



Numerische Entwicklung von Benzin-Surrogaten unter Einsatz von Oxygenaten

Tobias Grubinger

Graz, September 2019



Tobias Grubinger

Numerische Entwicklung von Benzin-Surrogaten unter Einsatz von Oxygenaten

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science

eingereicht an der
Technischen Universität Graz

Betreuer:

Assoc.Prof.Dipl.-Ing. Dr.-techn. Thomas Wallek
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, September 2019

Masterarbeit
für
Herrn Tobias Grubinger

Numerische Entwicklung von Benzin-Surrogaten unter Einsatz von
Oxygenaten

Aufgabenstellung:

Ziel der Arbeit ist die Adaptierung und Anwendung eines für Mitteldestillate entwickelten Algorithmus zur thermodynamischen Modellierung von Surrogaten auf Benzin, sowie ein Vergleich der Surrogateigenschaften mit Messdaten des Realkraftstoffs.

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

AFFIDAVIT

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present doctoral thesis.

Date

Signature

Kurzfassung

Verbrennungsmotoren werden bereits seit Jahrzehnten unter großem Aufwand immer effizienter. Um diese stetige Verbesserung fortführen zu können ist eine Simulation der im Motor stattfindenden Verbrennung, bei unterschiedlichsten Betriebszuständen, essentiell. Sie ermöglicht es die immer strenger werdenden Reglementierungen hinsichtlich der Emission von Schadstoffen und CO₂ einzuhalten. Ihre Anwendung erfordert jedoch Kraftstoff-Surrogate die nur aus wenigen Komponenten bestehen. Diese Vereinfachung ist notwendig, da aktuelle Reaktionsmechanismen nur etwa 40 Komponenten abdecken und darüber hinaus nur für wenige der hundert im Realkraftstoff enthaltenen Komponenten die erforderlichen Stoffdaten vorliegen. Es gilt also ein Mischverhältnis aus diesen wenigen geeigneten Komponenten zu bestimmen, um so ein Surrogat zu erhalten das dem Realkraftstoff in den gewünschten Eigenschaften ähnelt und für Verbrennungssimulationen eingesetzt werden kann.

Zur numerischen Bestimmung dieser Mischverhältnisse wurde die zur Surrogatisierung von Dieselkraftstoff an der TU Graz entwickelte Software *FuelComp* genutzt. Für seine Anwendung auf Ottokraftstoffe musste *FuelComp* zunächst modifiziert, sowie seine Komponentendatenbank um einige üblicherweise in Ottokraftstoffen enthaltenen Komponenten und typische Oxygenate erweitert werden. Auf Grundlage einer Recherche über vergleichbare Arbeiten auf diesem Gebiet wurden TBP-Siedekurve, Research-Oktananzahl, Dichte und das C/H-Verhältnis als Zielgrößen der Surrogate festgelegt. Die TBP-Siedekurve wurde dabei mittels Umrechnung der typischerweise für Ottokraftstoffe verfügbaren ASTM D86-Siedekurven erhalten. Als Zielkraftstoffe wurden drei oxygenierte Kraftstoffe des Mineralölkonzerns OMV, sowie zwei Referenzkraftstoffe der FACE-Arbeitsgruppe und deren Mischungen mit Ethanol gewählt. Unter Einsatz von mindesten 5 bis maximal 10 Surrogat-Komponenten konnten exzellente Übereinstimmungen aller Zielgrößen bei fünf der untersuchten Kraftstoffe erreicht werden. Eine abschließende experimentelle Untersuchung dreier Surrogate konnte die berechneten Zielgrößen weitestgehend bestätigen.

Abstract

Since decades combustion engines are constantly being improved. To ensure this refinement for the future, simulations of the engines' combustion within different operating conditions have gained in importance. These simulations make it possible to meet the increasingly stricter requirements for pollutants and CO₂ emissions. To make use of them surrogate fuels are required, these consist only of a few components. This simplification has to be made due to a lack of reaction mechanisms which consider more than 40 components and furthermore unavailable property data for the majority of those hundreds of components which occur in real fuels. The aim must therefore be to determine the surrogates' composition with a limited set of suitable components and fit the desired properties of a target fuel with regard to its use in combustion simulations.

The numerical definition of these compositions was achieved with *FuelComp*, a software which originally was developed for diesel surrogates at TU Graz. To make this software usable for gasoline some modifications were necessary, aside from that its component database was extended by several components which are usually part of gasoline and some typical oxygenates. Research about similar scientific studies has led to the choice of TBP distillation curve, research octane number, density and C/H-ratio as the surrogates target properties. TBP curves were obtained from available ASTM D86 distillation curves with the help of conversion methods. Three oxygenated gasoline products from OMV oil group and two reference fuels from FACE working group as well as their ethanol mixtures were chosen as target fuels. The use of at least 5 and maximum 10 surrogate components has shown excellent agreement with the target properties of five considered gasolines. Finally experiments were carried out for three of the developed surrogates, which could confirm their calculated target properties.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Normung von Ottokraftstoffen	2
1.2	Siedeverhalten	4
1.3	Entwicklungen in der Surrogat-Forschung	5
1.4	Zielkriterien für Benzinsurrogate	6
1.5	Reaktionsmechanismen und ihre Anwendung auf Benzin-Surrogate	9
2	Adaption von <i>FuelComp</i> zur Anwendung auf Benzin	11
2.1	Erweiterung der Komponentendatenbank	11
2.2	Oktanzahl als zusätzliches Kriterium	15
2.3	Oxygenatanteil als zusätzliches Kriterium	20
2.4	Volumenbezogene TBP-Siedelinie	20
2.5	Umrechnung der ASTM D86-Siedelinien	22
3	Surrogatisierung von Benzin	26
3.1	Zielkraftstoffe	26
3.2	Wahl der Zielkriterien	27
3.3	Anzahl der Surrogat-Komponenten	28
3.4	Numerische Komponentenwahl	28
3.5	Modellierung der TBP-Siedelinien	31
4	Ergebnisse	34
4.1	FACE C	34
4.2	FACE H	38
4.3	OMV95EtOH	41
4.4	OMV95ETBE	45
4.5	OMV100ETBE+MTBE	47
4.6	Manuelle Verbesserung einzelner Surrogate	49
4.7	FACE Ethanolmischungen	52
4.8	Vergleich mit Ahmed et al.	54
4.9	Experimenteller Vergleich	55
5	Zusammenfassung und Ausblick	59
6	Anhang	61
6.1	Symbolverzeichnis	61
6.2	Literatur	63

1 Einleitung

Der lateinische Begriff *surrogatus* bedeutet übersetzt Ersatz, spricht man von einem Surrogat ist damit ein Ersatzstoff gemeint. Im Kontext der Petro-Chemie ist darunter ein Gemisch zu verstehen, das einem realen Kohlenwasserstoff-Gemisch hinsichtlich einer oder mehrerer Eigenschaften ähnelt. Bei Kraftstoffen können diese Eigenschaften beispielsweise das Zündverhalten, die Dichte, die molekulare Struktur enthaltener Komponenten oder das Siedeverhalten des Gemischs sein. Kraftstoff-Surrogate kommen bei Verbrennungssimulationen im Bereich der Motorenentwicklung zum Einsatz, denn die Komplexität realer Gemische würde aufgrund tausender enthaltenen Komponenten rasch zu einer Erschöpfung verfügbarer Computerressourcen führen. Hinzu kommt, dass bisher kein Reaktionsmechanismus entwickelt wurde, der umfangreich genug wäre um solche Simulationen mathematisch ausreichend zu definieren. Als Kompromiss greift man daher auf die behelfsmäßigen Surrogate zurück. Das Ziel einer Surrogatisierung ist es nun ein Mischverhältnis aus geeigneten Komponenten zu finden, das die gewünschten Eigenschaften (Zielgrößen) des Kraftstoffs erreicht. Dieses Mischverhältnis zu bestimmen kann großen mathematischen Aufwand verursachen und ist in der Regel nur numerisch lösbar. In dieser Arbeit wurde hierfür die an der TU Graz, ursprünglich für Diesel, entwickelte Software *FuelComp* genutzt.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick zu den in den USA und Europa vorliegenden Bestimmungen für Ottokraftstoffe gegeben, außerdem wird näher auf relevante Zielgrößen eingegangen, insbesondere auf das Siedeverhalten und dessen Bestimmung. Die durchgeführte Recherche zu aktuellen Surrogaten, sowie geeigneter Reaktionsmechanismen, bildet eine Grundlage für die in Kapitel 2 behandelte Adaption der Software *FuelComp* und ihre Anwendung auf Benzin. Kapitel 3 behandelt die Wahl der Zielkraftstoffe und Komponenten bzw. deren Anzahl, sowie die Wahl der Zielkriterien im Vorfeld der durchgeführten Surrogatisierungen. Abschließend werden in Kapitel 4 die Surrogate von fünf Kraftstoffen vorgestellt, die deren Eigenschaften am besten reproduzieren konnten. Hierfür wurden jeweils alle der verfügbaren Komponenten bereitgestellt bzw. nur Komponenten bereitgestellt die Teil entsprechend umfangreicher Reaktionsmechanismen sind. Zusätzlich wurden zwei der erhaltenen Surrogate durch manuelle Aufnahme bzw. durch Tauschen von Komponenten verbessert. Abschließend wurden drei der entwickelten Surrogate experimentell untersucht, dabei wurden ihre Siedelinien nach ISO EN ISO 3405 (das Pendant zu ASTM D86), ihre Research-Oktananzahlen, sowie ihre Dichten (bei 15 °C) bestimmt und den entsprechenden Eigenschaften ihrer Zielkraftstoffe gegenübergestellt.

1.1 Normung von Ottokraftstoffen

In Europa werden die länderspezifischen Normen für Ottokraftstoffe seit 1993 in der europäischen Norm EN228 [45] fortlaufend vereint. In ihr wird zwischen drei bleifreien Kraftstoffen unterschieden, welche im deutschsprachigen Raum als *Normalbenzin*, *Super* und *Super Plus* bezeichnet werden. Der vordergründige Unterschied zwischen diesen Sorten liegt in ihrer Research-Oktanzahl (ROZ) bzw. ihrer Motor-Oktanzahl (MOZ) – *Super* und *Super Plus* unterscheiden sich gar ausschließlich darin. Für die Sorte *Normal* wird eine MOZ von 82,5 und eine ROZ von 91 verlangt, für *Super* eine MOZ von 85 und eine ROZ von 95 und für *SuperPlus* eine MOZ von 88 und eine ROZ von 98. Weitere in Norm EN228 festgelegte Eigenschaften sind in Tabelle 1-1 angegeben.

Kennwert	Minimum	Maximum
Dichte bei 15 °C [kg/m^3]	720	775
Siedeende [°C]		210
Aromatengehalt [Vol.%]		35,0
Olefingehalt [Vol.%]		18,0
Benzolgehalt [Vol.%]		1,0
Sauerstoffgehalt [Mass.%]		3,7

Tab. 1-1: Auszug einiger Vorgaben laut EN228 für unterschiedliche Benzin-Sorten

Nach dem Aus für verbleite Ottokraftstoffe wurden sauerstoffhaltige Additive, sogenannte Oxygenate, zur Steigerung der Oktanzahl verwendet – zu diesen zählen vorwiegend Alkohole und Ether. Ihre Beimengung kann zu einer Senkung von Schadstoffen führen, allerdings zeigen manche Studien, dass damit eine Erhöhung der Stickoxid-Emissionen verbunden ist [7]. Der maximal zulässige Sauerstoffgehalt unterscheidet in EN228 zwei Benzin-Sorten, die unter der der Bezeichnung *E5* bzw. *E10* bekannt sind. Die Sorte *E5* darf maximal einen Sauerstoffgehalt von 2,7 Massenprozent aufweisen, für die Sorte *E10* sind 3,7 Massenprozent zulässig. Zu einigen Oxygenaten sind in EN228 zudem Grenzwerte für *E10*-Benzin angegeben (siehe Tabelle 1-2).

Oxygenat	Maximum in Vol.%
Methanol	3,0
Ethanol	10,0
Isopropylalkohol	12,0
Isobutylalkohol	15,0
tert-Butylalkohol	15,0
Ether (mit min. 5 C-Atomen)	22,0
andere Mono-Alkohole und Ether	15,0

Tab. 1-2: Grenzwerte einiger sauerstoffhaltiger Additive (Oxygenate) laut EN228 für die Benzin-Sorte *E10* mit einem Sauerstoffgehalt von maximal 3,7 Massenprozent.

Zunehmend strengere Abgasvorschriften haben die Entwicklung von kleineren, aufgeladenen Ottomotoren vorangetrieben. Diese Motoren benötigen für ihren schadlosen Betrieb Kraftstoff mit ausreichend hoher Oktanzahl. Aufgrund der damit verbundenen sinkenden Nachfrage ist Normalbenzin in den meisten Ländern der EU kaum noch erhältlich. Am US-amerikanischen Markt lässt sich zwar eine ähnliche Entwicklung beobachten, allerdings weitaus schwächer ausgeprägt, wodurch niederoktaniger Kraftstoff der Sorte *regular* den US-Markt nach wie vor dominiert. Im Jahr 2017 lag dessen Anteil am Gesamtbedarf bei über 86% [46]. Die Beimengung von Ethanol ist in den USA weniger streng reglementiert als in Europa, zwar ist hier hauptsächlich *E10* marktrelevant, erlaubt sind jedoch bis zu 85 Vol.% Ethanol [47]. Das Pendant zur EN228 stellt die US-amerikanische Norm ASTM D4814 [8] dar. Darin werden zehn Eigenschaften behandelt, welche in der Surrogatisierungs-Software *FuelComp* bisher nicht als Zielgrößen vorgesehen sind. Eigenschaften wie Dichte, Heizwert und Viskosität sind in ASTM D4814 nicht definiert. Die Anforderungen hinsichtlich des Siedeverhaltens werden durch den Dampfdruck, die minimalen bzw. maximalen Verdampfungsgrade bei 70 °C, 100 °C und 150 °C, sowie den Siedeendpunkt bei maximal 225 °C definiert [44] – sie entsprechen, bis auf marginale Unterschiede, den Vorgaben in EN228. Zudem sind Oktanzahlen nicht Teil der US-Norm, diese werden auf bundesstaatlicher Ebene geregelt, weshalb sich die in den USA gebräuchliche Oktanzahl AKI (Anti-Knock Index) für die Sorte *regular* zwischen 85 und 88 bewegt [49]. Ebenso werden die zulässigen Anteile von Oxygenaten regional oder bundesstaatlich vorgegeben, einige amerikanische Bundesstaaten wie etwa Kalifornien haben MT-BE aufgrund seiner giftigen Abbauprodukte bzw. seines Vorfindens im Trinkwasser bereits im Jahr 2002 verboten, andere Bundesstaaten verfolgen ähnliche Ziele [44]. Abbildung 1-1 soll einen Eindruck über die Vielzahl an Bestimmungen am US-Markt geben.

Eine TBP-Analyse (True Boiling Point) ist eine im Laborbereich angewendete Methode um Gemische möglichst akkurat destillativ zu trennen. Sie ist keine eindeutig genormte Analyse-Methode, dennoch wird sie in der Norm ASTM 2892 behandelt und häufig auf deren Grundlage reproduziert. Aufgrund des Einsatzes einer Batch-Destillationskolonne mit mehr als 15 theoretischen Stufen, bei einem Rückflussverhältnis von 5:1 ist sie hinsichtlich Zeit und Kosten weitaus aufwändiger als eine ASTM D86-Analyse [33, S. 89] – eine TBP-Analyse kann etwa 48 Stunden in Anspruch nehmen, während es bei einer D86-Analyse nur ca. 45 Minuten sind [36]. Obwohl der Messapparat selbst keiner Norm unterliegt, variieren die Ergebnisse unterschiedlicher Labore für dieselben Proben nur geringfügig. Diese niedrige Schwankungsbreite spricht für eine nahezu ideale Auftrennung der Komponenten [43, S. 1994]. Der höhere Aufwand in der Auftrennung der Probe kommt der physikalischen Aussagekraft der Analyse zugute, weshalb eine TBP-Siedelinie die bevorzugte Messgröße zur Surrogatisierung von Kohlenwasserstoffgemischen ist. Ein grundlegender Unterschied zu ASTM D86 besteht darin, dass TBP-Siedelinien sowohl auf das verdampfte Volumen, als auch die verdampfte Masse bezogen sein können.

Eine gut reproduzierbare und aufgrund einer nahezu vollständigen Trennung der Komponenten zugleich aussagekräftige Analyse-Methode ist die sogenannte simulierte Destillation (SD). Sie nutzt als Messprinzip die gaschromatographische Trennung der Komponenten. Neben dem Siedeverhalten kann aus den Chromatogrammen auch die Zusammensetzung des Gemisches bestimmt werden. Die SD-Siedelinie unterscheidet sich nur unwesentlich von einer TBP-Siedelinie, ob beide Siedelinien als identisch angesehen werden dürfen wird unter Fachleuten jedoch kontrovers gesehen [36]. Das detektierte Messsignal der Gaschromatographie verhält sich proportional zur Masse der Komponenten, weshalb die Siedelinie einer simulierten Destillation immer auf die Masse bezogen ist. Während für Diesel nach ASTM D2887 häufig normgerechte SD-Siedelinien verfügbar sind, gestaltet sich die Beschaffung von Siedelinien nach ASTM D3710, dem Pendant für Benzin, als schwierig. Zwar werden von mehreren Herstellern Messautomaten angeboten die in der Lage sind Siedekurven nach ASTM D3710 zu vermessen, jedoch ist der Zugang zu solchen Daten für Forschungszwecke sehr limitiert [4, S. 294].

1.3 Entwicklungen in der Surrogat-Forschung

Grundsätzlich erfordern mehr Eigenschaften, die von einem Surrogat wiedergegeben werden sollen, auch eine größere Zahl an Surrogat-Komponenten. Betrachtet man die einfachste Variante eines Surrogats, bestehend aus nur einer Komponente, gestaltet sich bereits die Surrogatisierung einzelner Eigenschaften als schwierig. Dennoch wur-

de z.B. iso-Oktan als Surrogat für Ottokraftstoff genutzt um die Flammenausbreitung in der Brennkammer zu untersuchen [26].

Binäre Mischungen erlauben die exakte Nachbildung einzelner Eigenschaften, wie z.B. der Research-Oktananzahl (ROZ). Der bekannteste Ableger eines solchen Surrogats ist das sogenannte *Primary-Reference-Fuel* (PRF), welches aus den Komponenten n-Heptan und iso-Oktan besteht und definitionsgemäß bei der Bestimmung der ROZ zum Einsatz kommt [27]. Das tatsächliche Zündverhalten hängt jedoch auch mit der Betriebsweise eines Motors zusammen und kann neben der ROZ z.B. auch über die Motor-Oktananzahl (MOZ) ausgedrückt werden. Um sowohl ROZ als auch MOZ korrekt wiederzugeben sind PRFs unzureichend, da diese weder Olefine, Aromaten noch Naphthene (sog. Cycloalkane) enthalten [26], [19].

Durch Ergänzung von Toluol konnte mit sogenannten *Toluene-Reference-Fuels* (TRF), bestehend aus n-Heptan, iso-Oktan und Toluol, das Zündverhalten von Ottokraftstoff zufriedenstellend nachgebildet werden [26]. Jedoch ist TRF für die Abbildung komplexer Eigenschaften unzulänglich. So gelingt es mit TRF etwa nicht die Siedelinie von Ottokraftstoffen zu beschreiben, da sich dessen Siedebereich etwa von 20 °C bis 200 °C erstreckt, während die Siedepunkte dieser drei Komponenten innerhalb eines Temperaturbereichs von 98 °C bis 110 °C liegen.

Sollen komplexere Eigenschaften wie das Siedeverhalten, die molekularen Strukturen oder die Verbrennung bzw. Bildung von Schadstoffen in Verbrennungsmotoren wiedergegeben werden, muss die Anzahl an Surrogat-Komponenten erhöht werden [27]. Im folgenden Abschnitt sind vergleichbare Arbeiten zu Benzin-Surrogaten zusammengefasst, die diesem Anspruch gerecht werden wollen und daher mehr als drei Komponenten enthalten.

1.4 Zielkriterien für Benzinsurrogate

Um abschätzen zu können welche Zielkriterien für Benzin relevant sind und zudem Prioritäten zu setzen, wurde eine Recherche zu vergleichbaren Arbeiten und ihren zugrundeliegenden Zielkriterien durchgeführt. In Tabelle 1-3 sind die bei der Entwicklung aktueller Benzin-Surrogate gewählten Zielkriterien und den darin verwendeten Komponenten angegeben. Von diesen 11 Arbeiten wurden in 7 Fällen, sowohl das Siedeverhalten als auch das C/H-Verhältnis als Zielkriterium gewählt. Zur Charakterisierung der Zündwilligkeit wurde in 6 Fällen die Research-Oktananzahl (ROZ) und in 5 Fällen die Motor-Oktananzahl (MOZ) als Zielgröße gewählt, der Anti-Knock-Index (AKI), der Mittelwert aus MOZ und ROZ, in lediglich einem Fall. Allerdings wurden diese Oktananzahlen durch unterschiedliche Vorgehensweisen bestimmt (näheres dazu in

Abschnitt 2.2). Die Dichte fand nur in zwei der angeführten Arbeiten Anwendung, der Heizwert in dreien.

Damit zeigt sich, dass Siedeverhalten und C/H-Verhältnis eine zentrale Bedeutung bei der Surrogatisierung von Benzin haben - wie auch in etlichen Arbeiten erörtert wird. Pera & Knop [26] heben die Relevanz des C/H-Verhältnisses hervor, da mit ihm auch andere Eigenschaften wie die Dichte oder der Heizwert verknüpft sind. Ferner sei seine Bedeutung im Zusammenhang mit der Verbrennungs-Stöchiometrie und den entstehenden Schadstoffen, insbesondere bei nicht oxygenierten Kraftstoffen hoch. Mehl et al. [23] schreiben dem C/H-Verhältnis hohe Relevanz hinsichtlich des Zündverhaltens zu, insbesondere beeinflusse es die Flammgeschwindigkeit und -Temperatur, sowie den Heizwert.

Su & Chen [37] und Abianeh et al. [2] weisen auf die besondere Bedeutung der Siedelinie hin, ihre Charakteristik hängt eng mit dem Verdampfen des in den Brennraum eingebrachten Kraftstoff-Sprühnebels zusammen und spielt damit eine wichtige Rolle in der Motorenentwicklung mittels CFD-Simulationen. Die Nachbildung einer Siedelinie gestaltet sich jedoch schwieriger als jene simpler Eigenschaften wie Dichte (bei 15 °C) oder das C/H-Verhältnis – schließlich handelt es sich dabei nicht um eine durch einen Zahlenwert ausgedrückte Gemisch-Eigenschaft, sondern um eine (physikalisch bzw. mathematisch gesehen) 2-dimensionale Gemisch-Eigenschaft.

Die Anteile der enthaltenen Kohlenstoff-Typen können nach dem PIONA-Schema (Paraffine, Isomere, Olefine, Naphthene und Aromaten) oder, etwas vereinfacht, nach Alkanen (n-Alkane und iso-alkane), Alkenen (Olefine und Aromaten) und Naphthenen (Cycloalkane) unterschieden werden. Sind alle PIONA-Stoffgruppen im Surrogat enthalten kann die Empfindlichkeit (engl. sensitivity) $S = ROZ - MOZ$ eines Zielkraftstoffs eher erreicht werden, daher haben Kukkadapu et al. [19] die PIONA-Volumenanteile als Zielgröße gewählt. In anderen Arbeiten wie z.B. [4] oder [15] wurde lediglich durch die zu Beginn vorgenommene Auswahl der Surrogatkomponenten versucht die Stoffgruppen-Anteile im Zielkraftstoff zu erreichen. Mehl et al. [23] erwähnen insbesondere den großen Einfluss des Aromatengehalts auf Ruß- und Schadstoffemissionen.

