildung 5-2 dargestellt.

Dabei ist ersichtlich, dass die Siedekurve von Kraftstoff FD9A vor allem bei kleinen Verdampfungsgraden mit dem Polynom besser beschrieben werden kann als mit der rationalen Funktion. Für Kraftstoff EU-Diesel ergeben sich über den ganzen Verdamp-

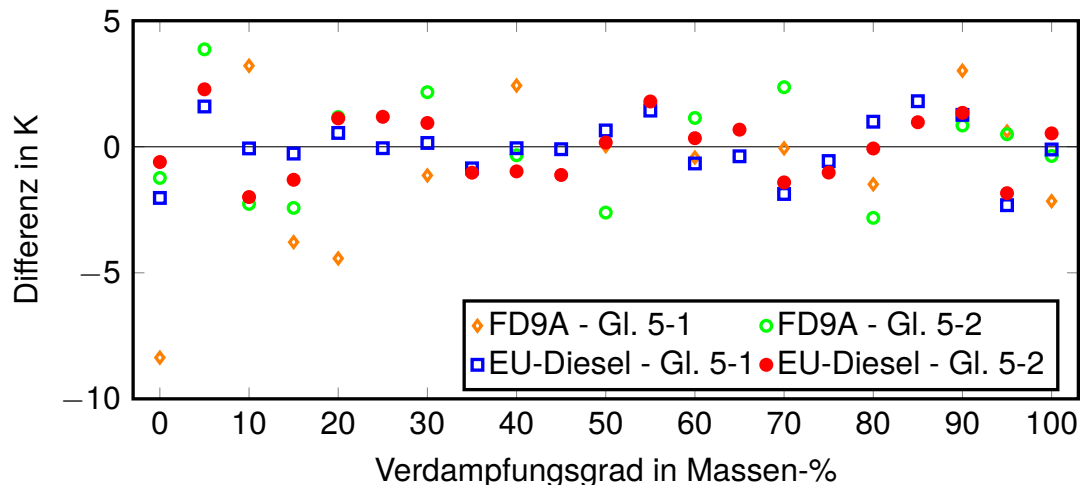


Abb. 5-2: Differenz zwischen mittels algebraischer Funktion berechneter Siedekurve ASTM D2887 nach Gleichung 5-1 und 5-2 und den Messwerten für die Kraftstoffe EU-Diesel und FD9A

fungungsgradbereich für beide Funktionen ähnliche Differenzen zwischen berechneter Temperatur und Messwert.

Im Rahmen der Anpassung der Komponenten an die Siedekurve ist es notwendig, eine Vielzahl bestimmter Integrale der Siedekurve zu bestimmen. Da für Gleichung 5-1 das bestimmte Integral nicht direkt bestimmt werden kann, wird stattdessen die Simpson-Regel [22] zur numerischen Integration verwendet. Für Gleichung 5-2 hingegen kann das Integral einfach als algebraische Funktion angeschrieben werden. Daher kann durch Verwendung des Polynoms zur Beschreibung der Siedekurve der Rechenaufwand bei jeder Berechnung eines Surrogats signifikant verringert werden.

5.1.1 Surrogatberechnung

Im Rahmen der Surrogatberechnung wurden die Siedekurve nach ASTM D2887, die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C und die Cetanzahl als Optimierkriterien verwendet. Die Grundlage zur Berechnung der Surrogate stellt jedoch die Auswahl einer Grundgesamtheit möglicher Komponenten dar. Dabei wurden die Komponenten nach Verfügbarkeit bei kommerziellen Lieferanten, deren Kosten, deren Verteilung über den gesamten Siedebereich sowie ihrer Zugehörigkeit zu den unterschiedlichen Stoffgruppen ausgewählt. Nachdem aufgrund dieser Kriterien für Siedetemperaturen größer 205 °C beinahe ausschließlich *n*-Alkane verwendet werden müssen, wurde auf die Verwendung von *n*-Alkanen im mittleren Siedebereich verzichtet. Die 15 gewähl-

Tab. 5-2: Grundgesamtheit der ausgewählten Komponenten zur Surrogatherstellung mit deren Normalsiedepunkten

Komponente	T_b in °C
<i>n</i> -Octan	125,6
Ethylbenzol	136,2
<i>n</i> -Nonan	150,8
Cyclooctan	151,1
1,2,4-Trimethylbenzol	169,4
<i>n</i> -Butylcyclohexan	180,9
Tetralin	207,1
1-Methylnaphthalin	244,7
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	246,4
<i>n</i> -Tetradecan	253,4
<i>n</i> -Hexadecan	286,9
1-Octadecen	314,1
<i>n</i> -Octadecan	316,3
<i>n</i> -Eicosan	343,8
<i>n</i> -Docosan	375,9

Tab. 5-3: Referenzwerte zur Gewichtung der Optimierkriterien in der Zielfunktion zur Berechnung der Surrogate EU-Diesel-S0, EU-Diesel-S1 und FD9A-S1

Eigenschaft	EU-Diesel-S0	EU-Diesel-S1	FD9A-S1
TBP-Kurve in °C	1,0	1,0	1,0
Dichte bei 15 °C in kg/m ³	3,0	3,0	4,0
Cetanzahl	1,0	1,0	1,0

ten Komponenten sind in Tabelle 5-2, sortiert nach aufsteigender Siedetemperatur, dargestellt.

Basierend auf der in Tabelle 5-2 dargestellten Grundgesamtheit an Komponenten wurde mit ersten Testrechnungen zur Surrogatherstellung begonnen. Zur algebraischen Beschreibung der Siedekurve nach ASTM D2887 wurde dabei die rationale Funktion verwendet. Zuerst wurden Referenzwerte bestimmt, mit denen es möglich war, die drei Optimierkriterien TBP-Kurve, Flüssigkeitsdichte und Cetanzahl gut nachzubilden. Die zur Surrogatberechnung verwendeten Referenzwerte sind in Tabelle 5-3 dargestellt.

Zur Berechnung des Surrogats EU-Diesel-S0 wurden alle 15 Komponenten, die in Tabelle 5-2 angegeben sind, verwendet. Ausgehend von Surrogat EU-Diesel-S0 wurde Surrogat EU-Diesel-S1 berechnet, bei dem jede Komponente einen Massenanteil von

Tab. 5-4: Residuen für die Surrogate EU-Diesel-S0, EU-Diesel-S1 und FD9A-S1 für die in der Zielfunktion berücksichtigten Kraftstoffeigenschaften

Eigenschaft	EU-Diesel-S0	EU-Diesel-S1	FD9A-S1
TBP-Kurve in °C	8,4	8,7	10,0
Dichte bei 15 °C in kg/m ³	0,7	0,5	0,1
Cetanzahl	-0,9	-0,7	-3,4

mindestens 2.5 % aufweist. Dazu wurde in einem nächsten Schritt alle Komponenten deren Massenanteil kleiner 0.01 % ist entfernt. Danach wurde schrittweise immer die Komponente mit dem kleinsten Massenanteil entfernt, um schließlich ein Surrogat zu erhalten, bei dem jede Komponente einen Massenanteil von zumindest 2.5 % aufweist. Gleichzeitig wurde die Entwicklung der Residuen betrachtet, um zu gewährleisten, dass das Surrogat den Kraftstoff gut beschreibt. Dabei ergaben sich beim Entfernen von fünf Komponenten keine großen Änderungen der Residuen wie auch anhand der in Tabelle 5-4 angegebenen Residuen ersichtlich ist. Bei der Berechnung des Surrogats FD9A wurde analog vorgegangen, wobei bereits bei der Berechnung mit allen 15 Komponenten, die schlussendlich für dieses Surrogat nicht berücksichtigten Komponenten einen Massenanteil kleiner 0.01 % aufweisen.

Die Zusammensetzung der Surrogate sowie die Siedetemperatur der verwendeten Komponenten sind in Tabelle 5-5 angegeben, wobei die Komponenten wieder aufsteigend nach ihrer Siedetemperatur sortiert sind. Die beiden Surrogate EU-Diesel-S1 und FD9A-S1 sind jeweils aus 10 Komponenten zusammengesetzt und wurden im Labormaßstab hergestellt. Die Stoffdaten und Eigenschaften dieser Surrogate werden in den kommenden Abschnitten im Detail betrachtet.

5.1.2 Bewertung der Surrogate und Berechnungsmodelle

Zur Bewertung der Surrogate und Berechnungsmodelle wurden die beiden präsentierten Surrogate EU-Diesel-S1 und FD9A-S1 im Labormaßstab hergestellt und diverse chemische und physikalische Eigenschaften vermessen. Diese Eigenschaften der Surrogate werden zur Validierung der Berechnungsmodelle den Berechnungen gegenübergestellt. Weiters werden die Messdaten der Surrogate mit den Messdaten der Realkraftstoffe verglichen, um abschätzen zu können, wie gut der Realkraftstoff vom Surrogat wiedergegeben wird. Dabei werden grundlegende Eigenschaften von Kraftstoffen wie Siedekurven nach ASTM D2887 und DIN EN ISO 3405, Viskosität, Flüssigkeitsdichte, Cetanzahl, Flammpunkt, Heizwert, Cloud Point und Aromatengehalt betrachtet.

Tab. 5-5: Zusammensetzung der Surrogate EU-Diesel-S0, EU-Diesel-S1 und FD9A-S1 in Massen-% gemeinsam mit den Normalsiedepunkten der verwendeten Reinstoffe

Komponente	T_b in °C	EU-Diesel-S0	EU-Diesel-S1	FD9A-S1
<i>n</i> -Octan	125,6	0,8	-	-
Ethylbenzol	136,2	1,2	2,7	4,2
<i>n</i> -Nonan	150,8	0,0	-	-
Cyclooctan	151,1	1,3	-	4,2
1,2,4-Trimethylbenzol	169,4	2,0	4,2	10,7
<i>n</i> -Butylcyclohexan	180,9	2,2	-	-
Tetralin	207,1	8,2	8,8	13,2
1-Methylnaphthalin	244,7	10,8	8,9	11,5
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	246,4	13,8	14,8	18,5
<i>n</i> -Tetradecan	253,4	0,0	-	-
<i>n</i> -Hexadecan	286,9	21,4	22,4	10,0
1-Octadecen	314,1	12,6	10,9	14,9
<i>n</i> -Octadecan	316,3	6,6	8,1	-
<i>n</i> -Eicosan	343,8	11,6	11,5	6,4
<i>n</i> -Docosan	375,9	7,7	7,7	6,3

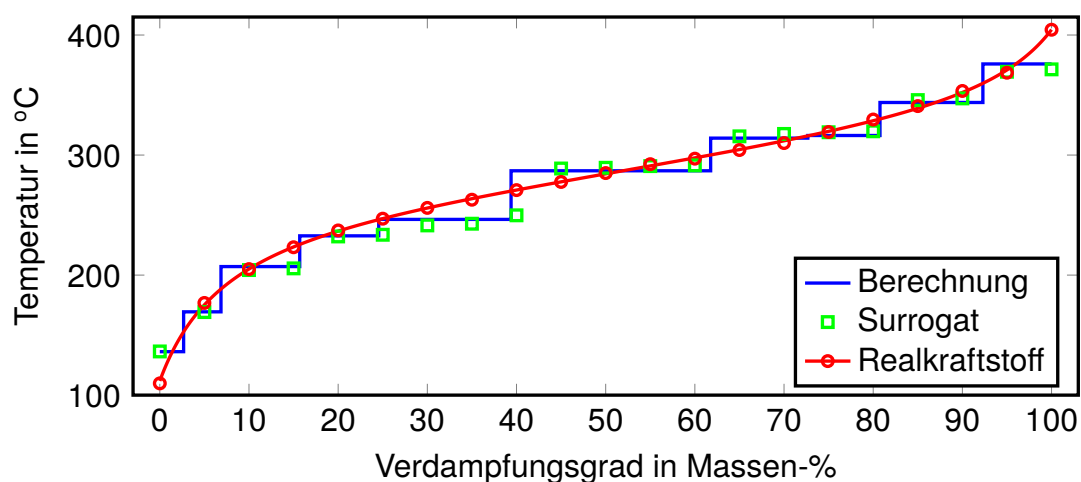


Abb. 5-3: Vergleich der Siedekurve nach ASTM D2887 für Realkraftstoff EU-Diesel mit den Messdaten und Berechnungen für Surrogat EU-Diesel-S1

Siedekurve ASTM D2887

Die Siedekurve nach ASTM D2887 wurde im Rahmen der Surrogatgenerierung als Optimierkriterium verwendet. In den Abbildungen 5-3 und 5-4 sind für beide Kraftstoffe je die Messdaten und algebraische Funktionen für den Realkraftstoff sowie die berechneten Daten und die Messwerte für das jeweilige Surrogat dargestellt.

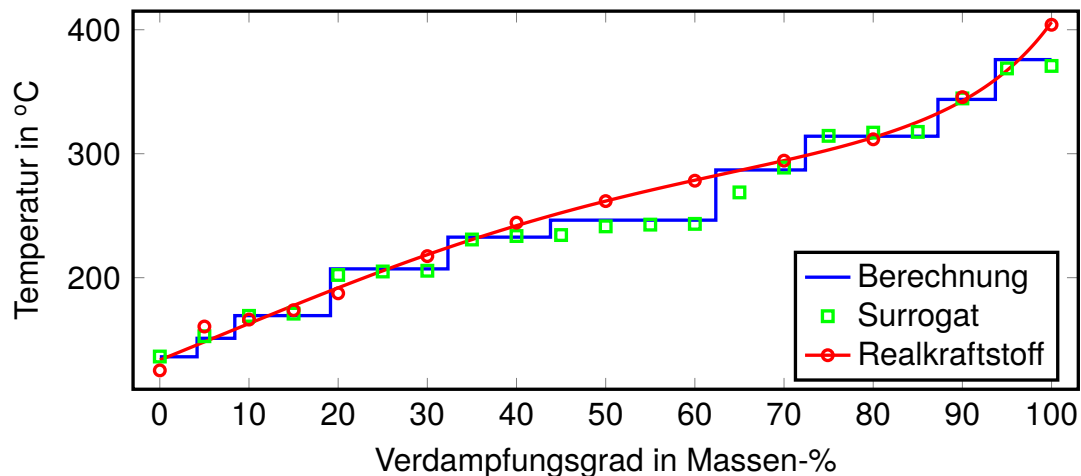


Abb. 5-4: Vergleich der Siedekurve nach ASTM D2887 für Realkraftstoff FD9A mit den Messdaten und Berechnungen für Surrogat FD9A-S1

Die berechneten und gemessenen Daten für die Surrogate stimmen sehr gut überein und weisen über den gesamten Siedebereich eine mittlere absolute Abweichung (absolut average deviation, AAD) von 5.0 K auf. Weiters stellt die Treppenfunktion jeweils eine gute Anpassung der Siedekurve des Realkraftstoffs dar. Die während der Surrogatbestimmung berechnete mittlere Abweichung zwischen algebraischer Repräsentation der Siedekurve des Realkraftstoffs und treppenförmiger Annäherung des Surrogats beträgt für Kraftstoff EU-Diesel und Surrogat EU-Diesel-S1 über den gesamten Siedebereich 8.6 K. Die AAD zwischen den Messdaten des Surrogats und den Messdaten des Realkraftstoffs liegt im Verdampfungsgradbereich von 10 bis 95 % bei 8.7 K. Dies zeigt, dass das berechnete Residuum eine sehr gute Näherung für die tatsächlich auftretende mittlere Abweichung darstellt und gut vorhergesagt werden kann.

Für Kraftstoff FD9A und das Surrogat FD9A-S1 wurde im Rahmen der Surrogatbestimmung zwischen der algebraischen Repräsentation der Siedekurve des Realkraftstoffs und der treppenförmigen Annäherung des Surrogats eine mittlere Abweichung von 10.0 K berechnet. Die AAD zwischen den Messdaten des Realkraftstoffs FD9A und des Surrogats FD9A-S1 beträgt im Verdampfungsgradbereich von 10 bis 95 % 11.0 K, was ebenfalls eine gute Übereinstimmung darstellt. Auch für diesen Kraftstoff ist klar ersichtlich, dass die berechnete treppenförmige Siedekurve für das Surrogat sehr gut mit den Messdaten für das Surrogat übereinstimmt. Über den gesamten Siedebereich ergibt sich hierbei eine AAD von 3.7 K.

Für Siedeanfang und Siedeende treten teilweise größere Abweichungen auf, die mit der Komponentenwahl und der großen Steigung der Siedekurve in diesen Bereichen

in Verbindung gebracht werden können. Um in diesen Bereichen eine bessere Anpassung zu erzielen, müssen in den entsprechenden Temperaturbereichen mehr Komponenten gewählt werden. Um die große Steigung in diesem Bereich abbilden zu können, darf jede Komponente nur einen kleinen Anteil in der Mischung aufweisen. Speziell hier muss kritisch hinterfragt werden, ob eine etwas genauere Beschreibung von Siedeanfang und Siedeende das Hinzufügen von weiteren Komponenten in das Surrogat rechtfertigt.

Zusätzlich zur guten Übereinstimmung von berechneter und experimentell bestimmter Siedekurve für das Surrogat zeigt sich, dass der entwickelte Algorithmus zur Anpassung der TBP-Kurve im Vergleich zu anderen häufig verwendeten Modellierungsansätzen, wie unter Abschnitt 4.4 gezeigt, in der Lage ist, auch die real auftretende mittlere Abweichung vorherzusagen.

Bei der Modellierung der Siedekurve nach ASTM D2887 wurde von praktisch idealer Trennung der Komponenten ausgegangen, was die Modellierung der Siedekurve in Form einer Treppenfunktion ermöglicht. Anhand der dargestellten berechneten Daten und der Messwerte der Surrogate ist ersichtlich, dass diese Annahme von den Surrogaten erfüllt wird. Weiters sind im Anhang in den Abbildungen 7-1 und 7-2 je das Chromatogramm dargestellt, das der Berechnung der Siedekurve der Surrogate zu Grunde liegt. Dabei ist gut ersichtlich, dass eine gute Auftrennung der einzelnen Komponenten erfolgt. Bei Surrogat EU-Diesel-S1 liegen für die beiden Komponenten n-Octadecan und 1-Octadecen zwar zwei Peaks vor, doch überlagern sich diese. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich die Siedetemperatur dieser beider Komponenten nur um 2.2 K unterscheidet.

Siedekurve EN ISO 3405

Die Siedekurve nach EN ISO 3405 (äquivalent zu ASTM D86) ist für die Surrogate eine vorhergesagte Eigenschaft. In den Abbildungen 5-5 und 5-7 sind die Messdaten des Realkraftstoffs und des Surrogats sowie die Vorhersage für das Surrogat für die beiden Modellkraftstoffe dargestellt. Dabei wurde bei der Berechnung der Siedekurve ideales Verhalten von der Dampf- und Flüssigphase angenommen.

Für Kraftstoff EU-Diesel liegen zwei unterschiedliche Messdatensätze für die Siedekurve nach EN ISO 3405 vor. Der Messdatensatz Realkraftstoff 1 wurde dabei nach EN ISO 3405 mittels Destillation bestimmt, der Datensatz Realkraftstoff 2 wurde mittels einer Korrelation [15] aus der Siedekurve nach ASTM D2887 berechnet. Beim Vergleich dieser beiden Messdatensätze fällt auf, dass der Datensatz Realkraftstoff 2 vor allem bei Verdampfungsgraden zwischen 10 und 70 % kleinere Temperaturen

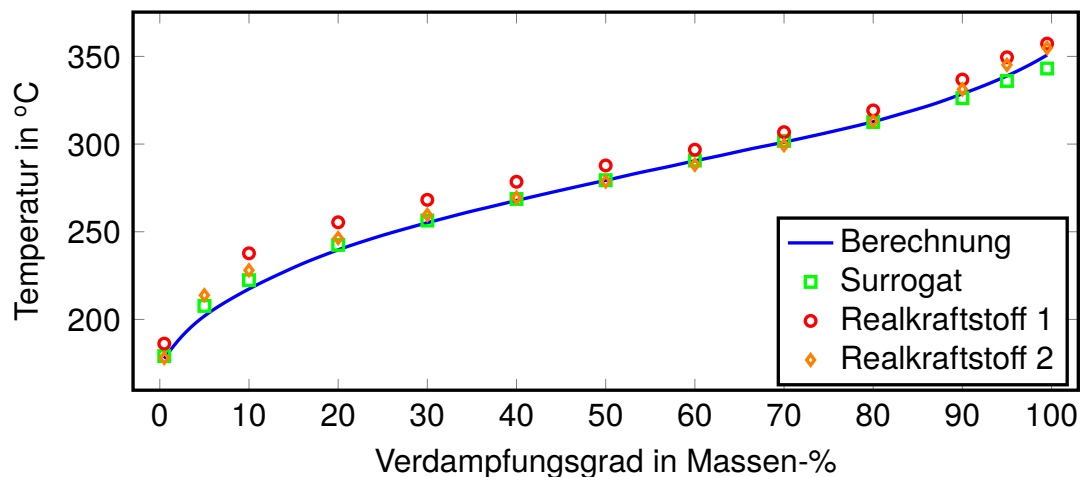


Abb. 5-5: Siedekurve EN ISO 3405 für Realkraftstoff EU-Diesel sowie Messdaten und Berechnung für Surrogat EU-Diesel-S1

als der andere Datensatz liefert. Zwischen dem Datensatz Realkraftstoff 1 und den Messdaten des Surrogats EU-Diesel-S1 ergibt sich eine AAD von 10 K im Verdampfungsgradbereich von 10 bis 95 %. Die AAD zwischen Datensatz Realkraftstoff 2 und Surrogat EU-Diesel-S1 beträgt hingegen nur 3.4 K im selben Verdampfungsgradbereich. Dies zeigt, dass das Surrogat die Siedekurve des realen Kraftstoffs gut nachbilden kann.

Zur Validierung des Berechnungsmodells wird die AAD der unter Annahme von idealem Verhalten von Dampf- und Flüssigphase berechneten Siedekurve und den Messdaten des Surrogats betrachtet. Dabei beträgt die AAD im selben Verdampfungsgradbereich 1.6 K, was einer ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen vorhergesagter und experimentell bestimmter Siedekurve für Surrogat EU-Diesel-S1 entspricht. Zusätzlich wurde überprüft, wie groß der Einfluss der thermodynamischen Beschreibung von Dampf- und Flüssigphase auf die berechnete Siedekurve ist. In Abbildung 5-6 sind die auftretenden Temperaturdifferenzen zwischen den Messwerten für das Surrogat EU-Diesel-S1 und den Berechnungen für die Siedekurve dieses Surrogats unter Anwendung unterschiedlicher Berechnungsmodelle zur Beschreibung der Dampf- und Flüssigphase dargestellt.

Die Ergebnisse der Berechnungen unter Anwendung unterschiedlicher thermodynamischer Modelle zur Beschreibung von Dampf- und Flüssigphase zeigen alle sehr ähnliche Ergebnisse. Einzig am Siedeanfang und Siedeende unterscheiden sich die berechneten Siedekurven ein wenig. Der Vergleich der Differenzen mit der Wiederholbarkeit bei ausgewählten Verdampfungsgraden zeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Siedekurve des Surrogats bei der Berechnung unter Annahme idealen

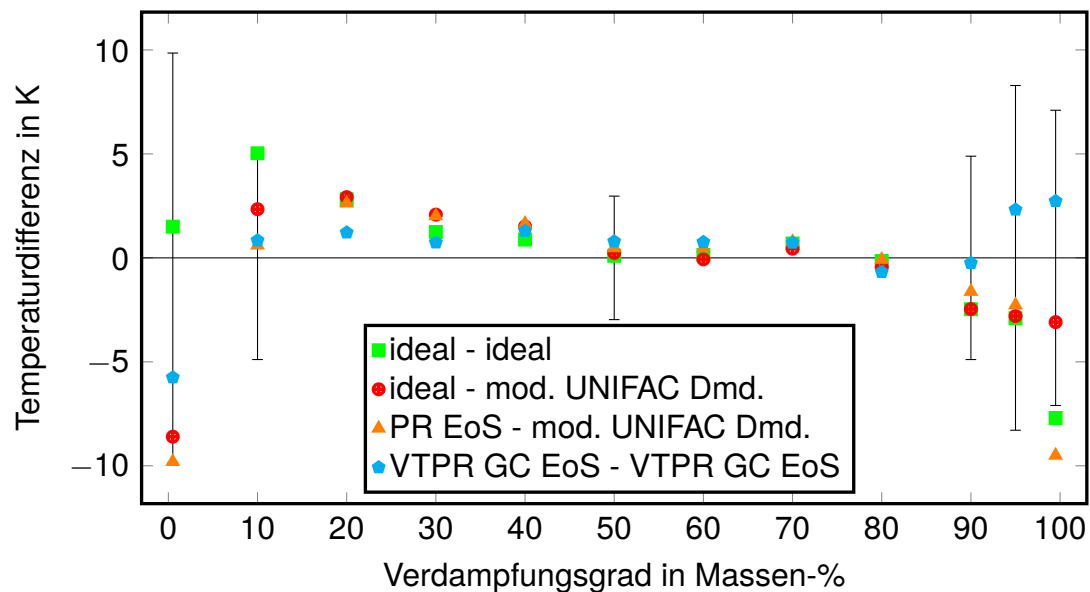


Abb. 5-6: Auftretende Temperaturdifferenzen zwischen den Messdatensätzen des Realkraftstoffs EU-Diesel und den Messwerten des Surrogats EU-Diesel-S1 sowie zwischen den Messwerten des Surrogats EU-Diesel-S1 und den Berechnungen der Siedekurve mit den unterschiedlichen thermodynamischen Berechnungsroutinen für EN ISO 3405 zusammen mit der Wiederholbarkeit, bestimmt nach ASTM D86 [15], bei ausgewählten Verdampfungsgraden bezogen auf die Messwerte des Surrogats

Verhaltens von Dampf- und Flüssigphase bei einem Verdampfungsgrad von 5 % und beim Siedeende sowie bei Beschreibung der Dampfphase mittels Peng-Robinson Zustandsgleichung und der Flüssigphase mit dem Aktivitätskoeffizientenmodell mod. UNIFAC Dortmund beim Siedeende überschritten wird. Wird für die Dampfphase ideales Verhalten angenommen und die Flüssigphase mittels des Aktivitätskoeffizientenmodell mod. UNIFAC Dortmund beschrieben, oder wird zur Beschreibung beider Phasen die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR verwendet, liegen alle 6 Punkte, für die die Reproduzierbarkeit betrachtet wurde, innerhalb dieser.

Die Siedekurve des Surrogats FD9A-S1 stimmt sehr gut mit der Siedekurve des Kraftstoffs FD9A überein und weist im Verdampfungsgradbereich von 10 bis 95 % eine AAD von 4.0 K auf. Die AAD der unter Annahme von idealem Verhalten von Dampf- und Flüssigphase berechneten Siedekurve des Surrogats und den Messwerten dafür beträgt im selben Verdampfungsgradbereich 1.7 K. Weiters wurden die Temperaturdifferenzen zwischen den Messwerten der Siedekurve für das Surrogat FD9A-S1 und den Berechnungen unter Anwendung unterschiedlicher thermodynamischer Modelle zur Beschreibung von Dampf- und Flüssigphase ausgewertet. Die

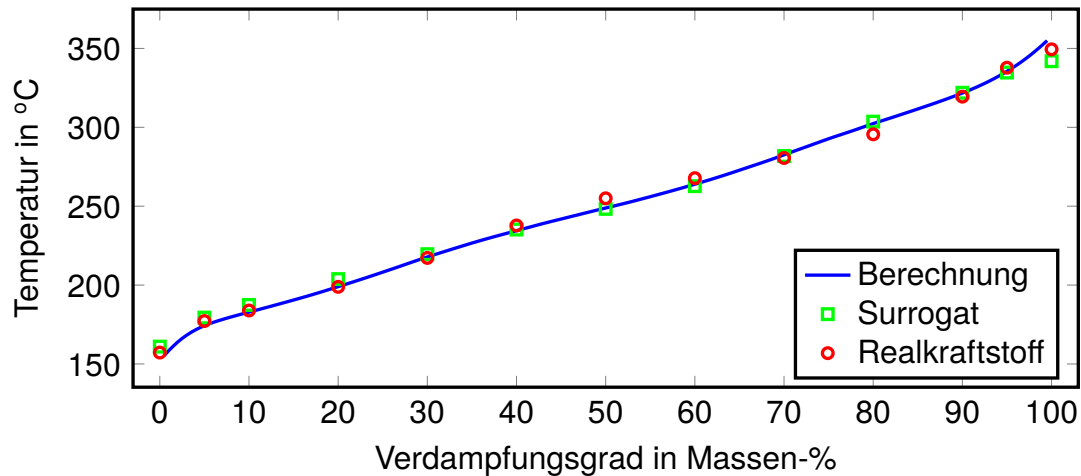


Abb. 5-7: Siedekurve EN ISO 3405 für Realkraftstoff FD9A sowie Messdaten und Berechnung für Surrogat FD9A-S1

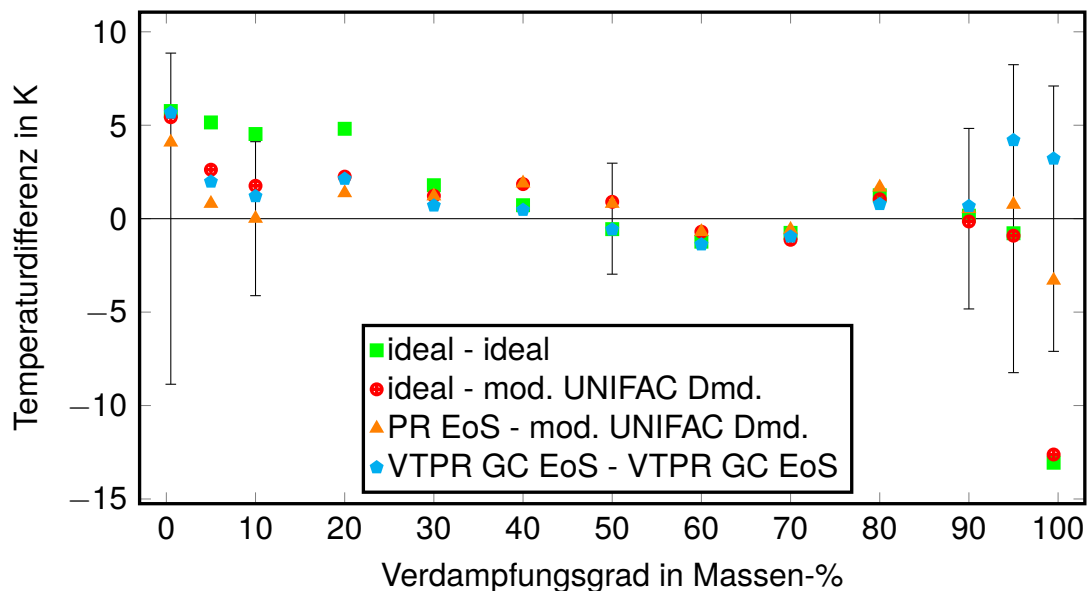


Abb. 5-8: Auftretende Temperaturdifferenzen zwischen den Messwerten des Realkraftstoffs FD9A und den Messwerten des Surrogats FD9A-S1 sowie zwischen den Messwerten des Surrogats FD9A-S1 und den Berechnungen der Siedekurve mit den unterschiedlichen thermodynamischen Berechnungsroutinen für EN ISO 3405 zusammen mit der Wiederholbarkeit, bestimmt nach ASTM D86 [15], bei ausgewählten Verdampfungsgraden bezogen auf die Messwerte des Surrogats

auftretenden Differenzen sind gemeinsam mit der Reproduzierbarkeit der Messdaten des Surrogats FD9A-S1 in Abbildung 5-8 dargestellt.

Dabei zeigt sich, dass die unterschiedlichen thermodynamischen Modelle zur Beschreibung der Dampf- und Flüssigphase vor allem bei geringen und hohen Verdampfungsgraden größeren Einfluss auf die Siedekurve haben. Unter Annahme

von idealem Verhalten beider Phasen liegt die berechnete Siedetemperatur bei 5 % und beim Siedeende außerhalb der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für das Surrogat. Weiters wird die Reproduzierbarkeit des Siedeendes bei Beschreibung der Dampfphase mit Peng-Robinson Zustandsgleichung und Flüssigphase mit den Aktivitätskoeffizientenmodell mod. UNIFAC Dortmund überschritten. Wird bei Berechnung der Siedekurve die Dampf- und Flüssigphase mit der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR beschrieben, liegen alle berechneten Daten innerhalb der Reproduzierbarkeit der experimentell bestimmten Siedekurve für das Surrogat.

Die Siedekurve nach EN ISO 3450 stellt für die Surrogate eine vorhergesagte Eigenschaft dar und wurde im Rahmen der Surrogatberechnung nicht als Optimierkriterium verwendet. Trotzdem stimmen die gemessenen Siedekurven der Surrogate sehr gut mit den Messwerten der Realkraftstoffe überein. Das in Abschnitt 3.1.2 erläuterte Berechnungsmodell ist sehr gut geeignet, die Siedekurve des Surrogats auf Basis seiner Zusammensetzung vorherzusagen. Bei der Berechnung unter Annahme von idealem Verhalten von Dampf- und Flüssigphase wurde bei beiden Surrogaten die Reproduzierbarkeit des Messwerts bei einem Verdampfungsgrad von 5 % und beim Siedeende überschritten. Unter Annahme von idealem Verhalten der Dampfphase bzw. Beschreibung mittels Peng-Robinson Zustandsgleichung und Anwendung des Aktivitätskoeffizientenmodells mod. UNIFAC Dortmund zur Beschreibung der Flüssigphase überschreitet die Differenz zwischen Berechnung und experimentell bestimmter Siedekurve je einmal die Reproduzierbarkeit der experimentellen Daten im Bereich des Siedeendes. Unter Anwendung der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR für Dampf- und Flüssigphase liegt die berechnete Siedekurve für beide Surrogate innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messdaten.

Dichte und Viskosität

Als nächstes soll die Qualität der Vorhersage der Dichte bei 15 °C und der kinematischen Viskosität bei 40 °C für beide Kraftstoffe untersucht werden. Da auch die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen praxisrelevant ist und diese mit den in Abschnitt 3 gezeigten Modellen abgebildet werden kann, soll auch die Vorhersage der Temperaturabhängigkeit am Beispiel von Surrogat FD9A-S1 im Bereich von 10 bis 45 °C gezeigt werden.

Die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C stellt ein Optimierkriterium bei der Surrogatbestimmung dar. Für beide Modellkraftstoffe und deren Surrogate treten maximale Abweichungen kleiner 1 kg/m^3 zwischen Realkraftstoff, Surrogat und Berechnung auf. Die

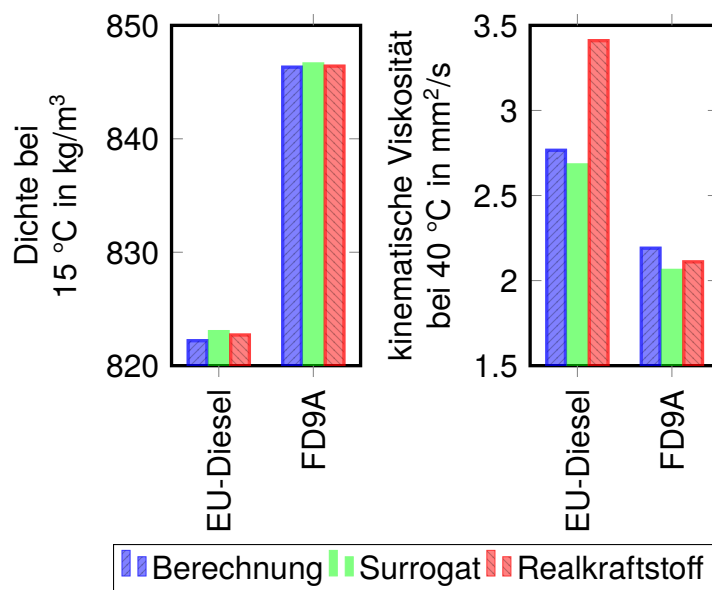


Abb. 5-9: Dichte bei 15 °C und kinematische Viskosität bei 40 °C der beiden Kraftstoffe EU-Diesel und FD9A

Messdaten von Realkraftstoff und Surrogat sowie die Berechnung für das Surrogat für beide Kraftstoffe sind im linken Teil von Abbildung 5-9 dargestellt.

Die kinematische Viskosität des Surrogats stellt eine vorhergesagte Eigenschaft für den Realkraftstoff dar, nachdem diese Eigenschaft nicht in der Zielfunktion zur Surrogatberechnung berücksichtigt wurde. Der Vergleich der Messdaten des Realkraftstoffs mit den Messdaten und der Berechnung für das Surrogat ist im rechten Teil von Abbildung 5-9 dargestellt. Die berechneten und experimentell bestimmten Werte stimmen für beide Surrogate gut überein und weisen für Surrogat EU-Diesel-S1 eine Abweichung von 0.13 mm²/s und für Surrogat FD9A-S1 eine Abweichung von 0.09 mm²/s auf. Der Vergleich der Daten des Surrogats mit den Messdaten des Realkraftstoffs zeigt für Modelldiesel FD9A eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Für Modelldiesel EU-Diesel differiert die Viskosität des Surrogats zu dem des Realkraftstoffs um mehr als 0.6 mm²/s.

Diese große Differenz zwischen Messwert des Realkraftstoffs EU-Diesel und des Surrogats EU-Diesel-S1 kann mit der mittleren Kettenlänge des Diesels in Verbindung gebracht werden, da die Viskosität von Kohlenwasserstoffen hauptsächlich vom Molekulargewicht der Komponenten abhängt [44]. Die mittlere Kettenlänge beträgt für Modelldiesel FD9A ungefähr 14 und wurde mittels 1-dimensionaler GC-MS Analyse bestimmt [9]. Die berechnete mittlere Kettenlänge des Surrogats FD9A-S1 beträgt ebenfalls ca. 14. Für diesen Modellkraftstoff stimmen somit die mittlere Kohlenstoffkettenlänge und die Viskosität des realen Kraftstoffs und des Surrogats überein. Für

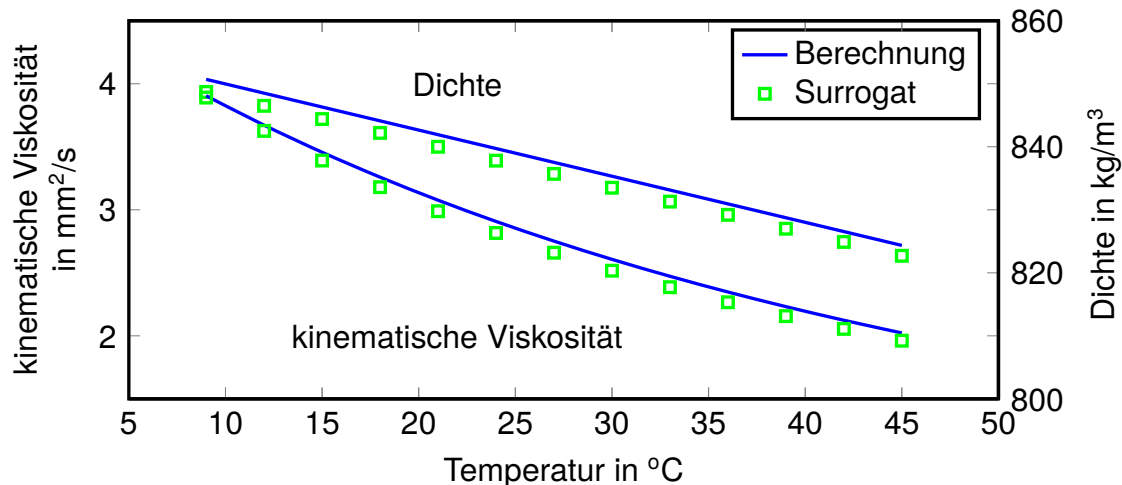


Abb. 5-10: Temperaturabhängigkeit der Dichte und kinematischen Viskosität von Surrogat FD9A-S1

Realkraftstoff EU-Diesel wurde mittels einer betriebseigenen GC-basierten Methode eine C-Zahlverteilung (siehe Tabelle 7-6) bestimmt und daraus zeigt sich, dass dieser Diesel eine sehr große mittlere Kettenlänge von beinahe 17 aufweist. Für das Surrogat EU-Diesel-S1 hingegen ergibt sich eine mittlere Kettenlänge von unter 16. Für diesen Diesel unterscheiden sich sowohl mittlere Kettenlänge und Viskosität von realem Kraftstoff und Surrogat also markant.

Zusätzlich wurde für Surrogat FD9A-S1 die Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdichte und der kinematischen Viskosität betrachtet. In Abbildung 5-10 sind die gemessenen und vorhergesagten Daten für diese beiden Eigenschaften im Temperaturbereich von 10 bis 45 °C dargestellt. Die AAD für die kinematische Viskosität beträgt 0.07 mm²/s und 1.8 kg/m³ für die Flüssigkeitsdichte. Für beide Eigenschaften ergibt sich somit im betrachteten Temperaturbereich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den Messdaten und den berechneten Werten.

Mit den verwendeten Methoden zur Berechnung von Dichte und Viskosität, wie sie in Abschnitt 3.2 und 3.3 dargestellt sind, können beide Eigenschaften sehr gut für ein Surrogat mit gegebener Zusammensetzung berechnet werden. Die Dichte stellt ein Designkriterium des Surrogats dar, weshalb gewährleistet ist, dass die Dichte des Realkraftstoffs und des Surrogats sehr gut übereinstimmen. Die Viskosität ist eine vorhergesagte Eigenschaft, die im Rahmen der Surrogatberechnung nicht berücksichtigt wird. Für einen der beiden Modellkraftstoffe stimmte die Viskosität des Surrogats sehr gut mit jener des Realkraftstoffs überein, für den zweiten Modelldiesel differieren diese Werte jedoch um mehr als 0.6 mm²/s. Diese große Abweichung kann

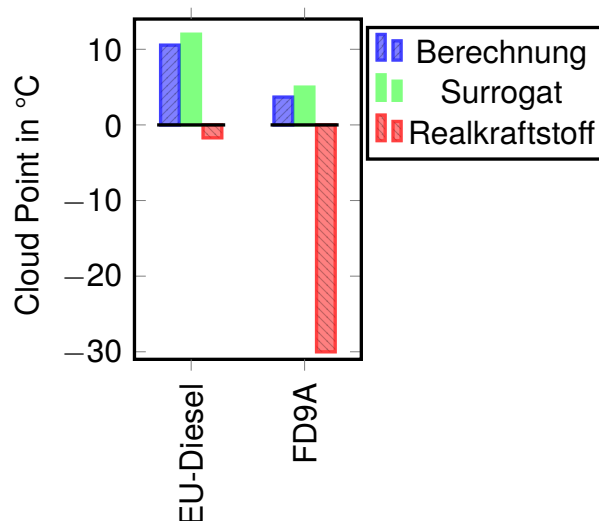


Abb. 5-11: Cloud Point der beiden Kraftstoffe EU-Diesel und FD9A

wiederum mit der fehlerhaften Beschreibung der mittleren Kohlenstoffkettenlänge erklärt werden.

Cloud Point

In Abbildung 5-11 sind die Cloud-Point-Daten für die Realkraftstoffe und die Surrogate dargestellt. Berechnete und experimentelle Daten stimmen für beide Surrogate gut überein und weisen bei Berechnung mit Routine 1 (ideales Verhalten von Dampf- und Flüssigphase) für Surrogat EU-Diesel-S1 eine Differenz von 1.5 K und für Surrogat FD9A-S1 eine Differenz von 1.3 K auf. Das Anwenden der anderen Berechnungsroutinen zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse. Im Vergleich zu Berechnungsroutine 1 unterscheiden sich die Resultate mit den übrigen Routinen immer um weniger als 0.5 K.

Die Messwerte der Surrogate liegen jedoch deutlich über den Messwerten der zugehörigen Realkraftstoffe. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Cloud Point auf dem Fest-Flüssig-Gleichgewicht basiert, dieses jedoch nicht bei der Surrogatberechnung berücksichtigt wurde. Weiters gehören alle hochsiedenden Komponenten der Gruppe der n-Alkane an. Die Komponenten dieser Stoffgruppe haben aber deutlich höhere Schmelzpunkte als Isoparaffine mit dem selben Molekulargewicht [44]. Somit kann der relativ hohe Cloud Point der Surrogate im Vergleich zu den Realkraftstoffen mit der Komponentenwahl begründet werden, da keine leicht verzweigten Alkane, welche typischerweise in Diesel vorkommen, verfügbar sind.

Weitere Eigenschaften

Nachfolgend werden diverse weitere Eigenschaften wie Aromatengehalt, Heizwert, Cetanzahl und Flammpunkt der Realkraftstoffe und Surrogate diskutiert. Dabei wurde die Cetanzahl bei der Berechnung der Surrogate in der Zielfunktion berücksichtigt. Die übrigen Eigenschaften wurden bei der Surrogatberechnung nicht berücksichtigt und stellen somit Vorhersagen für die Daten des Realkraftstoffs dar.

In Abbildung 5-12 sind die erwähnten Eigenschaften für Modellkraftstoff EU-Diesel sowie die Berechnung und Messung für das Surrogat EU-Diesel-S1 gestellt. Die Auswertung des Gehalts an Monoaromaten und Gesamtaromaten zeigt für das Surrogat EU-Diesel-S1 eine gute Übereinstimmung. Der Anteil an Monoaromaten im Surrogat EU-Diesel-S1 ist ein wenig größer als im dazugehörigen Realkraftstoff EU-Diesel. Wird jedoch der Gehalt an Gesamtaromaten betrachtet, weist das Surrogat einen um 10 % höheren Gehalt als der Realkraftstoff auf. Dies bedeutet, dass der Gehalt an Polyaromaten, im Surrogat repräsentiert durch die Komponente 1-Methylnaphthalin, deutlich zu groß und weit über dem in DIN EN 590 festgelegten Grenzwert von 8 Massen-% liegt. Der berechnete und gemessene Heizwert des Surrogats stimmt sehr gut mit dem Messwert des Realkraftstoffs überein. Die Cetanzahl wurde im Rahmen der Surrogatberechnung als Optimierkriterium verwendet und gut angepasst. Daher stimmen die Berechnung für das Surrogat sowie der Messwert des Realkraftstoffs gut überein. Der Messwert des Surrogats weicht um 1.9 vom vorhergesagtem Wert ab, was einer akzeptablen Beschreibung entspricht. Hierbei wurde die Cetanzahl des Realkraftstoffs nach EN ISO 5165 (entspricht ASTM D613) und die Cetanzahl des Surrogats nach DIN EN 15195 (entspricht ASTM D6890) bestimmt. Der Vergleich der beiden mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Cetanzahlen scheint gerechtfertigt, da die Messdaten beider Methoden sehr gut korrelieren, wie von Sattler [150] gezeigt. Beide Methoden sind laut DIN EN 590 [56] zur Bestimmung der Cetanzahl erlaubt. Der unter Annahme von idealen Verhalten der Flüssigphase berechnete Flammpunkt des Surrogats liegt um etwa 5 K tiefer als der Messwert des Surrogats. Diese Differenz liegt jedoch innerhalb der Reproduzierbarkeit des Messwerts der experimentellen Methode EN ISO 2719 (entspricht ASTM D93). Der Messwert des Realkraftstoffs liegt etwa 3.5 K höher als Messwert des Surrogats und liegt somit ebenfalls innerhalb der Reproduzierbarkeit des Messwerts. Die Anwendung des Aktivitätskoeffizientenmodells modified UNIFAC Dortmund oder der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR erlaubt keine bessere Beschreibung des Flammpunktes, da sich die Ergebnisse für die Flammpunktberechnung bei Verwendung der erwähnten unterschiedlichen thermodynamischen Modelle alle innerhalb von 0.3 K liegen.

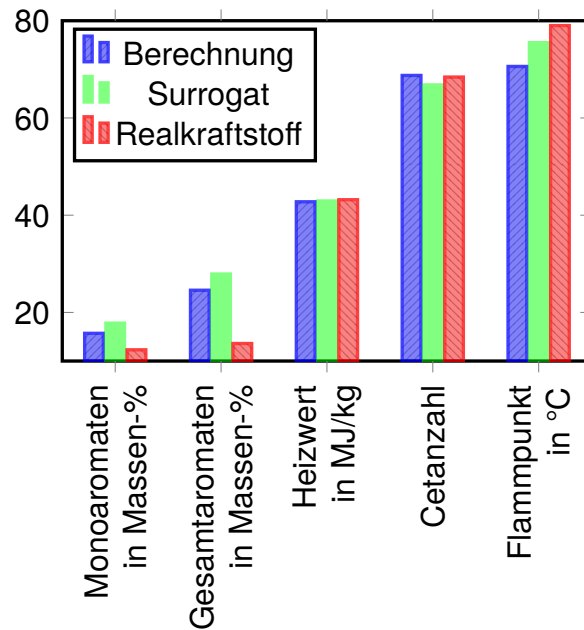


Abb. 5-12: Weitere Eigenschaften für Realkraftstoff EU-Diesel und den Berechnungen und Messdaten für Surrogat EU-Diesel-S1

In Abbildung 5-13 ist der Gehalt an Mono- und Gesamtaromaten, der Heizwert, die Cetanzahl sowie der Flammpunkt für Modelldiesel FD9A sowie die berechneten und gemessenen Daten für das zugehörige Surrogat FD9A-S1 dargestellt. Die berechneten und gemessenen Werte des Aromatengehalts des Surrogats weisen eine gute Übereinstimmung auf. Der Gehalt an Monoaromaten im Surrogat ist etwas geringer als jener im Realkraftstoff. Der Gehalt an Gesamtaromaten im Surrogat ist hingegen etwas größer als jener im Realkraftstoff. Dies bedeutet, dass in diesem Surrogat der Anteil an Polyaromaten deutlich größer ist als im zugehörigen Realkraftstoff. Der Heizwert stimmt für Surrogat und Realkraftstoff sehr gut überein. Im Rahmen der Surrogatberechnung wurde die Cetanzahl als Optimierungskriterium verwendet. Die berechnete Cetanzahl des Surrogats ist dabei um 2.9 kleiner als jene des Realkraftstoffs. Die Messwerte der mittels EN ISO 5165 (entspricht ASTM D613) bestimmten Cetanzahl des Realkraftstoffs und jener des Surrogats, bestimmt nach DIN EN 15195 (entspricht ASTM D6890), unterscheiden sich um 3 und entspricht somit der vorhergesagten Differenz. Somit stimmen die berechnete und gemessene Cetanzahl für das Surrogat FD9A-S1 ausgezeichnet überein. Der unter Annahme von idealem Verhalten der Flüssigphase berechnete Flammpunkt des Surrogats ist um etwa 4.5 K kleiner als der Messwert des Surrogats. Diese Differenz liegt geringfügig außerhalb der Reproduzierbarkeit der experimentellen Methode. Auch bei diesem Surrogat hat die Verwendung des Aktivitätskoeffizientenmodells modified UNIFAC Dortmund oder

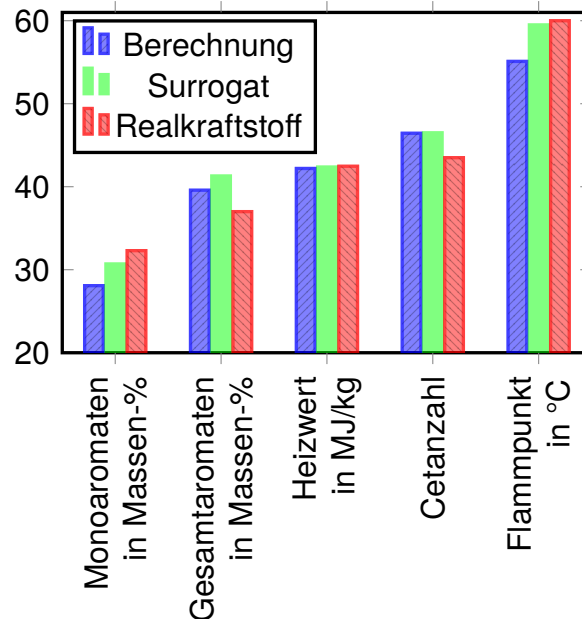


Abb. 5-13: Weitere Eigenschaften für Realkraftstoff FD9A und den Berechnungen und Messdaten für Surrogat FD9A-S1

der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR keinen signifikanten Einfluss auf die Berechnung des Flammpunkts. Der Messwert des Surrogats und des Realkraftstoffs stimmen sehr gut überein und unterscheiden sich um weniger als 1 K.

5.1.3 Vergleich mit anderen Arbeitsgruppen

Für den Modelldiesel FD9A wurde von Mueller et al. [119] ebenfalls ein Surrogat berechnet. Dabei wurde die Cetanzahl nach IQT, die ADC-Siedekurve [119, 29, 33, 32, 30, 31], die Flüssigkeitsdichte sowie der chemische Aufbau des Kraftstoffs, charakterisiert durch die auftretenden Kohlenstoff-Bindungstypen [119], als Optimierkriterien verwendet. Weitere Details zu diesem Algorithmus sowie dessen Vor- und Nachteile wurden in Abschnitt 2.4.3 diskutiert.

Im Rahmen dieses Kapitels wird das von Mueller et al. [119] vorgeschlagene Surrogat für Kraftstoff FD9A mit zwei Surrogaten (FD9A-S1, FD9A-S2) verglichen, welche mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Algorithmus für den selben Kraftstoff berechnet wurden. Eine übersichtliche Darstellung der im Rahmen der Zielfunktion zur Surrogatberechnung berücksichtigten Eigenschaften für diese drei Surrogate ist in Tabelle 5-6 gegeben.

Tab. 5-6: Verwendete Eigenschaften im Rahmen der Zielfunktion zur Berechnung der Surrogate

Anpassungskriterium	FD9A-S1	FD9A-S2	Mueller
TBP-Kurve	x	x	
ADC-Kurve			x
Dichte bei 15 °C	x	x	x
Cetanzahl	x	x	x
kinematische Viskosität bei 40 °C		x	
Kohlenstoff-Bindungstypen			x

Tab. 5-7: Zusammensetzung von Surrogaten für Modelldiesel FD9A

Komponente	T_b in °C	FD9A-Müller	FD9A-S1	FD9A-S2
Ethylbenzol	136,2	-	4,2	-
Cyclooctan	151,1	-	4,2	-
1,2,4-Trimethylbenzol	169,4	12,2	10,7	17,2
<i>n</i> -Butylcyclohexan	180,9	3,8	-	0,0
<i>trans</i> -Dekalin	187,0	7,4	-	0,0
Tetralin	207,1	8,0	13,2	20,3
1-Methylnaphthalin	244,7	4,4	11,5	5,0
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	246,4	34,4	18,5	26,0
<i>n</i> -Hexadecan	286,9	0,0	10,0	6,4
1-Octadecen	314,1	-	14,9	-
<i>n</i> -Octadecan	316,3	17,9	0,0	10,2
<i>n</i> -Eicosan	343,8	11,8	6,4	14,8
<i>n</i> -Docosan	375,9	-	6,3	-

Surrogate für Kraftstoff FD9A

Neben dem Surrogat von Mueller et al. [119] und dem bereits behandelten Surrogat FD9A-S1 wird für diesen Kraftstoff ein weiteres Surrogat, FD9A-S2, berechnet. Die Zusammensetzung aller drei Surrogate, deren Eigenschaften nachfolgend verglichen werden, ist in Tabelle 5-7 angegeben.

Für die Berechnung von Surrogat FD9A-S2 wurden die selben Komponenten wie für das Surrogat Mueller [119] verwendet. Als Optimierkriterien wurden für Surrogat FD9A-S2 die Siedekurve, die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, die Cetanzahl sowie die kinematische Viskosität bei einer Temperatur von 40 °C verwendet.

Tab. 5-8: Referenzwerte und Residuen für das Surrogat FD9A-S2 für die in der Zielfunktion berücksichtigten Kraftstoffeigenschaften

Surrogat FD9A-S2	Referenzwerte	Residuen
TBP-Kurve in °C	5,00	15,79
Dichte bei 15 °C in kg/m ³	4,00	1,73
Cetanzahl	1,00	-0,25
kinematische Viskosität bei 40 °C in mm ² /s	0,10	0,02

Weiters wurde bei der Berechnung des Surrogats FD9A-S2 für die Komponente 1-Methylnaphthalin ein Maximalgehalt von 5 Massen-% festgelegt. Die verwendeten Referenzwerte zur Surrogatberechnung sowie die erhaltenen Residuen für dieses Surrogat sind in Tabelle 5-8 dargestellt. Nachfolgend werden die Berechnungen für dieses Surrogat den Daten für Surrogat FD9A-S3, Surrogat Mueller [119] sowie den Messdaten des zu Grunde liegenden Realkraftstoffs gegenübergestellt.

Bewertung der Surrogate für Kraftstoff FD9A

Um die Qualität der unterschiedlichen Surrogate für Kraftstoff FD9A sowie die Leistungsfähigkeit der dahinterstehenden Algorithmen zu beurteilen, werden ausgewählte Eigenschaften der Surrogate für Kraftstoff FD9A ausgewertet und mit den Messdaten des realen Kraftstoffs verglichen. Diese Auswertung umfasst die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, die Cetanzahl, die kinematische Viskosität bei 40 °C, die Siedekurve nach ASTM D2887 sowie EN ISO 3405, den Gehalt unterschiedlicher Stoffklassen der Komponenten, sowie eine Analyse über den chemischen Aufbau des Realkraftstoffs und der Surrogate durch Analyse der Bindungstypen der Kohlenstoffatome.

Dichte, Viskosität und Cetanzahl: In Abbildung 5-14 sind die berechneten Werte für die Dichte bei 15 °C, die kinematische Viskosität bei 40 °C und die Cetanzahl für die Surrogate FD9A-S1, FD9A-S2 und Mueller gemeinsam mit den Messdaten für den Realkraftstoff FD9A dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass die Dichte der Surrogate FD9A-S1 und FD9A-S2 sehr gut mit der Dichte des Realkraftstoffs übereinstimmt. Die Dichte des Surrogats Mueller [119] hingegen unterscheidet sich um mehr als 20 kg/m³ von der Dichte des Realkraftstoffs. Die Dichte wurde dabei bei jedem Surrogat als Optimierungskriterium bei der Surrogatberechnung berücksichtigt. Die Viskosität aller Surrogate liegt nahe am Messwert des Realkraftstoffs. Die beste Übereinstimmung zeigt dabei Surrogat FD9A-S2, wobei bei diesem Surrogat die Viskosität als Optimierungskriterium bei der Surrogatberechnung berücksichtigt wurde. Die Cetanzahl wurde bei

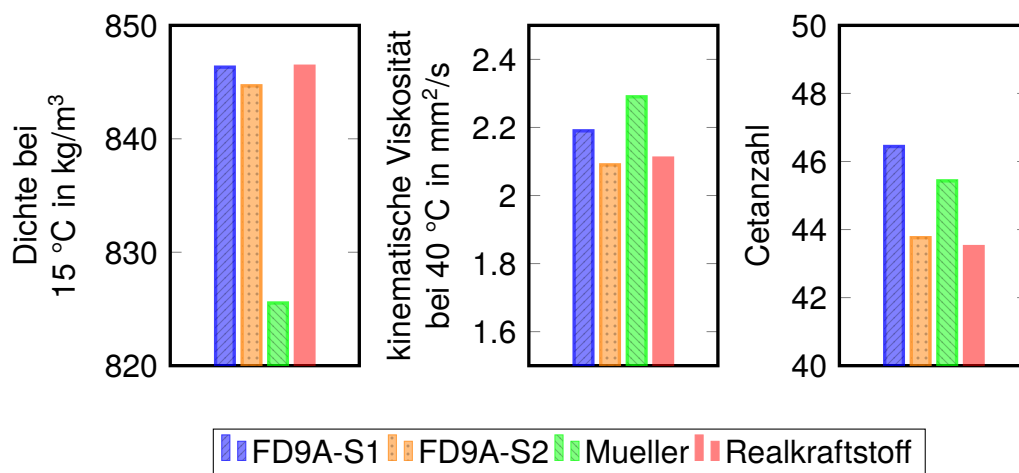


Abb. 5-14: Berechnungen für Dichte bei 15 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C und Cetanzahl der Surrogate für FD9A gemeinsam mit den Messdaten des Realkraftstoffs

allen drei Surrogaten als Optimierkriterium bei der Surrogatberechnung berücksichtigt. Die Cetanzahlen aller drei Surrogate weisen dabei akzeptable Abweichungen zum Realkraftstoff auf.