Quelle	Zielkriterien	Komponenten im Surrogat
[3]	Siedelinie (Gleichungsbasierte bestimmung der Zusammensetzung)	iso-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, n-Dodekan
[2]	ROZ und MOZ, Siedelinie, Dichte, H/C-Verhältnis, Heizwert	n-Pentan, iso-Pentan, iso-Hexan, iso-Oktan, Toluol, n-Dodekan, 2-Penten
[4]	ROZ (mittels Zündverzug), Siedekurve, Dichte, Kohlenstofftypen, H/C-Verhältnis	n-Butan, iso-Heptan, iso-Pentan, iso-Oktan, n-Heptan, Toluol
[15]	Soffgruppen, Dampfdruck, Siedeverhalten	n-Butan, iso-Pentan, Ethanol, n-Hexan, iso-Oktan, n-Oktan, Toluol, 1,2,4-Trimethylbenzol, n-Tridecane
[19]	Anteil von Alkanen, Alkenen und Aromaten, ROZ, MOZ	wie in [23]
[23]	Anteil an Kohlenstofftypen, H/C-Verhältnis, AKI (Anti Knock Index) auf Basis entwickelter Korrelationen	iso-Oktan, n-Heptan, Toluol, 2-Penten
[25]	ROZ bzw. MOZ, TBP-Siedelinie, H/C-Verhältnis und unterer Heizwert	1-Pentane, n-Propylbenzol, Toluol, Methyl-Cyclohexan, iso-Hexan, iso-Oktan, n-Pentan, n-Heptan
[26]	H/C-Verhältnis, O/C-Verhältnis, Molmasse, ROZ, MOZ	n-Heptan, iso-Oktan, Cyclohexan, Toluol, Cyclohexen, Ethanol
[28]	Siedelinie, unterer Heizwert, H/C-Verhältnis, ROZ und MOZ	iso-Hexan, iso-Oktan, n-Heptan, Toluol, Styrol, Methylcyclohexan, 1-Penten
[35]	wie in [23]	n-Butan, n-Heptan, iso-Pentan, iso-Heptan, iso-Octan, Toluol
[37]	wie in [3]	iso-Pentan, n-Heptan, Toluol, iso-Oktan, Propyl-Cyclohexan, Undekan

Tab. 1-3: Auflistung vergleichbarer Publikationen zu Benzin-Surrogaten

Die in Tabelle 1-3 angegebenen Arbeiten haben häufig gemein, dass ihre Surrogatkomponenten im Vorfeld hinsichtlich bestimmter Gesichtspunkte ausgewählt werden - z.B. aufgrund ihres Vorhandenseins in (möglichst detaillierten) Reaktionsmechanismen, oder um die Stoffgruppen-Anteile (PIONA) des Realkraftstoffs bereits durch eine Vorauswahl zu erreichen. Einen anderen Weg gingen Zhang et al. in ihrer Arbeit [52] aus dem Jahr 2018. Darin wurde neben Kerosin auch Benzin surrogatisiert, hierfür wurden zunächst Randbedingungen für die gewählten Zielgrößen RVP (Reid Vapour Pressure), Flammpunkt, oberer Heizwert, Dichte, dynamische Viskosität, Mischungsgröße der Gibbs'schen freien Enthalpie (zur Vorhersage der Phasenstabilität) und

der Oxygenatanteil festgelegt. Jede Komponente der Datenbank die diese Randbedingungen erfüllt kommt in die engere Auswahl. Der Optimier-Algorithmus soll aus ihnen nun jene 6 Komponenten auswählen (und deren Mischverhältnis definieren), die die Zielgrößen am besten treffen. Im letzten Schritt sollen dann wiederum zwei Komponenten der Datenbank ergänzt werden. Welche beiden Komponenten, bei welcher Zusammensetzung, die Zielfgrößen am besten treffen ist Aufgabe einer zweiten Optimierung.

1.5 Reaktionsmechanismen und ihre Anwendung auf Benzin-Surrogate

Der im Rahmen dieser Arbeit genutzte Algorithmus *FuelComp*, wurde zur Charakterisierung von Diesel und Biodiesel Surrogaten von Reiter [31] entwickelt, seine Adaption für eine Anwendung auf Benzin wird in Kapitel 2 behandelt. Eine der Stärken von *FuelComp* ist es, eine beliebige Zahl an Komponenten hinsichtlich der Minimierung von Residuen, algorithmisch auf die gewünschte Zahl an Surrogat-Komponenten einzuschränken zu können. Da die Anwendung eines Kraftstoff-Surrogats letztendlich die simulierte Oxidation in der Brennkammer umfasst, ist es konsequent *FuelComp* vorrangig Komponenten bereitzustellen, für die bereits Reaktions-Mechanismen entwickelt wurden. Idealerweise sollten diese Mechanismen möglichst viele Komponenten der *FuelComp*-Datenbank beinhalten um die Möglichkeiten von *FuelComp* auszuschöpfen. Eine Surrogatisierung sollte aber mindestens 10 Komponenten einschließen, wenn, wie in Punkt 3.3 erläutert, das Surrogat aus 5 bis 10 Komponenten bestehen soll.

Quelle	enthaltene Komponenten	davon nutzbare Komponenten
Naik et al. [25]	26	16
Mehl et al. [24]	-	21
Ra & Reitz [29]	43	20
Meeks et al. [22]	20	11

Tab. 1-4: Angewendete Reaktionsmechanismen

Tan et al. [38] bietet einen umfassenden Überblick zu Reaktions-Mechanismen die u.a. als Grundlage für die Surrogatisierung von Benzin genutzt werden können. Von den 44 darin behandelten Mechanismen entfallen 19 auf 3-komponentige, 13 auf 4-komponentige und 6 auf 5-komponentige Mechanismen. Darüber hinaus werden 6 mehrkomponentige Mechanismen erwähnt, besonders diese sind letztendlich zur Anwendung in *FuelComp* interessant. Aus ihnen wurden die beiden Mechanismen von Naik [25] und Ra & Reitz [29] aufgrund ihres Umfangs ausgewählt. Als Ergänzung

wurden auch die Mechanismen von Mehl et al. [24] aus dem Jahr 2017 bzw. von Meeks et al. [22] aus dem Jahr 2008 genutzt. Tabelle 1-4 vergleicht die angewendeten Mechanismen hinsichtlich der Anzahl enthaltener Komponenten bzw. der aufgrund ausreichender Stoffdaten nutzbaren Komponenten.

2 Adaption von *FuelComp* zur Anwendung auf Benzin

Die Software *FuelComp* wurde zur numerischen Bestimmung von Diesel-Surrogaten entwickelt. Dazu wird eine Datenbank an Komponenten und zahlreichen Stoffdaten in Verbindung mit thermodynamischen Modellen genutzt. Die Massenanteile der Surrogat-Komponenten stellen dabei die mathematischen Variablen dar, die nach numerischen Methoden wie etwa dem *Simulated Annealing* Verfahren ermittelt werden. Die Nutzung einer Datenbank, sowie die Möglichkeit geeignete Komponenten mittels Algorithmen zielgerichtet auszuwählen, ist eine kennzeichnende Stärke der Software.

Um die bisher auf Dieselkraftstoffe angewendete Software ebenso für Ottokraftstoffe einzusetzen, bedurfte es neben einiger Änderungen bzw. Erweiterungen im Programm selbst, auch einer Aufbereitung von Eingabegrößen. Die bereits zur Entwicklung von Diesel-Surrogaten geschaffene Datenbank beinhaltete 76 Komponenten, deren Siedepunkte einen Bereich von 28 °C bis 392 °C umfassen. Da der Siedebeginn von Benzin auch unter 0 °C liegen kann war eine Erweiterung um leichtsiedende Komponenten notwendig. Zudem wurden aufgrund des verstärkten Einsatzes von Benzin-Additiven, auch gängige Oxygenate in die Komponentendatenbank aufgenommen.

Dieses Kapitel erläutert alle notwendigen Schritte für eine Surrogatisierung von Benzin mittels *FuelComp*, die im Vorfeld angefallen sind.

2.1 Erweiterung der Komponentendatenbank

Um die Komponentendatenbank hinsichtlich einer Anwendung auf Benzin zu erweitern, wurde zunächst eine Recherche über vorhandene Benzin-Surrogate durchgeführt. Jene Komponenten die bereits in vergleichbaren Arbeiten Anwendung fanden, wurden für die Erweiterung automatisch in Betracht gezogen (siehe Tabelle 1-3). Ein besonderes Augenmerk lag zudem auf Oxygenaten, sowie auf typischen fossilen Kraftstoff-Komponenten mit einer Siedetemperatur unter 80 °C. Dieser Temperaturbereich war in der vorhandenen Datenbank, welche bisher nur für Diesel-Surrogate genutzt wurde, unterrepräsentiert. Insbesondere lag ein Mangel an Alkenen und Naphthenen in diesem Temperaturbereich vor. Insgesamt konnte *FuelComp* um die 22 in Tabelle 2-1 angeführten Komponenten erweitert werden. Voraussetzung für eine Aufnahme war die Verfügbarkeit diverser Stoffdaten und Modell-Parameter dieser Komponenten. Für einige der neu aufgenommenen Komponenten waren nicht alle der von *FuelComp* verlangten Stoffdaten verfügbar, jedoch waren diese für die Surrogatisierung von Benzin nicht anwendbar – wie etwa die Cetanzahl oder der Parachor.

Bezeichnung	CAS-Nr.	Summenformel	Typ
n-Butan	106-97-8	C ₄ H ₁₀	n-Alkan
Neopentane	463-82-1	C ₅ H ₁₂	iso-Alkan
2-Butin	503-17-3	C ₄ H ₆	Alkin
1-Penten	109-67-1	C ₅ H ₁₀	Alken
n-Pentan	109-66-0	C ₅ H ₁₂	n-Alkan
2-Methyl-2-Buten	513-35-9	C ₅ H ₁₀	Alken
Neohexane	75-83-2	C ₆ H ₁₄	iso-Alkan
Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE)	1634-04-4	C ₅ H ₁₂ O	Oxygenat
Aceton	67-64-1	C ₃ H ₆ O	Oxygenat
iso-Hexan	107-83-5	C ₆ H ₁₄	iso-Alkan
3-Methylpentan	96-14-0	C ₆ H ₁₄	iso-Alkan
1-Hexen	592-41-6	C ₆ H ₁₂	Alken
Diisopropyl Ether (DIPE)	108-20-3	C ₆ H ₁₄ O	Oxygenat
Methylcyclopentan	96-37-7	C ₆ H ₁₂	Naphthen
Ethyl Tertiary Butyl Ether (ETBE)	637-92-3	C ₆ H ₁₄ O	Oxygenat
Benzol	71-43-2	C ₆ H ₆	Aromat
Cyclohexen	110-83-8	C ₆ H ₁₀	Cycloalken
Tertiary Amyl Methyl Ether (TAME)	994-05-8	C ₆ H ₁₄ O	Oxygenat
iso-Heptan	591-76-4	C ₇ H ₁₆	iso-Alkan
Dimethylcarbonat (DMC)	616-38-6	C ₃ H ₆ O ₃	Oxygenat
Tertiary Amyl Ethyl Ether (TAEE)	919-94-8	C ₇ H ₁₆ O	Oxygenat
Mesitylen	108-67-8	C ₉ H ₁₂	Aromat

Tab. 2-1: Zusätzlich aufgenommene Komponenten, aufsteigend nach ihrem Normalsiedepunkt sortiert

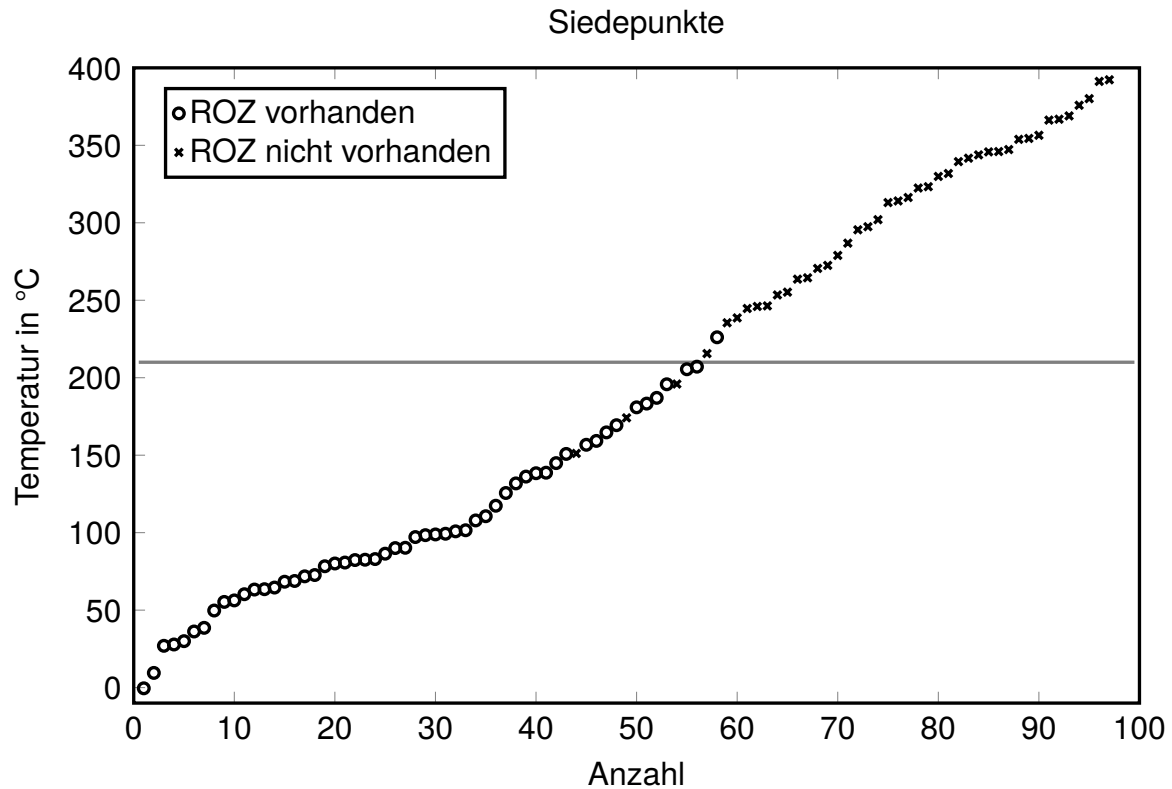


Abb. 2-1: Siedepunkte von den in der erweiterten *FuelComp*-Datenbank enthaltenen Komponenten. Die waagrechte Linie kennzeichnet das nach EN228 maximal erlaubte Siedeende

Aus den 98 Komponenten der erweiterten Datenbank blieben 54 Komponenten übrig, die aufgrund verfügbarer Oktanzahlen zur Anwendung auf Benzin geeignet waren. Abbildung 2-1 offenbart den Mangel an hochsiedenden Komponenten deren Oktanzahl bekannt ist. Zwar gibt die europäische Norm EN228 das maximal zulässige Siedeende mit 210 °C an, dennoch kann es sinnvoll sein auch Komponenten mit einem höheren Normalsiedepunkt zu nutzen – dies war gegenwärtig nur bei der Komponente n-Hexylbenzol der Fall. Aufgrund dieses Mangels gelang es nicht das Siedeende mancher Kraftstoffe zufriedenstellend nachzubilden (siehe z.B. Abbildung 4-3).

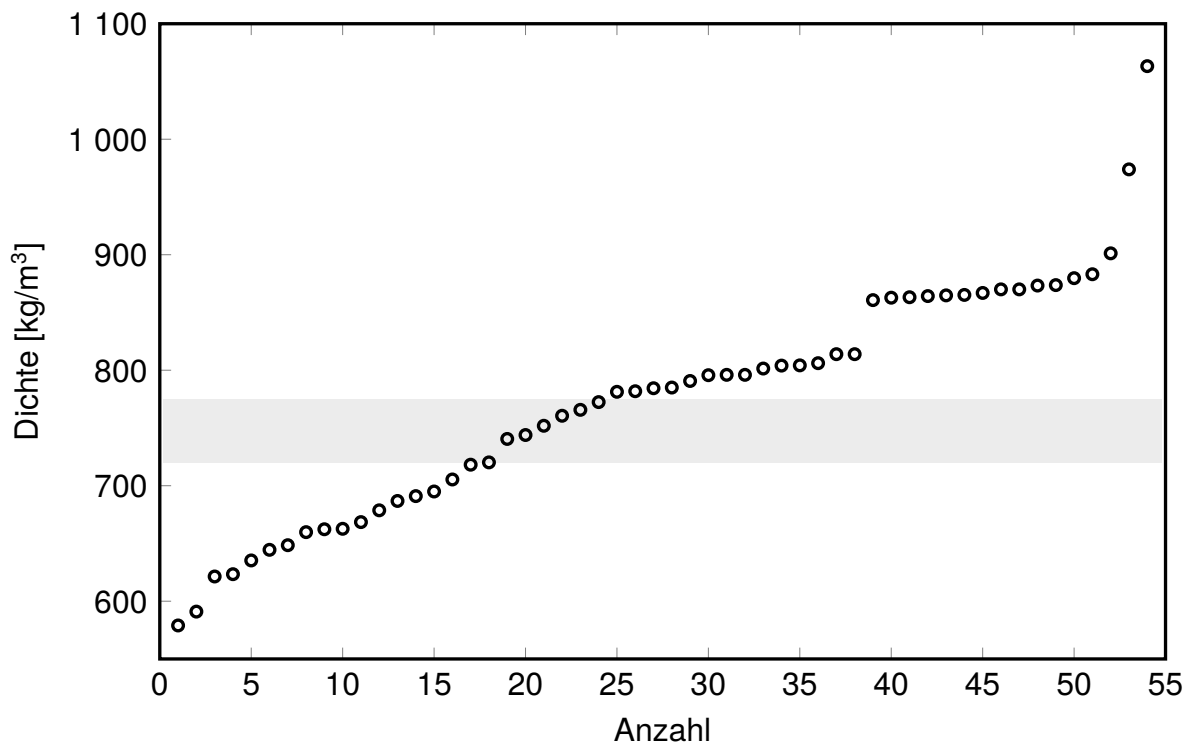


Abb. 2-2: Dichte von den in der erweiterten FuelComp-Datenbank enthaltenen Komponenten mit verfügbaren ROZ. Die nach EN228 gestellte Vorgabe ist grau hinterlegt

Die Dichten jener Komponenten für die eine Research-Oktananzahl (ROZ) verfügbar war, erstrecken sich über einen Bereich von 579 bis 1063 kg/m³. Die Norm EN228 gibt eine Dichte von 720 bis 775 kg/m³ vor. Abbildung 2-2 zeigt, dass 17 Komponenten unterhalb dieser Norm-Vorgabe liegen, 7 innerhalb und mit 28 Komponenten der überwiegende Teil darüber – außerdem fällt auf, dass dieser Teil der Komponenten einen weitaus größeren Bereich umfasst.

Das C/H-Verhältnis ist nicht Teil entsprechender Normen, für die untersuchten Zielkraftstoffe der FACE-Gruppe lag es zwischen 5 und 7 während sich die OMV-Kraftstoffe in dieser Hinsicht kaum unterschieden und ein C/H-Verhältnis zwischen 6,11 und 6,25 hatten. Klarerweise nimmt das C/H-Verhältnis vieler Komponenten den gleichen Wert an (siehe Abbildung 2-3) – Methylgruppen oder Doppelbindungen führen zu Ausnahmen.

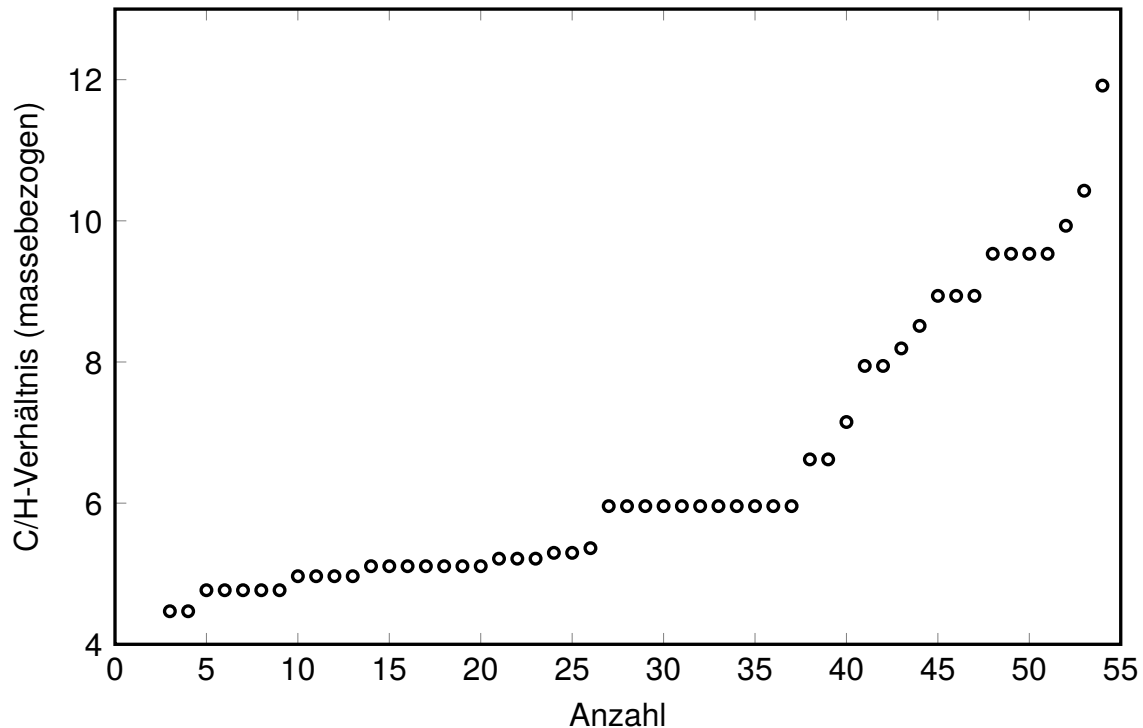


Abb. 2-3: Massebezogene Verhältnisse aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, von den in der erweiterten FuelComp-Datenbank enthaltenen Komponenten mit verfügbaren ROZ. Nach EN228 werden in dieser Hinsicht keine Anforderungen gestellt

2.2 Oktanzahl als zusätzliches Kriterium

Die Oktanzahl beschreibt die Zündwilligkeit von Ottokraftstoff. Genauer gesagt ist sie ein Maß dafür, ob ein Kraftstoff zu Selbstentzündung in der Brennkammer neigt. Trifft dies zu ist die Oktanzahl niedrig, eine hohe Oktanzahl hingegen bedeutet der Kraftstoff hat eine geringe Zündwilligkeit. Eine Selbstentzündung kann den Motor beschädigen, gewünscht ist daher eine gleichmäßige, allein durch die Zündkerze, kontrolliert ausgelöste Verbrennung.