Siedekurve ASTM D2887: Die Siedekurve nach ASTM D2887 wurde für die Surrogate FD9A-S1 und FD9A-S2 als Optimierkriterium in der Zielfunktion verwendet. Für das Surrogat Mueller wurde stattdessen eine ADC-Siedekurve [119, 29, 33, 32, 30, 31] verwendet. Die Siedekurven nach ASTM D2887 sind für diese drei Surrogate gemeinsam mit dem Messdatensatz des Realkraftstoffs in Abbildung 5-15 dargestellt.

Dabei ist klar ersichtlich, dass Surrogat FD9A-S1 die gesamte Siedekurve gut nachbildet, inklusive Siedeanfang und Siedeende. Die Surrogate FD9A-S2 und Mueller, die das selbe Komponentenset verwenden, beschreiben Siedeanfang und Siedeende nur mäßig. Hier wären für eine gute Beschreibung des Siedeanfangs Komponenten mit kleinerem Siedepunkt und für das Siedeende Komponenten mit höherem Siedepunkt erforderlich. Bei Surrogat FD9A-S2 ist auffallend, dass die meisten im Surrogat verwendeten Komponenten sehr große Massenanteile aufweisen. Bei Surrogat Mueller ist des weiteren auffällig, dass eine Komponente im mittleren Siedebereich einen Massenanteil von mehr als 30 % aufweist.

Siedekurve EN ISO 3405: Die Siedekurve nach EN ISO 3405 ist nicht Teil der Zielfunktion und stellt für alle Surrogate eine vorhergesagte Eigenschaft dar. Die für die Surrogate berechneten Siedekurven sind in Abbildung 5-16 gemeinsam mit den

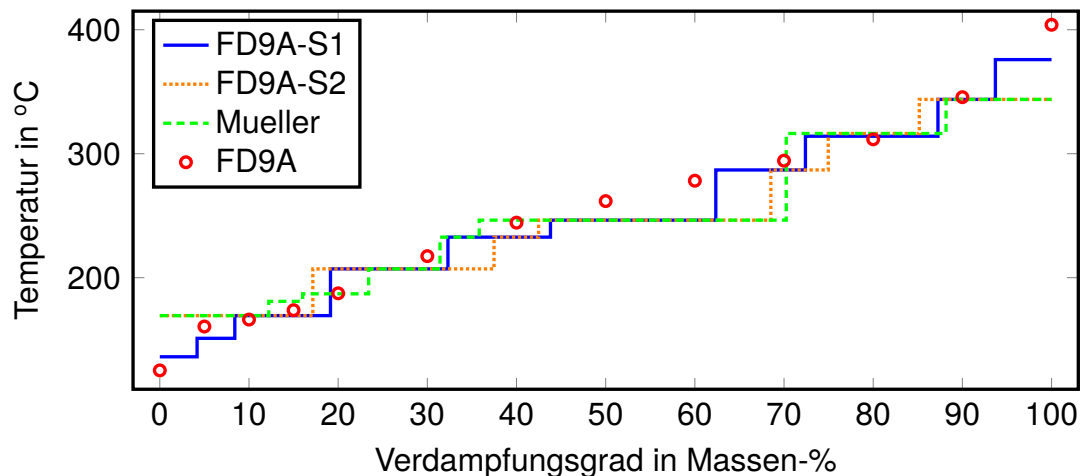


Abb. 5-15: Vergleich der gemessenen Siedekurve nach ASTM D2887 für Realkraftstoff FD9A mit Berechnungen für die Surrogate FD9A-S1, FD9A-S2 und Mueller

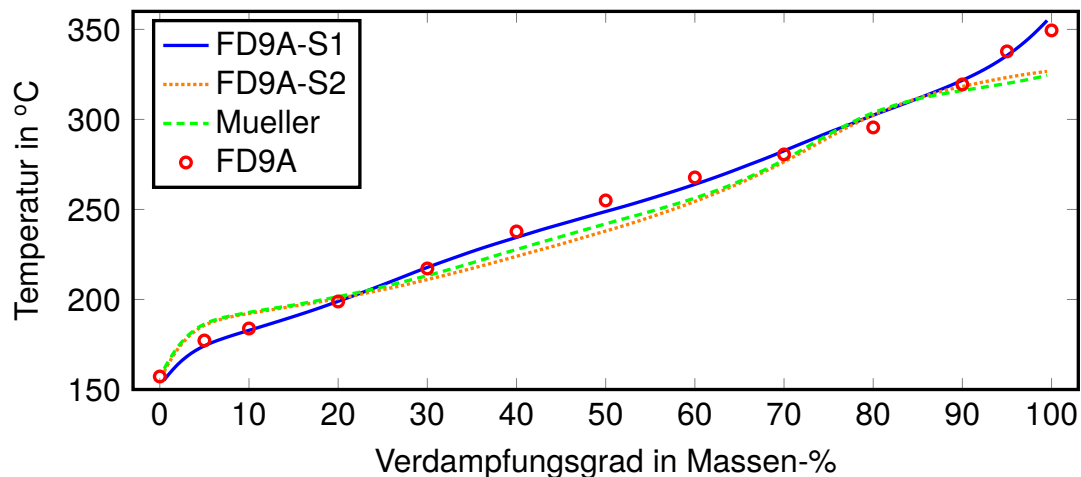


Abb. 5-16: Gemessene Siedekurve EN ISO 3405 für Realkraftstoff FD9A sowie die Berechnungen für die Surrogate FD9A-S1, FD9A-S2 und Mueller

Messdaten für den Realkraftstoff FD9A dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass die berechnete Siedekurve von Surrogat FD9A-S1 über den gesamten Siedebereich sehr gut mit den Messdaten des Kraftstoffs FD9A übereinstimmt. Die Siedekurven der beiden weiteren Surrogate weichen teilweise signifikant von der Siedekurve des Realkraftstoffs ab.

Die auftretenden Temperaturdifferenzen zwischen den Messwerten des Realkraftstoffs FD9A und der Surrogate sind in Abbildung 5-17 dargestellt. Für Surrogat FD9A-S1 ergibt sich dabei über den gesamten Siedebereich eine AAD von 3 K. Für die Surrogate FD9A-S2 und Mueller liegt der AAD jeweils bei 9.3 K. Die Siedekur-

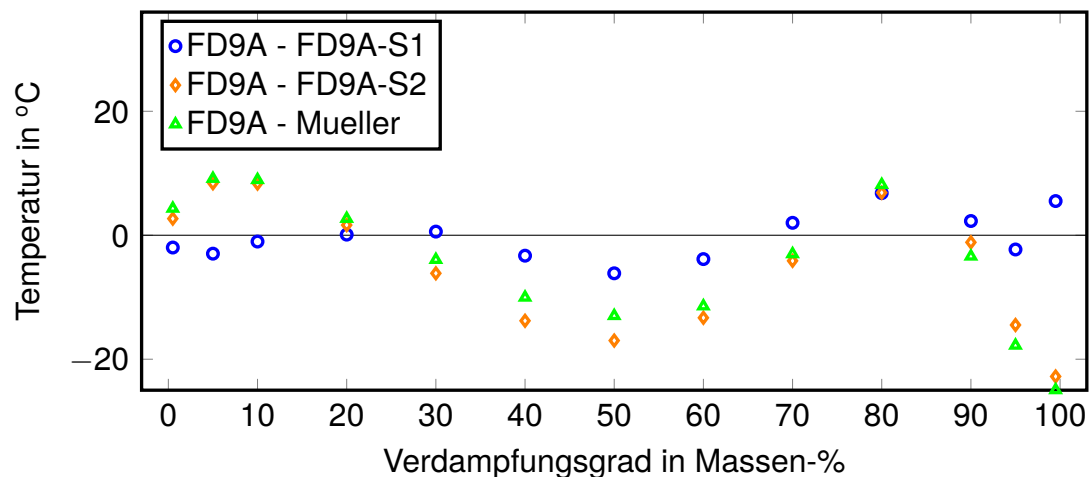


Abb. 5-17: Differenzen zwischen der Siedekurve EN ISO 3405 des Realkraftstoffs FD9A zu den Berechnungen für die Surrogate FD9A-S1, FD9A-S2 und Mueller

ven der Surrogate FD9A-S2 und Mueller sind bis zu einem Verdampfungsgrad von 20 Vol.-% beinahe ident.

Dabei stimmt der Siedeanfang für die Surrogate sehr gut mit dem Siedeanfang des Realkraftstoffs überein. Danach liegt die Siedetemperatur der Surrogate jedoch deutlich höher als jene des Realkraftstoffs. Erst bei einem Verdampfungsgrad von ca. 20 % gibt es eine sehr gute Übereinstimmung der Siedekurven der Surrogate mit der Siedekurve des Realkraftstoffs. Die zu hohe Temperatur für die Surrogate kann bereits mit der Siedekurve nach ASTM D2887 begründet werden, aus der ersichtlich ist, dass der Siedeanfang aufgrund der Komponentenwahl nur schlecht beschrieben wird.

Im weiteren Verlauf der Siedekurve nach EN ISO 3405 bis zu einem Verdampfungsgrad von ca. 80 % liegen die Temperaturen der Surrogate FD9A-S2 und Mueller deutlich tiefer als jene des Realkraftstoffs FD9A. Dabei treten für das Surrogat FD9A-S2 geringfügig größere Differenzen auf. Dieser Verdampfungsgradbereich entspricht genau jenem, in dem einige wenige Komponenten sehr große Massenanteile aufweisen.

Bei einem Verdampfungsgrad von etwa 80 % nähern sich die Siedekurven der Surrogate FD9A-S1 und Mueller wieder den Messwerten des Kraftstoffs FD9A an. Für höhere Verdampfungsgrade treten wiederum großen Differenzen zwischen den Siedekurven der Surrogate und jener des Realkraftstoffs auf. Die Siedekurven der Surrogate FD9A-S2 und Mueller sind auch in diesem Verdampfungsgradbereich ähnlich, wobei für Surrogat FD9A-S2 etwas geringere Abweichungen auftreten. Die fehlerhafte

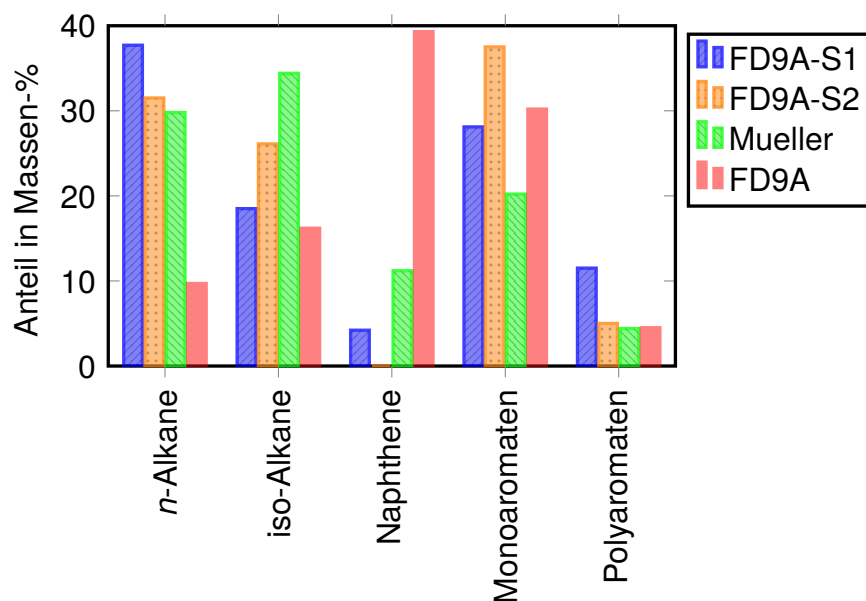


Abb. 5-18: Gehalt der unterschiedlichen Stoffgruppen der Surrogate FD9A-S1, FD9A-S2 und Mueller gemeinsam mit den Messdaten des Realkraftstoffs

Beschreibung der Siedekurve in diesem Bereich ist bereits anhand der Siedekurve ASTM D2887 aus Abbildung 5-15 ersichtlich und kann mit der Komponentenwahl erklärt werden.

Stoffklassen: Ein weiteres Kriterium, um zu beurteilen, ob ein Surrogat einen gegebenen realen Kraftstoff gut nachbildet, kann mittels einer Analyse welcher Anteil der Mischung einer bestimmten Stoffgruppe zugeordnet werden kann, erfolgen. Eine derartige Auswertung ist in Abbildung 5-18 dargestellt, wobei der Gehalt an *n*-Alkanen, iso-Alkanen, Naphthenen, Monoaromaten und Polyaromaten betrachtet wurde. Surrogat FD9A-S1 beinhaltet das Alken 1-Octadecen, welches im Rahmen dieser Auswertung der Gruppe der *n*-Alkane zugeordnet wurde.

Wird die Stoffgruppe der *n*-Alkane betrachtet, ist ersichtlich, dass der Gehalt dieser Stoffgruppe bei allen Surrogaten im Vergleich zum realen Kraftstoff deutlich zu groß ist. Obwohl für die Stoffgruppe der iso-Alkane nur eine einzige Surrogatkomponente verfügbar ist, ist der Gehalt an iso-Alkanen beim Surrogat Mueller um ca. 18 % und jener von Surrogat FD9A-S2 um ca. 8 % zu groß. Nur Surrogat FD9A-S1 weist einen Gehalt an iso-Alkanen auf, der etwa jenem des realen Kraftstoffs entspricht.

Der reale Kraftstoff FD9A enthält ca. 40 % Naphthene, ein Gehalt der von keinem einzigen Surrogat erreicht werden kann. Surrogat Mueller enthält etwas mehr als 10 % Naphthene, Surrogat FD9A-S2 enthält hingegen überhaupt keine Naphthene.

Der Gehalt an Monoaromaten wird von Surrogat FD9A-S1 gut wiedergegeben, während Surrogat FD9A-S2 zu viele und Surrogat Mueller zu wenig Monoaromaten enthält. Der Gehalt an Polyaromaten ist bei Surrogat FD9A-S1 ca. doppelt so groß wie beim Realkraftstoff. Die Surrogate FD9A-S2 und Mueller weisen einen Gehalt an Polyaromaten auf, der jenem des Realkraftstoffs gut entspricht. Diese Übereinstimmung wurde dadurch ermöglicht, dass bei der Berechnung von Surrogat FD9A-S2 ein Maximalgehalt von 5 Massen-% für die Komponente 1-Methylnaphthalin vorgegeben wurde. Bei Surrogat Mueller wurde für den Gehalt eines bestimmten Kohlenstoffbindungstyps im Surrogat, der im Rahmen des verwendeten Komponentensets eindeutig dem Polyaromaten 1-Methylnaphthalin zugeordnet werden kann, als Maximalwert der Messwert des Realkraftstoffs FD9A festgelegt [119]. Durch diese Randbedingung wurde somit der Maximalgehalt an 1-Methylnaphthalin indirekt festgelegt.

Bereits in Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass für einige Stoffgruppen zu wenig Surrogatkomponenten verfügbar sind und diese mit anderen Komponenten kompensiert werden müssen. Insbesondere sind als Reinstoffe zur Surrogatherstellung kaum iso-Alkane sowie hochsiedende Aromaten und Naphthene verfügbar. Daher müssen diese fehlenden Komponenten oftmals durch *n*-Alkane substituiert werden.

Kohlenstoff-Bindungstypen: Eine weiteres Kriterium, um die chemische Struktur des realen Kraftstoffs mittels Surrogaten nachzustellen, stellt die Analyse der Kohlenstoff-Bindungstypen dar. Dabei werden von Mueller et al. [119] elf unterschiedliche Bindungstypen (CT1 - CT11) definiert, die in der Zielfunktion zur Surrogatberechnung als Optimierungskriterium herangezogen werden. Bei den Surrogaten FD9A-S1 und FD9A-S2 wurden die unterschiedlichen Kohlenstoff-Bindungstypen bei der Surrogatberechnung nicht berücksichtigt.

Im Abbildung 5-19 ist der Gehalt der unterschiedlichen Kohlenstoff-Bindungstypen für die Surrogate FD9A-S1, FD9A-S2 und Mueller zusammen mit den Messdaten und der damit verbundenen experimentellen Unsicherheit dargestellt. Zwei Kohlenstoffatome des Alkens 1-Octadecen können nicht direkt einem Bindungstyp zugeordnet werden, da hier keine Bindungstypen mit Kohlenstoff-Doppelbindungen definiert sind. Um das C/H Verhältnis für diese Kohlenstoffe erfüllen zu können, wurden diese den analogen Bindungstypen für Alkane zugeordnet.

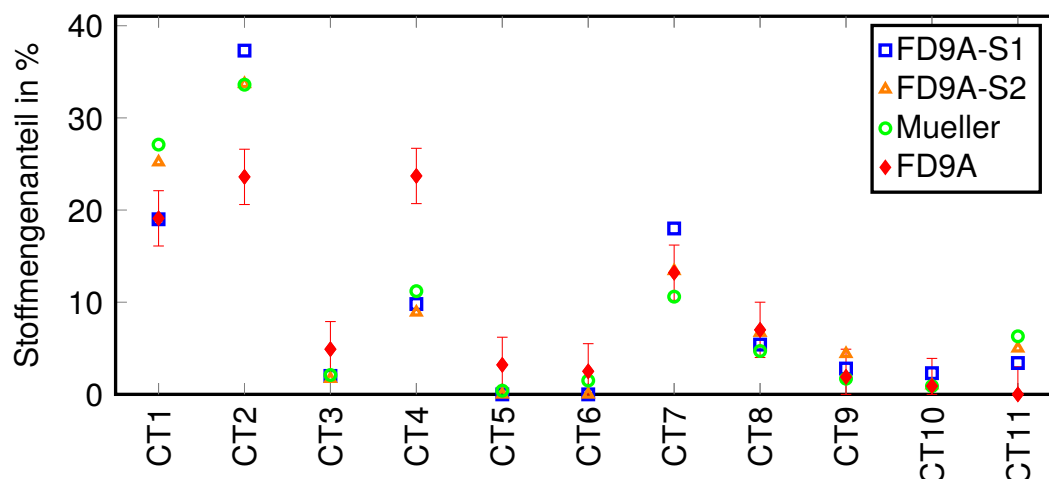


Abb. 5-19: Stoffmengenanteil von elf unterschiedlichen Kohlenstoff-Bindungstypen der Surrogate FD9A-S1, FD9A-S2 und Mueller zusammen mit den Messdaten für Kraftstoff FD9A und den experimentellen Messunsicherheiten

Aus Abbildung 5-19 ist ersichtlich, dass es mit keinem der vorgestellten Surrogate möglich ist, den Gehalt der Bindungstypen CT2, CT4 und CT11 korrekt zu beschreiben. Der Bindungstyp CT2 entspricht dabei der CH_2 -Gruppe einer Alkylkette. Bindungstyp CT4 repräsentiert eine CH_2 -Gruppe in einem naphthenischen Ring und ist somit Maß für den Gehalt an Naphthenen bzw. Komponenten mit naphthenischen Strukturen wie beispielsweise Tetralin. Der deutlich zu geringe Gehalt an CT4-Kohlenstoff ist auch bereits aus Abbildung 5-18 ableitbar, da alle Surrogate einen deutlich zu geringen Anteil an Naphthenen aufweisen. Bindungstyp CT11 entspricht einem Kohlenstoff eines iso-Alkanes, der 4 Alkylierungen aufweist. Im realen Kraftstoff FD9A kommt dieser Bindungstyp praktisch nicht vor, bei allen Surrogaten liegt der Gehalt jedoch bei mehr als 3 %. Dieser Bindungstyp kann im Rahmen der verwendeten Komponenten eindeutig der Komponente 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan zugewiesen werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass typischerweise weniger stark verzweigte iso-Alkane im realen Dieseldieselkraftstoff vorkommen.

Der Vergleich der Surrogate FD9A-S2 und Mueller, die auf Basis des selben Komponentensets bestimmt wurden, zeigt für beide Surrogate einen ähnlichen Gehalt aller Kohlenstoffbindungstypen, obwohl diese bei der Berechnung von Surrogat FD9A-S2 nicht berücksichtigt wurden. Eine signifikant bessere Nachbildung des Gehalts der unterschiedlichen Kohlenstoffbindungstypen scheint daher nur durch die Erweiterung und Anpassung der Surrogatkomponenten möglich. Hier bestehen jedoch große Einschränkungen in Bezug auf Verfügbarkeit und Kosten der Reinstoffe sowie deren Stoffdaten wie es bereits in Abschnitt 4.1 und 4.2 diskutiert wurde.

Die bisherigen Ergebnisse der unterschiedlichen Surrogate für Kraftstoff FD9A zeigen, dass es mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Algorithmus sehr gut möglich ist, Surrogate zu berechnen, deren Stoffdaten mit den gegebenen Daten eines realen Kraftstoffs gut übereinstimmen. Durch berücksichtigen weiterer Optimierkriterien wie beispielsweise Kohlenstoffbindungstypen kann diese Eigenschaft mittels Surrogaten nicht signifikant besser nachgebildet werden. Dies kann damit erklärt werden, dass typische Dieselkomponenten die dazu notwendig sind, nicht als Surrogatkomponenten verfügbar sind. Weitere wichtige Kraftstoffeigenschaften wie Dichte, Cetanzahl oder Siedekurve können mit den verwendeten Komponenten und dem entwickelten Algorithmus jedoch sehr gut beschrieben werden.

5.2 Biodiesel

Nachdem in einem ersten Schritt die Anwendung des entwickelten Algorithmus zur Surrogatberechnung anhand von fossilen Dieselkraftstoffen demonstriert wurde, folgt in diesem Schritt die Anwendung auf Biodiesel. Dies umfasst die Bewertung der Stoffdatenmodelle sowie die Berechnung von vereinfachten Surrogaten für Biodiesel.

Dabei stehen drei Biodiesel zu Verfügung, nachfolgend bezeichnet als Biodiesel RME1, RME2 und TME. Für diese Biodiesel wurde das Fettsäureprofil, also deren Zusammensetzung, nach ÖN EN 14103 bestimmt und ist in Tabelle 5-9 gegeben. Zudem sind für diese Biodiesel die Messdaten von Flüssigkeitsdichte, Viskosität, Cetanzahl, Flammpunkt, Heizwert Cloudpoint sowie Siedekurve verfügbar.

5.2.1 Stoffdatenberechnung der Biodiesel

Im Rahmen dieses Abschnitts erfolgt die Bewertung der Anwendbarkeit der im Abschnitt 3 gezeigten Modelle zur Stoffdatenberechnung von Biodiesel. Dabei basiert die Stoffdatenberechnung auf der in Tabelle 5-9 gezeigten Zusammensetzung. Daraus ist ersichtlich, dass die Biodiesel RME1 und RME2 ein ähnliches Fettsäureprofil aufweisen. Biodiesel TME hingegen ist deutlich anders zusammengesetzt. Der Anteil von gesättigten Fettsäuremethylestern beträgt bei Biodiesel RME1 ca. 6.8 %, bei Biodiesel RME2 ca. 9.7 %, bei Biodiesel TME etwas mehr als 46 %. Anhand dieser drei Biodiesel wird also ein großes Spektrum an möglichen Biodieselzusammensetzungen abgedeckt und die Stoffdatenmodelle anhand dieser Biodiesel getestet.

Dabei wird die Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, die kinematische Viskosität bei 40 °C, die Cetanzahl, der Flammpunkt, der Cloud Point sowie die Siedekurve der Biodiesel

Tab. 5-9: Zusammensetzung der drei betrachteten Biodiesel in Massen-%

Komponente	RME1	RME2	TME
FAME - gesättigt			
C14:0	0,0	0,2	2,3
C16:0	4,5	7,0	25,4
C18:0	1,5	2,4	18,2
C20:0	0,5	0,1	0,1
C22:0	0,3	0,0	0,0
C24:0	0,1	0,0	0,0
FAME - ungesättigt			
C16:1	0,2	0,3	2,8
C18:1	64,5	60,8	41,1
C18:2	19,5	21,1	8,4
C18:3	7,4	7,8	1,1
C20:1	1,2	0,3	0,4
C22:1	0,1	0,0	0,0

betrachtet. Zusätzlich wird für Biodiesel RME2 und TME der Heizwert sowie die Temperaturabhängigkeit von Dichte und Viskosität zwischen 15 und 80 °C ausgewertet.

Dichte und Viskosität

Für alle drei genannten Biodiesel wurde die Dichte nach ON EN ISO 12185 bei 15 °C und die kinematische Viskosität nach ON EN ISO 3104 bei 40 °C bestimmt. Die erhaltenen Messdaten sowie die berechnete Viskosität und Dichte sind in Abbildung 5-20 dargestellt.

Die Flüssigkeitsdichte kann mit dem verwendeten Modell gut abgebildet werden, wobei die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Daten für Biodiesel RME1 2 kg/m^3 , für RME2 0.2 kg/m^3 und für TME 0.5 kg/m^3 beträgt. Weiters kann auch die kinematische Viskosität zufriedenstellend wiedergegeben werden, wobei die Differenzen zwischen Messwert und Berechnung für Biodiesel RME1 $0.135 \text{ mm}^2/\text{s}$, für RME2 $0.036 \text{ mm}^2/\text{s}$ und für TME $0.005 \text{ mm}^2/\text{s}$ beträgt. Die dargestellten Fehlerbalken stellen die Messunsicherheit der experimentellen Daten dar. Für Dichtemessungen nach ASTM D4052 [13] wird von einer Wiederholbarkeit von 0.5 kg/m^3 und einer systematischen Abweichung von 0.5 kg/m^3 ausgegangen. Die Wiederholbarkeit der Viskositätsmessung wurde nach ASTM D445 [15] bestimmt.

Zusätzlich wurden für die beiden Biodiesel RME2 und TME im Bereich von 15 bis 80 °C die Temperaturabhängigkeiten der Dichte und Viskosität bestimmt. Die erhal-

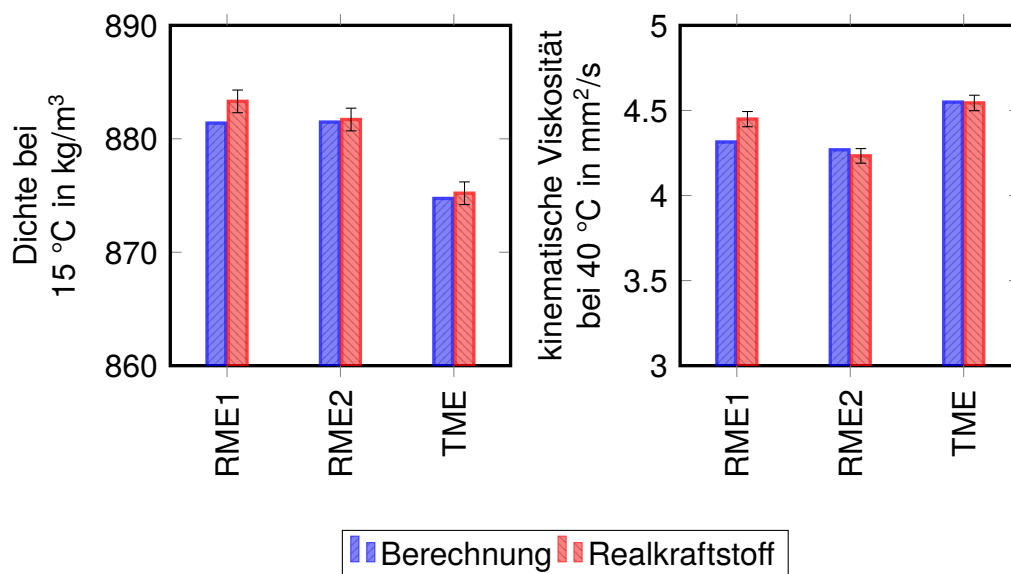


Abb. 5-20: Dichte bei 15 °C und kinematische Viskosität bei 40 °C der Biodiesel RME1, RME2 und TME

tenen Messdaten, der Mittelwert von zwei Messungen, sowie die dazugehörigen Simulationsergebnisse sind für Biodiesel RME2 und TME in Abbildung 5-21 dargestellt. Die Messungen wurden dabei mit einem Stabinger Viskosimeter SVM 3000 [12] von Anton Paar durchgeführt.

Die experimentell bestimmten Daten können mit den gewählten Berechnungsmethoden gut abgebildet werden. Bezüglich Dichte ist ersichtlich, dass die Differenz zwischen den Messdaten und den berechneten Werten sich mit steigender Temperatur vergrößert. Die erhaltene Abweichung bei 80 °C wird jedoch als tolerierbar eingeschätzt. Die AAD für die kinematische Viskosität beträgt 0.06 mm²/s, jene für die Dichte beträgt 1.37 kg/m³. Die Wiederholbarkeit der Messdaten wurde anhand der Spezifikationen des Messgerätes [12] bestimmt. Für die Flüssigkeitsdichte wurde analog zu ASTM D4052 eine systematische Abweichung von 0.5 kg/m³ angenommen.

Cetanzahl

Die gemessenen und berechneten Cetanzahlen für die drei analysierten Biodiesel sind in Abbildung 5-22 dargestellt. Die berechnete Cetanzahl für Biodiesel RME1 und RME2 ist je um ca. 2 kleiner als der Messwert, diese Differenz jedoch liegt noch innerhalb der Messunsicherheit, die nach ASTM D6890 [14] bestimmt wurde. Bei Biodiesel TME ist die berechnete Cetanzahl um mehr als 5 größer als der Messwert und liegt somit außerhalb der Messunsicherheit.

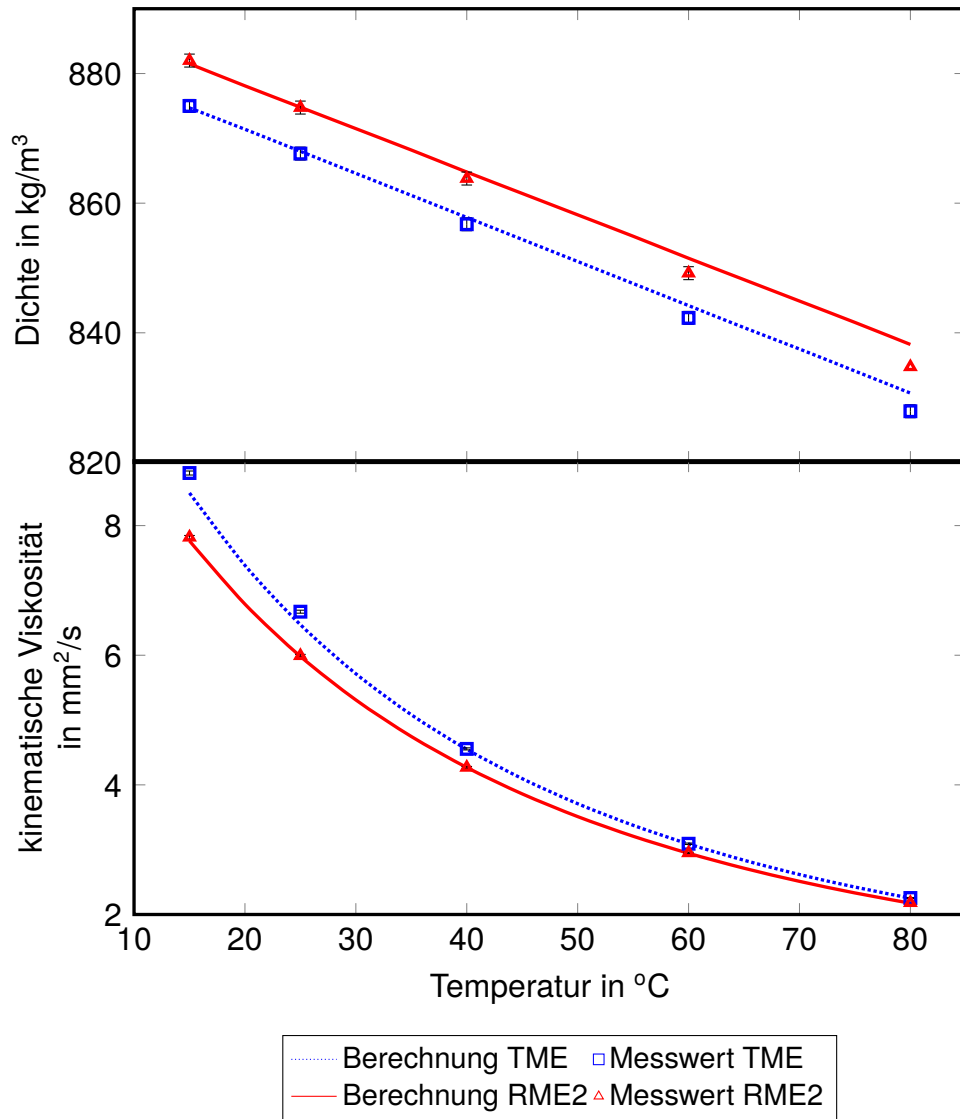


Abb. 5-21: Temperaturabhängigkeit von Dichte und kinematischer Viskosität der Biodiesel RME2 und TME

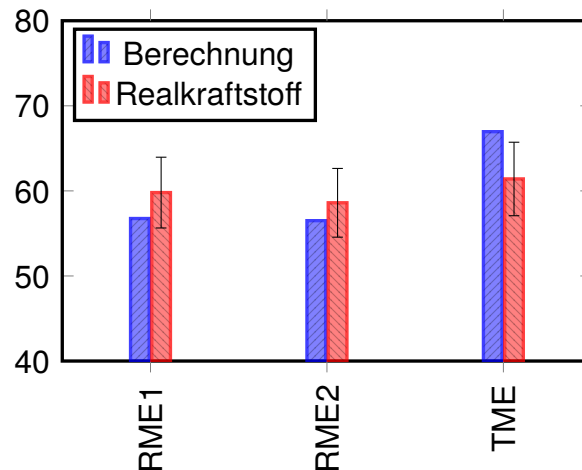


Abb. 5-22: Cetanzahl für die Biodiesel RME1, RME2 und TME

Auffallend ist, dass trotz der deutlich unterschiedlichen Zusammensetzung von Biodiesel TME im Vergleich zu RME1 und RME2, alle drei Biodiesel eine ähnliche gemessene Cetanzahl aufweisen. In Abbildung 4-2 sind die Cetanzahlen der einzelnen Komponenten von Biodiesel dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die gesättigten FAME eine deutlich höhere Cetanzahl aufweisen, als die korrespondierenden ungesättigten FAME. Biodiesel TME weist im Vergleich zu den anderen betrachteten Biodiesel einen deutlich höheren Anteil an gesättigten FAME auf. Dies spiegelt sich jedoch nicht im erwarteten Ausmaß im Messwert wider.

Flammpunkt, Heizwert und Cloud Point

Die als nächstes betrachteten Eigenschaften sind Flammpunkt, Heizwert und Cloud Point, wobei die erhaltenen Ergebnisse in Abbildung 5-23 dargestellt sind. Die Vergleichbarkeit der experimentellen Daten wurden für den Flammpunkt nach ASTM D93, für den Heizwert nach ASTM D240 und für den Cloud Point nach ASTM D2500 [15] bestimmt. Bei Biodiesel RME2 liegt der berechnete Flammpunkt um weniger als 0.5 K außerhalb der Messtoleranz. Alle weiteren berechneten Werte für Flammpunkt und Heizwert liegen innerhalb der Messunsicherheiten, was zeigt, dass die verwendeten Berechnungsmodelle sehr gut in der Lage sind diese Stoffeigenschaften für Biodiesel auf Basis dessen Zusammensetzung zu bestimmen. Auch beim Cloud Point zeigt sich, dass das verwendete Modell gut zur Abschätzung dieser Stoffeigenschaft geeignet ist. Der berechnete Cloud Point für Biodiesel RME1 liegt um weniger als 0.2 K, jener von Biodiesel RME2 um ungefähr 2.7 K außerhalb der Messunsicherheit des jeweiligen Messwerts. Der berechnete Cloudpoint für Biodiesel TME liegt innerhalb der Messunsicherheit des experimentellen Werts für diesen Biodiesel.

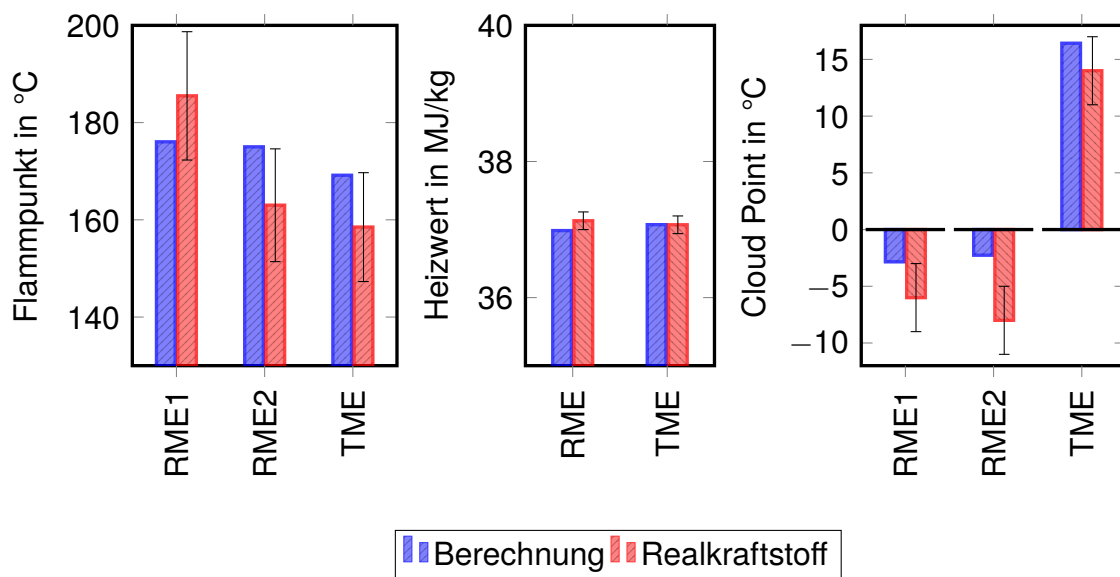


Abb. 5-23: Flammpunkt, Heizwert und Cloud Point der Biodiesel RME1, RME2 und TME

Siedekurve

Als weitere Eigenschaft von Biodiesel wird dessen Siedekurve betrachtet, die im Vergleich zu konventionellem, aus Rohöl hergestelltem Diesel, einen sehr flachen Verlauf und kleinen Siedebereich umfasst. In Abbildung 5-24 sind die mittels Hochtemperatur-Gaschromatographie bestimmten Siedekurven sowie die berechneten Siedekurven der Biodiesel auf Basis der Siedepunkte der Reinstoffe sowie eine berechnete Siedekurve unter Berücksichtigung eines systematischen Fehlers dargestellt.

Die Form der Siedekurve kann mit dem verwendeten Berechnungsmodell unter Verwendung der Normalsiedepunkte zwar beschrieben werden, doch liegt die berechnete Siedekurve systematisch zu tief. Für diese Siedekurve liegt die AAD im Verdampfungsgradbereich von 5 bis 95 % für RME1 bei 13.6 K, für RME2 bei 10.6 K und für TME bei 10.8 K.

Die experimentell bestimmte Siedekurve wurde mittels Hochtemperatur-Gaschromatographie, analog zu ASTM D2887 bestimmt, dabei wird die Retentionszeit der Probe bestimmt und daraus die Siedekurve berechnet. Für ASTM D2887 ist es für spezielle Stoffgruppen, bzw. spezielle Komponenten bekannt, dass ein systematischer Fehler der Siedetemperatur auftritt. Dies wird mit unterschiedlichen Eluationszeiten von Komponenten mit gleicher Siedetemperatur aufgrund der chemischen Struktur der Komponenten begründet [15]. Als Folge derartiger Effekte kann auch der auftretende Siedekurvenversatz bei den vorliegenden Biodieselproben erklärt werden.

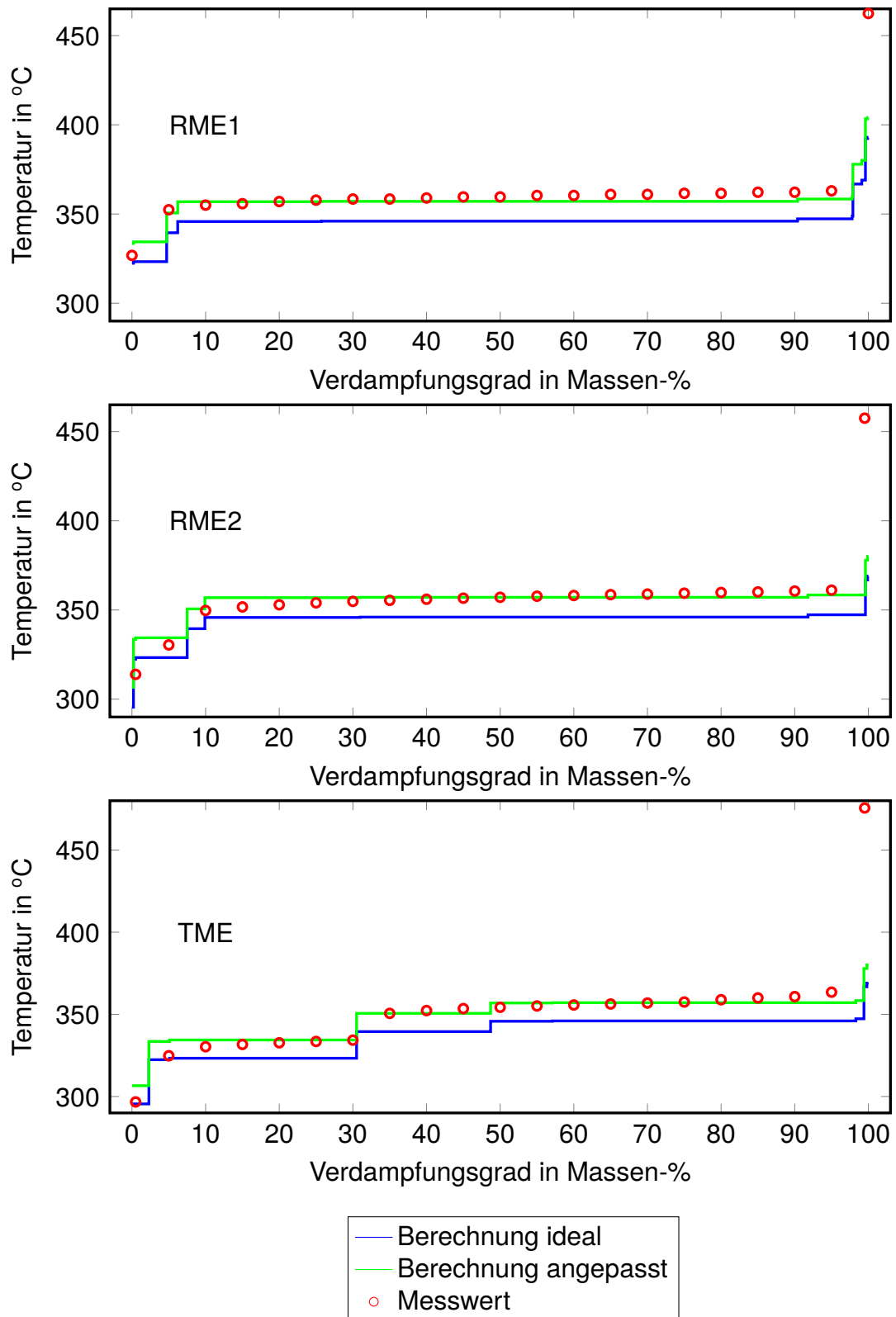


Abb. 5-24: SimDist Siedekurven der drei Biodiesel RME1, RME2 und TME

Daher wird anhand von Biodiesel RME2 versucht, den systematischen Fehler zu bestimmen. Dabei wird angenommen, dass für alle Biodieselskomponenten der selbe systematische Fehler auftritt. Anhang von Biodiesel TME wurde dabei ein Wert von 11.1 K bestimmt. Mit diesem Wert ergibt sich die kleinste Differenz zwischen gemessener Siedekurve und der um diesen systematischen Fehler korrigierten Siedekurve.

Der anhand von Biodiesel TME bestimmte systematische Fehler wurde auf die beiden weiteren Biodiesel angewandt um dessen Gültigkeit zu prüfen. Durch diese Korrektur der berechneten Siedekurve liegt die AAD im Verdampfungsgradbereich von 5 bis 95 % für RME1 bei 2.8 K, für RME2 bei 2.5 K und für TME bei 2.4 K. Aus Abbildung 5-24 ist klar ersichtlich, dass der verwendete Temperaturversatz für die angewandte experimentelle Methode für alle drei betrachteten Biodiesel eine gute Vorausberechnung erlaubt.

5.2.2 Surrogatberechnung

In einem nächsten Schritt wurde der in Abschnitt 4 vorgestellte Algorithmus auf Biodiesel angewendet. Dabei wird untersucht, wie viele Komponenten verwendet werden müssen, um die Stoffdaten eines gegebenen Biodiesel nachbilden zu können.

Die Stoffdatenberechnung für Biodiesel aus Abschnitt 5.2.1 zeigt, dass die Siedekurve einen äußerst flachen Verlauf aufweist. Daher wird bei der Surrogatberechnung darauf verzichtet, mehrere Komponenten durch die Siedekurvenanpassung zu bestimmen, wie dies beispielsweise bei Surrogaten für fossilen Dieselkraftstoff erfolgte. Neben der Siedekurve werden bei der Surrogatberechnung für Biodiesel als weitere Eigenschaften in der Zielfunktion Dichte, Viskosität und Cetanzahl verwendet.

Aus diesem Grund werden für Biodiesel Surrogate berechnet, die maximal drei Komponenten enthalten. Insgesamt stehen jedoch 12 unterschiedliche FAME Komponenten für Biodiesel-Surrogate zu Verfügung. Somit kann auch die Komponentenreduktion (siehe Abschnitt 4.5) nicht angewandt werden, weil dazu zuerst ein Surrogat mit allen möglichen Komponenten bestimmt werden muss und dann Komponenten schrittweise entfernt werden.

Als alternative Ansätze zur Komponentenwahl stehen somit die Komponentenkombination sowie die Komponentenaufnahme zu Verfügung (siehe Abschnitt 4.5). Mittels Komponentenkombination ergeben sich bei drei ausgewählten Komponenten 220 Kombinationen, die alle berechnet werden müssen. Mittels Komponentenaufnahme hingegen brauchen nur 33 Komponentensets berechnet zu werden. Daher wird für die Berechnung der Biodieselsurrogate die Komponentenaufnahme verwendet.

Tab. 5-10: Referenzwerte zur Gewichtung der Optimierkriterien in der Zielfunktion zur Berechnung der Surrogate mittels Komponentenaufnahme für die Biodiesel RME2 und TME

Eigenschaft	RME2	TME
Dichte bei 15 °C in kg/m ³	0,5	0,8
Viskosität bei 40 °C in mm ² /s	0,1	0,2
Cetanzahl	0,5	0,8
TBP-Kurve in K	1,5	3,0

Tab. 5-11: Zusammensetzung der mittels Komponentenaufnahme bestimmten 1-Komponenten, 2-Komponenten und 3-Komponenten Surrogate für Biodiesel RME2 und TME

Biodiesel RME2	Surrogat		
	RME2-S1	RME2-S2	RME2-S3
C18:1 in Massen-%	100,00	80,26	62,93
C18:3 in Massen-%	-	12,74	19,40
C16:0 in Massen-%	-	-	17,67
Biodiesel TME	TME-S1	TME-S2	TME-S3
C18:1 in Massen-%	100,00	80,79	80,76
C16:0 in Massen-%	-	19,21	17,68
C14:0 in Massen-%	-	-	1,55

Die Anwendung des Algorithmus zur Surrogatberechnung für Biodiesel erfolgt anhand der beiden Biodiesel RME2 und TME. Für den Algorithmus zur Surrogatberechnung ist es notwendig, die Siedekurve mit einer algebraischen Funktion zu beschreiben. Dazu wird Gleichung 5-2 verwendet, wobei die verwendeten Parameter in Tabelle 7-9 angegeben sind. Zur Berechnung der Komponentenaufnahme wurden die in Tabelle 5-10 dargestellten Referenzwerte verwendet.

5.2.3 Bewertung der Surrogate

Anhand der Ergebnisse der Komponentenaufnahme wird analysiert, welche Komponenten der Algorithmus für die Surrogate verwendet und wie sehr sich die Residua der Optimierkriterien durch das Hinzufügen weiterer Komponenten verändern. Dazu wird für jeden der Biodiesel das jeweils bestimmte 1-Komponenten, 2-Komponenten und 3-Komponenten Surrogat betrachtet.

Die Zusammensetzung dieser Surrogate ist für Biodiesel RME2 und TME in Tabelle 5-11 angegeben, die auftretenden Residua für die vier Optimierkriterien Siedekurve,

Dichte bei 15 °C, Viskosität bei 40 °C und Cetanzahl sind für die Surrogate aus Tabelle 5-11 in Abbildung 5-25 dargestellt.

Mit den gegebenen Referenzwerten zur Gewichtung der einzelnen Optimierkriterien wird sowohl für Biodiesel RME2 als auch für Biodiesel TME die Komponente C18:1 (Methyloleat) als bestes 1-Komponentensurrogat bestimmt. Als zweite Komponente wurde für Biodiesel RME2 die Komponente C18:3 (Methylinolenat) hinzugefügt. Dadurch kann das Residuum bezüglich Dichte und Viskosität deutlich verbessert werden. Für das 2-Komponentensurrogat für Biodiesel TME wird zusätzlich die Komponente C16:0 (Methylpalmitat) verwendet. Die Beschreibung der Viskosität kann damit zwar nicht verbessert werden, jedoch kann das Residuum bezüglich Siedekurve und Dichte deutlich verkleinert werden.

Die erhaltenen Residua der 2-Komponentensurrogate für Biodiesel RME2 und TME liegen für alle Optimierkriterien bereits in der selben Größenordnung wie die Wiederholbarkeit der Messdaten bzw. die Ungenauigkeit der verwendeten Methoden zur Stoffdatenberechnung. Daher kann durch das Hinzufügen weiterer Komponenten die Qualität der Surrogate nicht signifikant verbessert werden. Weiters wird die Aufnahme der dritten Komponente bereits stark durch die Wahl der Referenzwerte beeinflusst.

5.2.4 Zusammenfassung Anwendung Biodiesel

Im Rahmen dieses Abschnitts wurden die Stoffdatenmodelle auf drei unterschiedliche Biodiesel angewandt, deren Zusammensetzung bekannt ist. Weiters wurden für zwei dieser Biodiesel mittels des vorgestellten Algorithmus zur Surrogatberechnung mehrere Surrogate bestimmt.

Im Rahmen der Stoffdatenberechnung von Biodiesel konnte in Abschnitt 5.2.1 gezeigt werden, dass die verwendeten Methoden zur Stoffdatenberechnung von Biodiesel gut geeignet sind. Bei der Berechnung der Siedekurve der Biodiesel wurde ein systematischer Fehler bestimmt, der mit unterschiedlichen Eluationszeiten der Biodieselskomponenten und der verwendeten Kalibrierung begründet werden kann.

Die Surrogatberechnung wurde mittels Komponentenaufnahme durchgeführt. Dabei wurde für beide Biodiesel die Komponente C18:1 (Methyloleat) als 1-Komponentensurrogat bestimmt. Durch das Hinzufügen einer zweiten Komponente kann eine bessere Beschreibung des nachzubildenden Biodiesels erfolgen. Das Aufnehmen weiterer Komponenten in das Surrogat ermöglicht jedoch keine weitere Verbesserungen, da die auftretenden Residua einiger Optimierkriterien bereits ähnlich groß sind

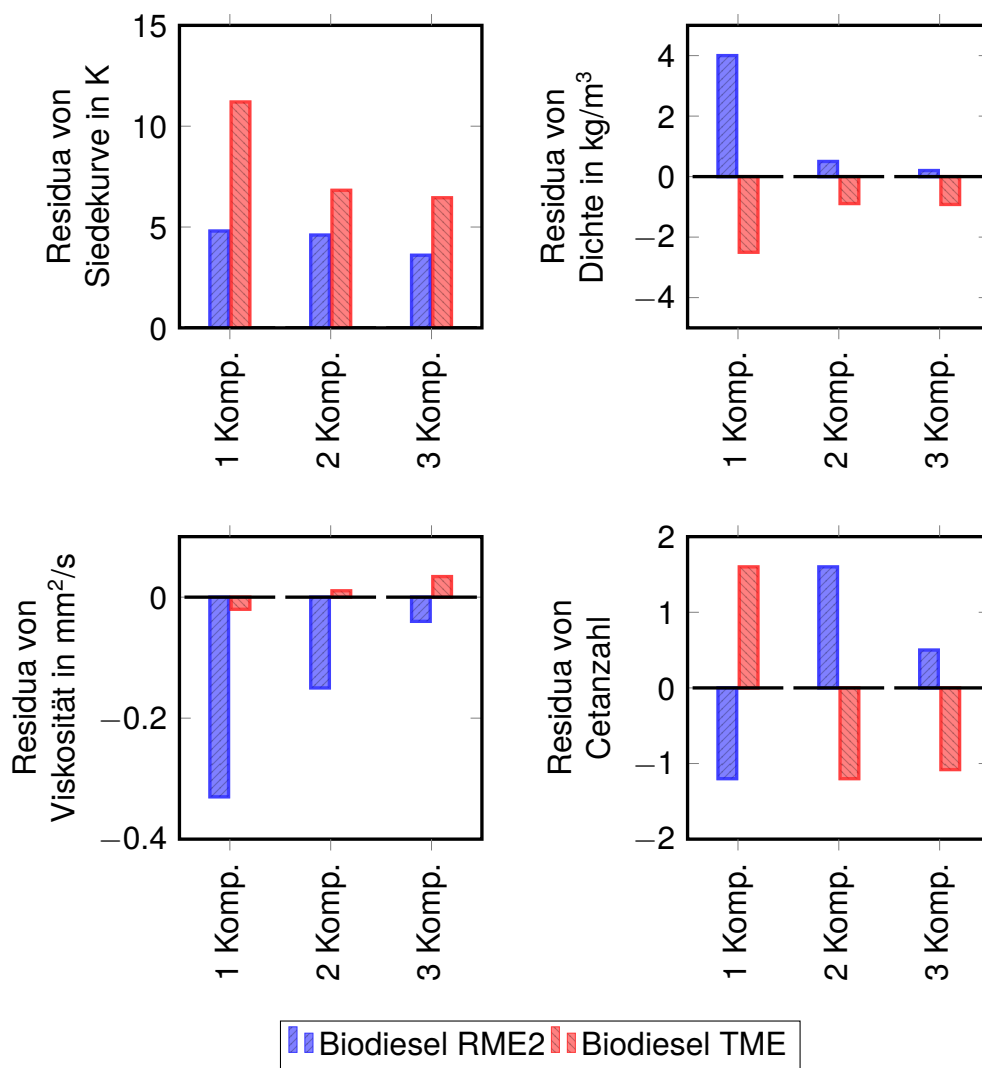


Abb. 5-25: Entwicklung der Residua der Surrogate durch Hinzufügen weiterer Komponenten mittels Komponentenaufnahme

wie die Unsicherheiten der Berechnungsmodelle bzw. wie die Wiederholbarkeit der experimentellen Daten.

5.3 Mischungen aus fossilem Diesel und Biodiesel

Im dritten Validierungsteil werden Mischungen aus einem Surrogat für Diesel mit realem Biodiesel hergestellt und vermessen. Dafür wird für Realkraftstoff EU-Diesel ein neues Surrogat (EU-Diesel-S3) berechnet und hergestellt, und zusammen mit Biodiesel RME1 werden Mischungen mit 7 Volumenprozent (B7-EU-Diesel-S2) und 20 Volumenprozent Biodiesel (B20-EU-Diesel-S3) produziert. Im Rahmen dieses Abschnitts wird die Berechnung von Surrogat EU-Diesel-S3 dargestellt, die Messdaten von EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3 mit den entsprechenden Simulationen verglichen und abschließend eine kurze Zusammenfassung präsentiert. Dabei wird die Qualität des Surrogats EU-Diesel-S3 gezeigt, die Anwendbarkeit der Stoffdatenmodelle für Mischungen eines Surrogats für fossilen Dieselkraftstoff mit Biodiesel bewertet und der Einfluss von Biodiesel auf die Stoffdaten der Mischung dargestellt.

5.3.1 Surrogatberechnung EU-Diesel-S3 sowie Mischungen mit Biodiesel RME1

Das Surrogat EU-Diesel-S3 stellt die Basismischung dar, anhand derer der Einfluss von Biodiesel auf die Stoffeigenschaften des Kraftstoffs bestimmt wird. Das Surrogat EU-Diesel-S3 soll den Realkraftstoff EU-Diesel besser beschreiben als Surrogat EU-Diesel-S1. Die angestrebten Verbesserungen sind die Reduktion der im Surrogat verwendeten Komponenten, eine bessere Beschreibung der kinematischen Viskosität bei 40 °C, sowie eine verbesserte Beschreibung des Gehalts an Monoaromaten und an Polyaromaten.

Um eine bessere Beschreibung der kinematischen Viskosität zu ermöglichen, wurde diese zusätzlich zu Siedekurve, Dichte bei 15 °C und Cetanzahl als Optimierungskriterium in der Zielfunktion verwendet. Als verfügbare Komponenten zur Surrogatberechnung wurden die selben Komponenten wie für Surrogat EU-Diesel-S1 verwendet, die in Tabelle 5-2 gegeben sind. Um eine Reduktion des Anteils an Polyaromaten zu erzielen, muss der Anteil der einzigen Komponente aus Tabelle 5-2, 1-Methylnaphthalene, das dieser Stoffgruppe zuzurechnen ist, reduziert werden. Dies war nur durch die Vorgabe eines Maximalwerts möglich, welcher auf 8 Massen-% festgelegt wurde. Dieser Wert wurde gewählt, da Dieselkraftstoff laut DIN EN 590 höchstens 8 Massen-% polyaro-

Tab. 5-12: Verwendete Referenzwerte und erhaltene Residua für die verwendeten Optimierkriterien für Surrogat EU-Diesel-S3

Eigenschaft	Referenzwert	Residuum
TBP-Kurve in °C	5,0	9,5
Dichte bei 15 °C in kg/m ³	2,5	0,3
Viskosität bei 40 °C in mm ² /s	0,4	0,4
Cetanzahl	2,5	0,1

matische Komponenten enthalten darf. Zur Reduktion der Anzahl der im Surrogat verwendeten Komponenten wurde die in Abschnitt 4.5.3 vorgestellte Methode zur Komponentenreduktion verwendet. Die verwendeten Referenzwerte zur Gewichtung der einzelnen Optimierkriterien sowie die erhaltenen Residuen der Optimierkriterien für Surrogat EU-Diesel-S3 sind in Tabelle 5-12 angeführt.

Das erhaltene Surrogat EU-Diesel-S3 besteht aus 8 Komponenten, wohingegen Surrogat EU-Diesel-S1 aus 10 Komponenten zusammengesetzt ist. Der Anteil der einzigen polyaromatischen Komponente 1-Methylnaphthalin konnte nur geringfügig von 8.9 Massen-% in EU-Diesel-S1 auf 8.0 Massen-% in EU-Diesel-S3 reduziert werden. Die Beschreibung der kinematischen Viskosität konnte durch Aufnahme dieser Eigenschaft in die Zielfunktion ein wenig verbessert werden, doch beläuft sich das berechnete Residuum immer noch auf 0.35 mm²/s. Eine verbesserte Beschreibung dieser Eigenschaft ohne die Beschreibung der anderen in der Zielfunktion berücksichtigten Eigenschaften zu verschlechtern, konnte nicht erzielt werden.