In Europa wird vorwiegend die Research-Oktanzahl (ROZ) angegeben, zudem können Ottokraftstoffe auch nach der Motor-Oktanzahl (MOZ) bzw. der Straßen-Oktanzahl (SOZ) charakterisiert sein. In Nordamerika wird das Zündverhalten häufig durch den Anti-Knock Index (AKI) angegeben. Die Bestimmung von ROZ, MOZ bzw. SOZ unterscheidet sich durch die Betriebsbedingungen die ein genormter Einzylinder-Prüfmotor während des Messverfahrens durchläuft. Aus den beiden Stoffen n-Heptan und iso-Oktan wird in Folge ein Referenzkraftstoff gemischt der nahezu dieselbe Zündwilligkeit aufweist wie der zu untersuchende Kraftstoff [17]. Da n-Heptan per Definition eine Oktanzahl von 0 und iso-Oktan eine Oktanzahl von 100 hat, ist die Oktanzahl umgehend

aus dem volumenbezogenen Mischverhältnis beider Referenzstoffe ersichtlich.

Um die Oktanzahl eines Mehrkomponentengemischs, wie es auch die hier entwickelten Surrogate sind, zu bestimmen und damit einen mathematischen Zusammenhang zwischen Oktanzahl und Massenanteilen zur Verfügung zu stellen, kommen mehrere Möglichkeiten in Frage.

Ein vereinfachter Ansatz zur Vorhersage der Oktanzahl eines Surrogats ist die lineare Mischungsregel – sie kann nach Volumen-, Stoffmengen- oder Massenanteilen gewichtet sein (Gleichung 2-1 bis 2-3).

$$ROZ = \sum_{i=1}^n v_i \cdot ROZ_i \quad (2-1)$$

$$ROZ = \sum_{i=1}^n x_i \cdot ROZ_i \quad (2-2)$$

$$ROZ = \sum_{i=1}^n w_i \cdot ROZ_i \quad (2-3)$$

Dieser lineare Ansatz lässt jedoch die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und auch deren Zwischenprodukten, die im Zuge der Verbrennung entstehen, außer Acht [26]. A. Reiter konnte in seiner Arbeit [31] mit der in Gleichung 2-1 angegebenen volumenbezogenen Methode die besten Übereinstimmungen bezüglich der Cetanzahl, seiner in *FuelComp* entwickelten Diesel-Surrogate, erzielen. Eine Weiterentwicklung der linearen Mischungsregel auf Volumenbasis stellten Ghosh et al. [14] vor. Ihr Modell berücksichtigt auch Wechselwirkungen zwischen den enthaltenen Komponenten. Um die Anzahl der dazu notwendigen binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} auf ein anwendungsfreundliches Maß zu beschränken, wurde die Anzahl auf 4 Parameter limitiert, diese berücksichtigen nur Wechselwirkungen zwischen den Molekülgruppen Paraffinen und Naphthenen, sowie Paraffinen und Olefinen – diese sind in Gleichung 2-4 im Interaktionsterm I_p zusammengefasst. Ein zusätzlicher, anpassbarer Parameter β_i der für 57 Molekülformen (z.B. C6 bis C12 Aromaten) bzw. einzelne Komponenten (wie z.B. n-C4 bis n-C12 Paraffine) festgelegt wurde, soll die Steigerung ($\beta_i < 1$ & $ROZ_i < ROZ$ oder vice versa) bzw. Senkung ($\beta_i > 1$ & $ROZ_i < ROZ$ oder vice versa) der Gemisch-Oktanzahl bei Vorhandensein dieser Komponente bzw. Molekülformel berücksichtigen. Zur Bestimmung von β_i wurden 1471 Ottokraftstoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gaschromatographisch untersucht und ihre ROZ und MOZ gemessen. Eine Anwendung des Modells ist allerdings nur limitiert möglich, da seine anpassbaren Parameter β_i lediglich als Mittelwerte für

6 unterschiedenen Molekülgruppen veröffentlicht wurden. Der Standardfehler des von Ghosh et al. entwickelten Modells wird sowohl für die Research-Oktananzahl, als auch die Motor-Oktananzahl mit 1 angegeben.

$$ROZ = \frac{\sum_{PONA} v_i \cdot \beta_i \cdot ROZ_i + I_P \sum_P v_i \cdot \beta_i \cdot ROZ_i}{\sum_{PONA} v_i \cdot \beta_i + I_P (\sum_P v_i \cdot \beta_i - \sum_P v_i)} \quad (2-4)$$

In aktuellen Arbeiten wird zur Charakterisierung der Zündwilligkeit häufig die Simulations-Software *CHEMKIN* [22] [25] [35] [4] genutzt, hierbei wird das Zündverhalten bevorzugt durch den Zündverzug (engl. ignition delay) bei Betriebszuständen aktueller Motoren simuliert und abschließend mit Experimenten in einem Stoßrohr (engl. shock tube) verglichen. Diese Methode hat mehr Aussagekraft als die üblicherweise verwendeten Oktananzahlen, deren standardisierte Bestimmung in einem nach wie vor kaum veränderten, ursprünglich von der Firma *Waukesha Engines* im Jahr 1929 entwickelten, Prüfmotor erfolgt [17]. Dadurch scheint dieses Prüfverfahren und in weiterer Folge auch die Oktananzahl unzureichend zu sein [23], speziell angesichts neuer Strategien in der Motorenentwicklung, wie HCCI (engl. *Homogeneous Charge Compression Ignition*), die eine Selbstentzündung des Ottokraftstoffs nutzen – ähnlich zu Dieselmotoren. Die durchgeführten Simulationen zur Bestimmung des Zündverzugs erfordern detaillierte Reaktionsmechanismen und erfolgen erst nach Bestimmung der Siedelinie, des Heizwerts, des C/H-Verhältnisses oder anderen physikalischen Zielgrößen – sind in der Regel der letzte Schritt im Lösungs-Algorithmus genannter Arbeiten. Eine alternative Vorgehensweise verfolgten Kukkadapu et al. [19] durch Anwendungen der von Mehl et al. [23] entwickelten 2-Parameter-Korrelation. Diese nutzt die, ebenfalls aus Simulationen gewonnenen, Kennlinien des Zündverzugs (in Abhängigkeit von Surrogatzusammensetzung, Druck und Temperatur) um aus deren Verläufen den AKI und die Differenz aus ROZ und MOZ abzuschätzen.

Die Anwendung derartiger Simulationen, wie sie zur Bestimmung des Zündverzugs verwendet werden, hätte zum Nachteil nur jene Komponenten der *FuelComp*-Datenbank für eine Surrogatisierung nutzen zu können, für die auch Reaktionsmechanismen verfügbar sind. Das wiederum würde eine der herausragenden Fähigkeiten von *FuelComp* limitieren – die Nutzung einer Komponentendatenbank in Verbindung mit Tauschalgorithmien. Nicht zuletzt wäre, bei gleichzeitiger Anwendung dieser Tausch-Algorithmien, von einem weitaus höheren numerischen Aufwand auszugehen, als es in den erwähnten Arbeiten der Fall war. Abgesehen davon ist eine Einbeziehung reaktionskinetischer Simulationen in *FuelComp* noch nicht erprobt worden. Das Modell von Ghosh et al. sollte hingegen eine in *FuelComp* verhältnismäßig einfach einzubindende Methode sein, bei im Vergleich zur linearen Mischungsregel deutlich

geringeren Abweichungen. Dazu ist allerdings der Zugang zu allen Modellparametern erforderlich. Die 57 molekularen Unterscheidungen des Ghosh-Modells, lassen zumindest den Schluss zu, dass ein Großteil der Komponenten aus der *FuelComp*-Datenbank bei seiner Anwendung genutzt werden können – schließlich waren in der erweiterten Datenbank nur 54 Komponenten enthalten, für die auch Oktanzahlen verfügbar waren (siehe Abbildung 2-4).

Aufgrund der Problematik bei der Vorhersage von Oktanzahlen wurde für die erstmalige Surrogatisierung von Benzin mittels *FuelComp* der vereinfachte Ansatz in Gleichung 2-1 gewählt. Die hierfür genutzten Reinstoff-Oktanzahlen ROZ_i der 60 in Tabelle 2-2 angeführten Komponenten stammen aus zahlreichen Quellen oder wurden mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethode von Albahri [5] abgeschätzt. Einige der Quellen geben für die gleichen Komponenten unterschiedliche Werte an, oder anstatt eines konkreten Zahlenwerts einen Bereich. Hier wurden Unterschiede von bis zu 30 Zählern festgestellt. Für manche Komponenten konnten zwar Oktanzahlen recherchiert werden, allerdings waren andere Stoffdaten die für eine Nutzung in *FuelComp* erforderlich sind nicht verfügbar. Darunter fallen die sechs Komponenten Styrol, 2-Pentene, Ethylcyclobutan, 1,3-Diethylbenzol, sowie o- und p-Cymol.

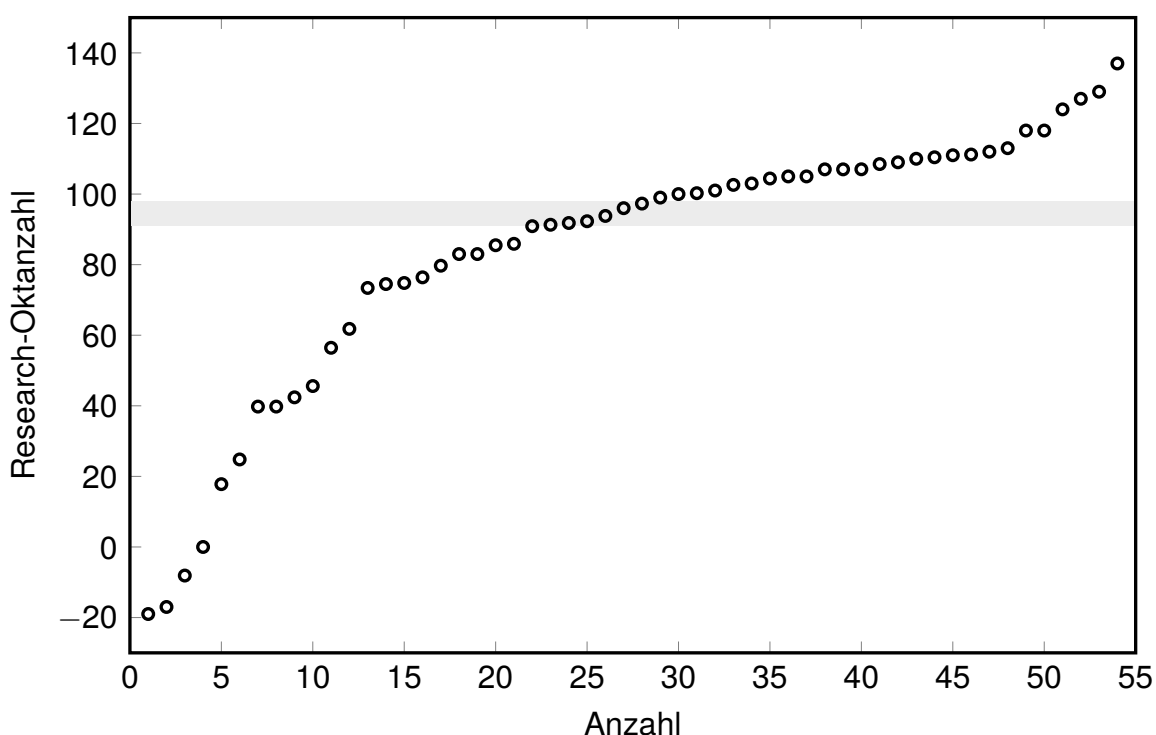


Abb. 2-4: Research-Oktanzahlen aller in der erweiterten *FuelComp*-Datenbank enthaltenen Komponenten. Die nach EN228 gestellte Vorgabe ist grau hinterlegt

Komponente	CAS-Nr.	Research-Oktanzahl	Quelle
1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	110,4	[42]
1,3-diethylbenzene	141-93-5	115,3	[42]
1-butanol	71-36-3	96,0	[30]
1-hexene	592-41-6	76,4	[43]
1-pentene	109-67-1	90,9	[43]
1-propanol	71-23-8	102,6	[30]
2-butanol	78-92-2	101,0	[39]
2-butyne	503-17-3	85,9	[43]
2-methyl-1-propanol	78-83-1	113,0	[39]
2-methyl-2-butene	513-35-9	97,3	[43]
2-methyl-2-propanol	75-65-0	107,0	[39]
2-pentene	109-68-2	87,8	[11]
2-propanol	67-63-0	107,0	[21]
3-Methylpentane	96-14-0	74,5	[43]
acetone	67-64-1	110,0	[12]
benzene	71-43-2	99,0	[41]
c-decalin	493-01-6	39,8	nach [5]
cyclohexane	110-82-7	83,0	[42]
Cyclohexene	110-83-8	83,0	[9]
diisopropyl ether (DIPE)	108-20-3	105,0	[40]
dimethylcarbonat (DMC)	616-38-6	108,5	[1]
ethanol	64-17-5	109,0	[6]
ethyl tertiary butyl ether (ETBE)	637-92-3	118,0	[41]
ethylcyclobutane	4806-61-5	41,1	[43]
iso-heptane	591-76-4	42,4	[43]
iso-hexane	107-83-5	73,4	[43]
iso-octane	540-84-1	100,0	[42]
iso-pentane	78-78-4	92,3	[43]
mesitylen	108-67-8	137,0	[11]
methanol	67-56-1	111,2	[30]
methyl tertiary butyl ether (MTBE)	1634-04-4	118,0	[42]
methylcyclopentane	96-37-7	91,3	[43]
m-xylene	108-38-3	124,0	[11]
n-butane	106-97-8	93,8	[43]
n-butylbenzene	104-51-8	104,4	[42]
n-butylcyclohexane	1678-93-9	-8,1	nach [5]
neohexane	75-83-2	91,8	[43]
neopentane	463-82-1	85,5	[43]
n-ethylbenzene	100-41-4	107,0	[11]
n-ethylcyclohexane	1678-91-7	45,6	[42]
n-heptane	142-82-5	0,0	[42]
n-hexane	110-54-3	24,8	[42]
n-hexylbenzene	1077-16-3	56,4	nach [5]
n-methylcyclohexane	108-87-2	74,8	[42]
n-nonane	111-84-2	-17,0	nach [5]
n-octane	111-65-9	-19,0	nach [5]
n-pentane	109-66-0	61,8	[11]
n-pentylbenzene	538-68-1	79,7	nach [5]
n-propylbenzene	103-65-1	129,0	[11]
n-propylcyclohexane	1678-92-8	17,8	[42]
o-cymene	527-84-4	106,0	[42]
o-xylene	95-47-6	103,0	[11]
p-cymene	99-87-6	110,4	[42]
p-xylene	106-42-3	127,0	[11]
styrene	100-42-5	115,3	[43]
t-decalin	493-02-7	39,8	nach [5]
tertiary amyl ethyl ether (TAEE)	919-94-8	108,5	[40]
tertiary amyl methyl ether (TAME)	994-05-8	111,0	[41]
tetralin	119-64-2	100,3	nach [5]
toluene	108-88-3	112,0	[11]

Tab. 2-2: Liste der recherchierten Research-Oktanzahlen und ihre Quellen

2.3 Oxygenatanteil als zusätzliches Kriterium

Die maximal erlaubten Anteile einiger Oxygenate entsprechender Normen sind in Abschnitt 1.1 angeführt. Um oxygenierte Kraftstoffe in Folge normgerecht bzw. dem Zielkraftstoff entsprechend zu surrogatisieren, wurde der Oxygenatanteil (in Volumsprozents) als zusätzliches Zielkriterium in *FuelComp* etabliert. Dies geschah analog zum bereits für Biodiesel genutzten Kriterium *vFAMA* (Volumenanteil an Fettsäuremethylester) aus Reiters Arbeit [31].

Die Kategorisierung der Komponenten in der Datenbank erfolgt durch eine Ziffer im input-file *FuelComp_PNA.txt*. Für die neu hinzugekommene Stoffgruppe der Oxygenate wurde die Ziffer 5 als Zuweisung gewählt. Bei den gegenwärtig 11 unterscheidbaren Stoffgruppen in *FuelComp*, können Komponenten auch zu mehr als einer Gruppe gezählt werden, z.B. kann Ethanol als Oxygenat ($Kz = 5$) oder als Alkohol ($Kz = -5$) kategorisiert sein – dies gilt es bei zukünftigen Surrogatisierungen zu berücksichtigen.

2.4 Volumenbezogene TBP-Siedelinie

FuelComp berechnet sämtliche Zielgrößen und Surrogateigenschaften intern mit den Massenanteilen der Surrogat-Komponenten, diese sind damit die Variablen der darin angewendeten numerischen Verfahren. Dies liegt darin begründet, dass *FuelComp* ursprünglich zur Anpassung massebezogener SD-Siedelinien (siehe Abschnitt 1.2) konzipiert wurde, welche nahezu identisch mit TBP-Siedelinien sind. Für Ottokraftstoffe sind derartige Analysen allerdings kaum verfügbar [4], weshalb auf volumenbezogene TBP-Siedelinien ausgewichen werden musste, die wiederum aus Umrechnung vorhandener D86-Siedelinien erhalten wurden. Das Prinzip der Anpassung einer Treppenfunktion an die TBP-Siedelinie, wie es auch in der Arbeit von Reiter et al. [32] angewendet wurde, bleibt hierbei erhalten. Es gilt die Summe aller Differenzflächen für die Komponenten $i = 1$ bis $i = n$, die zwischen den beiden Funktionen bestehen, zu minimieren. Schneidet eine der n waagrechten Linien der Treppenfunktion die TBP-Siedelinie an einem Punkt $v_{T_{b,i}}$, setzt sich diese Differenzfläche für eine Komponente i aus den beiden Teilflächen $A_{1,i}$ und $A_{2,i}$ zusammen (siehe Gleichungen 2-5 und 2-6).

$$A_{1,i} = (v_{T_{b,i}} - \sum_{j=1}^{i-1} v_j) \cdot T_{b,i} - \int_{\sum_{j=1}^{i-1} v_j}^{v_{T_{b,i}}} TBP(v_i) \cdot dv_i \quad (2-5)$$

$$A_{2,i} = -(-v_{T_{b,i}} + \sum_{i=1}^i v_i) \cdot T_{b,i} + \int_{v_{T_{b,i}}}^{\sum_{i=1}^i v_i} TBP(v_i) \cdot dv_i \quad (2-6)$$

Ist dies nicht der Fall, liegt die waagrechte Linie über- bzw. unterhalb der TBP-Siedelinie. Damit ergibt sich die Differenzfläche einer Komponente i nach Gleichung 2-7 während die Fläche $A_{2,i}$ Null ist bzw. nach Gleichung 2-8 während wiederum Fläche $A_{1,i}$ Null ist.

$$A_{1,i} = v_i \cdot T_{b,i} - \int_{\sum_{i=1}^{i-1} v_i}^{\sum_{i=1}^i v_i} TBP(v_i) \cdot dv_i \quad (2-7)$$

$$A_{2,i} = -v_i \cdot T_{b,i} + \int_{\sum_{i=1}^{i-1} v_i}^{\sum_{i=1}^i v_i} TBP(v_i) \cdot dv_i \quad (2-8)$$

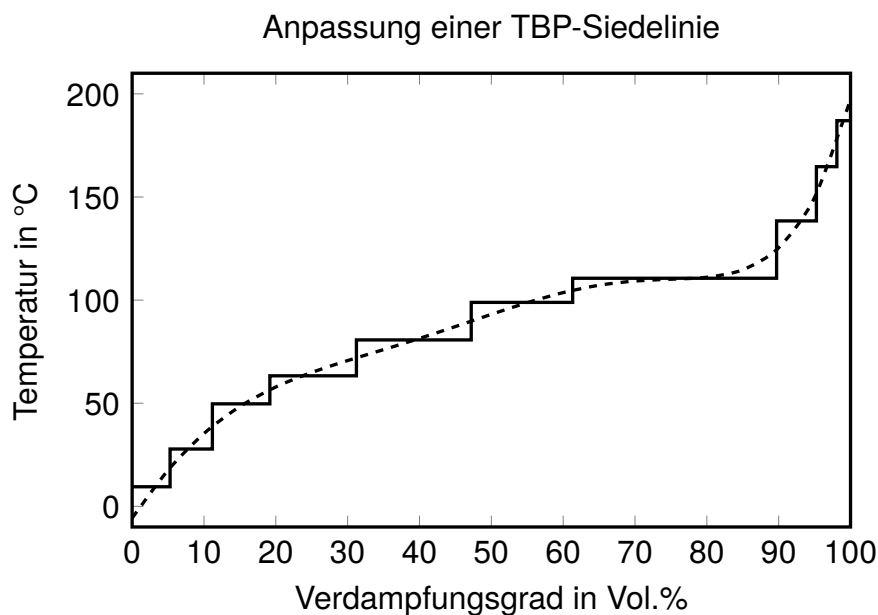


Abb. 2-5: Beispiel einer an die TBP-Siedelinie des Kraftstoffs FACE C angepasste Treppenfunktion bei Einsatz von 10 Komponenten

Um eine volumenbezogene Anpassung der TBP-Siedelinie (wie in Abbildung 2-5 dargestellt), analog zur erfolgreich erprobten massenbezogenen Anpassung nach Reiter et al. [32] für Diesel bzw. Wu et al. für Kerosin [51], zu realisieren, musste zunächst

ein mathematischer Zusammenhang (siehe Gleichung 2-9) zwischen Massen- und Volumenanteilen gewählt werden. Die geeignete Temperatur die dieser Umrechnung zugrunde liegt, ist die des Normalsiedepunkts der jeweiligen Komponenten – denn diese entspricht den Stufenhöhen der Treppenfunktion (bezogen auf 0 °C), nach der die Annäherung an die TBP-Siedelinie erfolgt. Um dies umzusetzen wurde das molare Volumen am Normalsiedepunkt $v_{nbp,i}$ als zusätzliche Stoffgröße in die Komponentendatenbank aufgenommen – dies geschah allerdings nur für zur Surrogatisierung von Benzin in Frage kommende Komponenten, mit entsprechend niedrigem Siedepunkt, bei gleichzeitig vorhandener Oktanzahl. Die verwendeten Stoffdaten stammen aus der Prozesssimulations-Software *Aspen Plus*.

$$V_i = \frac{w_i \cdot v_{nbp,i} \cdot \frac{1}{M_i}}{\sum_{i=1}^n w_i \cdot v_{nbp,i} \cdot \frac{1}{M_i}} \quad (2-9)$$

Zur flexiblen Anwendung auf unterschiedliche Kraftstoffe (bzw. Siede-Analysen) ist nunmehr eine Auswahl zwischen massebezogener und volumenbezogener TBP-Siedelinie über das File *FuelComp_input.txt* möglich. Darüber hinaus kann darin ausgewählt werden, ob es sich beim Zielkraftstoff um Diesel oder Benzin handelt. Diese Wahl unterbindet im Falle von Benzin die Berechnung der Cetanzahl und gibt stattdessen einen Dummywert von 999 für diese aus (bei der Wahl von Diesel als Zielkraftstoff geschieht das Gleiche für die Oktanzahl). Nicht vorhandene Cetanzahlen (respektive Oktanzahlen) einiger Komponenten führen damit nicht, wie bisher, zum Programmabbruch. Ist als Zielkraftstoff Benzin gewählt, wird zudem die Berechnung der dynamischen Viskosität und des bei Benzin weitgehend unbedeutenden Cloudpoints (entspricht bei Diesel der Temperatur, bei der Trübung in Folge von Kristallisation eintritt) durch Setzen von Dummywerten unterbunden. Dies war notwendig, da die Viskosität in der Regel bei 40 °C bestimmt wird, bei dieser Temperatur aber bereits einige in Benzin enthaltene Komponenten gasförmig sind – aus diesem Grund liegt die Viskosität eines Ottokraftstoffs gewöhnlich nicht als Messwert vor.