Dies kann mit den Stoffdaten der Surrogatkomponenten, die in Abbildung 4-1 dargestellt sind, begründet werden. Realkraftstoff EU-Diesel weist eine kinematische Viskosität von 3.41 mm²/s auf. Alle Komponenten mit höherer Viskosität gehören entweder der Stoffgruppe der *n*-Alkylbenzole, *n*-Alkane oder Alkene an. Die *n*-Alkylbenzole die eine derartige Viskosität aufweisen stehen auf Grund der Verfügbarkeit bzw. der Kosten der Reinstoffe nicht zur Herstellung eines Surrogats zu Verfügung. Die somit verbleibenden *n*-Alkane und Alkene weisen alle eine Siedetemperatur von mindestens 275 °C sowie eine Cetanzahl von zumindest 80 auf. Die Cetanzahl des Realkraftstoffs EU-Diesel liegt jedoch bei 68.7. Um nun die Viskosität besser beschreiben zu können, müsste der Anteil dieser Komponenten in der Mischung vergrößert werden, wodurch im Gegenzug eine zu hohe Cetanzahl des Surrogats erhalten wird.

Die Zusammensetzung von Surrogat EU-Diesel-S3 sowie der Mischungen dieses Surrogats mit Biodiesel RME1 ist in Tabelle 5-13 gegeben. Die beiden Mischungen von EU-Diesel-S3 mit Biodiesel enthalten einmal 7 Volumen-% Biodiesel (Surrogat

Tab. 5-13: Zusammensetzung der Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3 in Massen-%

Komponente	EU-Diesel-S3	B7-EU-Diesel-S3	B20-EU-Diesel-S3
fossile Komponenten			
Cyclooctan	4,93	4,57	3,89
Tetralin	11,57	10,71	9,12
1-Methylnaphthalin	8,00	7,40	6,31
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	14,11	13,05	11,12
n-Hexadecan	21,02	19,45	16,58
1-Octadecen	19,64	18,18	15,49
n-Eicosan	12,70	11,75	10,02
n-Docosan	8,02	7,42	6,33
FAME - gesättigt			
C14:0	0,00	0,00	0,00
C16:0	0,00	0,52	1,48
C18:0	0,00	0,18	0,51
C20:0	0,00	0,01	0,02
FAME - ungesättigt			
C16:1	0,00	0,02	0,06
C18:1	0,00	4,54	12,85
C18:2	0,00	1,58	4,46
C18:3	0,00	0,58	1,65
C20:1	0,00	0,02	0,06

B7-EU-Diesel-S3) und einmal 20 Volumen-% Biodiesel (Surrogat B20-EU-Diesel-S3).

5.3.2 Bewertung der Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3

Für die Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3 wurden die Siedekurven nach ASTM D2887 und DIN EN 3405, Dichte bei 15 °C, Cetanzahl, kinematische Viskosität bei 40 °C, Flammpunkt und Cloud Point gemessen. Für Surrogat EU-Diesel-S3 wurde zusätzlich eine Aromatenanalyse durchgeführt. Diese Messdaten werden zur Validierung der Rechenmodelle herangezogen. Für Surrogat EU-Diesel-S3 wird des weiteren bewertet, wie gut der Realkraftstoff EU-Diesel wiedergegeben wird. Zusätzlich wird mittels der Surrogate B7-EU-Diesel-S3 und

B20-EU-Diesel-S3 der Einfluss des Biodieselanteils auf die Stoffeigenschaften der Mischung betrachtet.

Siedekurve ASTM D2887

In Abbildung 5-26 sind für die drei Surrogate die Siedekurven nach ASTM D2887 dargestellt. Die Vergleichbarkeit der Messdaten wird durch die Fehlerbalken dargestellt und laut ASTM D2887 [15] bestimmt. Die den Siedekurven zu Grunde liegenden Chromatogramme sind im Anhang als Abbildung 7-3, 7-4 und 7-5 angefügt.

Für EU-Diesel-S3 ist der Messwert des realen Kraftstoffs EU-Diesel sowie die Berechnung und Messung des Surrogats EU-Diesel-S3 dargestellt. Die stufige Siedekurve des Surrogats EU-Diesel-S3 zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Siedekurve des Realkraftstoffs. Im Verdampfungsgradbereich von 5 - 95 % ergibt sich für diese beiden Kurven eine AAD von 9.5 K. Diese AAD stimmt auch sehr gut mit dem während der Surrogatberechnung ermittelten Residuum der Siedekurvenanpassung von 9.47 K überein. Der Vergleich von vorhergesagter ASTM D2887 und gemessener Siedekurve liefert eine AAD von 6.3 K.

Für die Surrogate B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3 wird jeweils die vermessene Siedekurve ASTM D2887 der entsprechenden berechneten Siedekurve gegenübergestellt. Für beide Surrogate liefert die Berechnung eine gute Vorhersage der Siedekurve. Im Verdampfungsgradbereich von 5 - 95 % ergibt sich für Surrogat B7-EU-Diesel-S3 eine AAD von 4.9 K und für Surrogat B20-EU-Diesel-S3 eine AAD von 6.1 K. Beim Vergleich der Siedekurven der drei Surrogate B7-EU-Diesel-S3 ist vor allem bei Verdampfungsgraden zwischen 60 und 80 % der Einfluss des steigenden Anteils an Biodiesel gut ersichtlich.

Siedekurve EN ISO 3405

Die Siedekurven EN ISO 3405 der Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3, B20-EU-Diesel-S3 sowie Messdatensatz 1 des Realkraftstoffs EU-Diesel sind in Abbildung 5-27 und 5-28 dargestellt. In Abbildung 5-27 sind die Absolutwerte der Siedekurven dargestellt. Für die Darstellung der Siedekurven in Abbildung 5-28 sind alle Daten auf die berechnete Siedekurve für Surrogat EU-Diesel-S3 bezogen. Die als Fehlerbalken dargestellte Reproduzierbarkeit der Messdaten wurden nach ASTM D86 [15] bestimmt. Die Siedekurve des Realkraftstoffs sowie die des Surrogats EU-Diesel-S3 sind dabei als Referenz gegeben und wurden bereits in Abschnitt 5.1.2 diskutiert.

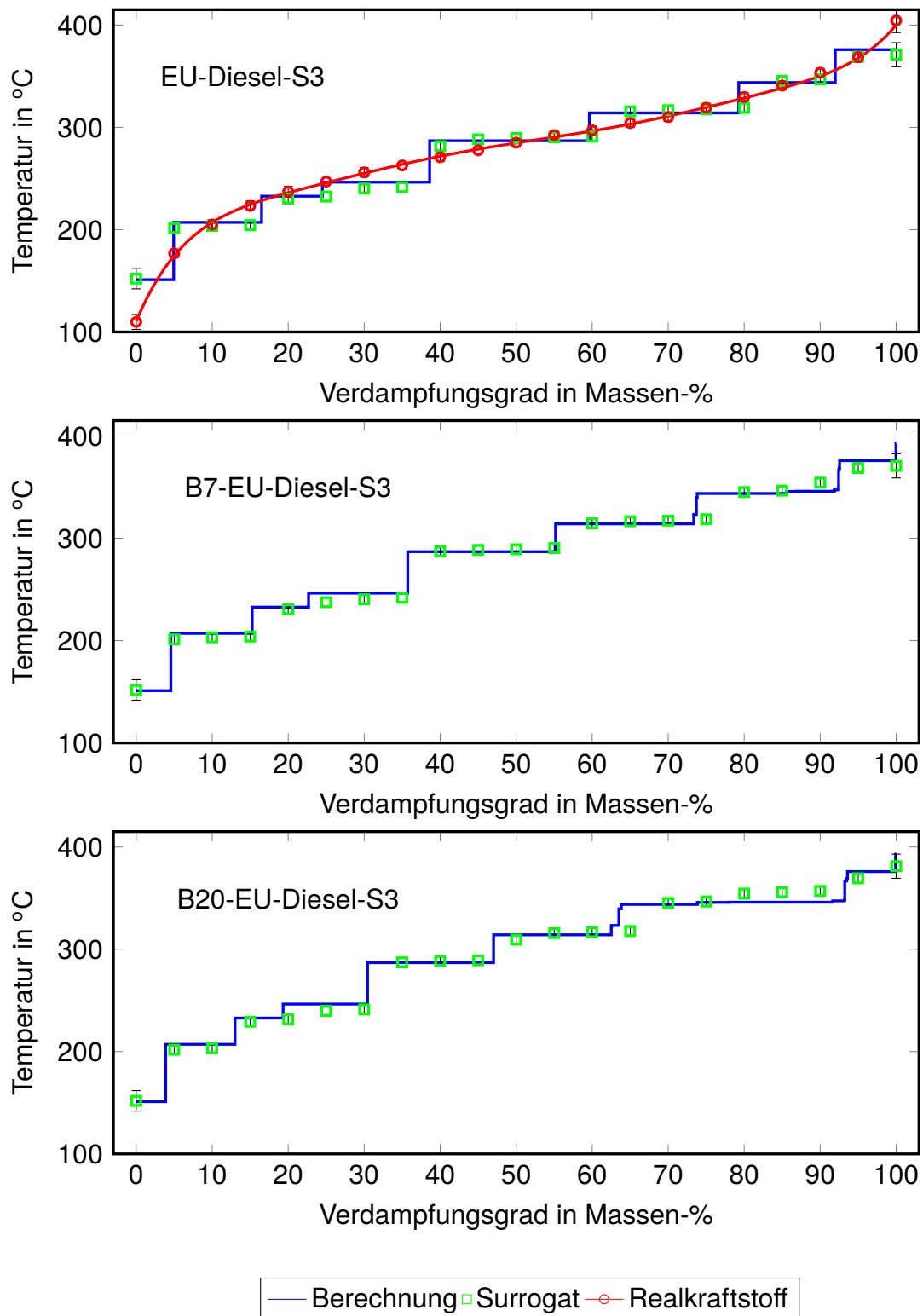


Abb. 5-26: Vergleich der Siedekurve nach ASTM D2887 für Realkraftstoff EU-Diesel mit den Messdaten und Berechnungen für Surrogat EU-Diesel-S3 sowie der Vergleich von Messdaten und Berechnung für B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3

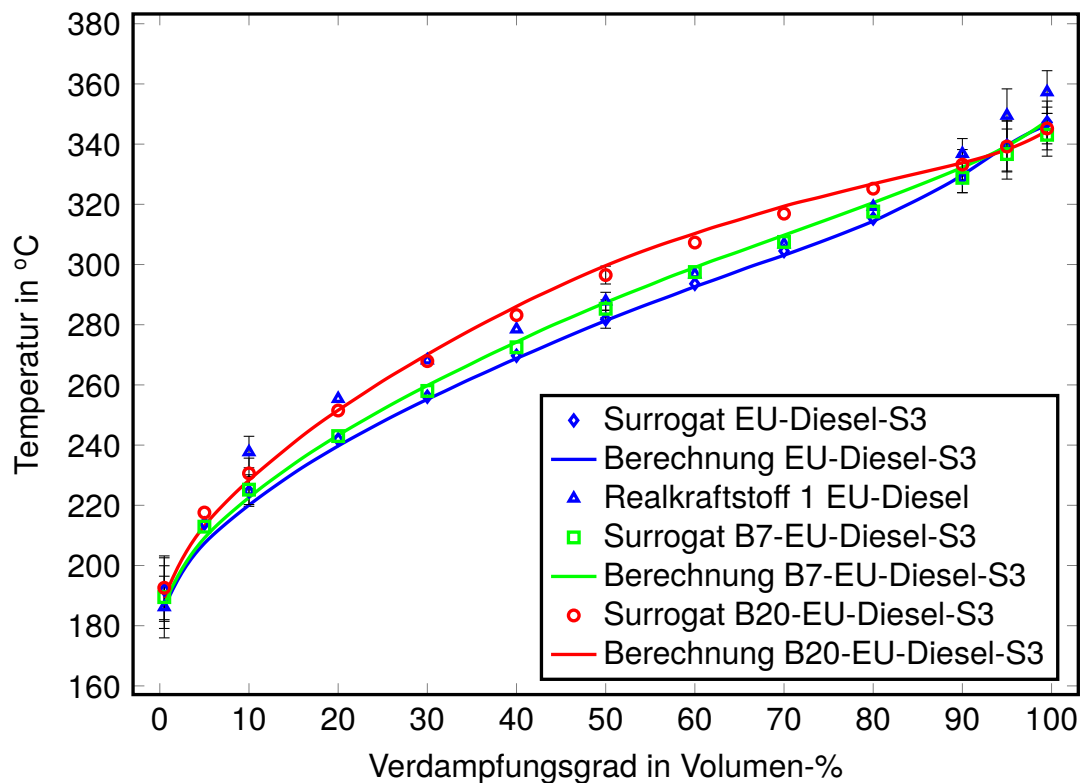


Abb. 5-27: Siedekurve EN ISO 3405 für die Surrogate EU-Diesel-S3, B7 und B20 um den Einfluss des erhöhten Biodieselanteils abzubilden.

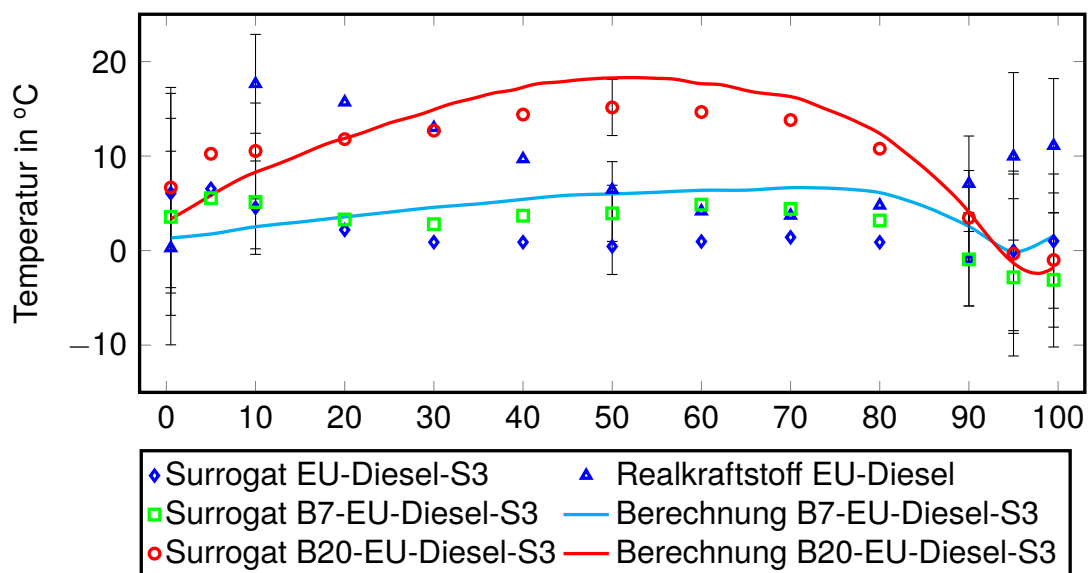


Abb. 5-28: Differenz der berechneten und experimentell bestimmten Siedekurve nach EN ISO 3405 für die Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel und B20-EU-Diesel auf die Berechnung für das Surrogat EU-Diesel-S3 um den Einfluss des erhöhten Biodieselanteils abzubilden und die Qualität der Berechnungen zu bewerten

Der Vergleich von berechneten und experimentell bestimmter Siedekurve zeigt für alle drei Surrogate eine exzellente Übereinstimmung. Die AAD beträgt im Verdampfungsgradbereich von 5 - 95 % für EU-Diesel-S3 1.8 K, für B7-EU-Diesel-S3 2.3 K und für B20-EU-Diesel-S3 2.1 K. Bei den Surrogaten EU-Diesel-S3 und B7-EU-Diesel-S3 ist die Differenz zwischen berechneter Siedekurve und Messung für alle Punkte innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messdaten. Für B20-EU-Diesel-S3 liegt die Differenz zwischen Messwert und Berechnung bei einem Verdampfungsgrad von 50 % um ca. 0.15 K über der Reproduzierbarkeit der Messdaten. Für alle weiteren Messpunkte für dieses Surrogat ist die Differenz zwischen Messung und Berechnung kleiner als die Reproduzierbarkeit der Messdaten.

Weiters ist aus Abbildung 5-27 der Einfluss des Biodieselgehalts auf die Siedekurve sehr gut ersichtlich. Durch Beimengen von 7 Volumen-% Biodiesel RME1 zu Surrogat EU-Diesel-S3 steigt die Temperatur bei einem Verdampfungsgrad von 50 % von 281.8 °C auf 287.8 °C. Werden dem Surrogat EU-Diesel-S3 20 Volumen-% Biodiesel RME1 beigemischt, liegt die Temperatur der erhaltenen Mischung bei einem Verdampfungsgrad von 50 % bei 296.5 °C.

Dichte und Viskosität

In Abbildung 5-29 sind berechnete und gemessene Dichte bei 15 °C sowie kinematische Viskosität bei 40 °C, sowie die Messdaten des Realkraftstoffs EU-Diesel dargestellt. Für die Bestimmung der Messunsicherheit des Dichtemesswerts wird analog zu ASTM D4052 [13] von einer Reproduzierbarkeit von 0.5 kg/m³ und einer systematischen Abweichung von ebenfalls 0.5 kg/m³ ausgegangen. Die Reproduzierbarkeit der Messdaten der Viskosität wird anhand von ASTM D445 [15] bestimmt.

Die Dichte kann für alle drei Surrogate gut vorhergesagt werden, wobei die Differenz zwischen Messwert und Berechnung jeweils kleiner als die bestimmte Messunsicherheit ist. Insgesamt ist klar ersichtlich, dass durch Beimengen von Biodiesel die Dichte deutlich erhöht wird. Die Bewertung von Surrogat EU-Diesel-S3 zeigt, dass dieses die Dichte des Realkraftstoffs gut nachgebildet. Die Dichtedifferenz zwischen Surrogat EU-Diesel-S3 und Realkraftstoff EU-Diesel beträgt nur 0.3 kg/m³.

Der Vergleich von gemessener und berechneter Viskosität für die Surrogate zeigt, dass die berechnete Viskosität für jedes Surrogat um ca. 0.1 mm²/s zu hoch liegt. Trotzdem ist klar ersichtlich, dass das Erhöhen des Biodieselanteils auch zu einer Vergrößerung der Viskosität führt. Die Bewertung von Surrogat EU-Diesel-S3 auf seine Fähigkeit hin den Realkraftstoff EU-Diesel nachzubilden, zeigt, dass die Viskosität des Surrogats deutlich zu klein ist. Bei der Berechnung von EU-Diesel-S3 wurde die Viskosität

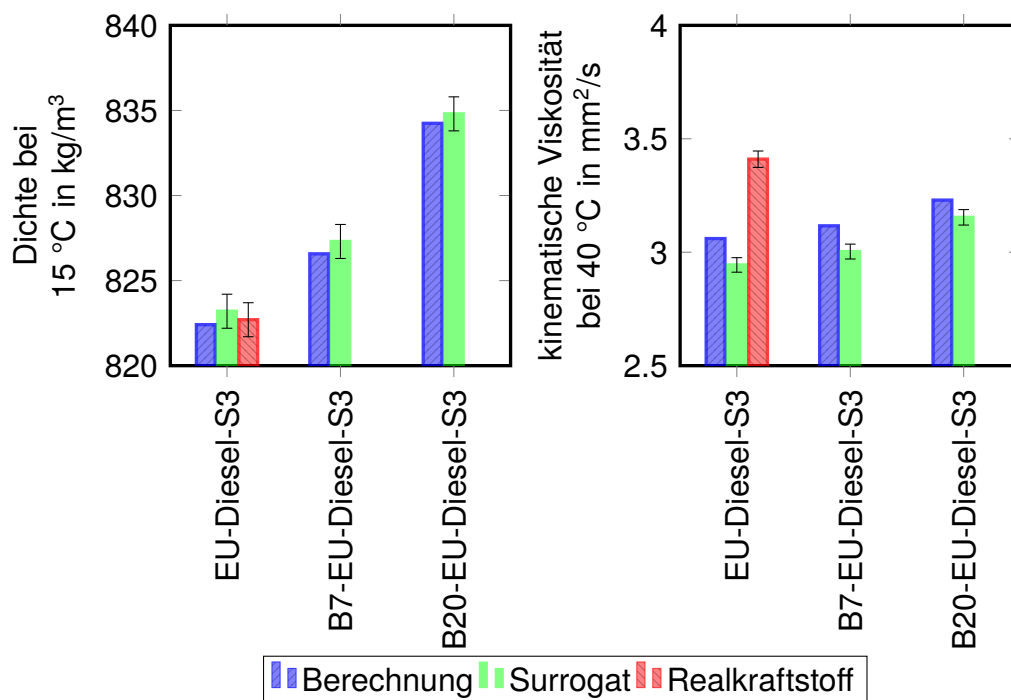


Abb. 5-29: Dichte bei 15 °C und kinematische Viskosität bei 40 °C von Realkraftstoff EU-Diesel sowie von Surrogat EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3

bereits als Optimierkriterium berücksichtigt, wobei sich das berechnete Residuum auf $0.35 \text{ mm}^2/\text{s}$ beläuft. Da aber mit dem Berechnungsmodell eine zu hohe Viskosität vorhergesagt wird, beläuft sich die erhaltene Differenz zwischen Realkraftstoff EU-Diesel und Surrogat EU-Diesel-S3 schließlich auf $0.47 \text{ m}^2/\text{s}$. Im Vergleich zu Surrogat EU-Diesel-S1 konnte die Beschreibung der Viskosität jedoch deutlich verbessert werden.

Cetanzahl

In Abbildung 5-30 ist die Cetanzahl der Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3 sowie des Realkraftstoffs EU-Diesel dargestellt. Die Vergleichbarkeit wird dabei mittels Fehlerbalken angedeutet und wurde nach ASTM D6890 [14] bestimmt.

Die Bewertung von Surrogat EU-Diesel-S3 zeigt, dass die Differenz zwischen berechneter Cetanzahl und Messwert des Surrogats 4.7 beträgt und somit etwas größer als die Vergleichbarkeit des Messwerts ist. Insgesamt liefert das Surrogat trotzdem eine akzeptable Beschreibung der Cetanzahl des Realkraftstoffs.

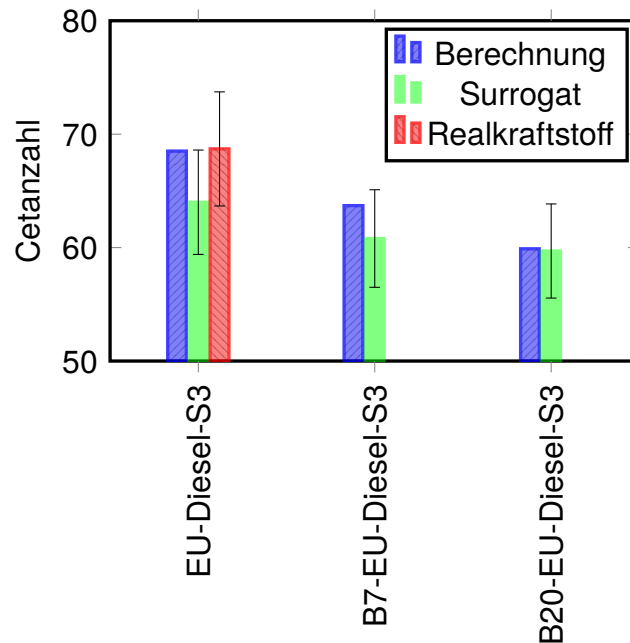


Abb. 5-30: Cetanzahl für die Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3, und B20-EU-Diesel-S3 sowie den Realkraftstoff EU-Diesel

Werden die beiden weiteren Surrogate betrachtet, zeigt sich, dass durch höheren Biodieselanteil die Cetanzahl der Mischung sinkt. Für diese beiden Surrogate ist die Differenz zwischen Messwert und Berechnung jeweils kleiner als die Vergleichbarkeit des Messwerts.

Flammpunkt und Cloud Point

Der Flammpunkt sowie der Cloud Point der Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3 sowie des Realkraftstoffs EU-Diesel ist in Abbildung 5-31 zusammen mit der Vergleichbarkeit der Messdaten dargestellt. Die Vergleichbarkeit der Messdaten wurde für den Flammpunkt nach ASTM D93 und für den Cloud Point nach ASTM D2500 [15] bestimmt.

Mit der gewählten Berechnungsmethode kann der Flammpunkt gut beschrieben werden, wobei die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Wert immer innerhalb der Reproduzierbarkeit des Messwerts liegt. Durch die Beimengung von Biodiesel zum Surrogat EU-Diesel-S3 wird der Flammpunkt etwas angehoben.

Die Vermessung des Cloud Points der drei Surrogate lieferte für jedes Surrogat die selbe Cloud-Point-Temperatur. Für Surrogat EU-Diesel-S3 und B7-EU-Diesel-S3 ist die Differenz zwischen berechnetem Cloud Point und dazugehörigem Messwert jeweils kleiner als die Vergleichbarkeit des Messwerts. Bei Surrogat B20-EU-Diesel-

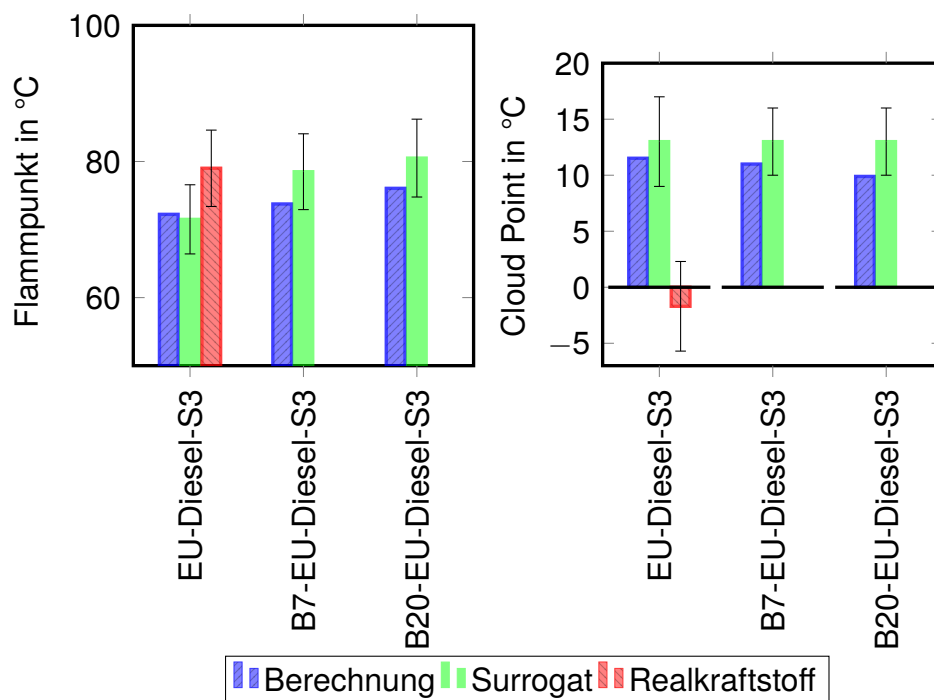


Abb. 5-31: Flammpunkt und Cloud Point für die Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3, und B20-EU-Diesel-S3 sowie den Realkraftstoff EU-Diesel

S3 ist die Differenz zwischen Messwert und Berechnung um 0.1 K größer als die Vergleichbarkeit des Messwerts.

Surrogat EU-Diesel-S3 ist nicht in der Lage den Cloud Point des Realkraftstoffs EU-Diesel nachzubilden, wobei hier die gleichen Limitierungen wie für Surrogat EU-Diesel-S1 gelten, die in Abschnitt 5.1.2 dargestellt sind.

Aromatenanalyse

Die Aromatenanalyse wird nur für Surrogat EU-Diesel-S3 ausgewertet und ist in Abbildung 5-32 dargestellt.

Surrogat EU-Diesel-S3 weist einen ähnlichen Massenanteil an Monoaromaten wie der zu Grunde liegende Realkraftstoff EU-Diesel auf. Der Massenanteil an Gesamtaromaten ist beim Surrogat EU-Diesel-S3 jedoch deutlich größer als bei Realkraftstoff EU-Diesel. Dies bedeutet, dass im Surrogat EU-Diesel-S3 vor allem der Gehalt an Polyaromaten deutlich höher ist als im Realkraftstoff.

Der Vergleich von EU-Diesel-S3 und EU-Diesel-S1 mit Realkraftstoff EU-Diesel zeigt, dass mit Surrogat EU-Diesel-S3 der Anteil an Monoaromaten gut nachgebildet werden kann und eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu Surrogat EU-Diesel-S1 darstellt.

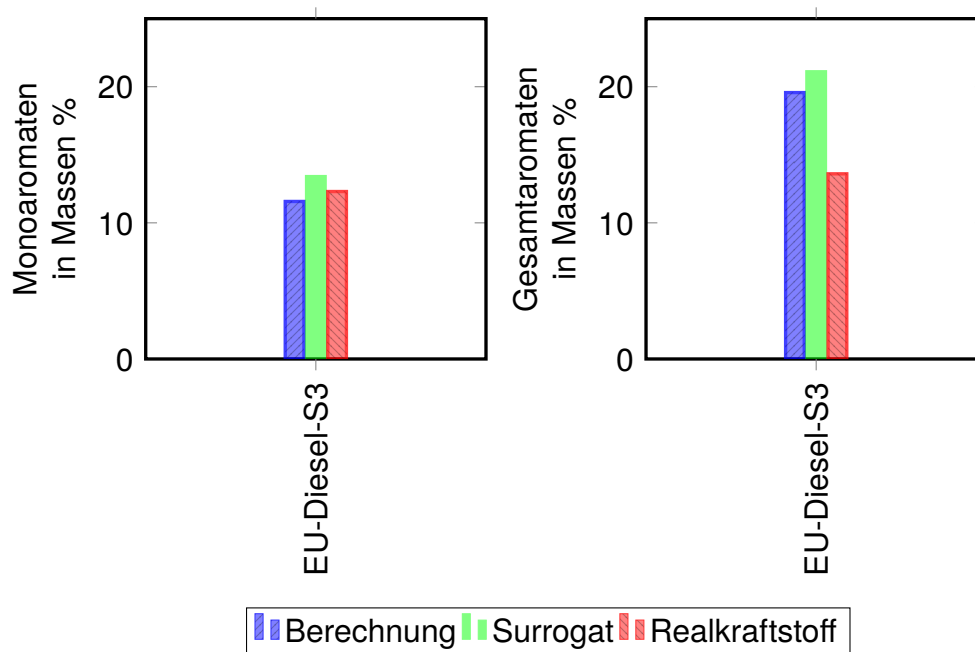


Abb. 5-32: Aromatenanalyse für Surrogat EU-Diesel-S3

Zusätzlich konnte somit auch die Beschreibung der Gesamtaromaten verbessert werden. Trotzdem weist aber auch Surrogat EU-Diesel-S3 einen deutlich höheren Gesamtaromatenanteil als der Realkraftstoff auf. Eine etwas bessere Beschreibung des Anteils an Polyaromaten konnte mit Surrogat EU-Diesel-S3 durch Limitierung des Maximalanteils der Komponente 1-Methylnaphthalin auf 8 Massen-% erzielt werden.