2.5 Umrechnung der ASTM D86-Siedelinien

Aufgrund ihrer zeit- und kostenintensiven Bestimmung werden TBP-Siedelinien häufig aus herkömmlichen ASTM D86-Analysen, unter Zuhilfenahme empirischer Korrelationen, abgeschätzt. Zwei etablierte Methoden hierfür stammen von Riazi & Daubert [34] aus dem Jahr 1986 bzw. von Daubert [10] aus dem Jahr 1994. Beide Methoden weisen erhöhte Unsicherheiten am Siedebeginn und am Siedeende auf, während die mittlere Abweichung bei Riazi & Daubert 5 °C und bei Daubert 3 °C beträgt [50, S. 100f]. Zu diesen Unsicherheiten kommen jene Fehler hinzu, die der ASTM

D86 Analyse zugrunde liegen und sich ebenfalls auf die Bereiche am Siedeende und Siedebeginn konzentrieren (siehe Abschnitt 1.2). Da ASTM D86-Siedelinien immer auf das Probenvolumen bezogen sind, erhält man nach Umrechnung mit Hilfe der erwähnten Korrelationen stets eine auf das Volumen bezogene TBP-Siedelinie. Korrelationen zwischen Siedelinien mit unterschiedlichen Bezugsgrößen sind nicht vorgesehen. Eine Ausnahme stellt die Korrelation der grundsätzlich massebezogenen ASTM D2887 bzw. ASTM D3710 Siedelinie (simulierte Destillation) zur stets volumenbezogenen ASTM D86-Siedelinie dar, welche jedoch nicht umgekehrt anwendbar ist.

Aus Mangel an verfügbaren D86- bzw. TBP-Siedeverläufen des gleichen Kraftstoffs, musste auf die Arbeit von Geddes [13] aus dem Jahr 1941 zur Bewertung beider Methoden zurückgegriffen werden. Die darin enthaltenen Siedelinien von vier Otto-kraftstoffen wurden, neben weiteren nicht veröffentlichten Siede-Analysen diverser petrochemischer Produkte, auch von Daubert zur Entwicklung seiner Korrelation genutzt. Um die Qualität beider Methoden bei ihrer Anwendung auf Benzin zu vergleichen, wurden daher die aus ihnen erhaltenen TBP-Siedelinien mit den Messwerten aus [13] in den Abbildungen 2-6 bis 2-9 gegenübergestellt.

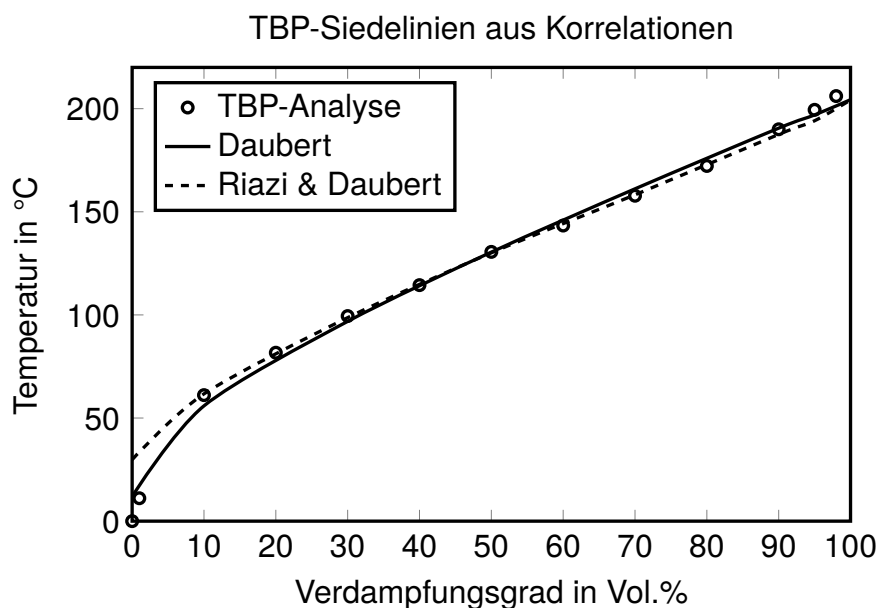


Abb. 2-6: Vergleich der Methoden nach [10] und [34] anhand der TBP-Analyse „Sample Nr. 15 – Gasoline“ aus [13]

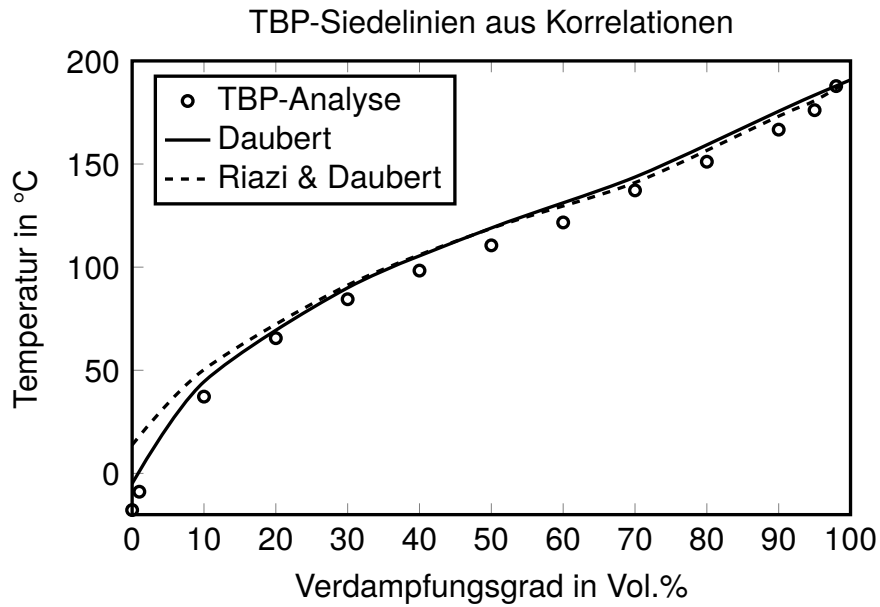


Abb. 2-7: Vergleich der Methoden nach [10] und [34] anhand der TBP-Analyse „Sample Nr. 51 – Gasoline“ aus [13]

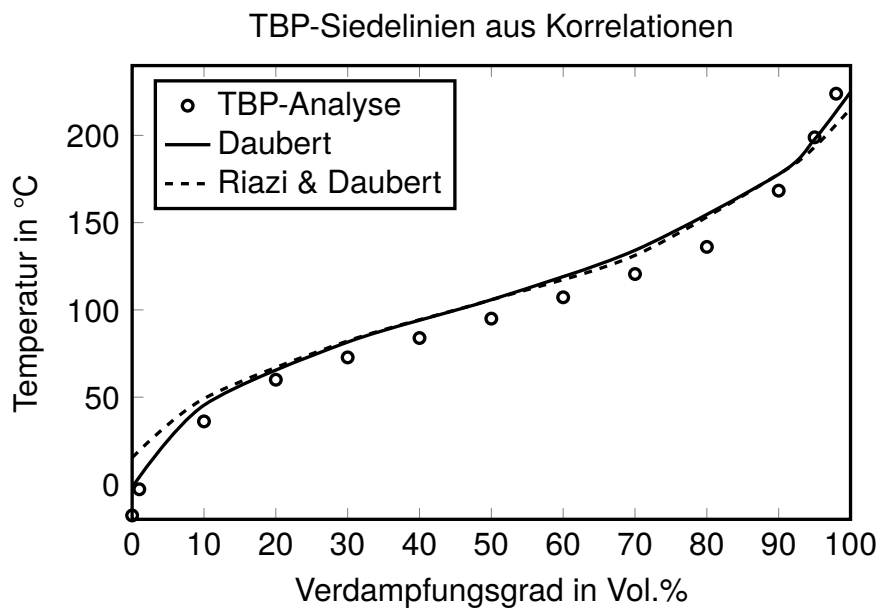


Abb. 2-8: Vergleich der Methoden nach [10] und [34] anhand der TBP-Analyse „Sample Nr. 30 – Cracked gasoline“ aus [13]

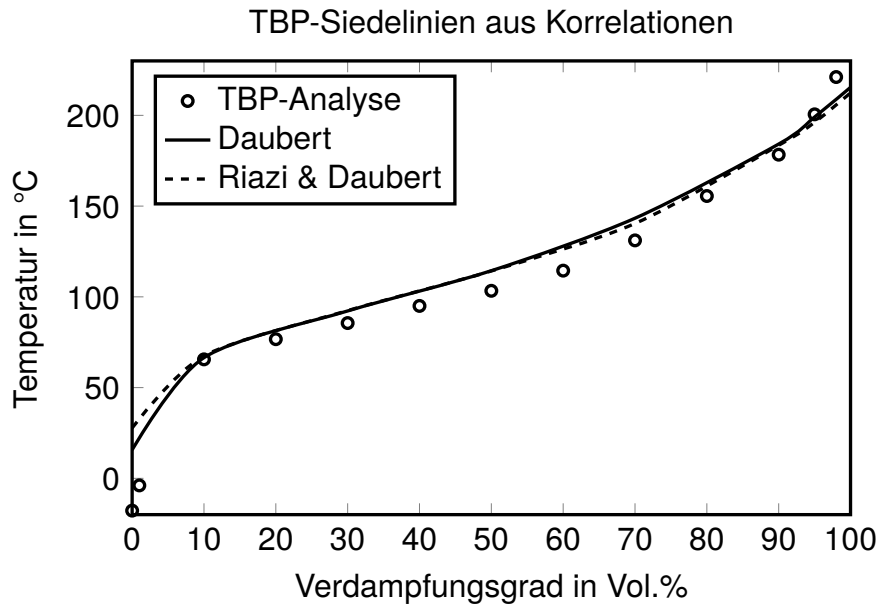


Abb. 2-9: Vergleich der Methoden nach [10] und [34] anhand der TBP-Analyse „Sample Nr. 31 – Cracked gasoline“ aus [13]

Zwar gleichen sich die Verläufe beider Methoden weitgehend, aufgrund der deutlich besseren Übereinstimmung am Siedebeginn wurde jedoch Dauberts Methode zur Umrechnung der D86-Analysen aller in dieser Arbeit surrogatisierten Kraftstoffe gewählt. Der mittlere Fehler der vier untersuchten Ottokraftstoffe bewegt sich bei Dauberts Methode zwischen 3,5 und 9,7 °C.

3 Surrogatisierung von Benzin

3.1 Zielkraftstoffe

In der Surrogatforschung werden zu Vergleichszwecken gerne Referenzkraftstoffe als Zielkraftstoff gewählt. Darüber hinaus kommen sie auch bei unterschiedlichen Prüfverfahren im Bereich der Motorenentwicklung zum Einsatz. Manche Mineralölkonzerne bieten daher eigene Referenz-Kraftstoffe für Versuchs- und Forschungszwecke an, darunter u.a. die Referenzkraftstoffe *Indolene* von Amoco/BP oder *RD387* bzw. *UTG96* von Chevron Phillips [20]. Umfangreiche Analysen zu diesen Kraftstoffen sind in der Regel nicht frei zugänglich, weshalb sie in dieser Arbeit nicht einbezogen wurden.

Um übergreifende Forschung im Bereich der Automobilindustrie zu fördern entwarf eine Arbeitsgruppe des CRC (Coordinating Research Council, Inc) im Jahr 2014 sogenannte FACE (fuel for advanced combustion engines) für Benzinmotoren. Detaillierte Analysen zu diesen Referenzkraftstoffen wurden im CRC-Report Nr. AVFL-24 [48] veröffentlicht. Die Gruppe der FACE umfasst zehn oxygenatfreie Kraftstoffe, die sich vorwiegend anhand folgender Eigenschaften unterscheiden: Research-Oktananzahl (ROZ), Empfindlichkeit (Differenz zwischen ROZ und MOZ), Aromatengehalt und n-Paraffingehalt. Für vier der FACE-Kraftstoffe liegen außerdem Analysen zu deren Mischung mit Ethanol vor, wobei hier der Ethanolgehalt bei 10, 15 bzw. 30 Vol.% liegt. Ethanol zählt zur Gruppe der Oxygenate, sein Reaktions-Mechanismus ist weitgehend erforscht [26] weshalb Ethanol häufig Verwendung als Surrogat-Komponente findet. Aufgrund eines zunehmenden Einsatzes oxygenierter Benzine liegen auch Surrogate mit Ethanol im Fokus der Surrogatforschung, zudem bietet Bio-Ethanol die Möglichkeit die CO₂-Bilanz konventioneller Kraftstoffe zu verbessern.

In der Forschung fanden FACE zuletzt häufig Anwendung (z.B. in Ahmed et al. [4] bzw. Sarathy et al. [35]). Auch in diese Arbeit wurden Zielkraftstoffe aus der FACE-Palette gewählt. Aufgrund folgender Kriterien fiel die Wahl auf die Kraftstoffe FACE C und FACE H:

- Analysen zu Ethanol-Mischungen verfügbar
- Siedeverhalten ist mit jenem der ebenfalls untersuchten OMV-Kraftstoffe vergleichbar und damit repräsentativ für handelsübliche Kraftstoffe
- Die Umrechnung ihrer D86-Siedelinien nach Daubert liefert physikalisch sinnvolle TBP-Siedelinien (ohne Bereiche negativer Steigung)

- Die Anteile enthaltener Kohlenstoffgruppen entsprechen jenen konventioneller Kraftstoffe

Neben diesen Referenz-Kraftstoffen wurden auch drei Produkte des Mineralölkonzerns OMV als Zielkraftstoffe einbezogen. Sämtliche untersuchten OMV-Kraftstoffe enthalten Oxygenate, entweder Ethanol, MTBE und/oder ETBE.

3.2 Wahl der Zielkriterien

Im Rahmen der durchgeführten Literaturrecherche (siehe Abschnitt 1.4) zeichneten sich Siedeverhalten und C/H-Verhältnis als zwei besonders relevante Kriterien aus. Ebenso bedeutend ist die Zündwilligkeit eines Kraftstoffs, welche im Rahmen dieser Arbeit durch die Research-Oktanzahl (ROZ) charakterisiert wurde. Die Bestimmung der Gemisch-Oktanzahl und andere Methoden zur Charakterisierung der Zündwilligkeit werden in Punkt 2.2 behandelt. Die Dichte wurde in vergleichbaren Arbeiten zwar vergleichsweise selten als Zielkriterium gewählt, dennoch ist sie in der europäischen Norm EN228 vorgegeben, weshalb sie auch in dieser Arbeit als zusätzliches Zielkriterium gewählt wurde. Neben den vier genannten Zielkriterien kam bei der Surrogatisierung oxygenierter Kraftstoffe der Oxygenatanteil (in Vol.%) als weiteres Zielkriterium hinzu. Damit ergibt sich folgende, in Gleichung 3-1 angegebene, Zielfunktion $F(w_i)$ deren Minimum numerisch bestimmt werden soll – wobei die Referenz-Werte in den Nennern als Gewichtungsfaktoren dienen sollen.

$$\begin{aligned}
 F(w_i) = & \left(\frac{\sum_{i=1}^n (A_{1,i} + A_{2,i})}{\Delta T_{ref}} \right)^2 \\
 & + \left(\frac{\rho_{calc} - \rho_{exp}}{\Delta \rho_{ref}} \right)^2 \\
 & + \left(\frac{ON_{calc} - ON_{exp}}{\Delta ON_{ref}} \right)^2 \\
 & + \left(\frac{CH_{calc} - CH_{exp}}{\Delta CH_{ref}} \right)^2 \\
 & + \left(\frac{VO_{calc} - VO_{exp}}{\Delta VO_{ref}} \right)^2
 \end{aligned} \tag{3-1}$$

Hierzu wurde das numerische Verfahren *Simulated-Annealing* gewählt, welches neben dem DIRECT- und dem Simplex-Algorithmus eines der drei in *FuelComp* etablierten numerischen Verfahren ist. Wegen seiner vergleichsweise geringen Rechenzeiten bei zugleich zuverlässigen Ergebnissen wurde dies Verfahren ebenso in A. Reiters Arbeit [31] eingesetzt und für die zukünftige Anwendung in *FuelComp* empfohlen. Um die Qualität der erhaltenen Ergebnisse zu prüfen werden grundsätz-

lich mindestens zwei Optimierungen pro Surrogat durchgeführt – weichen die Werte der minimierten Zielfunktion um mehr als 1% voneinander ab wird eine Warnung ausgegeben bzw. die automatische Komponentenwahl abgebrochen.

Die Viskosität lag für keinen der untersuchten Kraftstoffe als Messwert vor. Zudem sind sowohl Viskosität als auch Heizwert weder Teil der EU noch der US-Norm. Daher wurde auf diese beiden Eigenschaften als Zielkriterium verzichtet.

FuelComp bietet zwar die Möglichkeit weitere Zielkriterien zu wählen, jedoch hat dies eventuell zur Folge keine zuverlässige numerische Lösung bestimmen zu können oder keine zufriedenstellende Annäherung an all diese Zielgrößen zu erreichen. Auch in vergleichbaren Arbeiten (siehe Tabelle 1-3) wurden daher nicht mehr als 5 Zielgrößen gewählt – zumindest solange man ROZ und MOZ als eine Zielgröße betrachtet.

3.3 Anzahl der Surrogat-Komponenten

Aktuelle Benzin-Surrogate (wie sie in Tab. 1-3 aufgelistet sind) enthalten bis zu 10 Komponenten. Je mehr Zielkriterien vorgegeben werden, umso mehr Komponenten sind für deren Einhaltung notwendig. Der Siedeverlauf hat in dieser Hinsicht einen maßgeblichen Einfluss. Fällt die Steigung der Siedelinie, respektive die Differenztemperatur zwischen Siedebeginn und Siedeende, klein aus, sind deutlich weniger Komponenten erforderlich. Reiter [31] surrogatisierte beispielsweise Biodiesel unter Einbeziehung nur dreier Komponenten. Benzin lässt dies aufgrund einer deutlich größeren Steigung seiner Siedelinie nicht zu. So stellte Greenfield [15] bereits fest, dass für den Siedeverlauf von Benzin deutlich mehr Komponenten erforderlich sind, es aber dennoch möglich ist mit weniger als 10 Komponenten den Verlauf vollständig wiederzugegeben. Abianeh et al. [3] gelang dies bereits mit sieben Komponenten - allerdings wurden dabei keine weiteren Zielkriterien gesetzt. Die minimale Anzahl an Surrogat-Komponenten wurde in dieser Arbeit auf 5 festgelegt, da mit dieser Zahl an Komponenten die Rechenzeiten für kinetische Verbrennungs-Simulationen noch vertretbar sind.

3.4 Numerische Komponentenwahl

Bereits eine manuelle Auswahl von 10 Surrogat-Komponenten (alleine hinsichtlich geeigneter Siedetemperaturen) führt zu vorzeigbaren Ergebnissen mit Residuen für Dichte, Oktanzahl und C/H-Verhältnis die gegen Null gehen. Soll die Anzahl der Surrogat-Komponenten weiter reduziert werden, lässt sich über die Qualität solcher Surrogate keine vernünftige Aussage treffen - es fehlen schlichtweg ausreichend Vergleichswerte. Um nach klaren Gesichtspunkten (z.B. Residuen bzw. dem Wert der Zielfunktion) eine Auswahl an Surrogatkomponenten zu treffen, bietet *FuelComp*

drei Algorithmen an.

Einer davon ist die Komponenten-Aufnahme (Inclusion). Hier wird schrittweise eine der bereitgestellten Komponenten aufgenommen, nach jedem Aufnahmeschritt werden die berechneten Surrogate verglichen, das Surrogat dessen Wert der Zielfunktion $F(w_i)$ am kleinsten ist, wird ausgewählt und abermals schrittweise um jede der verbliebenen Komponenten ergänzt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis die gewünschte Anzahl an Surrogatkomponenten erreicht ist. Wie Abbildung 3-1 zeigt, erfordert diese Methode in den meisten Fällen weniger Berechnungen als die beiden anderen. Soll eine Komponenten-Aufnahme durchgeführt werden, müssen die maximal erlaubten Abweichungen der aktiven Zielkriterien so groß gewählt werden, dass keines der Reinstoff-Surrogate, welche zu Beginn des Aufnahme-Algorithmus bestimmt werden, diese Abweichungen überschreitet. Demnach bestimmt jene Komponente den Wert der maximal erlaubten Abweichung eines Kriteriums, die sich darin am deutlichsten vom Zielkraftstoff unterscheidet.

Bei der Komponenten-Reduktion werden schrittweise Komponenten ausgeschlossen bis die vorgegebene Anzahl an Surrogatkomponenten erreicht ist. Sind wie hier 5 bis 10 Komponenten im Surrogat gewünscht, unterscheidet sich die Reduktion vorrangig darin, dass dabei mehr Berechnungen anfallen. Nur wenn weniger als 15 Komponenten in Betracht gezogen werden, führt eine Reduktion schneller ans Ziel. Die Reduktion zeichnet sich auch als zuverlässigere Methode aus, da es seltener zu voneinander abweichenden Minima und damit einhergehenden Programmabbrüchen kommt – bei einer Komponenten-Aufnahme tritt dies hingegen häufig am Beginn der Prozedur auf.

Die dritte Methode der Komponentenwahl ist die Substitution, sie kann nur im Anschluss an eine Reduktion erfolgen. Hierbei wird jede der zuvor ausgeschlossenen Komponenten mit jeder der nach dem letzten Reduktionsschritt verbliebenen Komponenten ersetzt. Damit ist eine Substitution gewissermaßen als Kontrollrechnung einer Reduktion zu verstehen.

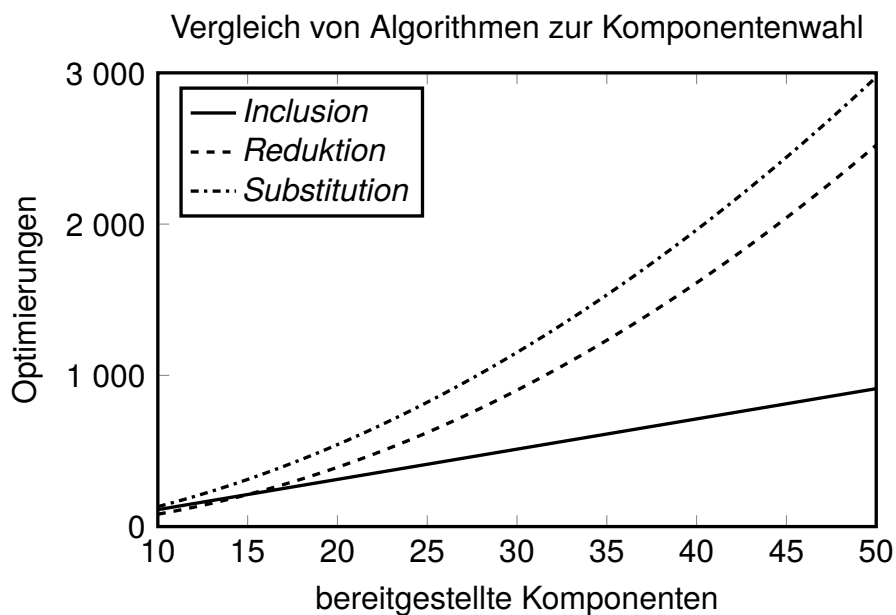


Abb. 3-1: Die Anzahl der notwendigen Optimierungen in Abhängigkeit von der Anzahl bereitgestellter Komponenten, für Surrogate mit mindestens 5 bzw. maximal 10 Komponenten

Eine Alternative zu den erwähnten Algorithmen ist die Berechnung aller möglichen Kombinationen – diese Methode ist erwartungsgemäß die aufwändigste. Soll ein Surrogat aus lediglich fünf Komponenten bestehen, fallen bei Bereitstellung von 20 Komponenten bereits 31008 Optimierungen an und bei 30 Komponenten gar 285012 Optimierungen. Daher ist dieses Vorgehen angesichts einer umfangreichen Komponentendatenbank nur sinnvoll wenn die Anzahl der bereitgestellten Komponenten deutlich reduziert wird, etwa bei Anwendung von Reaktionsmechanismen mit limitierter Komponentenzahl. In Abbildung 3-2 sind die notwendigen Optimierungen für Surrogate mit maximal 10 Komponenten, bei Bereitstellung von 10 bis 15 Komponenten angegeben.