5.3.3 Zusammenfassung Surrogat EU-Diesel-S3 sowie Mischungen mit Biodiesel RME1

Im Rahmen dieses Abschnitts wurde die Berechnung eines weiteren Surrogats (EU-Diesel-S3) für Realkraftstoff EU-Diesel vorgestellt. Mit diesem Surrogat wurden Mischungen mit dem Biodiesel RME1 hergestellt, die 7 Volumen-% (B7-EU-Diesel-S3) bzw. 20 Volumen-% Biodiesel (B20-EU-Diesel-S3) enthalten.

Für diese drei Surrogate wurden den Messdaten für die Siedekurven nach ASTM D2887 und DIN EN 3405, Dichte, Cetanzahl, Viskosität, Flammpunkt und Cloud Point die berechneten Werte gegenübergestellt, um die Berechnungsmodelle zu validieren und den Einfluss von Biodiesel zu bestimmen. Für Surrogat EU-Diesel-S3 wurde zusätzlich die Aromatenanalyse durchgeführt und bewertet, wie gut der Realkraftstoff EU-Diesel nachgebildet wird.

Der Vergleich der Messdaten des Surrogats EU-Diesel-S3 zeigt, dass bei diesem Surrogat die Beschreibung des Aromatengehalts sowie der Viskosität verbessert werden konnte. Trotzdem bleiben signifikante Unterschiede zwischen Surrogat und Realkraftstoff bestehen. Diese Differenzen werden durch die Wahl und Verfügbarkeit der Surrogatkomponenten begründet, und daher können aktuell keine Surrogate hergestellt werden, die diese Eigenschaften signifikant besser beschreiben. Die übrigen Eigenschaften werden von Surrogat EU-Diesel-S3 in ähnlicher Qualität beschrieben wie mit Surrogat EU-Diesel-S1.

Die Bewertung der Stoffdatenmodelle zeigt, dass die berechneten Eigenschaften sowohl für Surrogat EU-Diesel-S1 als auch für die Mischungen mit Biodiesel gute Ergebnisse liefern. Speziell der Vergleich der Messwerte und Berechnung der Siedekurve EN ISO 3405 zeigt, dass die Differenz zwischen Messung und Rechnung nur für einen Punkt geringfügig über der Vergleichbarkeit der Messergebnisse liegt. Für die Dichte ist die Differenz zwischen Messwert und Berechnung für alle drei vermessenen Mischungen kleiner als die abgeschätzte Messunsicherheit. Die Viskosität kann zufriedenstellend beschrieben werden, wobei hier das Berechnungsmodell etwas zu hohe Werte liefert. Die Berechnungsmodelle für Cetanzahl, Flammpunkt und Cloud Point sind ebenfalls zufriedenstellend, wobei die auftretenden Differenzen zwischen Berechnung und Messwert im Bereich der Vergleichbarkeit der Messwerte liegen.

Aus den Mischungen des Surrogats EU-Diesel-S3 mit dem Biodiesel RME1 sowie den Stoffdaten dieser Kraftstoffe ist ersichtlich, dass durch Vergrößerung des Biodieselanteils in der Mischung die Dichte und Viskosität vergrößert werden, sich der Flammpunkt erhöht, sowie die Siedekurve angehoben wird. Surrogat EU-Diesel-S3 sowie der Realkraftstoff EU-Diesel weisen eine sehr hohe Cetanzahl auf, wodurch diese durch die Mischung mit Biodiesel verringert wird. Wird aber ein anderer fossiler Dieselmotorkraftstoff als Basis gewählt, kann durch Beimengung von Biodiesel die Cetanzahl auch vergrößert werden. Bezüglich Cloud Point konnte bei den vorliegenden Mischungen kein Einfluss durch Biodiesel bestimmt werden. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass der Cloud Point des Surrogats EU-Diesel-S3 für realen Dieselmotorkraftstoff nicht repräsentativ und deutlich zu hoch ist.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Berechnungsmodelle auch für Mischungen von Dieselmotorsurrogaten mit Biodiesel angewendet werden können und Messdaten gut wiedergeben.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Algorithmus zur Berechnung von Surrogaten für Dieselkraftstoff erarbeitet. Dazu wurde als Grundlage der Arbeit in Kapitel 2 auf unterschiedliche Charakterisierungsansätze für Vielstoffgemische eingegangen. In Kapitel 3 wurden Prüfmethode und Berechnungsmodelle für diverse chemische und physikalische Eigenschaften von Kraftstoffen dargestellt. Dies umfasst beispielsweise Siedekurven, Dichte, Viskosität, Cetanzahl, Flammpunkt, Aromatengehalt, Heizwert und Cloud Point.

Der entwickelte Charakterisierungsansatz ist in Kapitel 4 dargestellt und erlaubt die gleichzeitige Anpassung von TBP-Kurve, Flüssigkeitsdichte bei 15 °C, Cetanzahl sowie kinematischer Viskosität bei 40 °C. Basierend auf einer Grundgesamtheit von 49 möglichen Komponenten für Dieselsurrogate wurden 15 Komponenten ausgewählt, die zur tatsächlichen Surrogatberechnung verwendet wurden. Diese Auswahl basiert auf der kommerziellen Verfügbarkeit sowie auf den Kosten der Komponenten um die berechneten Surrogate auch tatsächlich herstellen zu können. Für zwei unterschiedliche Dieselkraftstoffe wurden mehrere Surrogate berechnet, die zwischen 8 und 10 Komponenten beinhalten. Drei dieser Surrogate wurden im Labormaßstab hergestellt und deren Stoffeigenschaften bestimmt. Für Stoffeigenschaften, die in DIN EN 590 reglementiert sind, wurden die entsprechenden Analysemethoden verwendet. Der Vergleich der für das Surrogat experimentell bestimmten Stoffdaten mit den berechneten Stoffdaten für das Surrogat zeigte eine exzellente Übereinstimmung. Des Weiteren ist das Surrogat sehr gut in der Lage die Stoffeigenschaften des nachzubildenden Realkraftstoffs wiederzugeben.

Weiters wurde die Anwendbarkeit des vorliegenden Algorithmus auf Biodiesel geprüft. Dafür waren für drei unterschiedliche Biodiesel die Zusammensetzung sowie deren Stoffdaten verfügbar. Anhand dieser Daten konnten die verwendeten Berechnungsmodelle validiert werden, wobei hier gute Ergebnisse erzielt wurden. Die Surrogatberechnung für Biodiesel zeigte, dass dieser bereits mit Surrogaten bestehend aus nur zwei Komponenten sehr gut nachgebildet werden kann.

Nachdem der Algorithmus erfolgreich auf Surrogate für fossilen Diesel sowie auf Biodiesel angewandt wurde, erfolgt die Anwendung auf Mischungen daraus. Dazu wurden mit einem der Surrogate für fossilen Diesel zwei Mischungen hergestellt, die einen Biodieselanteil von 7 Vol.-% bzw. 20 Vol.-% aufweisen. Für diese Mischungen wurden diverse Stoffeigenschaften experimentell bestimmt und die Berechnungsmodelle anhand dieser Daten validiert. Bei dieser Anwendung des Algorithmus konnten

sehr gute Ergebnisse erzielt werden, wobei daraus der Einfluss des geänderten Biodieselanteils deutlich ersichtlich ist.

Anhand dieser Anwendungen konnte gezeigt werden, dass gegebene Kraftstoffe mit Surrogaten gut nachgebildet werden können. Ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der Komponenten stellt jedoch deren Verfügbarkeit dar. Insbesondere sind Reinstoffe, die der Gruppe der *iso*-Alkane angehören, im Siedebereich von Diesel kaum verfügbar. Daher müssen zur Charakterisierung des hochsiedenden Teils von Diesel vor allem *n*-Alkane anstatt der typischerweise in Diesel enthaltenen leicht verzweigten *iso*-Alkane verwendet werden. In weiterer Folge müssen die Eigenschaften der *n*-Alkane durch vermehrte Aufnahme von stark verzweigten Alkanen sowie von Polyaromaten im mittleren Siedebereich kompensiert werden. Dadurch ergibt sich speziell für den Cloud Point eine eingeschränkte Anwendbarkeit von Surrogaten.

Ein großer Vorteil von Surrogaten ist, dass diese jederzeit exakt reproduziert werden können, was bei konventionellem Kraftstoff nicht möglich ist. Diese Surrogate können im Rahmen moderner Motorenentwicklung sowohl in der Simulation als auch im Experiment verwendet werden. Dadurch wird der direkte Vergleich von Simulationen und experimentellen Daten erleichtert und gleichzeitig können Unsicherheiten und Fehler, die durch die Charakterisierung von Kraftstoffen auftreten können, vermieden werden. Weiters können auf Basis von Surrogaten bestimmte Kraftstoffeigenschaften gezielt variiert werden um deren Einfluss leichter quantifizieren zu können. Dies kann neben den Eigenschaften von fossilem Kraftstoff auch den Einfluss eines vergrößerten Anteils moderner biogener Kraftstoffanteile umfassen.

Die Anwendung des vorgestellten Algorithmus wurde anhand von Diesel und Biodiesel gezeigt, doch durch die allgemeine Formulierung des Algorithmus ist dessen Übertragbarkeit auf andere Kraftstoffe wie Benzin und Ethanol sowie von Mischungen daraus leicht möglich.

7 Anhang

7.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
<i>A</i>	Abhängig von Modell m ²	Parameter für Berechnung der Viskosität Fläche
<i>ADC</i>	K	Siedetemperatur bestimmt mittels Advanced Distillation Curve im Modell von Mueller et al.
<i>B</i>	Abhängig von Modell	Parameter für Berechnung der Viskosität
<i>C</i>	kg/kg	Massenanteil Kohlenstoff (carbon)
<i>CT</i>	mol/mol	Stoffmengenanteil eines Kohlenstoffbindungstyps im Modell von Mueller et al.
<i>CN</i>	-	Cetanzahl
<i>h</i>	J	Enthalpie
<i>H</i>	kJ/kg	Heizwert
<i>k</i>	-	Gewichtungsfaktor
<i>LFL</i>	Vol.-%	untere Zündgrenze (Lower Flammability Limit)
<i>m</i>	-	Anzahl
<i>n</i>	mol -	Stoffmenge Anzahl
<i>p</i>	MPa	Druck
<i>Q</i>	W	Energiestrom
<i>Q1</i>	W	Energiestrom des Prozessschritts Flash1
<i>Q2</i>	W	Energiestrom des Prozessschritts Flash2
<i>Q3</i>	W	Energiestrom des Prozessschritts Dampfraum
<i>R</i>	J/mol/K	allgemeine Gaskonstante
<i>S</i>	-	Funktionswert der Zielfunktion
<i>T</i>	K	Temperatur
<i>v</i>	m ³ /kg	spezifisches Volumen
<i>V</i>	Vol.-%	Verdampfungsgrad
<i>w</i>	Masse-% kg/kg	Verdampfungsgrad Massenanteil
<i>x</i>	mol/mol	Stoffmengenanteil in der Flüssigphase
<i>y</i>	mol/mol	Stoffmengenanteil in der Gasphase
<i>z</i>	mol/mol	Stoffmengenanteil des Einsatzstroms

Griechische Symbole

α	W/m ² /k	Wärmeübergangskoeffizient
Δ	-	Differenz
η	kg/m · s	dynamische Viskosität
γ	-	Aktivitätskoeffizient
ν	m ² /s	kinematische Viskosität
ϕ	-	Fugazitätskoeffizient
ρ	kg · m ³	Dichte
σ	W/m ² /K ⁴	Stefan-Boltzmann Konstante

Hochgestellte Indizes

0	Referenzzustand
E	Exzessgröße
id	ideales Gas
L	Flüssigphase (liquid)
s	Sättigungszustand
sl	Übergang Fest-Flüssig
S	Feststoff (solid)
V	Dampfphasephase (vapour)

Tiefgestellte Indizes

0	Referenzzustand
Apparatur	Gesamte Apparatur im Modell zur Berechnung der Siedekurve nach EN ISO 3405
<i>b</i>	auf den Siedepunkt bezogen (boiling)
<i>c</i>	kritischer Punkt
	bezogen auf Verbrennung (combustion)
calc	berechnete Eigenschaft
C	Kohlenstoff (carbon)
Dampfraum	Prozessschritt Dampfraum im Modell zur Berechnung der Siedekurve nach EN ISO 3405
<i>f</i>	Bildung (formation)
	auf den Flammpunkt bezogen
<i>fus</i>	auf den Schmelzpunkt bezogen (fusion)
FAME	auf Biodiesel bezogen
Flash1	Prozessschritt Flash1 im Modell zur Berechnung der Siedekurve nach EN ISO 3405

Fortsetzung nächste Seite ...

Tiefgestellte Indizes

Flash2	Prozessschritt Flash2 im Modell zur Berechnung der Siedekurve nach EN ISO 3405
H	Wasserstoff (hydrogen)
<i>i</i>	Zählvariable
<i>j</i>	Zählvariable
KW	auf Kohlenwasserstoffe bezogen
L1	Flüssigkeitsstrom der Prozessschritts Flash1
L2	Flüssigkeitsstrom der Prozessschritts Flash2
LE	Rohölgase (Light Ends)
meas	experimentelle bestimmte Eigenschaft
M	Mischung
N	Stickstoff (nitrogen)
<i>o</i>	obere Grenze einer Komponente auf der Siedekurve
O	Sauerstoff (oxygen)
<i>p</i>	bei konstantem Druck
<i>Poy</i>	Poynting-Faktor
<i>sys</i>	auf das System bezogen
S	Schwefel (sulfur)
Strahlung	auf Strahlungsverluste bezogen
<i>u</i>	untere Grenze einer Komponente auf der Siedekurve bezogen auf Heizwert: unterer Heizwert
Umgebung	Bezugszustand Umgebung
<i>v</i>	auf die Dampfphase bezogen
V1	Dampfstrom des Prozessschritts Flash1
V2	Dampfstrom des Prozessschritts Flash2
V3	Dampfstrom des Prozessschritts Dampfraum

7.2 Stoffdaten der potentiellen Surrogatkomponenten

In diesem Abschnitt erfolgt eine Aufstellung über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stoffdaten und deren Quellen. In Tabelle 7-2 sind die primären Quellen der Stoffdaten angegeben. Wurde die Daten anderen Quellen entnommen bzw. abgeschätzt, ist dies in Tabelle 7-3 angegeben.

Tab. 7-2: Aufstellung über die Quelle der verwendeten Stoffdaten der Surrogatkomponenten

	primäre Quelle
Molare Masse	Dortmund Data Bank [54]
Schmelzpunkt	Dortmund Data Bank [54]
Schmelzenthalpie	Dortmund Data Bank [54]
Antoine Konstanten	Dortmund Data Bank [54]
kritische Daten	Dortmund Data Bank [54]
azentrischer Faktor	Dortmund Data Bank [54]
Flüssigkeitsdichte	KBC PetroSim [133]
Flammpunkt	Riazi [144]
LFL	Riazi [144]
Standardbildungsenthalpie	API Technical Data Book [10]
Verdampfungsenthalpie	Majer et al. [113]
Parameter für Berechnung von c_{pIG}	Poling et al. [136]
Cetanzahl	Yanowitz et al. [174]
Viskosität	Wohlfarth und Wohlfahrt [171]
Binäre Wechselwirkungsparameter für Peng Robinson Zustandsgleichung	KBC PetroSim [133]
Parameter für modified UNIFAC Dortmund	Dortmund Data Bank [54]
Parameter für Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR	Dortmund Data Bank [54]

Tab. 7-3: Aufstellung über andere Quellen als die primären Quellen für Stoffdaten der Surrogatkomponenten

	Schmelzpunkt
Komponente	Quelle
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyldocosanoat	Knothe und Dunn [100]
Methylpalmitoleat	Knothe und Dunn [100]
Methylinolenat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Knothe und Dunn [100]

Fortsetzung nächste Seite ...

Komponente	Quelle
Methyl-cis-13-docosenoat	Knothe und Dunn [100]

 Schmelzenthalpie

Komponente	Quelle
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Tetradecylbenzol	Riazi [144]
<i>n</i> -Pentadecylbenzol	Riazi [144]
Methylaurat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylpalmitat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyldocosanoat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylpalmitoleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyloleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylinoleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylinolenat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-13-docosenoat	Abschätzung mittels DDB [54]

 Antoine Konstanten

Komponente	Quelle
Methylaurat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylmyristat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylpalmitat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylpalmitoleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyloleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylinoleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylinolenat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-13-docosenoat	Abschätzung mittels DDB [54]

 kritische Daten

Komponente	Quelle
<i>n</i> -Heptylbenzol	KBC PetroSim [133]
Methyleicosanoat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyldocosanoat	Abschätzung mittels DDB [54]

 Fortsetzung nächste Seite ...

Komponente	Quelle
Methylpalmitoleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylinoleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylinolenat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-13-docosenoat	Abschätzung mittels DDB [54]

azentrischer Faktor

Komponente	Quelle
<i>n</i> -Heptylbenzol	KBC PetroSim [133]
Methyleicosanoat	KBC PetroSim [133]
Methyldocosanoat	Berechnung auf Basis Antoine-Konstanten und kritischer Daten
Methylpalmitoleat	Berechnung auf Basis Antoine-Konstanten und kritischer Daten
Methylinoleat	KBC PetroSim [133]
Methylinolenat	Berechnung auf Basis Antoine-Konstanten und kritischer Daten
Methyl-cis-11-eicosenoat	Berechnung auf Basis Antoine-Konstanten und kritischer Daten
Methyl-cis-13-docosenoat	Berechnung auf Basis Antoine-Konstanten und kritischer Daten

Flüssigkeitsdichte

Komponente	Quelle
Methylaurat	Pratas et al. [137]
Methylmyristat	Pratas et al. [137]
Methylpalmitat	Pratas et al. [137]
Methylstearat	Pratas et al. [137]
Methyleicosanoat	Pratas et al. [138]
Methyldocosanoat	Pratas et al. [138]
Methylpalmitoleat	Pratas et al. [138]
Methyloleat	Pratas et al. [137]
Methylinoleat	Pratas et al. [137]
Methylinolenat	Pratas et al. [138]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Pratas et al. [138]

Fortsetzung nächste Seite ...

Komponente	Quelle
Methyl-cis-13-docosenoat	Pratas et al. [138]
	Flammpunkt
Komponente	Quelle
<i>n</i> -Eicosan	Design Institute for Physical Properties [134]
<i>n</i> -Heneicosan	Design Institute for Physical Properties [134]
<i>n</i> -Docosan	Design Institute for Physical Properties [134]
<i>n</i> -Tricosan	Design Institute for Physical Properties [134]
<i>n</i> -Tetracosan	Design Institute for Physical Properties [134]
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	SIGMA-ALDRICH [158]
1-Octadecen	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>trans</i> -Dekalin	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
<i>cis</i> -Dekalin	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
Cyclohexylcyclohexan	SIGMA-ALDRICH [157]
Cyclooctan	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
<i>n</i> -Pentylbenzol	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Nonylbenzol	Design Institute for Physical Properties [134]
<i>n</i> -Decylbenzol	Design Institute for Physical Properties [134]
Tetralin	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
1,2,4-Trimethylbenzol	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
Methylaurat	ChemNet [39]
Methylmyristat	LookChem [112]
Methylpalmitat	ChemNet [40]
Methylstearat	ChemNet [41]
Methyleicosanoat	ChemNet [42]
Methyldocosanoat	ChemNet [43]

Fortsetzung nächste Seite ...

Komponente	Quelle
Methylpalmitoleat	Abgeschätzt auf Basis der Flammpunkte der weiteren FAME
Methyloleat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methylinoleat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methylinolenat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Abgeschätzt auf Basis der Flammpunkte der weiteren FAME
Methyl-cis-13-docosenoat	Design Institute for Physical Properties [134]
LFL	
Komponente	Quelle
<i>n</i> -Dodecan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Tridecan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Tetradecan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Pentadecan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Hexadecan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Heptadecan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Octadecan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Nonadecan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Eicosan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Heneicosan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Docosan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Tetracosan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]

Fortsetzung nächste Seite . . .

Komponente	Quelle
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	Design Institute for Physical Properties [134]
1-Octadecen	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Propylcyclohexan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
<i>n</i> -Butylcyclohexan	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
<i>trans</i> -Dekalin	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
<i>cis</i> -Dekalin	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
Cyclohexylcyclohexan	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
Cyclooctan	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
<i>n</i> -Pentylbenzol	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
<i>n</i> -Nonylbenzol	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
Tetralin	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) [91]
1,2,4-Trimethylbenzol	American Petroleum Institute / Refining Department [10]
Methylaurat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methylmyristat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methylpalmitat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methylstearat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methyleicosanoat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methyldocosanoat	Abgeschätzt auf Basis der Verbrennungsenthalpie
Methylpalmitoleat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methyloleat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methylinoleat	Design Institute for Physical Properties [134]
Methylinolenat	Design Institute for Physical Properties [134]

Fortsetzung nächste Seite . . .

Komponente	Quelle
Methyl-cis-11-eicosenoat	Abgeschätzt auf Basis der Verbrennungsenthalpie
Methyl-cis-13-docosenoat	Design Institute for Physical Properties [134]

Standardbildungsenthalpie

Komponente	Quelle
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylaurat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylmyristat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylpalmitat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylstearat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyleicosanoat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyldocosanoat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylpalmitoleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyloleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylinoleat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methylinolenat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Abschätzung mittels DDB [54]
Methyl-cis-13-docosenoat	Abschätzung mittels DDB [54]

Verdampfungsenthalpie

Komponente	Quelle
<i>n</i> -Octadecan	Chickos et al. [45]
<i>n</i> -Nonadecan	Chickos et al. [45]
<i>n</i> -Eicosan	Chickos et al. [45]
<i>n</i> -Heneicosan	Chickos et al. [45]
<i>n</i> -Docosan	Chickos et al. [45]
<i>n</i> -Tricosan	Chickos et al. [45]
<i>n</i> -Tetracosan	Chickos et al. [45]
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	Design Institute for Physical Properties [134]
1-Octadecen	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>trans</i> -Dekalin	Speros und Rossini [162]
<i>cis</i> -Dekalin	Speros und Rossini [162]

Fortsetzung nächste Seite ...

Komponente	Quelle
Cyclooktan	Finke et al. [70]
<i>n</i> -Pentylbenzol	Design Institute for Physical Properties [134]
<i>n</i> -Hexylbenzol	Design Institute for Physical Properties [134]
<i>n</i> -Heptylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Octylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Nonylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Decylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Undecylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Dodecylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Tridecylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Tetradecylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
<i>n</i> -Pentadecylbenzol	Abschätzung mittels DDB [54]
Tetralin	Boyd et al. [26]
1-Methylnaphthalin	Speros und Rossini [162]
Methylaurat	Lipkind et al. [109]
Methylmyristat	Lipkind et al. [109]
Methylpalmitat	Lipkind et al. [109]
Methylstearat	Lipkind et al. [109]
Methyleicosanoat	Lipkind et al. [109]
Methyldocosanoat	Lipkind et al. [109]
Methylpalmitoleat	Lipkind et al. [109]
Methyloleat	Lipkind et al. [109]
Methylinoleat	Lipkind et al. [109]
Methylinolenat	Lipkind et al. [109]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Lipkind et al. [109]
Methyl-cis-13-docosenoat	Lipkind et al. [109]
Cetanzahl	
Komponente	Quelle
<i>n</i> -Undecan	Abgeschätzt auf Basis der Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkane
<i>n</i> -Tridecan	Abgeschätzt auf Basis der Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkane

Fortsetzung nächste Seite ...

Komponente	Quelle
<i>n</i> -Pentadecan	Abgeschätzt auf Basis der Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkane
<i>n</i> -Heneicosan	Abgeschätzt auf Basis der Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkane
<i>n</i> -Docosan	Abgeschätzt auf Basis der Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkane
<i>n</i> -Tricosan	Abgeschätzt auf Basis der Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkane
<i>n</i> -Tetracosan	Abgeschätzt auf Basis der Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkane
<i>n</i> -Propylcyclohexan	Abgeschätzt auf Basis der Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkylcyclohexane
<i>n</i> -Propylbenzol	Ghosh und Jaffe [72]
<i>n</i> -Decylbenzol	Saldana et al. [147]
<i>n</i> -Undecylbenzol	Saldana et al. [147]
<i>n</i> -Tridecylbenzol	Abgeschätzt mittels Regression aus Cetanzahlen der Komponenten der homologen Reihe der <i>n</i> -Alkylbenzole
<i>n</i> -Pentadecylbenzol	Saldana et al. [147]
Methyldocosanoat	Lapuerta et al. [103]

 Viskosität

Komponente	Quelle
<i>n</i> -Docosan	Queimada et al. [140]
<i>n</i> -Tetracosan	Queimada et al. [140]
<i>iso</i> -Oktan	Aminabhavi et al. [11]
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	Barrouhou et al. [21]
<i>cis</i> -Dekalin	Barrouhou et al. [21]

 Fortsetzung nächste Seite ...

Komponente	Quelle
Cyclohexylcyclohexan	Jiang et al. [93]
Cyclooktan	Trenzado et al. [164]
Methylaurat	Pratas et al. [137]
Methylmyristat	Pratas et al. [137]
Methylpalmitat	Pratas et al. [137]
Methylstearat	Pratas et al. [137]
Methyleicosanoat	Pratas et al. [138]
Methyldocosanoat	Pratas et al. [138]
Methylpalmitoleat	Pratas et al. [138]
Methyloleat	Pratas et al. [137]
Methylinoleat	Pratas et al. [137]
Methylinolenat	Pratas et al. [138]
Methyl-cis-11-eicosenoat	Pratas et al. [138]
Methyl-cis-13-docosenoat	Pratas et al. [138]

7.3 Einfluss der Komponentenanzahl auf Siedekurvenanpassung

Zur Berechnung des Einflusses der Komponentenanzahl auf die Qualität der Siedekurvenanpassung wurde für Kraftstoff EU-Diesel nur die Siedekurve angepasst. Dabei wurde Gleichung 5-2 zur Beschreibung der Siedekurve verwendet. Ausgehend von den Komponenten dargestellt in Tabelle 5-2 wurde mittels des in Abschnitt 4.5.3 dargestellten Algorithmus zur Komponentenreduktion die Anzahl der verwendeten Komponenten zur Surrogatberechnung auf 2 Komponenten reduziert. In Tabelle 7-4 ist wiedergegeben, welches Komponentenset jeweils für die Surrogate verwendet wurden und welche Abweichung bezüglich Siedekurvenanpassung erhalten wurde.

Tab. 7-4: Berechnete Surrogate zum Bestimmen des Einflusses der Komponentenanzahl auf die Anpassung der Siedekurve sowie erhaltene Abweichung der Siedekurvenanpassung

	15 K.	14 K.	13 K.	12 K.	11 K.	10 K.	9 K.	8 K.	7 K.	6 K.	5 K.	4 K.	3 K.	2 K.		
<i>n</i> -Oktan	x	x	x													
Ethylbenzol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x						
<i>n</i> -Nonan	x															
Cyclooctan	x	x	x	x	x											
1,2,4-Trimethylbenzol	x	x	x	x												
<i>n</i> -Butylcyclohexan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Tetralin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
1-Methylnaphthalin	x	x	x	x	x	x	x	x								
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	x															
<i>n</i> -Tetradecan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
<i>n</i> -Hexadecan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
1-Octadecen	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
<i>n</i> -Octadecan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
<i>n</i> -Eicosan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
<i>n</i> -Docosan	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Abweichung Siedekurven- anpassung in K	7.4	7.4	7.4	7.5	7.6	7.8	8	8	8.7	9.5	11.3	13.4	15.8	20.0	31.5	44.8

7.4 Daten zur Realkraftstoffen und Surrogaten

7.4.1 Siedekurven und C-Zahl Verteilung von Kraftstoff

EU-Diesel

In diesem Abschnitt sind in Tabelle 7-5 die experimentellen Daten zu den Siedekurven ASTM D2887, EN ISO 3405 sowie ASTM D86 welche mittels Korrelation aus den Messdaten der Siedekurve ASTM D2887 berechnet wurde. In Tabelle 7-6 ist die C-Zahl Verteilung von Realkraftstoff EU-Diesel gegeben, welche mittels einer GC-basierten betriebsinternen Methode bestimmte wurde.