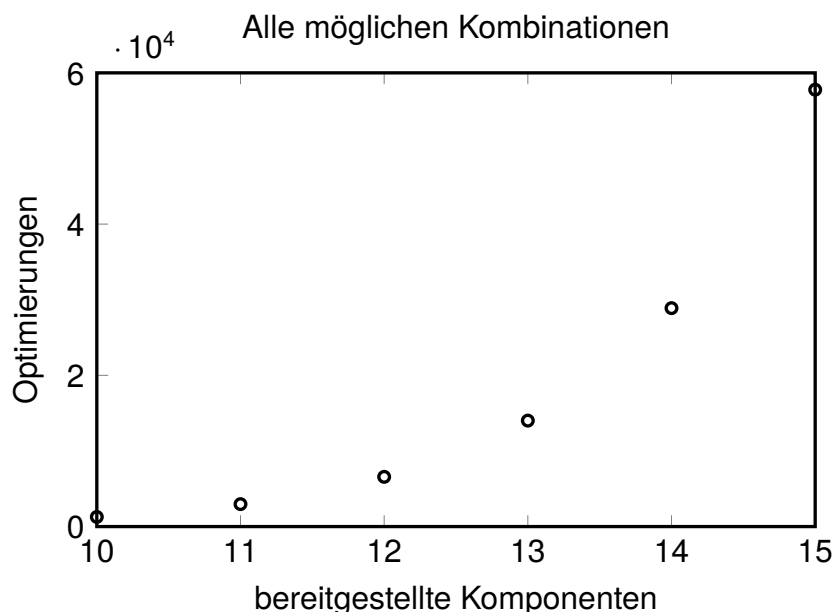


Abb. 3-2: Die Anzahl der notwendigen Optimierungen in Abhängigkeit von der Anzahl bereitgestellter Komponenten, für Surrogate mit mindestens 5 bzw. maximal 10 Komponenten, bei Berechnung aller möglichen Kombinationen

Ursprünglich sollte neben der Komponenten-Reduktion auch die Komponenten-Aufnahme (Inclusion) für alle geplanten Surrogatisierungen angewendet werden. Es zeigte sich jedoch, dass es bereits in den ersten Aufnahme-Schritten häufig zum Abbruch der Berechnung kam, da sich die beiden berechneten Minima der Zielfunktion um mehr als 1% voneinander unterschieden. Aufgrund ihrer höheren Zuverlässigkeit wurden sämtliche Surrogatisierungen mit Hilfe der Reduktion durchgeführt. Zur Beurteilung der Qualität der hieraus erhaltenen Ergebnisse wurden zusätzlich für die Kraftstoffe FACE C, FACE H und 95OH Surrogatisierungen, auf Grundlage der im Mechanismus von Ra und Reitz [29] enthaltenen Komponenten, mit Hilfe der Komponenten-Aufnahme durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Reduktion in allen drei Fällen bessere Übereinstimmung mit den D86-Analysen erreicht als die Aufnahme von Komponenten, bei gleichzeitig weniger verbleibenden Komponenten.

3.5 Modellierung der TBP-Siedelinien

Um *FuelComp* mit einer mathematischen Funktion der TBP-Siedelinien zu versorgen, wurden Polynomparameter approximiert. Eine Approximation von Polynomen höherer Ordnung neigt, besonders sofern nur wenige Wertepaare als Grundlage vorliegen, zu unregelmäßigen Verläufen. Dies kann dazu führen, dass die Polynome der Siedelinien abschnittsweise negative Steigungen aufweisen. Um diesen, physika-

lich gesehen, nicht sinnvollen Funktionsverlauf zu vermeiden sollte die Anzahl der Polynomparameter nicht zu groß gewählt werden. Abbildung 3-3 zeigt am Beispiel des Kraftstoffs FACE H E30 dieses unerwünschte Verhalten bei Approximation eines Polynoms 7. Ordnung. Aus diesem Grund wurden die TBP-Siedelinien aller in dieser Arbeit untersuchten Kraftstoffe mit einem Polynom 6. Ordnung approximiert.

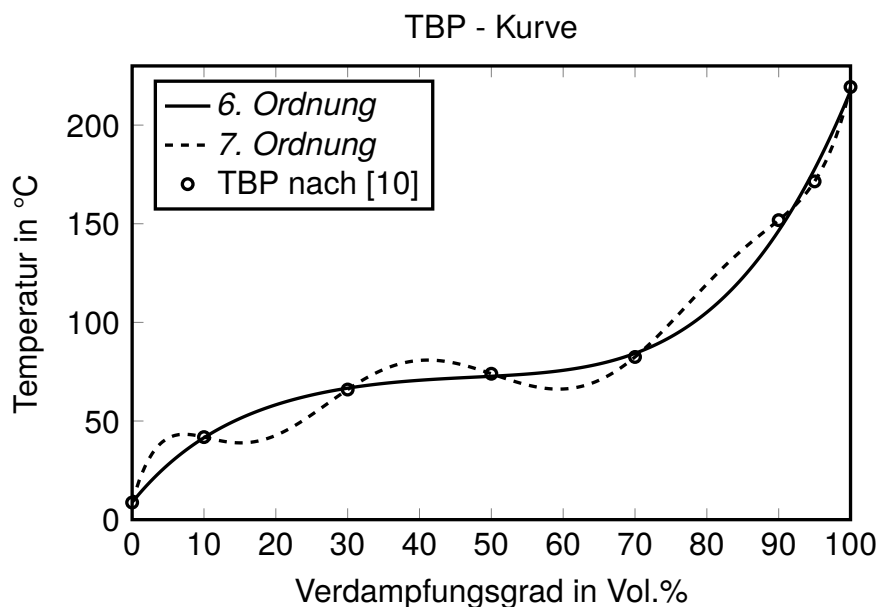


Abb. 3-3: Vergleich zweier Polynom-Approximationen unterschiedlicher Ordnung anhand des Kraftstoffs FACE H E30

Nach erfolgter Anpassung der Treppenfunktion an die Polynomfunktion, deren Grundlage die aus Dauberts Methode erhaltenen TBP-Punkte sind, wird die Qualität der Ergebnisse anhand der ASTM D86-Analysen überprüft – schließlich sind diese die ursprünglichen Siedeanalysen der untersuchten Kraftstoffe. Für diesen abschließenden Vergleich ist es notwendig die D86-Siedelinie der erhaltenen Surrogate mathematisch zu bestimmen. Eine zuverlässiges Modell hierfür haben Greenfield et al. [16] 1998 vorgestellt, dieses Modell wurde zur Anwendung auf Dieselmotoren von Reiter im Rahmen seiner Arbeit [31] bzw. [32] in *FuelComp* etabliert. Zudem bezog Reiter die für Diesel, aufgrund seines höheren Siedebeginns, nicht zu vernachlässigende Wärmeleitung während der Aufwärmphase, sowie die abgegebene Strahlungswärme ein. Anhand des von Reiter modifizierten Greenfield-Modells wurden die D86-Siedelinien der in dieser Arbeit entwickelten Surrogate berechnet. Dabei wurde zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts das $\gamma - \phi$ - Konzept aus Gleichung 3-2

gewählt.

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot \phi_i^s \cdot P_i^s \cdot \underbrace{f_{Poy_i}}_{\approx 1} = y_i \cdot \phi_i^V \cdot P \quad (3-2)$$

Die Dampfphase wurde hierbei als ideal betrachtet, wodurch die beiden Fugazitätskoeffizienten ϕ_i^V und ϕ_i^s den Wert 1 annehmen. Die Aktivitätskoeffizienten γ_i sind mittels Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) bestimmt worden. Der Poynting-Faktor f_{Poy_i} gibt die druckabhängigkeit der Fugazität der Flüssigphase an und kann bei atmosphärischem Druck mit einem Wert von 1 angenommen werden.

Für die im späteren Verlauf dieser Arbeit experimentell untersuchten Surrogate *FC6R*, *FH6R* und *95OH6R* wurde die Siedelinie zusätzlich mit nicht idealer Dampfphase bestimmt. Dazu sind die Fugazitätskoeffizienten ϕ_i^V und ϕ_i^s aus der Peng-Robinson Zustandsgleichung bestimmt worden – diese Methode ist ebenfalls in *FuelComp* etabliert. Der Unterschied zwischen idealer und nicht-idealer Dampfphase auf die berechnete D86-Siedelinie erweist sich dabei als äußerst gering. Bei den drei genannten Surrogaten lag die mittlere absolute Abweichung zwischen beiden Methoden unter 0,4 °C. Auch Reiter stellte in seiner Arbeit [31] fest, dass beide Berechnungsmethoden qualitativ vergleichbare Ergebnisse erzielen.

4 Ergebnisse

Für alle Zielkraftstoffe wurden durch sukzessive Reduktion einzelner Komponenten, jeweils Surrogate mit 5 bis 10 Komponenten bestimmt. Von diesen 6 Surrogaten wurde hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit den D86-Analysen das jeweils beste für den jeweiligen Zielkraftstoff ausgewählt. Die Bewertung dieser D86-Güte erfolgte anhand des mittleren Fehlers

$$\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |y_i - \bar{y}_i|$$

wobei n die Anzahl der Messpunkte (Wertepaare) bezeichnet und y_i bzw. \bar{y}_i die experimentell bestimmten bzw. die von *FuelComp* nach dem Modell von Greenfield et al. [16] berechneten Temperaturen. Entgegen der Erwartung gelang es häufig Surrogaten mit weniger als 10 Komponenten die beste Übereinstimmung zu erzielen. Kam es vor, dass einfachere Surrogate ähnliche Übereinstimmungen zeigten als jene mit 10 Komponenten, so wurde das einfachere Surrogat als das beste ausgezeichnet, da eine niedrige Komponentenzahl, bei gleicher Güte der Zielgrößen, grundsätzlich wünschenswert ist.

Basis einer jeden Reduktion in *FuelComp* ist das ihr zugrundeliegende Komponenten-Set. Ist von «allen Komponenten» die Rede, so sind damit all jene Komponenten in der Datenbank von *FuelComp* gemeint, für die alle notwendigen Stoffdaten (wie z.B. die Research-Oktananzahl) zum Zwecke der Benzin-Surrogatisierung vorhanden waren. Eine Einschränkung davon stellen Surrogatisierungen auf Grundlage der in Tabelle 1-4 angegebenen Reaktions-Mechanismen dar. Für jeden Zielkraftstoff wurden Reduktionen unter Bereitstellung aller Komponenten, sowie der in den jeweiligen Reaktions-Mechanismen enthaltenen Komponenten vorgenommen.

Ein Überblick aller Kurzbezeichnungen der entwickelten Surrogate findet sich im Anhang.

4.1 FACE C

Überraschenderweise lieferte, bei Bereitstellung aller Komponenten, das Surrogat mit nur 5 Komponenten die beste Übereinstimmung hinsichtlich des Siedeverlaufs. Dieses Surrogat war daher ein idealer Ausgangspunkt um mittels manueller Aufnahme von Komponenten das Ergebnis weiter zu verbessern (siehe Abschnitt 4.6).

Bei näherer Betrachtung der in Tabelle 4-1 angegebenen Residuen zeigt sich, dass sich jene von C/H-Verhältnis und Research-Oktananzahl (ROZ) unabhängig von der Komponentenzahl verhalten. Die Residuen der Dichte verschlechtern sich zwar mit

abnehmender Komponentenzahl, sie bewegen sich jedoch in hinnehmbarer Größenordnung von rund 0,03% des Zielwertes. Das TBP-Residuum verschlechtert sich erwartungsgemäß mit sinkender Komponentenzahl.

Kriterium	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
Dichte [kg/m ³]	-0.009	-0.088	-0.099	-0.073	-0.184	0.135
C/H [-]	-0.002	0.003	0.003	0.001	0.006	0.003
ROZ [-]	0.097	0.086	0.091	0.108	-0.043	-0.047
TBP [°C]	6.412	6.742	7.256	8.039	8.903	12.034

Tab. 4-1: Residuen der Surrogate von FACE C unter Bereitstellung aller Komponenten ohne Oxygenate

Entgegengesetzt zu den TBP-Residuen verhält sich die Übereinstimmung mit den D86-Analysen, hier weist das Surrogat mit 5 Komponenten den geringsten mittleren Fehler auf während die übrigen Surrogate ähnliche Werte aufweisen (siehe Tabelle 4-2). Der D86-Siedeverlauf des besten Surrogats *FC5A* (FACE C mit 5 Komponenten unter Bereitstellung aller Komponenten) ist in Abbildung 4-1 aufgetragen, seine Zusammensetzung in Massenanteilen ist in Tabelle 4-3 angegeben.

mittlerer Fehler	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
$\overline{\Delta D86}$ [°C]	6.3	5.7	6.0	6.3	6.2	3.5

Tab. 4-2: Mittlerer Fehler aus $D86_{\text{experimentell}} - D86_{\text{berechnet}}$ in Abhängigkeit von der Komponentenzahl für Surrogate von FACE C unter Bereitstellung aller Komponenten ohne Oxygenate

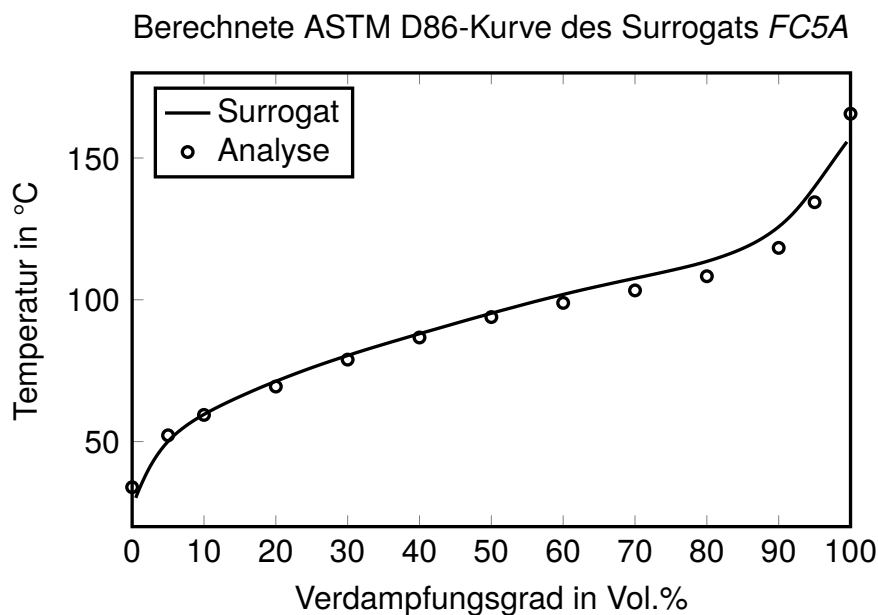


Abb. 4-1: FACE C mit 5 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller verfügbaren Komponenten ohne Oxygenate

Komponente	Massenanteil in %
n-butane	4.93653
neohexane	23.99413
iso-octane	46.60587
n-octane	13.96816
mesitylen	10.49531

Tab. 4-3: Zusammensetzung des Surrogats *FC5A* (FACE C mit 5 Komponenten unter Bereitstellung aller Komponenten ohne Oxygenate)

Um von FACE C weitere Surrogate auf Basis von Reaktionsmechanismen zu entwickeln wurden jeweils die in Naik et al. [25], Ra & Reitz [29] und Mehl et al. [24] enthaltenen Komponenten vorgegeben. Davon erzielte das Komponenten-Set nach Ra und Reitz die beste Übereinstimmung mit den D86-Analysen. Die Komponentenzahl hat, wie sich anhand Tabelle 4-4 zeigt, keinen nennenswerten Einfluss auf die Residuen - ausgenommen sind hiervon selbstverständlich die TBP-Residuen. Ähnlich wie zuvor unter Bereitstellung aller Komponenten, zeigen die Surrogate mit wenigen Komponenten bessere Übereinstimmung mit den D86-Analysen. Tabelle 4-5 weist das Surrogat *FC6R* (FACE C mit 6 Komponenten unter Bereitstellung aller in Ra & Reitz nutzbaren Komponenten ohne Oxygenate) als das beste aus, sein D86-Sideverlauf und die Zusammensetzung finden sich in den Abbildung 4-2 bzw. in Tabelle 4-12.

Kriterium	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
Dichte [kg/m^3]	-0.033	-0.032	-0.035	-0.111	0.023	-0.096
C/H [-]	-0.003	-0.003	-0.003	0.001	-0.003	0.001
ROZ [-]	0.194	0.194	0.059	0.233	0.279	0.297
TBP [$^{\circ}\text{C}$]	8.207	8.227	8.657	9.258	9.595	10.428

Tab. 4-4: Residuen der Surrogate von FACE C unter Bereitstellung der nutzbaren Komponenten in Ra & Reitz [29] ohne Oxygenate

mittlerer Fehler	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
$\Delta D86$ [$^{\circ}\text{C}$]	8.2	8.1	8.2	7.4	4.9	5.5

Tab. 4-5: Mittlerer Fehler aus $D86_{\text{experimentell}} - D86_{\text{berechnet}}$ in Abhängigkeit von der Komponentenzahl für Surrogate von FACE C unter Bereitstellung der nutzbaren Komponenten aus Ra & Reitz [29] ohne Oxygenate

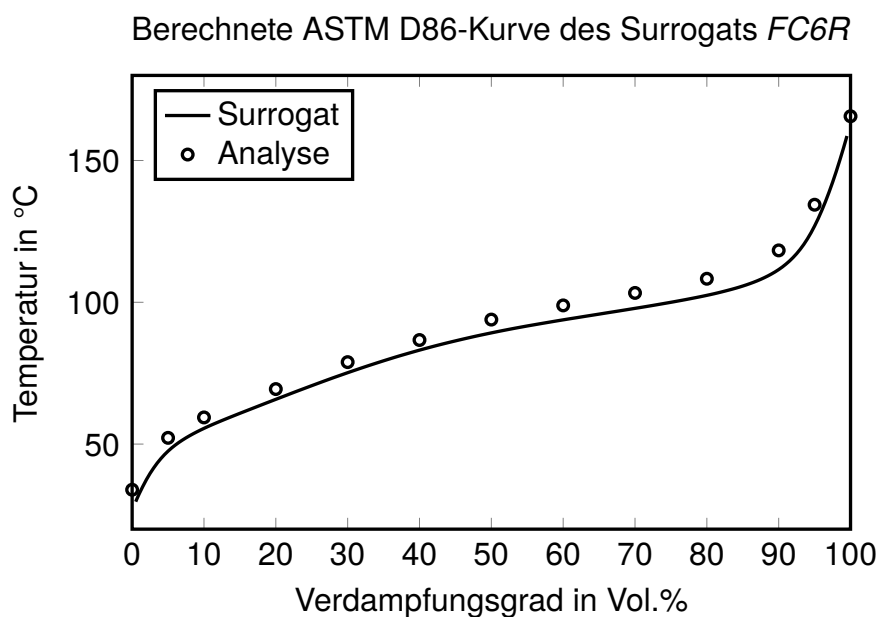


Abb. 4-2: FACE C mit 6 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller verfügbaren Komponenten des Reaktionsmechanismus nach Ra & Reitz [29] ohne Oxygenate

Komponente	Massenanteil in %
n-butane	3.86449
iso-pentane	12.98601
n-hexane	18.67668
iso-octane	51.49956
m-xylene	9.34549
t-decalin	3.62777

Tab. 4-6: Zusammensetzung des Surrogats *FC6R* (FACE C mit 6 Komponenten unter Bereitstellung aller in Ra & Reitz nutzbaren Komponenten ohne Oxygenate)

4.2 FACE H

Die unter Bereitstellung aller Komponenten erhaltenen Ergebnisse ähneln jenen von FACE C, da hier ebenso das Surrogat *FH5A* (siehe Abbildung 4-3) mit 5 Komponenten hinsichtlich seiner D86-Güte am besten abschnitt, während die Surrogate mit mehr Komponenten, entgegen der Erwartung, schlechter abschnitten (siehe Tab. 4-8). Auch mit den Residuen verhält es sich gleich, jedoch weist das Surrogat *FH5A* mit $\Delta ROZ = 1$ eine vergleichsweise größere Diskrepanz bei der Research-Oktanzahl auf (4-7) als sein Pendant *FC5A*.

Kriterium	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
Dichte [kg/m ³]	-0.057	-0.059	-0.079	-0.096	-0.080	-0.020
C/H [-]	0.002	-0.000	-0.001	0.006	0.003	0.006
ROZ [-]	-0.021	0.219	0.383	-0.176	0.053	-0.999
TBP [°C]	6.454	7.035	8.342	10.117	11.608	12.406

Tab. 4-7: Residuen der Surrogate von FACE H unter Bereitstellung aller Komponenten ohne Oxygenate

mittlerer Fehler	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
$\overline{\Delta D86}$ [°C]	5.0	5.7	5.7	5.5	4.9	3.6

Tab. 4-8: Mittlerer Fehler aus $D86_{\text{experimentell}} - D86_{\text{berechnet}}$ in Abhängigkeit von der Komponentenzahl für Surrogate von FACE H unter Bereitstellung aller Komponenten ohne Oxygenate

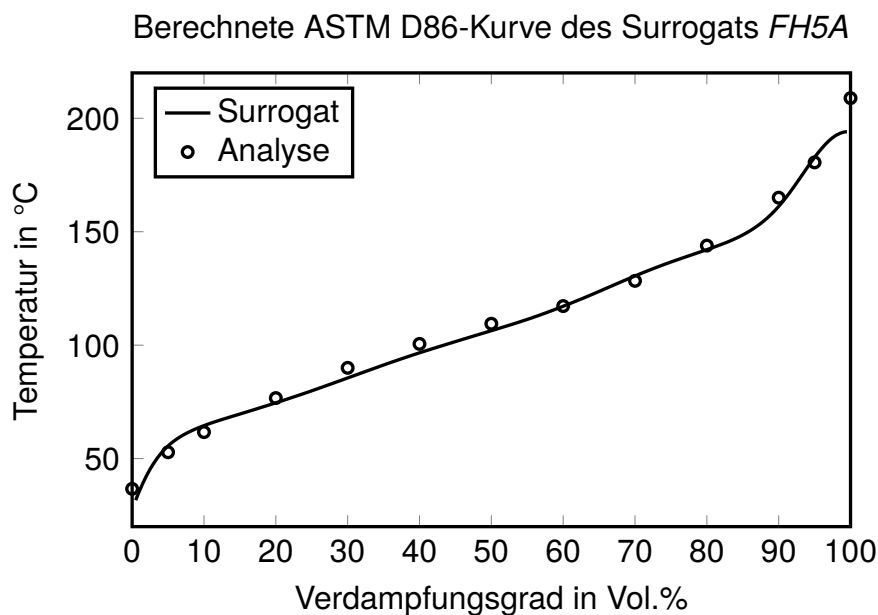


Abb. 4-3: FACE H mit 5 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller verfügbaren Komponenten ohne Oxygenate

Komponente	Massenanteil in %
1-pentene	14.52534
methylcyclopentane	9.70043
iso-heptane	25.74228
p-xylene	38.14181
n-pentylbenzene	11.89013

Tab. 4-9: Zusammensetzung des Surrogats *FH5A* (FACE H mit 5 Komponenten unter Bereitstellung aller Komponenten ohne Oxygenate)

Von den drei bei der Surrogatisierung von FACE H eingesetzten Reaktionsmechanismen konnte mit den im Mechanismus von Ra & Reitz enthaltenen Komponenten erneut die beste Übereinstimmung hinsichtlich der D86-Siedekurve erzielt werden - wiederum mit einer Anzahl von 6 Komponenten. Die Residuen der Research-Oktananzahl verschlechtern sich erst bei 5 bzw. 6 Komponenten, jedoch nur unwesentlich. Die übrigen Residuen verhalten sich stabil (siehe Tabelle 4-10). Betrachtet man die Übereinstimmung mit den D86-Analysen in Tabelle 4-11 zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Surrogatisierung von FACE C. Der D86-Sieverlauf des besten Surrogats *FH6R* wird in Abbildung 4-4 den Messwerten gegenübergestellt. Betrachtet man die Verläufe der Surrogate *FH5A* und *FH6R*, fällt die mangelhafte Übereinstimmung am Siedende auf. Beide Surrogate enthalten mit n-Propylbenzol die am höchsten

siedende Komponente, deren Siedepunkt zur Surrogatisierung von FACE H offensichtlich nicht ausreichend hoch liegt. Es wurde daher versucht das Surrogat *FH5A* durch manuelle Ergänzung einer hochsiedenden Komponente zu verbessern (siehe Abschnitt 4.6).