Tab. 7-5: ASTM D2887 und EN ISO 3405 Siedekurven von Kraftstoff EU-Diesel

Verdampfungsgrad	EU-Diesel		
	ASTM D 2887 in °C	EN ISO 3405 in °C	ASTM D86 korreliert aus ASTM D2887 in °C
IBP*	109,8	186,2	178,0
5	176,8	na	213,8
10	205,0	237,7	228,0
15	223,2	na	237,2
20	237,2	255,4	246,4
25	247,0	na	253,8
30	256,0	268,2	259,6
35	262,8	na	264,6
40	270,8	278,5	269,4
45	277,6	na	274,2
50	285,0	287,8	278,6
55	292,4	na	283,2
60	297,0	296,8	288,2
65	304,2	na	293,4
70	310,0	306,8	299,4
75	319,2	na	306,0
80	329,6	319,2	313,0
85	340,8	na	320,6
90	353,4	336,8	331,2
95	368,6	349,5	345,2
FBP**	404,4	357,3	354,8

* IBP: initial boiling point - Siedeanfang

** FBP: final boiling point - Siedeende

Tab. 7-6: C-Zahl Verteilung von Realkraftstoff EU-Diesel experimentell bestimmt mittels einer GC-basierten betriebsinternen Methode

Kohlenstoffatome im Molekül	Anteil in Massen-%
C6	0,0
C7	0,1
C8	0,8
C9	1,2
C10	2,0
C11	2,9
C12	4,0
C13	5,7
C14	7,5
C15	10,5
C16	11,4
C17	10,8
C18	11,3
C19	8,3
C20	7,1
C21	4,7
C22	4,4
C23	3,1
C24	2,4
C25	1,3
C26	0,4
C27	0,1
C28	0,0
C29	0,0
C30	0,0

7.4.2 Siedekurvenparameter

In Tabelle 7-7 sind die Parameter für Gleichung 5-1 zur Darstellung der Siedekurve ASTM D2887 der Zielkraftstoffe EU-Diesel und FD9A gegeben. Tabelle 7-8 beinhaltet für die selbe Siedekurve und Kraftstoffe die Parameter für Gleichung 5-2. In Tabelle 7-9 sind die Parameter für Gleichung 5-2 gegeben, mit denen die Siedekurve der Biodiesel RME1, RME2 und TME dargestellt werden kann.

Tab. 7-7: Parameter für Gleichung 5-1 zur Darstellung der Siedekurve ASTM D2887 der Zielkraftstoffe EU-Diesel und FD9A

	FD9A	EU-Diesel
a	133,564 72	111,829 55
b	-0,013 488 928	0,115 602 67
c	1,115 683 3	33,223 443
d	0,146 921 53 · 10 ⁻³	-1,431 776 9 · 10 ⁻³
e	-0,014 688 046	-0,307 561 38
f	-8,784 146 5 · 10 ⁻⁷	2,643 913 7 · 10 ⁻⁶
FitStdErr	6,03	1,32

Tab. 7-8: Parameter für Gleichung 5-2 zur Darstellung der Siedekurve ASTM D2887 der Zielkraftstoffe EU-Diesel und FD9A

	EU-Diesel		FD9A	
a	110,405 071 8		126,436 487 7	
b	17,621 533 5		9,476 310 2	
c	-1,165 989 51		-0,888 254 0	
d	46,141 998 · 10 ⁻³		46,610 214 · 10 ⁻³	
e	-1,040 70 · 10 ⁻³		-1,203 00 · 10 ⁻³	
f	13,232 3 · 10 ⁻⁶		16,183 6 · 10 ⁻⁶	
g	-88,136 · 10 ⁻⁹		-109,52 · 10 ⁻⁹	
h	239,325 · 10 ⁻¹²		295,868 · 10 ⁻¹²	
FitStdErr	1,55		3,07	

Tab. 7-9: Parameter für Gleichung 5-2 zur Darstellung der Siedekurve, erhalten mittels simulierter Siedekurve, für die Biodiesel RME1, RME2 und TME

	RME1		RME2		TME	
a	349,943 564		309,746 959 7		303,202 190 3	
b	518,265 09	$\cdot 10^{-3}$	6,392 687 4		7,155 305 7	
c	-10,101 8	$\cdot 10^{-3}$	-369,162 32	$\cdot 10^{-3}$	-733,925 28	$\cdot 10^{-3}$
d	84,104	$\cdot 10^{-6}$	11,059 743	$\cdot 10^{-3}$	36,854 634	$\cdot 10^{-3}$
e	-199,29	$\cdot 10^{-9}$	-183,89	$\cdot 10^{-6}$	-941,24	$\cdot 10^{-6}$
f	0,0		1,709 43	$\cdot 10^{-6}$	12,759 9	$\cdot 10^{-6}$
g	0,0		-8,276 7	$\cdot 10^{-9}$	-87,78	$\cdot 10^{-09}$
h	0,0		16,158 3	$\cdot 10^{-12}$	241,476	$\cdot 10^{-12}$
FitStdErr	2,99		1,45		1,32	

7.4.3 Details zu den verwendeten Komponenten zur Surrogatherstellung

In Tabelle 7-10 sind weitere Details zu den für die Surrogatherstellung verwendeten Chemikalien angeführt. Für die Surrogate EU-Diesel-S1 und FD9A-S1 wurde die Komponente 1-Octadecen vom Hersteller SIGMA-ALDRICH verwendet. Für die Surrogate EU-Diesel-S3, B7-EU-Diesel-S3 und B20-EU-Diesel-S3 wurde die Komponente 1-Octadecen vom Hersteller Merck Chemicals bezogen.

Tab. 7-10: Details über die bei der Surrogatherstellung verwendeten Komponenten

Komponente	CAS	Hersteller	Minimale Reinheit in %
Ethylbenzol	100-41-4	Alfa Aesar	99
Cyclooctan	292-64-8	SIGMA-ALDRICH	99
1,2,4-Trimethylbenzol	95-63-6	SIGMA-ALDRICH	98
Tetralin	119-64-2	Merck Chemicals	98
1-Methylnaphthalin	90-12-0	ACROS ORGANICS	97
2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan	4390-04-9	MOLEKULA	98
<i>n</i> -Hexadecan	544-76-3	Merck Chemicals	99
1-Octadecen	112-88-9	SIGMA-ALDRICH	95
		Merck Chemicals	91
<i>n</i> -Octadecan	593-45-3	Alfa Aesar	99
<i>n</i> -Eicosan	112-95-8	ACROS ORGANICS	99
<i>n</i> -Docosan	629-99-2	ACROS ORGANICS	99

7.5 Chromatogramme für Siedekurven nach ASTM D2887

Dieser Abschnitt beinhaltet die Chromatogramme die der Siedekurve nach ASTM D2887 für die hergestellten Surrogate. Abbildung 7-1 zeigt das Chromatogramm des Surrogats EU-Diesel-S1, Abbildung 7-2 jenes des Surrogats FD9A-S1, Abbildung 7-3 das Chromatogramm für Surrogat EU-Diesel-S3, Abbildung 7-4 jenes für Surrogat B7-EU-Diesel-S3 und Abbildung 7-5 das Chromatogramm für Surrogat B20-EU-Diesel-S3.

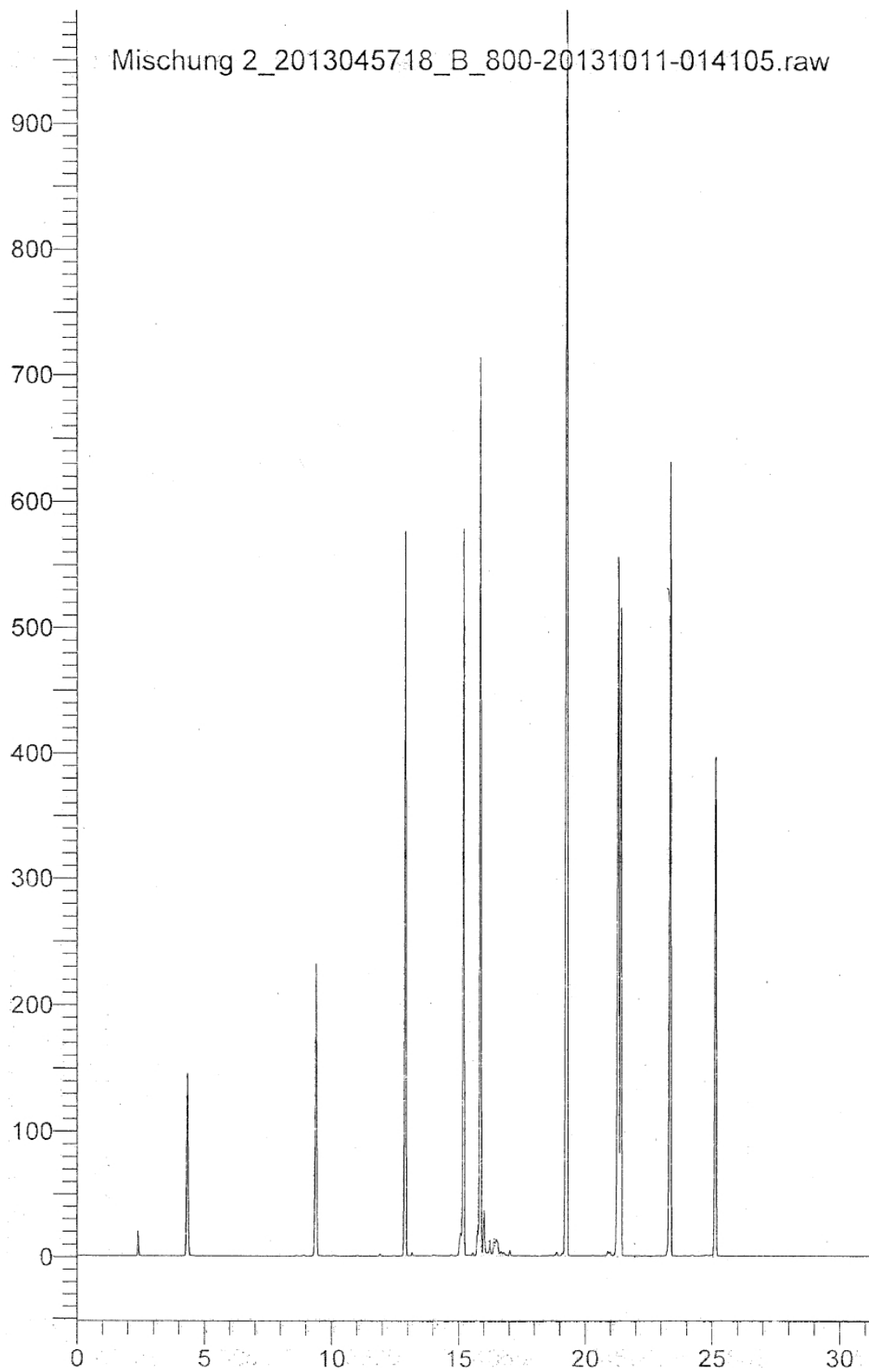


Abb. 7-1: ASTM D2887 Chromatogramm von Surrogat EU-Diesel-S1

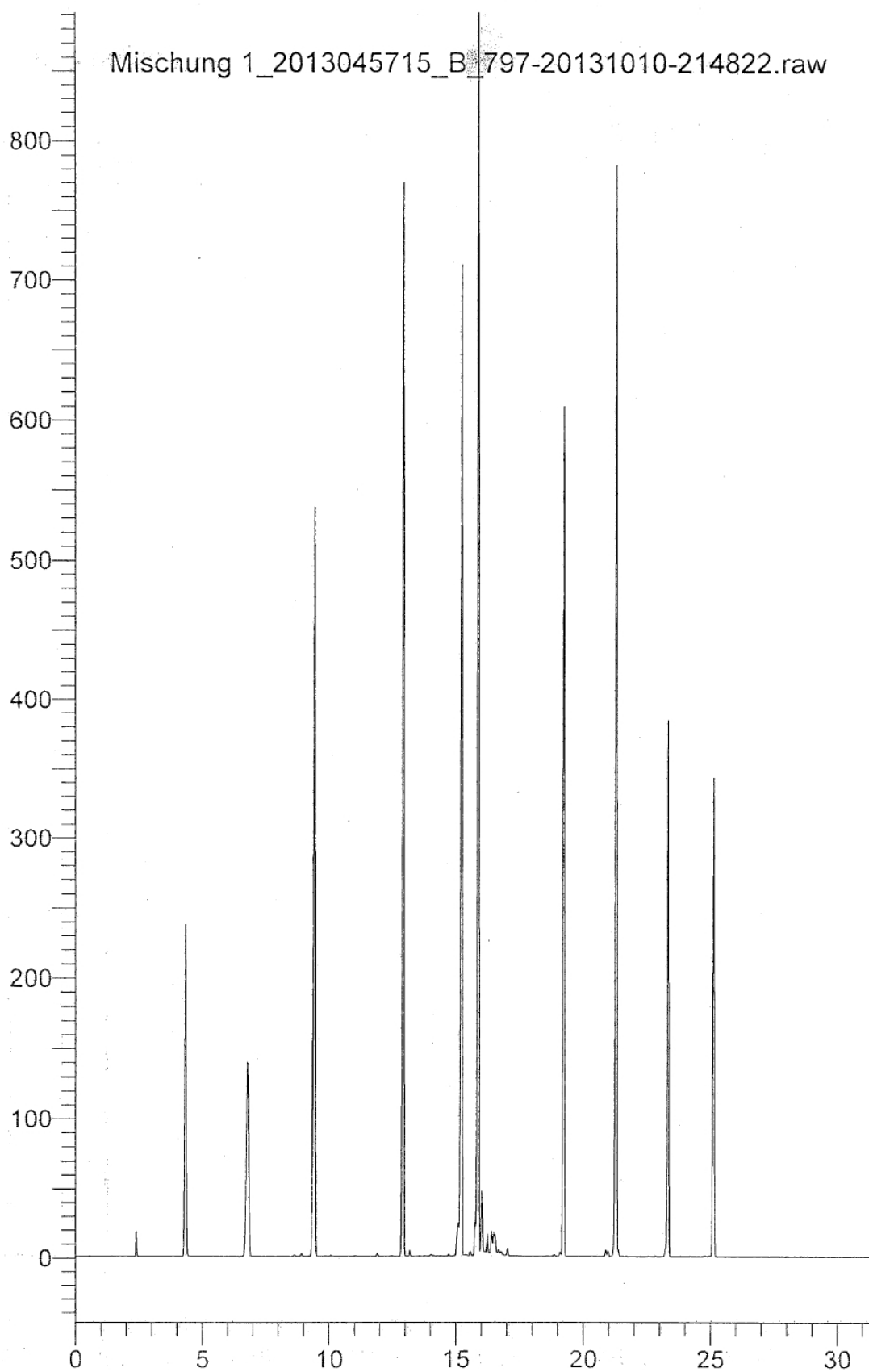


Abb. 7-2: ASTM D 2887 Chromatogramm von Surrogat FD9A-S1

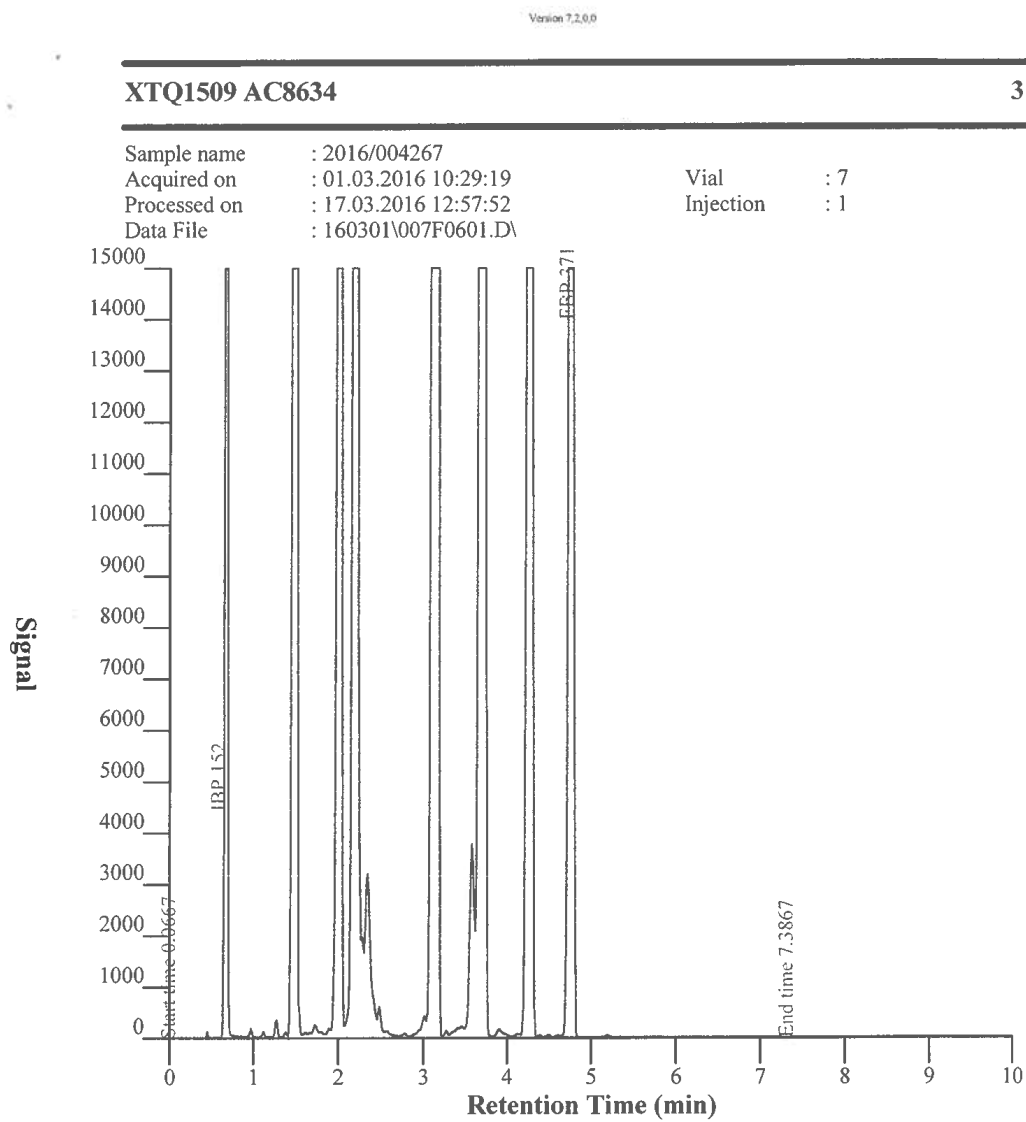


Abb. 7-3: ASTM D 2887 Chromatogramm von Surrogat EU-Diesel-S3

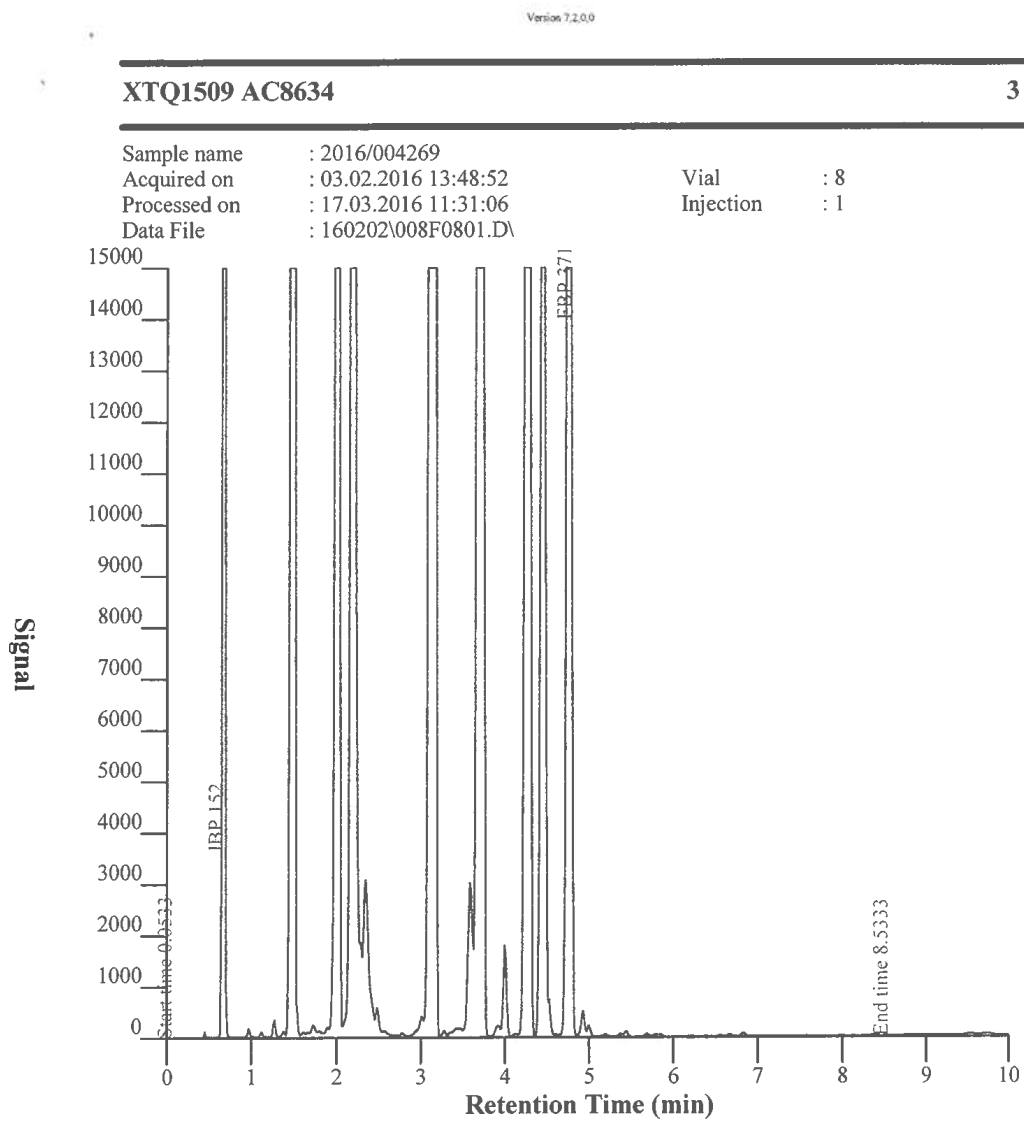


Abb. 7-4: ASTM D 2887 Chromatogramm von Surrogat B7-EU-Diesel-S3

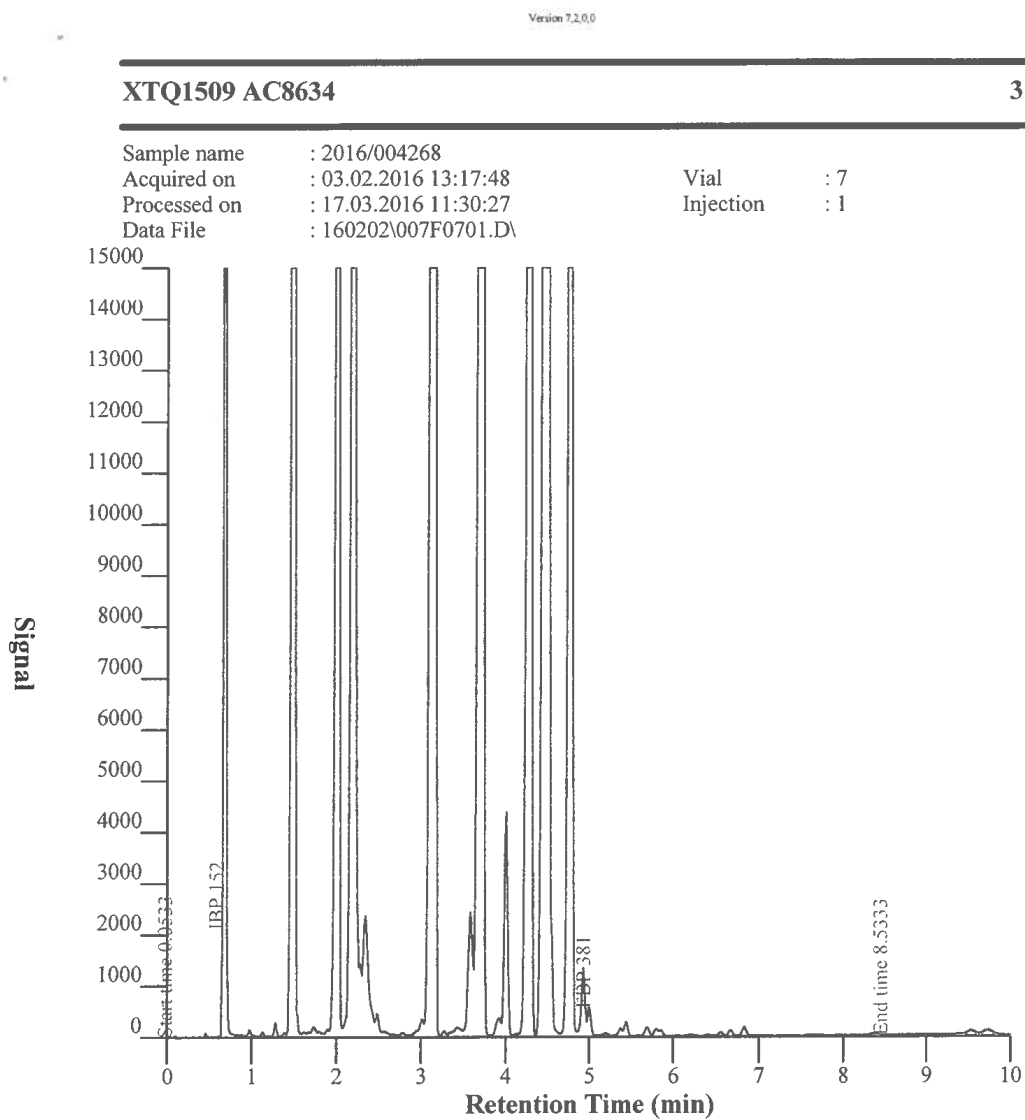


Abb. 7-5: ASTM D 2887 Chromatogramm von Surrogat B20-EU-Diesel-S3

7.6 Literatur

- [1] Affens, W.A., McLaren, G.W., 1972: *Flammability properties of hydrocarbon solutions in air*, J. Chem. Eng. Data, 17(4), 482–488.
- [2] Ahmad, M.I., Zhang, N., Jobson, M., 2011: *Molecular components-based representation of petroleum fractions*, Chem. Eng. Res. Des., 89(4), 410–420.
- [3] AISN Software Inc., 2000: *TableCurve 2D v5 for Windows*.
- [4] Albahri, T.A., 2004: *Enhanced method for predicting the properties of petroleum fractions*, Fuel, 49(2), 925–926.
- [5] Albahri, T.A., 2004: *Simulation of light petroleum fractions*, Fuel, 49(1), 327–328.
- [6] Albahri, T.A., 2005: *Molecularly Explicit Characterization Model (MECM) for Light Petroleum Fractions*, Ind. Eng. Chem. Res., 44(24), 9286–9298.
- [7] Albahri, T.A., 2006: *Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions*, Fuel, 85, 748–754.
- [8] Allan, J.M., Teja, A.S., 1991: *Correlation and prediction of the viscosity of defined and undefined hydrocarbon liquids*, Can. J. Chem. Eng., 69(4), 986–991.
- [9] Alnajjar, M., Cannella, B., Dettman, H., Fairpridge, C., Franz, J., Gallant, T., Gieleciak, R., Hager, D., Lay, C., Lewis, S., Ratcliff, M., Slunder, S., Storey, J., Yin, H., Zigler, B., 2010: *CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE FUELS FOR ADVANCED COMBUSTION ENGINES (FACE) RESEARCH DIESEL FUELS*, Coordinating Research Council, Inc. (CRC), Alpharetta, GA.
- [10] American Petroleum Institute / Refining Department, 1997: *Technical Data Book - Petroleum Refining*, American Petroleum Institute, 6. Auflage.
- [11] Aminabhavi, T.M., Aralaguppi, M.I., Bindu, G., Khinnavar, R.S., 1994: *Densities, Shear Viscosities, Refractive Indices, and Speeds of Sound of Bis(2-methoxyethyl) Ether with Hexane, Heptane, Octane, and 2,2,4-Trimethylpentane in the Temperature Interval 298.15-318.15 K*, J. Chem. Eng. Data, 39(3), 522–528.

- [12] Anton Paar, 2016: *SVM 3000 Stabinger Viskosimeter*, URL: <http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=1039&L=8>, Zugriff am 20.04.2016.
- [13] ASTM D4052-09, 2009: *Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [14] ASTM D6890-04, 2009: *Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [15] ASTM International, 2010: *Annual Book of ASTM Standards*, Band 05.01, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [16] Austrian Standards, 2015: *ÖNORM EN 15195: Flüssige Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Zündverzugs und der abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) von Kraftstoffen aus Mitteldestillaten in einer Verbrennungskammer mit konstantem Volumen*, URL: <https://shop.austrian-standards.at/search/Details.action?dokkey=480419>, Zugriff am 22.01.2015.
- [17] Austrian Standards, 2015: *ÖNORM EN ISO 5165: Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen - Cetan-Verfahren mit dem CFR-Motor (ISO 5165:1998)*, URL: <https://shop.austrian-standards.at/search/Details.action;jsessionid=4D56F1DE1968A6376E80E5C158FFBFDC?dokkey=68423>, Zugriff am 22.01.2015.
- [18] Aye, M.M.S., Zhang, N., 2005: *A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information*, Chem. Eng. Sci., 60(23), 6702–6717.
- [19] Ba, A., Eckert, E., Vaněk, T., 2003: *Procedures for the selection of Real Components to Characterize Petroleum Mixtures*, Chem. papers, 57(1), 53–62.
- [20] Baehr, H., Kabelac, S., 2009: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, Springer-Lehrbuch, Springer Berlin Heidelberg, 14. Auflage.
- [21] Barrouhou, M., Zebérg-Mikkelsen, C.K., Baylaucq, A., Boned, C., 2003: *High-Pressure Viscosity and Density Measurements for the Asymmetric Binary*

- System cis-Decalin +2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane*, Int. J. Thermophysics, 24(4), 937–952.
- [22] Bartsch, H., 1990: *Taschenbuch mathematischer Formeln*, VEB Fachbuchverlag Leipzig.
- [23] Belohlav, Z., Zamostny, P., Herink, T., Eckert, E., Vaněk, T., 2005: *A Novel Approach for the Prediction of Hydrocarbon Thermal Cracking Product Yields from the Substitute Feedstock Composition*, Chem. Eng. Technol., 28(10), 1166–1176.
- [24] Bodurtha, F., 1980: *Industrial explosion prevention and protection*, McGraw-Hill.
- [25] Bowman, J.R., 1949: *Distillation of an Indefinite Number of Components*, Ind. Eng. Chem., 41(9), 2004–2007.
- [26] Boyd, R.H., Sanwal, S.N., Shary-Tehrany, S., McNally, D., 1971: *Thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons*, J. Phys. Chem., 75(9), 1264–1271.
- [27] Briesen, H., Marquardt, W., 2004: *New approach to refinery process simulation with adaptive composition representation*, AIChE J., 50(3), 633–645.
- [28] Britton, L.G., 2002: *Using heats of oxidation to evaluate flammability hazards*, Process Safety Progress, 21(1), 31–54.
- [29] Bruno, T.J., 2006: *Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 1. A Composition-Explicit Approach*, Ind. Eng. Chem. Res., 45(12), 4371–4380.
- [30] Bruno, T.J., Ott, L.S., Lovestead, T.M., Huber, M.L., 2010: *The composition-explicit distillation curve technique: Relating chemical analysis and physical properties of complex fluids*, J Chromatogr A, 1217(16), 2703–2715.
- [31] Bruno, T.J., Ott, L.S., Lovestead, T.M., Huber, M.L., 2010: *Relating Complex Fluid Composition and Thermophysical Properties with the Advanced Distillation Curve Approach*, Chem. Eng. Technol., 33(3), 363–376.
- [32] Bruno, T.J., Ott, L.S., Smith, B.L., Lovestead, T.M., 2010: *Complex Fluid Analysis with the Advanced Distillation Curve Approach*, Anal. Chem., 82(3), 777–783.