Kriterium	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
Dichte [kg/m^3]	-0.088	-0.109	-0.115	-0.154	0.052	0.025
C/H [-]	0.002	0.002	0.002	0.002	-0.002	0.003
ROZ [-]	-0.161	-0.078	-0.099	-0.090	-0.214	-0.451
TBP [$^{\circ}\text{C}$]	7.964	8.266	8.596	9.68911	10.802	12.221

Tab. 4-10: Residuen der Surrogate von FACE H unter Bereitstellung der nutzbaren Komponenten in Ra & Reitz [29] ohne Oxygenate

mittlerer Fehler	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
$\overline{\Delta D86}$ [$^{\circ}\text{C}$]	5.6	6.0	6.8	6.0	4.6	4.9

Tab. 4-11: Mittlerer Fehler aus $D86_{\text{experimentell}} - D86_{\text{berechnet}}$ in Abhängigkeit von der Komponentenzahl für Surrogate von FACE H unter Bereitstellung der nutzbaren Komponenten in Ra & Reitz [29] ohne Oxygenate

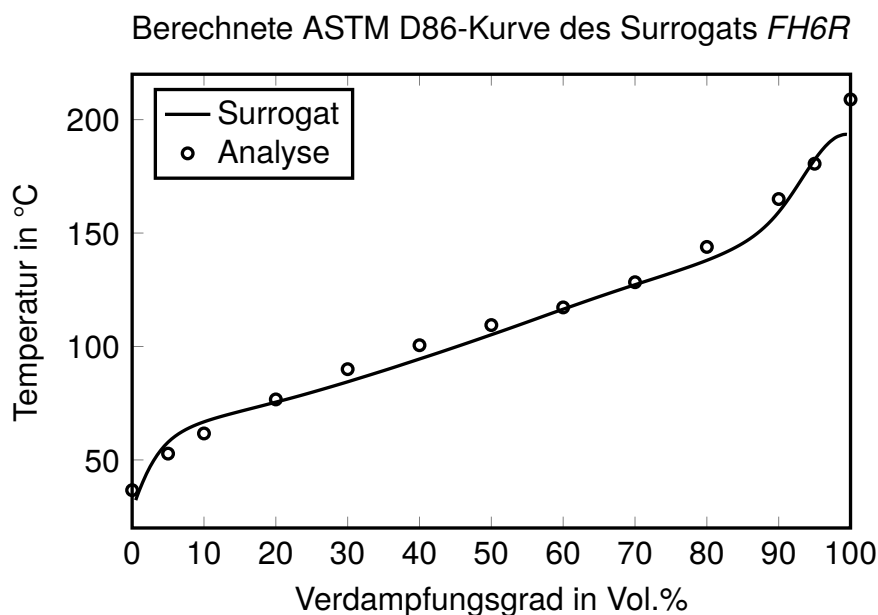


Abb. 4-4: FACE H mit 6 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung der nutzbaren Komponenten in Ra & Reitz [29] ohne Oxygenate

Komponente	Massenanteil in %
1-pentene	11.19507
n-hexane	19.96742
iso-octane	16.05332
toluene	9.98956
m-xylene	31.19002
n-pentylbenzene	11.60461

Tab. 4-12: Zusammensetzung des Surrogats *FH6R* (*FACE H* mit 6 Komponenten unter Bereitstellung aller in Ra & Reitz nutzbaren Komponenten ohne Oxygenate)

4.3 OMV95EtOH

Das Produkt OMV95EtOH enthält Ethanol (der Ethanolgehalt betrug 4,9 Vol.%) und gehört damit zu den oxygenierten Kraftstoffen, weshalb der Oxygenatanteil als zusätzliches Ziel-Kriterium gesetzt wurde. Die Surrogatisierung erfolgte unter Vorgabe der gleichen Komponenten-Sets, wie sie auch bei den FACE-Kraftstoffen zum Einsatz kamen. Jedoch wurden sie um die Komponente Ethanol erweitert, welche auch Bestandteil der Reaktionsmechanismen von Naik et al., Ra & Reitz und Mehl et al. ist. Die Research-Oktanzahl entspricht mit 96,5 den Vorgaben der Norm EN228 für Ottokraftstoff der Sorte *Super*, OMV95EtOH zählt somit zu den hochoktanigen Ottokraftstoffen, wie sie am europäischen Markt vorherrschend sind (siehe Punkt 1.1).

Kriterium	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
Dichte [kg/m ³]	0.104	0.120	0.082	0.083	0.003	0.091
C/H [-]	-0.004	-0.004	0.000	0.000	0.001	-0.005
ROZ [-]	0.423	0.344	-0.093	0.001	0.071	0.744
TBP [°C]	6.793	7.174	7.997	9.306	11.325	13.600
Oxygenatgehalt [Vol.%]	-0.465	-0.422	-0.008	-0.081	-0.014	-0.679

Tab. 4-13: Residuen der Surrogate von OMV95EtOH unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten

Die Residuen des Oxygenatgehalts nehmen nur für die Surrogate mit 8, 7 und 6 Komponenten zufriedenstellende Werte an. Das hinsichtlich der D86-Güte beste Surrogat *95OH10A* (siehe Abbildung 4-5), mit 10 Komponenten, weist einen Oxygenatgehalt auf der den Zielwert um etwa 10% unterschreitet.

Im Gegensatz zu den FACE-Surrogaten verhält sich das TBP-Residuum hier analog zur Übereinstimmung mit den D86-Analysen (siehe Tabelle 4-14). Die Surrogate mit weniger als 10 Komponenten schneiden jedoch vorrangig aufgrund eines deutlich geringeren Siedepunkts der am höchsten siedenden Komponente, im Vergleich mit den D86-Analysen schlecht ab. Aus diesem Grund wurde das Surrogat 95OH8A mit seinen 8 Komponenten als Grundlage für eine manuellen Verbesserung gewählt, daraus ging das Surrogat 95OH9Am hervor (Siehe Tab. 4-26).

mittlerer Fehler	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
$\Delta \overline{D86}$ [°C]	3.0	4.0	4.1	5.0	6.8	10.0

Tab. 4-14: Mittlerer Fehler aus $D86_{\text{experimentell}} - D86_{\text{berechnet}}$ in Abhängigkeit von der Komponentenzahl für Surrogate von von OMV95EtOH unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten

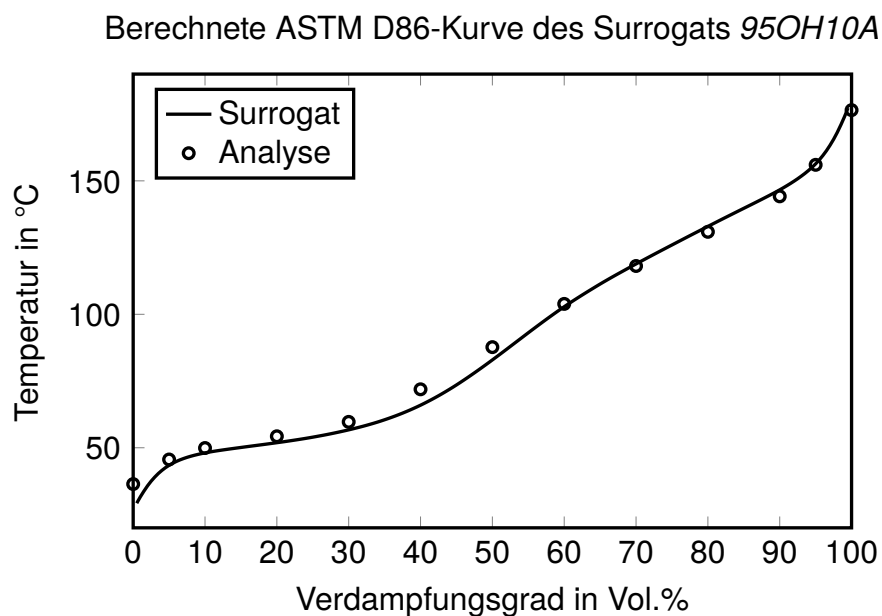


Abb. 4-5: OMV95EtOH mit 10 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten

Komponente	Massenanteil in %
iso-pentane	14.59734
2-methyl-2-butene	6.57232
neohexane	11.54534
ethanol	5.69528
cyclohexane	11.64179
n-methylcyclohexane	13.44325
n-ethylcyclohexane	7.27967
p-xylene	15.03714
mesitylen	11.42360
tetralin	2.76426

Tab. 4-15: Zusammensetzung des Surrogats *95OH10A* (OMV95EtOH mit 10 Komponenten unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten)

Die Surrogate die auf Grundlage der im Mechanismus von Ra & Reitz enthaltenen Komponenten entwickelt wurden, konnten deutlich besserer Übereinstimmungen mit den D86-Analysen erreichen als jene aus Mehl et al. bzw. Naik et al. entwickelten. Zudem erwies sich das Surrogat *95OH6R* mit nur 6 Komponenten als das beste nach Ra & Reitz erhaltene Surrogat hinsichtlich der D86-Güte (siehe Tabelle 4-17). Seine in Tabelle 4-16 angegebenen Residuen fallen kleiner aus als zuvor bei Einsatz aller Komponenten. Auffällig sind die sich kaum verändernden TBP-Residuen – diese haben ihre Ursache in den teilweise sehr geringen Anteilen einiger Komponenten.

Kriterium	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
Dichte [kg/m ³]	0.109	0.112	0.098	0.077	0.054	0.032
C/H [-]	-0.005	-0.005	-0.004	-0.001	-0.001	-0.007
ROZ [-]	0.423	0.433	0.429	-0.091	-0.178	0.575
TBP [°C]	10.210	10.232	10.291	10.728	11.104	13.060
Oxygenatgehalt [Vol.%]	-0.532	-0.541	-0.471	-0.150	-0.060	-0.703

Tab. 4-16: Residuen der Surrogate von OMV95EtOH unter Bereitstellung aller in Ra & Reitz [29] nutzbaren Komponenten

mittlerer Fehler	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
$\overline{\Delta D86}$ [°C]	3.7	3.8	4.2	3.8	3.4	7.3

Tab. 4-17: Mittlerer Fehler aus $D86_{\text{experimentell}} - D86_{\text{berechnet}}$ in Abhängigkeit von der Komponentenzahl für Surrogate von von OMV95EtOH unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten in Ra & Reitz [29]

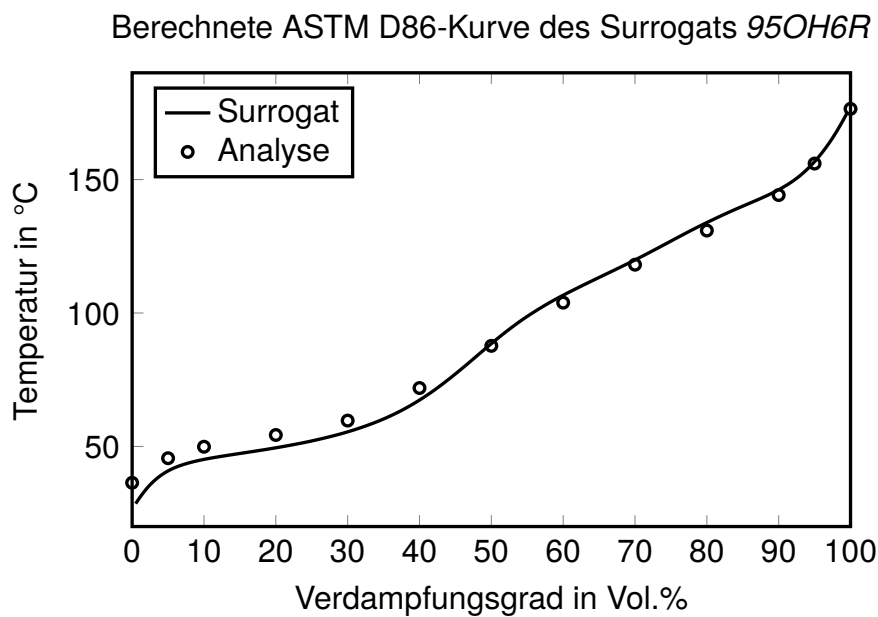


Abb. 4-6: OMV95EtOH mit 6 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten in Ra & Reitz [29]

Komponente	Massenanteil in %
iso-pentane	27.08142
ethanol	5.26419
cyclohexane	18.01272
iso-octane	10.72259
m-xylene	30.08461
t-decalin	8.83447

Tab. 4-18: Zusammensetzung des Surrogats 95OH6R (OMV95EtOH mit 6 Komponenten unter Bereitstellung der in Ra & Reitz nutzbaren Komponenten)

Verglichen mit dem Surrogat 95OH10A, das unter Bereitstellung aller Komponenten erhalten wurde und 10 Komponenten enthält, schneidet das aus Ra & Reitz einwickelte

Surrogat *95OH6R* (siehe Abbildung 4-6) hinsichtlich aller Ziel-Kriterien besser oder zumindest vergleichbar ab. Da ihm ein Reaktions-Mechanismus zugrunde liegt und es nur 6 Komponenten enthält ist es *95OH10A* vorzuziehen.

4.4 OMV95ETBE

Das Oxygenat ETBE (Ethyl-tertiär-butylether) liegt in diesem OMV-Kraftstoff mit 9,9 Vol.% vor. Die in Tabelle 4-19 angegebenen Residuen von Research-Oktananzahl bzw. Oxygenatgehalt nehmen mit sinkender Komponentenzahl teilweise deutlich zu, dies ist ein Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit entwickelten Surrogaten.

Die D86-Güte erreicht für das Surrogat *95E8A* mit 8 Komponenten, dessen Siedeverlauf in Abbildung 4-7 dargestellt ist, die besten Werte (Tabelle 4-20). Damit verhält sich das nach Tabelle 4-21 zusammengesetzte Surrogat *95E8A* anders als die Surrogate des zuvor behandelten oxygenierten Kraftstoffs OMV95EtOH, die ebenfalls unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten erhalten wurden.

Kriterium	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
Dichte [kg/m ³]	0.090	0.080	0.091	0.041	-0.047	0.590
C/H [-]	-0.003	-0.002	-0.003	-0.004	-0.004	-0.023
ROZ [-]	0.163	0.129	0.334	0.716	0.927	1.864
TBP [°C]	6.014	6.489	7.207	8.147	11.108	12.874
Oxygenatgehalt [Vol.%]	-0.167	-0.159	-0.242	-0.332	-0.318	-2.230

Tab. 4-19: Residuen der Surrogate von OMV95ETBE unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten

mittlerer Fehler	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
$\overline{\Delta D86}$ [°C]	4.0	4.4	3.3	3.5	5.3	6.9

Tab. 4-20: Mittlerer Fehler aus $D86_{\text{experimentell}} - D86_{\text{berechnet}}$ in Abhängigkeit von der Komponentenzahl für Surrogate von OMV95ETBE unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten

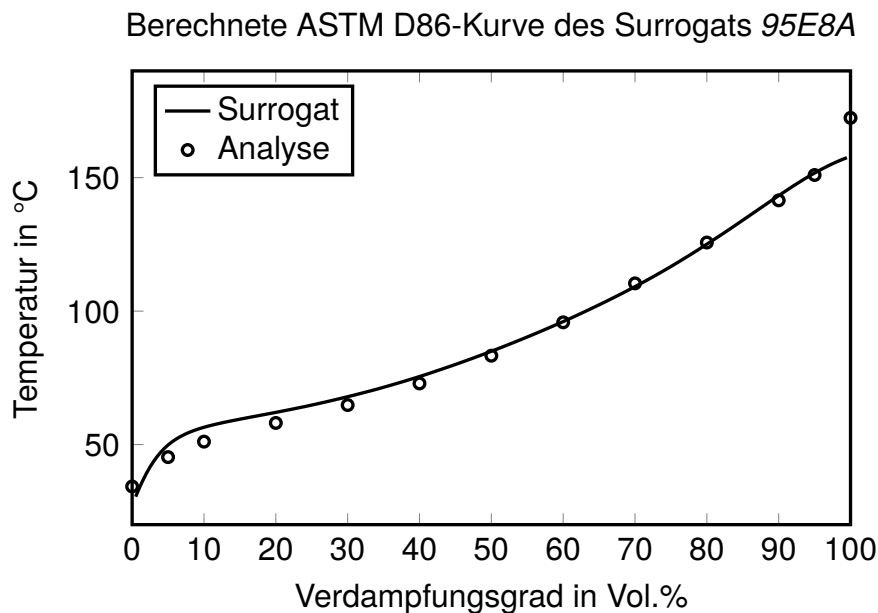


Abb. 4-7: OMV95ETBE mit 8 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten

Komponente	Massenanteil in %
iso-pentane	13.39881
neohexane	16.43547
etbe	10.25502
cyclohexane	12.85292
iso-octane	6.21049
toluene	12.87157
n-ethylcyclohexane	12.30890
mesitylen	15.66681

Tab. 4-21: Zusammensetzung des Surrogats 95E8A (OMV95ETBE mit 8 Komponenten unter Bereitstellung der in aller nutzbaren Komponenten)

Der Mechanismus nach Meeks et al. enthält als einziger von den in Tabelle 1-4 angeführten Reaktions-Mechanismen das Oxygenat MTBE. Dieser Mechanismus scheint mit seinen lediglich 11 nutzbaren Komponenten das Potential von *FuelComp* und seiner Komponentendatenbank nicht im gleichen Maße auszuschöpfen wie es die übrigen, umfangreicheren Mechanismen vermögen – zumindest in der Anwendung auf diesen Kraftstoff. So lag der mittlere Fehler $\overline{\Delta D86}$ bei mehr als 7 °C und der zu erreichende Oxygenatgehalt wurde um mehr als 1,5 Vol.% unterschritten.

Durch manuelle Erweiterungen bzw. Tauschen von Komponenten konnte keine Ver-

besserung des Siedeverlaufs am Siedende von *95E8A* erzielt werden, was ebenfalls in der limitierten Anzahl der im Mechanismus von Meeks et al. nutzbaren Komponenten begründet liegt. Zwar wurde versucht das Surrogat *95E8A* durch Erweiterung um höher siedende Komponenten zu verbessern, jedoch nahm der Massenanteil dieser Komponente jedes Mal einen Wert von Null an – das bedeutet dass die übrigen Zielkriterien mit der TBP-Anpassung in Konflikt stehen.

4.5 OMV100ETBE+MTBE

Mit 14,5 Vol.% weist OMV100ETBE+MTBE den größten Anteil an Oxygenaten unter den hier surrogatisierten konventionellen Kraftstoffen auf. Dieser Anteil setzt sich zusammen aus 0,2 Vol.% Ethanol, 10,0 Vol.% ETBE und 4,3 Vol.% MTBE. Aufgrund seines geringen Gehalts wurde auf Ethanol für diese Surrogatisierung verzichtet und nur MTBE und ETBE bereitgestellt. Die D86-Analyse des Zielkraftstoffs wurde vom Surrogat *100EM10A* hervorragend wiedergegeben, sein Siedeverlauf ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Mit den 10 enthaltenen Komponenten konnte der mittlere Fehler $\overline{\Delta D86}$ auf 1,9 °C reduziert werden (siehe Tabelle 4-23). Das entspricht der besten Übereinstimmung unter allen hier entwickelten Surrogaten – mit Ausnahme der manuell verbesserten Surrogate in Abschnitt 4.6. In Tabelle 4-22 zeigt sich, dass der vorgegebene Oxygenatgehalt mit 6 Komponenten, trotz Bereitstellung zweier Oxygenate (ETBE & MTBE), nicht zufriedenstellend getroffen wurde.

Kriterium	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
Dichte [kg/m ³]	0.094	0.089	0.060	-0.030	0.218	-0.017
C/H [-]	-0.006	-0.005	-0.004	-0.003	-0.011	0.007
ROZ [-]	0.486	0.095	-0.009	0.097	0.666	-0.366
TBP [°C]	6.415	6.900	7.813	9.366	11.733	14.380
Oxygenatgehalt [Vol.%]	-0.371	-0.213	-0.184	-0.283	-1.138	-0.384

Tab. 4-22: Residuen der Surrogate von OMV100ETBE+MTBE unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten

mittlerer Fehler	Komponenten					
	10	9	8	7	6	5
$\overline{\Delta D86}$ [°C]	1,9	4,0	4,8	4,4	5,1	6,1

Tab. 4-23: Mittlerer Fehler aus $D86_{\text{experimentell}} - D86_{\text{berechnet}}$ in Abhängigkeit von der Komponentenzahl für Surrogate von von OMV100ETBE+MTBE unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten

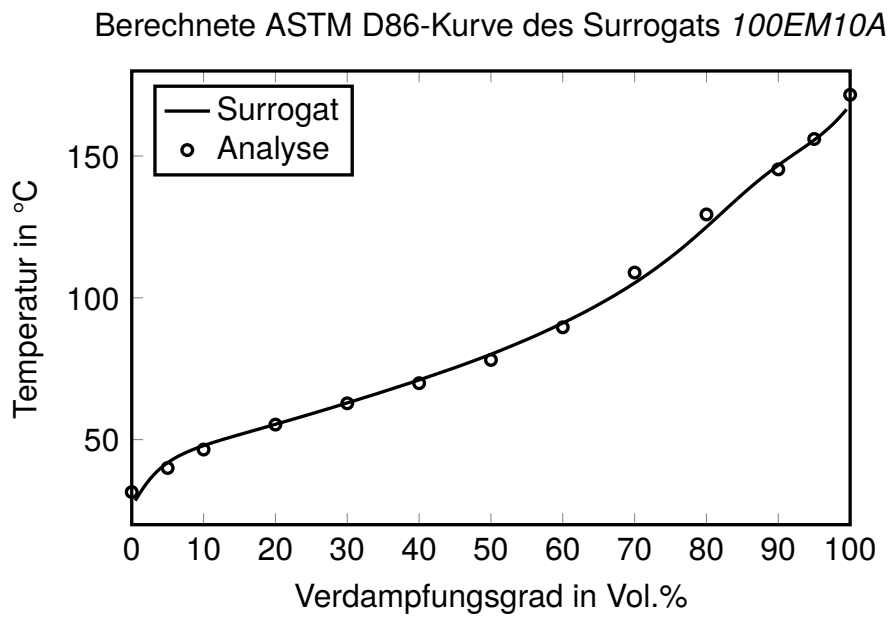


Abb. 4-8: OMV100ETBE+MTBE mit 10 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller verfügbaren Komponenten

Komponente	Massenanteil in %
n-butane	4.82265
iso-pentane	10.55203
neohexane	10.94734
mtbe	10.58939
etbe	4.04983
cyclohexane	15.71154
n-methylcyclohexane	15.61946
p-xylene	12.77627
mesitylen	12.82322
c-decalin	2.10828

Tab. 4-24: Zusammensetzung des Surrogats *100EM10A* (OMV100ETBE+MTBE mit 10 Komponenten unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten)

Zwar wurde der Oxygenatanteil im Surrogat *100EM10A* eingehalten, jedoch ist MTBE in etwa zu jenem Anteil enthalten wie ETBE im Zielkraftstoff und vice versa (siehe Tabelle 4-24). Durch Vorgabe von oberen und unteren Grenzen für beide Komponenten hätte dies ausgeschlossen werden können, jedoch auch maßgeblich das Ergebnis beeinflusst. Aufgrund eines Mangels an Reaktions-Mechanismen die sowohl MTBE als auch ETBE enthalten, ist eine Surrogatisierung auf Grundlage dieser entfallen.

4.6 Manuelle Verbesserung einzelner Surrogate

Weisen Surrogate mit weniger als 10 Komponenten kleine Abweichungen zu den D86-Analysen auf, können diese durch Tauschen oder Aufnahme weiteren Komponente mit relativ wenig Aufwand korrigiert werden. Voraussetzung für den Erfolg einer solchen manuellen Korrektur ist eine Abweichung die sich nur auf einzelne Bereiche der Siedelinie beschränkt – etwa am Siedeende.

Mit ihren nur 5 Komponenten bieten die beiden Surrogate von FACE C und FACE H namens *FC5A* und *FH5A* eine gute Basis für eine manuelle Verbesserung, zudem zeigen beide Surrogate Schwächen am Siedeende (siehe Abbildung 4-1 bzw. 4-3).

Das Surrogat *FC5A* (Zusammensetzung in Tabelle 4-3) enthält Mesitylen als höchst-siedende Komponente, um die Temperatur am Siedeende anzuheben musste das Surrogat um eine höhersiedende Komponente ergänzt werden, diese Komponente war n-Butylbenzol. Um zugleich die, ab einem Verdampfungsgrad von 60%, tendenziell zu hohe Siedetemperatur von Surrogat *FC5A* zu senken, wurde überdies Toluol in das neue Surrogat aufgenommen (siehe Tabelle 4-25). Der Siedeverlauf des manuell

verbesserten Surrogats *FC7Am* ist nachfolgend in Abbildung 4-9 dargestellt, sein mittlerer Fehler $\overline{\Delta D86}$ von 1,7 °C bedeutet eine Halbierung gegenüber *FC5A*.

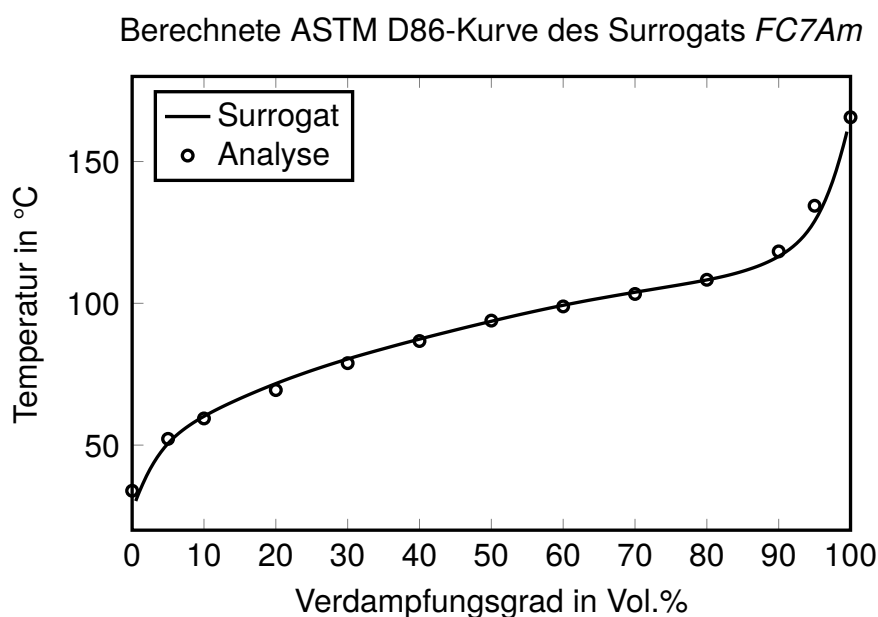


Abb. 4-9: FACE C mit 7 Surrogat-Komponenten nach manueller Verbesserung, unter Bereitstellung aller verfügbaren Komponenten ohne Oxygenate

Komponente	Massenanteil in %
n-butane	4.91658
neohexane	23.35829
iso-octane	48.76632
toluene	3.94756
n-octane	12.76387
mesitylen	3.74479
n-butylbenzene	2.50260

Tab. 4-25: Zusammensetzung des Surrogats *FC7Am* (FACE C mit 7 Komponenten unter Bereitstellung aller Komponenten ohne Oxygenate, nach manueller Verbesserung)

Die Surrogate des Kraftstoffs FACE H, die unter Einsatz aller Komponenten bestimmt wurden, wiesen alle ein zu niedriges Siedeende auf. Auch eine manuelle Verbesserung des Surrogats *FC5A* durch Ergänzung um n-Hexylbenzol (die Komponenten mit dem höchsten Siedepunkt für die eine Oktanzahl vorlag) konnte die mittlere absolute Abweichung $\overline{\Delta D86}$ nur minimal verbessern.

Die Surrogate von OMV95EtOH mit 8 und 9 Komponenten wiesen, verglichen mit *95OH10A*, ähnliche Übereinstimmung bei den Siedelinien auf (siehe Tabelle 4-14), lediglich die Punkte bei einem Verdampfungsgrad von 95 % und 100 % konnten nicht erreicht werden. Ausschlaggebend hierfür war das Fehlen einer entsprechend hoch siedenden Komponente. Um das Ergebnis manuell zu verbessern wurde das 8 Komponenten enthaltende Surrogat *95OH8A* um die Komponente n-Pentylbenzol erweitert. Verglichen mit *95OH10A* konnte durch diese simple Erweiterung eine bessere Übereinstimmung mit den D86-Analysen unter Einsatz weniger Komponenten erreicht werden. Der Siedeverlauf des manuell verbesserten Surrogats *95OH9Am* ist in Abbildung 4-10 zu sehen, sein mittlerer Fehler $\overline{\Delta D86}$ beträgt 2,2 °C (für *95OH10A* betrug dieser 3,0 °C). Tabelle 4-26 enthält seine Zusammensetzung.

Berechnete ASTM D86-Kurve des Surrogats *95OH9Am*

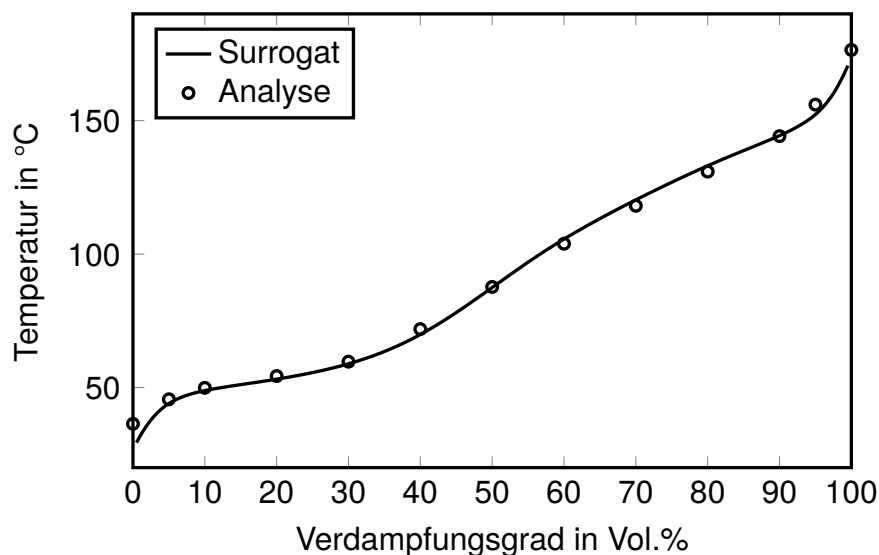


Abb. 4-10: OMV95EtOH mit 9 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten, nach manueller Verbesserung

Komponente	Massenanteil in %
iso-pentane	16.91509
neohexane	14.18460
ethanol	5.40409
cyclohexane	13.02414
n-methylcyclohexane	12.01191
n-ethylcyclohexane	6.63578
p-xylene	19.52949
mesitylen	9.93876
n-pentylbenzene	2.35615

Tab. 4-26: Zusammensetzung des Surrogats *95OH9Am* (OMV95EtOH mit 9 Komponenten unter Bereitstellung aller Komponenten, nach manueller Verbesserung)

4.7 FACE Ethanolmischungen

Die Siedelinien der FACE-Ethanolmischungen haben vergleichsweise untypische Verläufe. Sie enthalten aufgrund des stark nicht-idealen Verhaltens von Ethanol einen ausgeprägten Wendepunkt im mittleren Bereich des Verdampfungsgrades. Dieser Wendepunkt im Siedeverlauf kann von den Surrogaten nicht zufriedenstellend wiedergegeben werden. Am Beispiel eines Surrogats aus 10 Komponenten von FACE C E10 (mit 10 Vol.% Ethanol) wird dies anhand seiner berechneten D86-Siedelinie in Abbildung 4-11 deutlich. Zwar weist der Verlauf ebenfalls einen Wendepunkt auf, jedoch liegt dieser mit einem Verdampfungsgrad um die 60 % zu weit rechts. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei FACE H E10 (Abbildung 4-12), wobei der mittlere Fehler hier deutlich kleiner ausfällt. Auch die im Zuge der Komponenten-Reduktion berechneten Surrogate mit 15 bzw. 20 Komponenten konnten keine nennenswerte Verbesserung des Siedeverlaufs erzielen. Das D86-Modell von Greenfield et al. ist jedoch grundsätzlich in der Lage derartige Siedeverläufe, wie sie für Benzin mit entsprechend hohem Ethanolgehalt typisch sind, nachzubilden [16]. Die Kraftstoffe der FACE Gruppe mit 15 und 30 Vol.% Ethanol weisen gravierende Abweichungen beim Siedeverhalten auf, beispielsweise beträgt die mittlere absolute Abweichung $\overline{\Delta D86}$ für den Kraftstoff FACE H E30 beinahe 15 °C (siehe Abbildung 4-13).

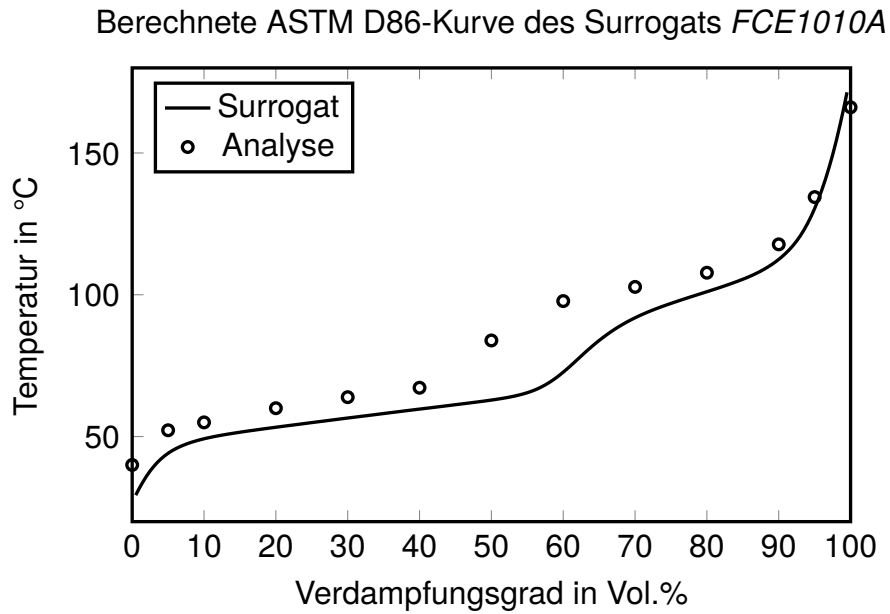


Abb. 4-11: FACE C E10 mit 10 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten. Der mittlere Fehler $\Delta\overline{D86}$ liegt bei 10 °C

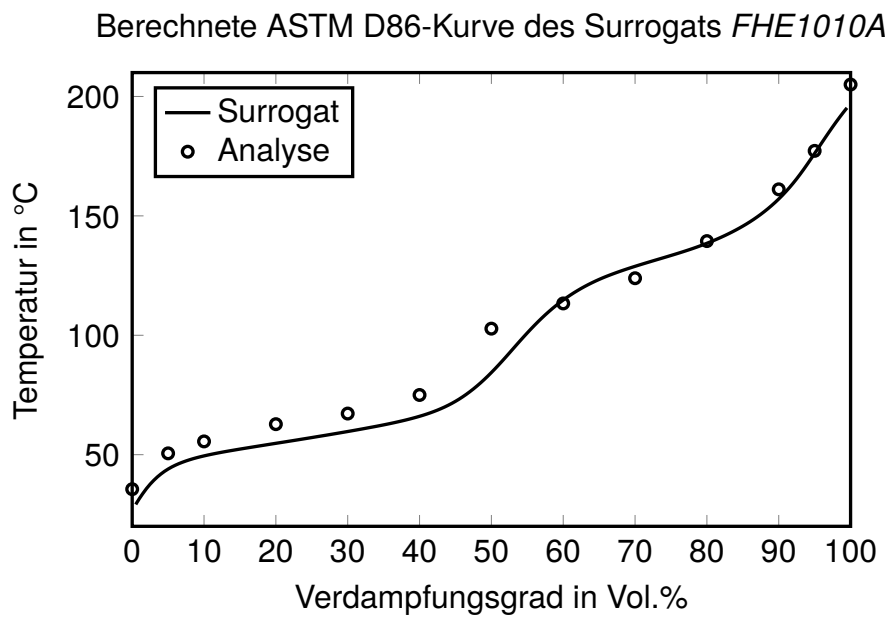


Abb. 4-12: FACE H E10 mit 10 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten. Der mittlere Fehler $\Delta\overline{D86}$ liegt bei 6,4 °C

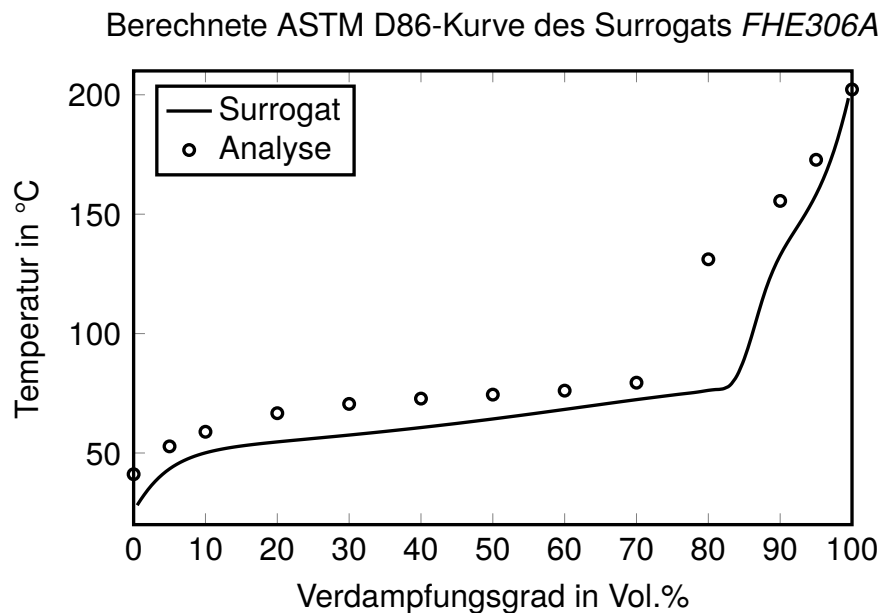


Abb. 4-13: FACE H E30 mit 6 Surrogat-Komponenten, unter Bereitstellung aller nutzbaren Komponenten. Der mittlere Fehler $\overline{\Delta D86}$ liegt bei 14,4 °C

4.8 Vergleich mit Ahmed et al.

Benzin weist als Mischung unzähliger Stoffe und aufgrund seiner immer effizienteren Nutzung in Verbrennungsmotoren bzw. durch strengere gesetzliche Vorgaben eine Vielzahl relevanter Eigenschaften auf. Im Vorfeld einer Surrogatisierung muss daher festgelegt werden welche dieser Eigenschaften Priorität genießen sollen. Betrachtet man Tabelle 1-3 finden sich darin auch einige von *FuelComp* unterstützte Zielkriterien wieder. Um die herausragende Fähigkeit von *FuelComp*, die sich darin zeigt eine ganze Datenbank an Surrogatkomponenten nutzen zu können, hervorzuheben und mit aktuellen Ergebnissen der Surrogatforschung gegenüberzustellen wurde aus Tabelle 1-3 eine vergleichbare Forschungsarbeit gewählt. Die Wahl fiel dabei auf die Arbeit von Ahmed et al. [4] aus 2015. Darin fanden sich Zielkriterien wieder, wie sie auch in *FuelComp* verfügbar sind und überdies Zielkraftstoffe deren Analysen für Forschungszwecke veröffentlicht wurden. Als Zielkraftstoffe wurden von Ahmed et al. FACE A und FACE C gewählt. Für den auch in dieser Arbeit behandelten Kraftstoff FACE C wurden von Ahmed et al. zwei Surrogate bestimmt die sich nur geringfügig unterscheiden. Zur Gegenüberstellung mit dem von *FuelComp* bestimmten Surrogat *FC7Am* wurde das Surrogate *FGC-2* von Ahmed et al. herangezogen. Es enthält 6 Komponenten und soll folgend als Referenz dienen, um die hier erhaltenen Ergebnisse zu bewerten. Ahmed et al. wählten neben Zündverzug, C/H-Verhältnis, Dichte und Siedelinie auch auf den Anteil von Kohlenstofftypen als Zielkriterium. Letzteres sollte

durch die gewählten Surrogat-Komponenten eingehalten werden - so wurden von Ahmed et al. zwei Paraffine, drei Isomere und ein Aromat für die Surrogatisierung bereitgestellt (auf Olefine und Naphthene verzichtete man aufgrund ihrer sehr geringen Anteile in FACE C).

Auch wenn das Surrogat von Ahmed et al. im mittleren Siedebereich nicht gravierend vom Surrogat *FC7Am* abweicht (obgleich kein vollständiger Siedeverlauf vorhanden war), wird in Abb. 4-14 deutlich, dass die Charakteristik am Siedeende von *FACE C* mit *FGC-2* nicht erreicht werden konnte. Durch die Toluol, als die mit einem Siedepunkt von 110 °C am höchsten siedende Komponenten im Surrogat *FGC-2*, kann das Siedeende von *FACE C* nicht vernünftig charakterisiert werden. Allerdings muss angemerkt werden, dass von Ahmed et al. auch Verbrennungssimulationen im Rahmen der Surrogatisierung durchgeführt wurden, weshalb die verwendeten Komponenten durch den genutzten Mechanismus vorgegeben waren.

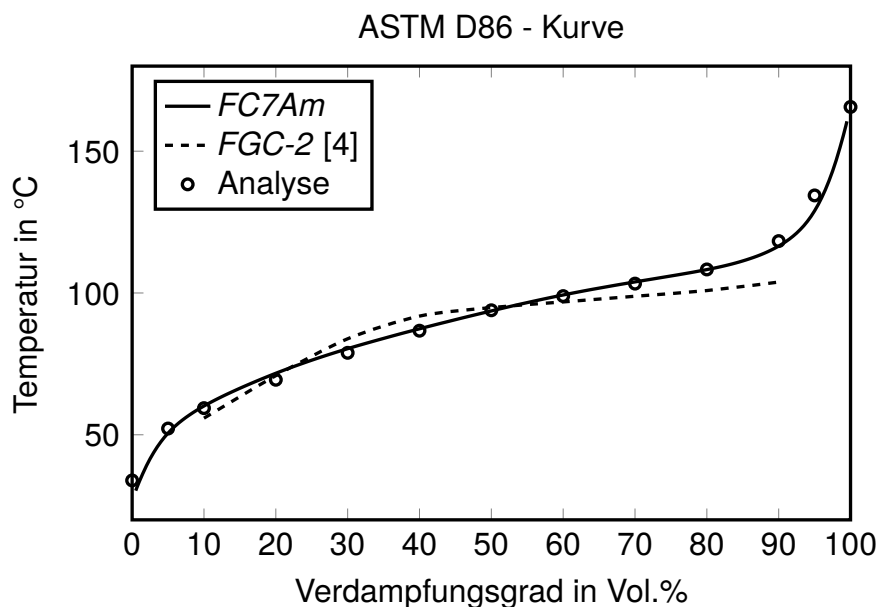


Abb. 4-14: Vergleich des Surrogats *FGC-2* nach Ahmed [4] mit dem *Fuel-Comp*-Surrogat aus Abb. 4-9, für *FACE C*. Anm.: Die Siedelinie des Surrogats *FGC-2* hat keine experimentelle Grundlage, sondern wurde unter Anwendung des Modells "REFPROP" von Ahmed et al. bestimmt

4.9 Experimenteller Vergleich

Um die Qualität der erhaltenen numerischen Ergebnisse beurteilen zu können, wurden die drei Surrogate *FC6R*, *FH6R* und *95OH6R* hinsichtlich EN SIO 3405 (analog zu ASTM D86), Dichte bei 15 °C und ROZ experimentell untersucht. Diese Surrogate weisen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den D86-Analysen ihrer

Kraftstoffe auf (siehe Abbildungen 4-15 bis 4-17), zudem lag ihnen ein Reaktionsmechanismus zugrunde und ihre Komponentenzahl war mit 6 Komponenten relativ klein, was wiederum den Aufwand der Probenherstellung reduziert. Um ein Ausdampfen der leichtsiedenden Komponenten bei der Probenherstellung zu verhindern wurden die Komponenten vor dem Vermengen auf -5 °C bzw. 10 °C gekühlt. Die Zusammensetzungen der hergestellten Proben sind in Tabelle 4-27 angegeben.