- [33] Bruno, T.J., Smith, B.L., 2006: *Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 2. Application to Aerospace/Aviation Fuels RP-1 and S-8*, Ind. Eng. Chem. Res., 45(12), 4381–4388.
- [34] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, : *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Qualität von Kraftstoffen und die nachhaltige Verwendung von Biokraftstoffen (Kraftstoffverordnung 2012) StF: BGBl. II Nr. 398/2012 [CELEX-Nr.: 32009L0028, 32009L0030, 32011L0063]*, URL: <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20008075>, Zugriff am 25.11.2014.
- [35] Canet, X., Daugé, P., Baylaucq, A., Boned, C., Stenby, E., 2001: *Density and Viscosity of the 1-Methylnaphthalene + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane System from 293.15 to 353.15 K at Pressures up to 100 MPa*, Int. J. Thermophysics, 22(6), 1669–1689.
- [36] Catoire, L., Naudet, V., 2004: *A Unique Equation to Estimate Flash Points of Selected Pure Liquids Application to the Correction of Probably Erroneous Flash Point Values*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 33(4), 1083–1111.
- [37] Catoire, L., Paulmier, S., Naudet, V., 2006: *Estimation of Closed Cup Flash Points of Combustible Solvent Blends*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 35(1), 9–14.
- [38] Caudwell, D.R., Trusler, J.P.M., Vesovic, V., Wakeham, W.A., 2009: *Viscosity and Density of Five Hydrocarbon Liquids at Pressures up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K*, Journal of Chemical and Engineering Data, 54, 359–366.
- [39] ChemNet, : *111-82-0 Methyl Laurate*, URL: <http://www.chemnet.com/cas/supplier.cgi?terms=111-82-0&l=de&exact=dict&f=plist&mark=&submit.x=0&submit.y=0>, Zugriff am 09.07.2012.
- [40] ChemNet, : *112-39-0 methyl hexadecanoate*, URL: <http://www.chemnet.com/cas/supplier.cgi?terms=112-39-0&l=de&exact=dict&f=plist&mark=&submit.x=0&submit.y=0>, Zugriff am 09.07.2012.
- [41] ChemNet, : *112-61-8 Methyl stearate*, URL: <http://www.chemnet.com/cas/supplier.cgi?terms=112-61-8&l=de&exact=dict&f=plist&mark=&submit.x=0&submit.y=0>

- submit.y=0, Zugriff am 09.07.2012.
- [42] ChemNet, : *1120-28-1 methyl icosanoate*, URL: <http://www.chemnet.com/cas/supplier.cgi?terms=1120-28-1&l=de&exact=dict&f=plist&mark=&submit.x=0&submit.y=0>, Zugriff am 09.07.2012.
- [43] ChemNet, : *929-77-1 Docosanoic acid methyl ester*, URL: <http://www.chemnet.com/cas/supplier.cgi?terms=929-77-1&l=de&exact=dict&f=plist&mark=&submit.x=0&submit.y=0>, Zugriff am 09.07.2012.
- [44] Chevron, 2007: *Diesel Fuels Technical Review*, URL: http://www.chevron.com/products/prodserv/fuels/documents/Diesel_Fuel_Tech_Review.pdf, Zugriff am 30.11.2011.
- [45] Chickos, J.S., , Wilson, J.A., 1997: *Vaporization Enthalpies at 298.15 K of the n-Alkanes from C21 to C28 and C30*, J. Chem. Eng. Data, 42(1), 190–197.
- [46] Chou, G.F., Prausnitz, J.M., 1986: *Adiabatic flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state*, Fluid Phase Equilib., 30, 75–82.
- [47] Chueh, P.L., Prausnitz, J.M., 1967: *Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures*, AIChE J., 13(6), 1099–1107.
- [48] Corana, A., Marchesi, M., Martini, C., Ridella, S., 1987: *Minimizing Multimodal Functions of Continuous Variables with the SSimulated Annealing Algorithm*, ACM Trans. Math. Softw., 13(3), 262–280.
- [49] Cotterman, R.L., Bender, R., Prausnitz, J.M., 1985: *Phase equilibria for mixtures containing very many components. Development and application of continuous thermodynamics for chemical process design*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 24(1), 194–203.
- [50] Cotterman, R.L., Prausnitz, J.M., 1985: *Flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures by use of an equation of state*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 24(2), 434–443.
- [51] Cox, J., Wagman, D., Medvedev, V., 1984: *CODATA key values for thermodynamics*, Hemisphere Pub. Corp., New York.

- [52] Das, S., Singh, R., 1999: *Tests of Predictive Viscosity Models for Pure Liquids*, Int. J. Thermophysics, 20(3), 815–823.
- [53] Daubert, T.E., 1994: *Petroleum fraction distillation interconversions*, Hydrocarbon Process., 73(9), 75–78.
- [54] DDBST - Dortmund Data Bank Software & Separation Technology GmbH, 2013: *Dortmund Data Bank Version 2013*.
- [55] DIN EN 14214, 2014: *Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren*.
- [56] DIN EN 590, 2014: *DIN EN 590:2014, Automotive fuels - Diesel fuel - Requirements and test methods*.
- [57] Draper, N., Smith, H., 1981: *Applied regression analysis*, Wiley series in probability and mathematical statistics, Wiley, 2. Auflage.
- [58] Eckert, E., 1999: *Non-Traditional Characterization of Petroleum Mixtures in Terms of Selected Components*, Collect. Czech. Chem. Commun., 64(3), 571–584.
- [59] Eckert, E., 2001: *Do we need pseudocomponents?*, Chem. Listy, 95(6), 368–373.
- [60] Eckert, E., Belohlav, Z., Vaněk, T., Zamostny, P., Herink, T., 2007: *ANN modelling of pyrolysis utilising the characterisation of atmospheric gas oil based on incomplete data*, Chem. Eng. Sci., 62(18-20), 5021–5025, <ce:title>19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering</ce:title> <ce:subtitle>ISCRE-19</ce:subtitle>.
- [61] Eckert, E., Vanek, T., Belohlav, Z., Zámotný, P., 2012: *Effective characterization of petroleum C7+ fractions*, Fuel, 102, 545–553.
- [62] Eckert, E., Vaněk, T., 2005: *Extended Utilization of the Characterization of Petroleum Mixtures Based on Real Components*, Chem. papers, 59(6a), 428–433.

- [63] Eckert, E., Vaněk, T., 2005: *New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes*, *Comput. Chem. Eng.*, 30, 343–356.
- [64] Eckert, E., Vaněk, T., 2009: *Improvements in the selection of real components forming a substitute mixture for petroleum fractions*, *Chem. papers*, 63(4), 399–405.
- [65] Edmister, W.C., 1961: *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, Band 1, Gulf Publishing Company.
- [66] Elbro, H.S., Fredenslund, A., Rasmussen, P., 1991: *Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(12), 2576–2582.
- [67] Ely, J.F., Hanley, H.J.M., 1981: *Prediction of transport properties. 1. Viscosity of fluids and mixtures*, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 20(4), 323–332.
- [68] Fahim, M.A., Alsahhaf, T.A., Elkilani, A.S., 2010: *Fundamentals of petroleum refining*, Elsevier, 1. Auflage.
- [69] Farrell, J.T., Cernansky, N.P., Dryer, F.L., Friend, D.G., Hergart, C.A., Law, C.K., McDavid, R., Mueller, C.J., Pitsch, H., 2007: *Development of an experimental database and kinetic models for surrogate diesel fuels*, SAE Technical Paper 2007-01-0201.
- [70] Finke, H.L., Scott, D.W., Gross, M.E., Messerly, J.F., Waddington, G., 1956: *Cycloheptane, Cyclooctane and 1,3,5-Cycloheptatriene. Low Temperature Thermal Properties, Vapor Pressure and Derived Chemical Thermodynamic Properties*, *J. Am. Chem. Soc.*, 78(21), 5469–5476.
- [71] Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., 1975: *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*, *AIChE J.*, 21(6), 1086–1099.
- [72] Ghosh, P., Jaffe, S.B., 2006: *Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(1), 346–351.
- [73] Gmehling, J., Kolbe, B., Kleiber, M., Rarey, J., 2012: *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley, Weinheim, Deutschland.

- [74] Gmehling, J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., Joh, R., 1998: *A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension*, Ind. Eng. Chem. Res., 37(12), 4876–4882.
- [75] Gmehling, J., Wittig, R., Lohmann, J., Joh, R., 2002: *A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension*, Ind. Eng. Chem. Res., 41(6), 1678–1688.
- [76] Gmehling, J., Li, J., Schiller, M., 1993: *A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties*, Ind. Eng. Chem. Res., 32(1), 178–193.
- [77] Gmehling, J., Rasmussen, P., 1982: *Flash points of flammable liquid mixtures using UNIFAC*, Ind. Eng. Chem. Fundament., 21(2), 186–188.
- [78] Goffe, B., 1994: URL: www.netlib.org/opt/simann.f, www.netlib.org
Keywords: simann
Version 3.2
Date 01 22 1994
Retrieved on 2013 01 31.
- [79] Goffe, W.L., Ferrier, G.D., Rogers, J., 1994: *Global Optimization of Statistical Functions with Simulated Annealing*, J. Econ., 60, 65–99.
- [80] Gomez-Prado, J., Zhang, N., Theodoropoulos, C., 2008: *Characterisation of heavy petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation*, Energy, 33(6), 974–987.
- [81] Greenfield, M.L., Lavoie, G.A., Smith, C.S., Curtis, E.W., 1998: *Macroscopic Model of the D86 Fuel Volatility Procedure*, SAE Technical Paper 982724.
- [82] Hanley, B., 1998: *A model for the calculation and the verification of closed cup flash points for multicomponent mixtures*, Process Safety Progress, 17(2), 86–97.
- [83] Hariu, O.H., Sage, R.C., 1969: *Crude split figured by computers*, Hydrocarbon Process., 48(4), 143–148.
- [84] He, J., Watson, L.T., Sosonkina, M., 2009: *Algorithm 897: VTDIRECT95: Serial and Parallel Codes for the Global Optimization Algorithm Direct*, ACM Trans.

- Math. Softw., 36(3), 17:1–17:24.
- [85] Hecht, G., Kaiser, J., Weber, K., 1985: *Zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffkomplexbgemischen durch Repräsentativkomponenten*, Chem. Techn., 37(3), 116–118.
- [86] Hoffmann, U., Hofmann, H., 1971: *Einführung in die Optimierung*, Verlag Chemie, Weinheim.
- [87] Hshieh, F.Y., 1997: *Correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds*, Fire Mater., 21(6), 277–282.
- [88] Hu, S., Towler, G., Zhu, X.X., 2002: *Combine Molecular Modeling with Optimization to Stretch Refinery Operation*, Ind. Eng. Chem. Res., 41(4), 825–841.
- [89] Hu, S., Zhu, X.X., 2001: *A general framework for incorporating molecular modelling into overall refinery optimisation*, Applied Thermal Engineering, 21(13-14), 1331–1348.
- [90] Ihmels, E.C., Gmehling, J., 2003: *Extension and Revision of the Group Contribution Method GCVOL for the Prediction of Pure Compound Liquid Densities*, Ind. Eng. Chem. Res., 42(2), 408–412.
- [91] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), 2012: *GESTIS-Stoffdatenbank*, URL: <http://gestis.itrust.de/>, Zugriff am 24.07.2012.
- [92] Jakob, A., Grensemann, H., Lohmann, J., Gmehling, J., 2006: *Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5*, Ind. Eng. Chem. Res., 45(23), 7924–7933.
- [93] Jiang, X., He, G., Wu, X., Guo, Y., Fang, W., Xu, L., 2014: *Density, Viscosity, Refractive Index, and Freezing Point for Binary Mixtures of 1,1'-Bicyclohexyl with Alkylcyclohexane*, J. Chem. Eng. Data, 59(8), 2499–2504.
- [94] Jones, D., Perttunen, C., Stuckman, B., 1993: *Lipschitzian optimization without the Lipschitz constant*, J. Optimization Theory Appl., 79(1), 157–181.
- [95] Kaes, G., 2000: *Refinery Process Modeling: A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes: Using Commercial Simulators*, Athens Prin-

- ting Company.
- [96] Karl, J., 2006: *Dezentrale Energiesysteme: neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*, Oldenbourg.
- [97] Katz, D.L., Brown, G.G., 1933: *Vapor Pressure and Vaporization of Petroleum Fractions*, *Ind. Eng. Chem.*, 25(12), 1373–1384.
- [98] Kehlen, H., Rätzsch, M.T., Bergmann, J., 1985: *Continuous thermodynamics of multicomponent systems*, *AIChE J.*, 31(7), 1136–1148.
- [99] Kehlen, H., Rätzsch, M.T., 1987: *Complex multicomponent distillation calculations by continuous thermodynamics*, *Chem. Eng. Sci.*, 42(2), 221–232.
- [100] Knothe, G., Dunn, R.O., 2009: *A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry*, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(9), 843–856.
- [101] Kokal, S.L., Sayegh, S.G., George, A.E., 1993: *Phase equilibria of crude oils using the continuous thermodynamics approach*, *Can. J. Chem. Eng.*, 71(1), 130–140.
- [102] Krishnamoorthy, V., Miller, S.F., Miller, B.G., 2010: *Empirical Approach for Predicting Viscosities of Liquid Hydrocarbon Systems: Defined Compounds and Coal Liquids and Fractions*, *Energy & Fuels*, 24(10), 5624–5633.
- [103] Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J., Font de Mora, E., 2009: *Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number*, *Energy Policy*, 37(11), 4337–4344.
- [104] Leibovici, C.F., 1993: *A consistent procedure for the estimation of properties associated to lumped systems*, *Fluid Phase Equilib.*, 87(2), 189–197.
- [105] Leibovici, C.F., Stenby, E.H., Knudsen, K., 1996: *A consistent procedure for pseudo-component delumping*, *Fluid Phase Equilib.*, 117(1-2), 225–232.
- [106] Liaw, H.J., Gerbaud, V., Chiu, C.Y., 2010: *Flash Point for Ternary Partially Miscible Mixtures of Flammable Solvents*, *J. Chem. Eng. Data*, 55(1), 134–146.

- [107] Liaw, H.J., Gerbaud, V., Li, Y.H., 2011: *Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods*, Fluid Phase Equilib., 300(1-2), 70–82.
- [108] Lin, B., Leibovici, C.F., J rgensen, S.B., 2008: *Optimal component lumping: Problem formulation and solution techniques*, Comput. Chem. Eng., 32(6), 1175–1180.
- [109] Lipkind, D., Kapustin, Y., Umnahanant, P., Chickos, J.S., 2007: *The vaporization enthalpies and vapor pressures of a series of unsaturated fatty acid methyl esters by correlation gas chromatography*, Thermochemica Acta, 456(2), 94–101.
- [110] Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J.M., 1996: *Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures*, AIChE J., 42(1), 239–248.
- [111] Lohmann, J., Joh, R., Gmehling, J., 2001: *From UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund)*, Ind. Eng. Chem. Res., 40(3), 957–964.
- [112] LookChem, : *Methyl Myristate*, URL: <http://www.lookchem.com/Methyl-myristate/>, Zugriff am 13.09.2012.
- [113] Majer, V., Svoboda, V., Kehiaian, H., 1985: *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*, IUPAC Chemical Data Series, Blackwell Scientific, Oxford.
- [114] Mehrotra, A.K., 1991: *Generalized one-parameter viscosity equation for light and medium liquid hydrocarbons*, Ind. Eng. Chem. Res., 30(6), 1367–1372.
- [115] Merker, G., Teichmann, R., 2014: *Grundlagen Verbrennungsmotoren: Funktionsweise, Simulation, Messtechnik*, ATZ/MTZ-Fachbuch, Springer Fachmedien Wiesbaden.
- [116] Microsoft, 2015: *Memory Limits for Windows and Windows Server Releases*, URL: <https://msdn.microsoft.com/en-us/library/windows/desktop/aa366778%28v=vs.85%29.aspx>, Zugriff am 28.01.2015.
- [117] Miquel, J., Castells, F., 1993: *Easy characterization of petroleum fractions*, Hydrocarbon Process., 72(12), 101–105.

- [118] Miquel, J., Castells, F., 1994: *Easy characterization of petroleum fractions*, Hydrocarbon Process., 73(1), 99–103.
- [119] Mueller, C.J., Cannella, W.J., Bruno, T.J., Bunting, B., Dettman, H.D., Franz, J.A., Huber, M.L., Natarajan, M., Pitz, W.J., Ratcliff, M.A., Wright, K., 2012: *Methodology for Formulating Diesel Surrogate Fuels with Accurate Compositional, Ignition-Quality, and Volatility Characteristics*, Energy & Fuels, 26(6), 3284–3303.
- [120] Naik, C.V., Puduppakkam, K., Wang, C., Kottalam, J., Liang, L., Hodgson, D., Meeks, E., 2010: *Applying detailed kinetics to realistic engine simulation: The surrogate blend optimizer and mechanism reduction strategies*, SAE International Journal of Engines, 3(1), 241–259.
- [121] Nau, R., 2014: *Stepwise and all-possible-regressions*, URL: <http://people.duke.edu/~rnau/411home.htm>, Zugriff am 03.11.2014.
- [122] NCCS Statistical Software, 2012: *Chapter 311 - Stepwise Regression*, URL: http://ncss.wpengine.netdna-cdn.com/wpcontent/themes/ncss/pdf/Procedures/NCSS/Stepwise_Regression.pdf, Zugriff am 03.11.2014.
- [123] Nelder, J.A., Mead, R., 1965: *A Simplex Method for Function Minimization*, Comput. J., 7(4), 308–313.
- [124] Neurock, M., Nigam, A., Trauth, D., Klein, M.T., 1994: *Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms*, Chem. Eng. Sci., 49(24), 4153–4177.
- [125] Nichita, D., Broseta, D., Leibovici, C., 2006: *Consistent delumping of multiphase flash results*, Comput. Chem. Eng., 30(6-7), 1026–1037.
- [126] Nichita, D., Leibovici, C., 2006: *An analytical consistent pseudo-component delumping procedure for equations of state with non-zero binary interaction parameters*, Fluid Phase Equilib., 245(1), 71–82.
- [127] Orbey, H., Sandler, S.I., 1996: *Analysis of excess free energy based equations of state models*, AIChE J., 42(8), 2327–2334.
- [128] Padua, A., Fareleira, J., Calado, J., 1996: *Density and Viscosity Measurements of 2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane) from 198 K to 348 K and up to 100 MPa*,

- Journal of Chemical and Engineering Data, 41(6), 1488–1494.
- [129] Paredes, M., Reis, R., Silva, A., Santos, R., Santos, G., 2011: *Densities, Sound Velocities, and Refractive Indexes of Tetralin + n-Hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K*, J. Chem. Eng. Data, 56(11), 4076–4082.
- [130] Park, J., Kim, H., 1993: *Continuous thermodynamics of phase equilibria using the beta distribution function and an equation of state*, Korean Journal of Chemical Engineering, 10(2), 71–77.
- [131] Pedersen, K., Fredenslund, A., Thomassen, P., 1989: *Properties of oils and natural gases*, Contributions in petroleum geology & engineering, Gulf Pub. Co., Book Division.
- [132] Peng, D.Y., Robinson, D.B., 1976: *A New Two-Constant Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Fund., 15(1), 59–64.
- [133] Petro-SIM™, 2011: *Petro-SIM™ Express v4.0 SP1 (Build 561)*.
- [134] Design Institute for Physical Properties, S.b.A., 2005; 2008; 2009; 2010; 2011; 2012: *DIPPR Project 801*, URL: <http://dippr.byu.edu>, Zugriff am 13.09.2012.
- [135] Pitz, W.J., Mueller, C.J., 2011: *Recent progress in the development of diesel surrogate fuels*, Prog. Energy Combust. Sci., 37(3), 330–350.
- [136] Poling, B., Prausnitz, J., Connell, J., 2000: *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill professional, McGraw-Hill Education.
- [137] Pratas, M.J., Freitas, S., Oliveira, M.B., Monteiro, S.C., Lima, Á.S., Coutinho, J.A.P., 2010: *Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters*, J. Chem. Eng. Data, 55(9), 3983–3990.
- [138] Pratas, M.J., Freitas, S., Oliveira, M.B., Monteiro, S.C., Lima, Á.S., Coutinho, J.A.P., 2011: *Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel*, J. Chem. Eng. Data, 56(5), 2175–2180.
- [139] Prugh, R.W., 1973: *Estimation of flash point temperature*, J. Chem. Educ., 50(2), A85.

- [140] Queimada, A.J., Quiñones-Cisneros, S.E., Marrucho, I.M., Coutinho, J.A.P., Stenby, E.H., 2003: *Viscosity and Liquid Density of Asymmetric Hydrocarbon Mixtures*, Int. J. Thermophysics, 24(5), 1221–1239.
- [141] Rätzsch, M., Kehlen, H., Sandner, B., 1983: *Kontinuierliche Thermodynamik von Vielstoffgemischen*, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR.: Mathematik, Naturwissenschaften, Technik, Akademie-Verlag, Berlin.
- [142] Reiter, A., Wallek, T., Mair-Zelenka, P., Siebenhofer, M., Reinberger, P., 2014: *Characterization of Crude Oil by Real-component Surrogates*, Energy & Fuels, 28(8), 5562–5571.
- [143] Riazi, M.R., Daubert, T.E., 1987: *Improved characterization of wide boiling range undefined petroleum fractions*, Ind. Eng. Chem. Res., 26(3), 629–632.
- [144] Riazi, R., 2005: *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, ASTM manual series MNL 50, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [145] Rätzsch, M.T., Kehlen, H., Schumann, J., 1989: *Computer simulation of complex multicomponent hydrocarbon distillation by continuous thermodynamics*, Fluid Phase Equilib., 51, 133–146.
- [146] Rätzsch, M., Kehlen, H., 1983: *Continuous thermodynamics of complex mixtures*, Fluid Phase Equilib., 14, 225–234.
- [147] Saldana, D.A., Starck, L., Mougín, P., Rousseau, B., Pidol, L., Jeuland, N., Creton, B., 2011: *Flash Point and Cetane Number Predictions for Fuel Compounds Using Quantitative Structure Property Relationship (QSPR) Methods*, Energy & Fuels, 25(9), 3900–3908.
- [148] Sanchez, S., Ancheyta, J., McCaffrey, W.C., 2007: *Comparison of Probability Distribution Functions for Fitting Distillation Curves of Petroleum*, Energy & Fuels, 21(5), 2955–2963.
- [149] Sarathy, S., Westbrook, C., Mehl, M., Pitz, W., Togbe, C., Dagaut, P., Wang, H., Oehlschlaeger, M., Niemann, U., Seshadri, K., Veloo, P., Ji, C., Egolfopoulos, F., Lu, T., 2011: *Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C7 to C20*, Combust. Flame, 158(12), 2338–2357.

- [150] Sattler, E., 2009: *Comparing Methods to Determine Cetane Ratings of Fuel Blends*, URL: www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA513172, Zugriff am 20.10.2014.
- [151] Satyanarayana, K., Rao, P., 1992: *Improved equation to estimate flash points of organic compounds*, J. Hazard. Mater., 32(1), 81–85.
- [152] Schmid, B., Gmehling, J., 2010: *From van der Waals to VTPR: The systematic improvement of the van der Waals equation of state*, The Journal of Supercritical Fluids, 55(2), 438–447.
- [153] Schmid, B., Gmehling, J., 2011: *The universal group contribution equation of state VTPR present status and potential for process development*, Fluid Phase Equilib., 302(1-2), 213–219.
- [154] Schmid, B., Gmehling, J., 2012: *Revised parameters and typical results of the VTPR group contribution equation of state*, Fluid Phase Equilib., 317, 110–126.
- [155] Schmid, B., Schedemann, A., Gmehling, J., 2014: *Extension of the VTPR Group Contribution Equation of State: Group Interaction Parameters for Additional 192 Group Combinations and Typical Results*, Ind. Eng. Chem. Res., 53(8), 3393–3405.
- [156] Shimy, A., 1970: *Calculating flammability characteristics of hydrocarbons and alcohols*, Fire Technology, 6(2), 135–139.
- [157] SIGMA-ALDRICH, : *Bicyclohexyl: Sicherheitsinformationen*, URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d79403?lang=de®ion=AT>, Zugriff am 09.07.2012.
- [158] SIGMA-ALDRICH, 2012: *Sicherheitsdatenblatt: 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan*, version 5.0 Überarbeitet am 11.05.2012.
- [159] Sim, W.J., Daubert, T.E., 1980: *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Undefined Mixtures*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 19(3), 386–393.
- [160] Smith, J.M., Van Ness, H.C., M.M., A., 1996: *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, McGraw-Hill chemical engineering series, McGraw-Hill, New York, 5. Auflage.

- [161] Spencer, C.F., Danner, R.P., 1973: *Prediction of bubble-point density of mixtures*, J. Chem. Eng. Data, 18(2), 230–234.
- [162] Speros, D.M., Rossini, F.D., 1960: *HEATS OF COMBUSTION AND FORMATION OF NAPHTHALENE, THE TWO METHYLNAPHTHALENES, cis AND trans- DECAHYDRONAPHTHALENE, AND RELATED COMPOUNDS*¹, J. Phys. Chem., 64(11), 1723–1727.
- [163] Teja, A.S., Sandler, S.I., Patel, N.C., 1981: *A generalization of the corresponding states principle using two nonspherical reference fluids*, Chem. Eng. J., 21(1), 21–28.
- [164] Trenzado, J.L., Matos, J.S., Alcalde, R., 2002: *Volumetric properties and viscosities of the methyl butanoate + n-heptane + cyclo-octane ternary system at 283.15 and 313.15 K and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K*, Fluid Phase Equilib., 200(2), 295–315.
- [165] Vakili-Nezhaad, G., Modarress, H., Mansoori, G., 2001: *Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions*, Chem. Eng. Process., 40(5), 431–435.
- [166] Van Gerpen, J., 2005: *Biodiesel processing and production*, Fuel Process. Technol., 86(10), 1097–1107.
- [167] Verstraete, J., Schnongs, P., Dulot, H., Hudebine, D., 2010: *Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions*, Chem. Eng. Sci., 65(1), 304–312.
- [168] Vidal, M., Rogers, W.J., Holste, J.C., Mannan, M.S., 2004: *A review of estimation methods for flash points and flammability limits*, Process Safety Progress, 23(1), 47–55.
- [169] Wauquier, J., 1995: *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets*, Nr. Band 1 in Petroleum Refining, EDITIONS TECHNIP.
- [170] Weidlich, U., Gmehling, J., 1987: *A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ_{∞}* , Ind. Eng. Chem. Res., 26(7), 1372–1381.
- [171] Wohlfarth, C., Wohlfahrt, B., : *Viscosity of Pure Organic Liquids and Binary Liquid Mixtures: Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Volume 18B: "Pure Organic Liquids"*, Zugriff am 31.07.2013.

- [172] Wu, Y., Zhang, N., 2010: *Molecular Characterization of Gasoline and Diesel Streams*, Ind. Eng. Chem. Res., 49(24), 12773–12782.
- [173] Yan, L., Zhang, X.P., Zhang, S.J., 2007: *The Study of Molecular Modeling for Heavy Oil Thermal Cracking*, Chem. Eng. Technol., 30(9), 1166–1175.
- [174] Yanowitz, J., Ratcliff, M., McCormick, R., Taylor, J., Murphy, M., 2014: *Compendium of Experimental Cetane Numbers*, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO.
- [175] Yaws, C., 2009: *Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons: Viscosity, Thermal Conductivity, and Diffusivity for more than 7800 Hydrocarbons and Chemicals, Including C1 to C100 Organics and Ac to Zr Inorganics*, Elsevier Science.
- [176] Zéberg-Mikkelsen, C., Barrouhou, M., Baylaucq, A., Boned, C., 2002: *Measurements of the Viscosity and Density Versus Temperature and Pressure for the Binary System Methylcyclohexane + 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane*, High Temp. - High Pressures, 34(5), 591–601.
- [177] Zéberg-Mikkelsen, C., Barrouhou, M., Baylaucq, A., Boned, C., 2003: *Viscosity and Density Measurements of Binary Mixtures Composed of Methylcyclohexane + cis-Decalin Versus Temperature and Pressure*, Int. J. Thermophysics, 24(2), 361–374.
- [178] Zéberg-Mikkelsen, C.K., Barrouhou, M., Baylaucq, A., Boned, C., 2003: *High-Pressure Viscosity and Density Measurements of the Ternary System Methylcyclohexane + cis-Decalin + 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane*, J. Chem. Eng. Data, 48(6), 1387–1392.