Komponente	Reinheit in %	Massenanteile in %		
		<i>FC6R</i>	<i>FH6R</i>	<i>95OH6R</i>
n-butane	99,5	3,83489	0	0
iso-pentane	99,5	13,12240	0	27,00173
n-hexane	99,8	18,57303	19,85767	0
iso-octane	99,5	51,36812	16,01259	10,68649
m-xylene	99,0	9,36790	31,27481	30,12441
t-decalin	96,5	3,73366	0	6,91747
t-decalin	99,0	0	0	2,10161
1-pentene	98,5	0	11,28414	0
toluene	99,8	0	9,93628	0
n-pentylbenzene	99,0	0	11,63451	0
ethanol	99,9	0	0	5,22330
cyclohexane	99,5	0	0	17,94498

Tab. 4-27: Zusammensetzungen der Surrogatproben

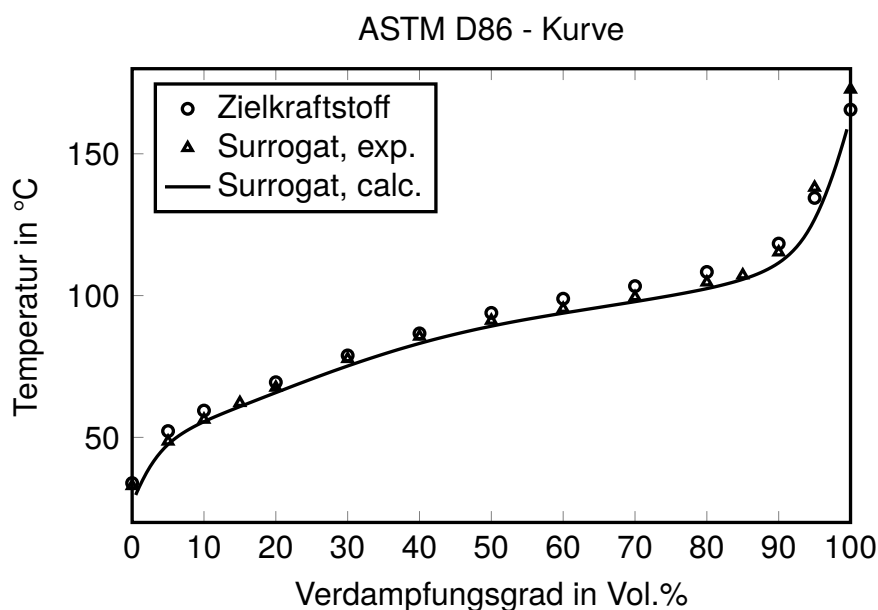


Abb. 4-15: Vergleich der experimentell bestimmten Siedepunkte des Surrogats *FC6R* mit den Siedepunkten des Zielkraftstoffs FACE C und der in *FuelComp* berechneten Siedekurve des Surrogats *FC6R*

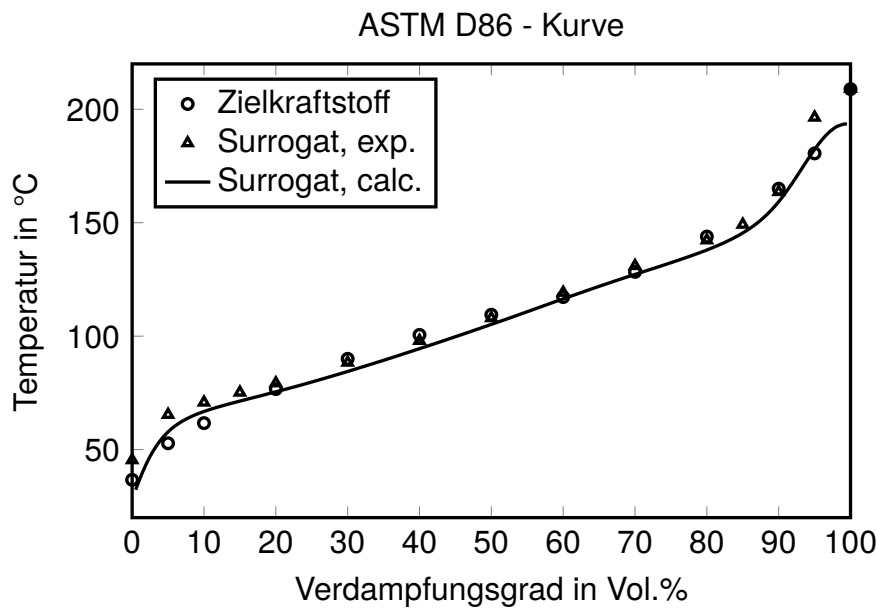


Abb. 4-16: Vergleich der experimentell bestimmten Siedepunkte des Surrogats *FH6R* mit den Siedepunkten des Zielkraftstoffs *FACE H* und der in *FuelComp* berechneten Siedekurve des Surrogats *FH6R*

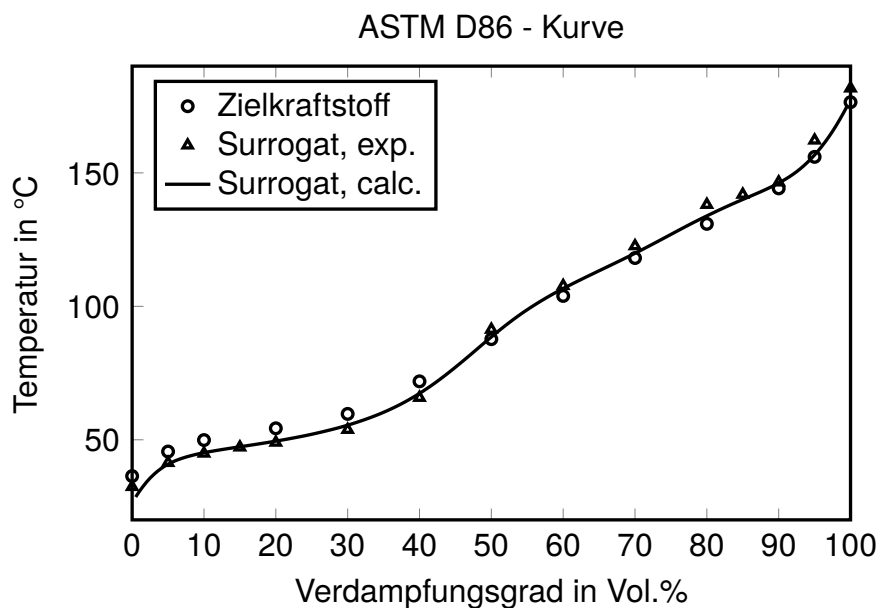


Abb. 4-17: Vergleich der experimentell bestimmten Siedepunkte des Surrogats *95OH6R* mit den Siedepunkten des Zielkraftstoffs *OMV95EtOH* und der in *FuelComp* berechneten Siedekurve des Surrogats *95OH6R*

Die experimentellen Siedepunkte der Surrogate liegen am Siedeende stets über den berechneten Werten, bei *FH6R* ist dies auch am Siedebeginn der Fall. Der mittlere Fehler $\overline{\Delta D86}$ zwischen Zielkraftstoffen und den experimentell bestimmten Siedepunk-

ten der Surrogate liegt für *FC6R* bei 3,0 °C, für *FH6R* bei 4,8 °C und für *95OH6R* bei 4,9 °C. Angesichts der nur sechs Surrogatkomponenten und der behelfsmäßigen Nutzung von Umrechnungsmethoden, sowie der grundsätzlich am Siedebeginn und Siedende verstärkt fehlerbehafteten Messmethode ASTM D86 sind dies sehr zufriedenstellende Ergebnisse. Obwohl aus Dauberts Umrechnungsmethode tendenziell zu hohe Temperaturen für die TBP-Siedepunkte erhalten werden (siehe Abschnitt 2.5), scheint dies auf die Surrogatisierung dieser Kraftstoffe keine erkennbare Auswirkung zu haben. Wirft man einen Blick auf die anderen beiden experimentell nachgewiesenen Kriterien in Tabelle 4-28, zeigt sich ebenfalls eine hinreichende Übereinstimmung mit den Zielkraftstoffen. Eine Ausnahme bildet hier allerdings die Oktanzahl des Surrogats *FH6R*, diese liegt mit einer ROZ von 91 um 4,1 Zähler zu hoch. *FH6R* enthält n-Pentylbenzol, für diese Komponente war keine experimentell ermittelte Oktanzahl verfügbar, weshalb sie mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethode nach Albahri [5] bestimmt wurde. Diese Methode birgt gewisse Unsicherheiten, in denen die Ursache für diese Abweichung liegen kann.

Surrogat	ΔROZ [-]	$\Delta \rho$ [kg/m^3]
<i>FC6R</i>	-0,7	-3,9
<i>FH6R</i>	-4,1	-5,9
<i>95OH6R</i>	0,6	-2,8

Tab. 4-28: Differenzen aus den Messwerten von Zielkraftstoff und Surrogat für die Zielgrößen Research-Oktanzahl und Dichte (bei 15°C)

Dennoch zeigt sich anhand der guten Übereinstimmung der Oktanzahlen von *FC6R* und *95OH6R* mit den Oktanzahlen ihrer Zielkraftstoffe, dass auch mit der in dieser Arbeit angewendeten volumenbezogene lineare Mischungsregel (Gleichung 2-1) die Oktanzahlen von Mischungen ausreichend genau vorhergesagt werden können – zumindest sofern zuverlässige Reinstoff-Oktanzahlen vorliegen. Die Surrogat-Dichte bei 15 °C wurde ebenfalls mittels idealem Ansatz (lineare Mischungsregel) und unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit bestimmt – diese Methode bietet laut Reiter [31] eine bessere Übereinstimmung als die Mischungsregel von Chueh und Prausnitz, zumindest im hier relevanten Temperaturbereich von 0 °C bis 50 °C. Das Surrogat *FH6R* weist mit -5,9 kg/m^3 die größte Abweichung zum Zielkraftstoff auf, prozentual gesehen sind dies lediglich 0,8 % des Zielwerts.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zur Surrogatisierung von Dieselkraftstoff entwickelte Software *FuelComp* modifiziert um ihre Anwendung auf Ottokraftstoff zu ermöglichen. Dazu wurde zunächst anhand einer Recherche vergleichbarer Arbeiten auf diesem Gebiet, sowie unter Berücksichtigung entsprechender Normen untersucht welche Eigenschaften von Ottokraftstoff für eine Surrogatisierung vorrangig relevant sind. Diese Eigenschaften waren die TBP-Siedekurve, die Research-Oktanzahl, die Dichte bei 15 °C und das C/H-Verhältnis – sie stellen die Zielgrößen der zu entwickelnden Surrogate dar.

Die Research-Oktanzahl wurde als zusätzliche Zielgröße in den *FuelComp*-Algorithmus aufgenommen, ihre Berechnung erfolgt mittels volumenbezogener linearer Mischungsregel. Die bereits für Dieselkraftstoff erfolgreich angewendete Anpassung einer Treppenfunktion an die TBP-Siedekurve musste aufgrund der für Ottokraftstoff üblicherweise vorliegenden ASTM D86-Siedeanalysen adaptiert werden. Da D86-Siedekurven grundsätzlich auf das Volumen bezogen sind war es notwendig auch eine volumenbezogene Anpassung der Treppenfunktion in *FuelComp* zu realisieren. Das ursprüngliche Konzept der Anpassung einer Treppenfunktion an die TBP-Siedekurve blieb dabei jedoch erhalten – daher war es erforderlich volumenbezogene TBP-Siedekurven aus den vorliegenden D86-Siedekurven mit Hilfe entsprechender Umrechnungsmethoden zu generieren. Aufgrund des niedrigeren Siedebeginns von Ottokraftstoff gegenüber Diesel ist die bestehende Komponentendatenbank um 22 Komponenten erweitert worden, darunter befanden sich auch typische Oxygenate.

Als Zielkraftstoffe wurden handelsübliche oxygenierte Kraftstoffe des Mineralölkonzerns OMV und nicht-oxygenierte Referenzkraftstoffe der FACE-Arbeitsgruppe, sowie deren Mischungen mit Ethanol gewählt. Dem in *FuelComp* eingebundenen Algorithmus zur automatischen Komponentenwahl wurden unterschiedliche Komponenten-Sets vorgegeben. Dies waren entweder alle Komponenten der Datenbank die aufgrund ausreichender Stoffdaten für die Surrogatisierung von Ottokraftstoff nutzbar waren, oder nur jene dieser Komponenten die wiederum Teil entsprechend umfangreicher Reaktions-Mechanismen sind. Die automatische Wahl der Komponenten erfolgt nach dem Schema F-to-Remove, wobei die bereitgestellten Komponenten soweit reduziert werden bis nur noch 5 verbleiben. Für jeden Kraftstoff bzw. jedes Komponenten-Set sind abschließend all jene Surrogate verglichen worden, die im Zuge der Reduktion berechnet wurden und 5 bis 10 Komponenten enthielten. Auf diese Weise konnte der Spielraum vergrößert werden, um ein Surrogat zu finden, das mit seinen jeweilige Zielgrößen am besten übereinstimmt – ohne strikte Festlegung

einer Anzahl an Surrogat-Komponenten.

Es konnte gezeigt werden, dass der vorliegende Algorithmus nach seiner Modifikation nun auch für Ottokraftstoffe eingesetzt werden kann. Es gelang für die ausgewählten Zielgrößen der Kraftstoffe FACE C und FACE H, sowie bei drei oxygenierten OMV-Kraftstoffen exzellente Übereinstimmungen zu erzielen – dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber vergleichbaren Arbeiten auf diesem Gebiet. Unter Bereitstellung aller verfügbaren Komponenten war dies für FACE C und FACE H bereits mit 5 Surrogat-Komponenten möglich. Ebenso zufriedenstellende Ergebnisse lieferten die Surrogate, die unter Bereitstellung der im Reaktionsmechanismus von Ra und Reitz [29] enthaltenen Komponente bestimmt wurden. Drei dieser Surrogate wurden abschließend experimentell untersucht, sie bestanden aus 6 Komponenten. Die mittlere absolute Abweichung zwischen den experimentellen D86-Siedelinien dieser drei Surrogate und jenen ihrer Zielkraftstoffe lag zwischen 3,0 °C und 4,9 °C. Angesichts der behelfsmäßigen Umrechnung von D86-Analysen in TBP-Siedepunkte im Vorfeld der Surrogatisierung ist dies ein ausgezeichnetes Ergebnis.

Bei den mit Ethanol gemischten Kraftstoffen der FACE-Gruppe zeigte der Algorithmus jedoch Schwächen. Die eigenwilligen Siedeverläufe dieser Kraftstoffe weisen ausgeprägte Wendepunkte bei mittlerem Verdampfungsgrad auf – sie konnten von den Surrogaten nur bedingt wiedergegeben werden. Es ist zudem fraglich ob die in den 90er-Jahren einwickelte und hier angewendete Umrechnungs-Methode zwischen D86- und TBP-Siedelinien auch für derartige Siedelinien konzipiert wurde.

Eine weitere Unzulänglichkeit deutete sich bei der Abweichung zwischen experimentell bestimmter und berechneter Oktanzahl bei einem der experimentell untersuchten Surrogate an – hier wurde eine Abweichung der Research-Oktanzahlen von 4,1 festgestellt. Die Vorhersage der Gemisch-Oktanzahl mittels linearer Mischungsregel scheint zumindest bei 6 Surrogatkomponenten in der Lage zu sein ausreichend genaue Ergebnisse zu liefern. Es ist jedoch möglich, dass noch mehr Komponenten, aufgrund der zusätzlichen gegenseitigen Wechselwirkungen, zu größeren Abweichungen führen. Hinzu kommt, dass Reinstoff-Oktanzahlen nicht für alle Komponenten vorhanden sind oder deren Angabe ungenau ist.

In folgenden Arbeiten kann nun versucht werden die Zielgrößen zu erweitern. Kandidaten hierfür sind sicherlich die Anteile nach dem PIONA-Schema, der Heizwert und die Viskosität. Bei letzterer wird für Komponenten mit sehr niedrigem Siedepunkt die Schwierigkeit in der Beschaffung von Stoffdaten liegen.

6 Anhang

6.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	°C	TBP-Differenzfläche
M	kg · mol ⁻¹	molare Masse
n	-	Anzahl
ON	-	Oktanzahl
P	Pa	Druck
ROZ	-	Research-Oktanzahl
v	-	Volumenanteil
	cm ³ · mol ⁻¹	molares Volumen
w	-	Massenanteil
x	-	Stoffmengenanteil in der Flüssigphase
y	-	Stoffmengenanteil in der Dampfphase
	°C	ASTM D86 Temperatur
Griechische Symbole		
β	-	Modellparameter nach Ghosh et al.
ϕ	-	Fugazitätskoeffizient
γ	-	Aktivitätskoeffizient
ρ	kg · m ⁻³	Dichte
Tiefgestellte Indizes		
i		Zählvariable
j		Zählvariable
nbp		Normalsiedepunkt
Poy		Poynting-Faktor
T_b		Siedetemperatur
c		kritischer Punkt
M		Mischung

Surrogatbezeichnungen

<i>FC5A</i>	<u>FACE C</u> mit <u>5</u> Komponenten unter Bereitstellung <u>aller</u> nutzbaren Komponenten ohne Oxygenate
<i>FC6R</i>	<u>FACE C</u> mit <u>5</u> Komponenten unter Bereitstellung nutzbarer Komponenten aus <u>Reaktionsmechanismus</u> [29] ohne Oxygenate
<i>FH5A</i>	<u>FACE H</u> mit <u>6</u> Komponenten unter Bereitstellung <u>aller</u> nutzbaren Komponenten ohne Oxygenate
<i>FH6R</i>	<u>FACE H</u> mit <u>5</u> Komponenten unter Bereitstellung nutzbarer Komponenten aus <u>Reaktionsmechanismus</u> [29] ohne Oxygenate
<i>95OH10A</i>	OMV <u>95EtOH</u> mit <u>10</u> Komponenten unter Bereitstellung <u>aller</u> nutzbaren Komponenten inklusive Ethanol
<i>95OH6R</i>	OMV <u>95EtOH</u> mit <u>6</u> Komponenten unter Bereitstellung nutzbarer Komponenten aus <u>Reaktionsmechanismus</u> [29] inklusive Ethanol
<i>95E8A</i>	OMV <u>95ETBE</u> mit <u>8</u> Komponenten unter Bereitstellung <u>aller</u> nutzbaren Komponenten inklusive ETBE
<i>100EM10A</i>	OMV <u>100ETBE+MTBE</u> mit <u>10</u> Komponenten unter Bereitstellung <u>aller</u> nutzbaren Komponenten inklusive ETBE und MTBE
<i>FC7Am</i>	<u>FACE C</u> mit <u>7</u> Komponenten unter Bereitstellung <u>aller</u> nutzbaren Komponenten ohne Oxygenate, nach <u>manueller</u> Verbesserung
<i>95OH9Am</i>	OMV <u>95EtOH</u> mit <u>9</u> Komponenten unter Bereitstellung <u>aller</u> nutzbaren Komponenten inklusive Ethanol, nach <u>manueller</u> Verbesserung

6.2 Literatur

- [1] Abdalla, A.O.G., Liu, D., 2018: *Dimethyl Carbonate as a Promising Oxygenated Fuel for Combustion: A Review.*, *Energies*, 11.
- [2] Abianeh, O.S., Oehlschlaeger, M.A., Sung, C.J., 2015: *A surrogate mixture and kinetic mechanism for emulating the evaporation and autoignition characteristics of gasoline fuel*, *Combustion and Flame*, 162(10), 3773 – 3784.
- [3] Abianeh, S.O., Chen, C.P., Cerro, R.L., 2012: *Batch Distillation: The Forward and Inverse Problems*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(38), 12435–12448.
- [4] Ahmed, A., Goteng, G., Shankar, V.S., Al-Qurashi, K., Roberts, W.L., Sarathy, S.M., 2015: *A computational methodology for formulating gasoline surrogate fuels with accurate physical and chemical kinetic properties*, *Fuel*, 143, 290 – 300.
- [5] Albahri, T.A., 2003: *Structural Group Contribution Method for Predicting the Octane Number of Pure Hydrocarbon Liquids*, *Ind. Eng. Chem. Res.*2003423657-662.
- [6] Anderson, J.E., Kramer, U., Mueller, S.A., Wallington, T.J., 2010: *Octane Numbers of Ethanol- and Methanol-Gasoline Blends Estimated from Molar Concentration*, *Energy & Fuels*, 24(12), 6576–6585.
- [7] Arteconi, A., Mazzarini, A., Nicola, G., 2011: *Emissions from Ethers and Organic Carbonate Fuel Additives: A Review*, *Water, Air, & Soil Pollution*, 221, 405–423.
- [8] ASTM International, 2019: *ASTM D4814-19, Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*, ASTM International.
- [9] Baerns, M., 2004: *Basic Principles in Applied Catalysis*, Band 1 von 75, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [10] Daubert, T., 1994: *Petroleum fraction distillation interconversions*, *Hydrocarbon Processing*; (United States), 73:9.
- [11] Demirbas, A., Balubaid, M.A., Basahel, A.M., Ahmad, W., Sheikh, M.H., 2015:

- Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives*, Petroleum Science and Technology, 33(11), 1190–1197.
- [12] Elfasakhany, A., 2016: *Performance and emissions analysis on using acetone-gasoline fuel blends in spark-ignition engine*, Engineering Science and Technology, an International Journal, 19.
- [13] Geddes, R.L., 1941: *Computation of Petroleum Fractionation*, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 33.
- [14] Ghosh, P., Hickey, K., Jaffe, S.B., 2006: *Development of a Detailed Gasoline Composition-Based Octane Model*, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 337-345.
- [15] Greenfield, M.L., 2002: *Development of model fuels with volatilities that resemble those of real fuels*, Fuel Chemistry Division Preprints.
- [16] Greenfield, M.L., Lavoie, G.A., Smith, C.S., Curtis, E.W., 1998: *Macroscopic Model of the D86 Fuel Volatility Procedure*, SAE Technical Paper, SAE International.
- [17] Huber, K., Hauber, J., Raba, A., Nell, R., 2013: *Neues Kraftstoffprüfverfahren zur Bestimmung der Klopfestigkeit*, MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 74, 610–617.
- [18] Institute, A.P., 2018: *US-Fuel-Requirements*, URL: <https://www.api.org/~media/Files/Policy/Fuels-and-Renewables/2016-Oct-RFS/US-Fuel-Requirements/US-Gasoline-Requirements-Map.pdf>.
- [19] Kukkadapu, G., Kumar, K., Sung, C.J., Mehl, M., Pitz, W.J., 2012: *Experimental and surrogate modeling study of gasoline ignition in a rapid compression machine*, Combustion and Flame, 159(10), 3066 – 3078.
- [20] Liu, Y.C., Savas, A.J., Avedisian, C.T., 2012: *Comparison of the Burning Characteristics of Indolene and Commercial Grade Gasoline Droplets without Convection*, Energy & Fuels, 26(9), 5740–5749.
- [21] Liu, Z., Zhang, L., Elkamel, A., Liang, D., Zhao, S., Xu, C., Ivanov, S.Y., Ray, A.K., 2017: *Multiobjective Feature Selection Approach to Quantitative Structure Property Relationship Models for Predicting the Octane Number of Compounds Found in Gasoline*, Energy & Fuels, 31(6), 5828–5839.

- [22] Meeks, E., Ando, H., Chou, C.P., Dean, A.M., Hodgson, D., Koshi, M., Lengyel, I., Maas, U., Naik, C.V., Puduppakkam, K.V., Reitz, R., Wang, C., Westbrook, C.K., 2008: *CT1-1: New Modeling Approaches Using Detailed Kinetics for Advanced Engines*(*CT: Combustion, Thermal and Fluid Science, General Session Papers*), The international symposium on diagnostics and modeling of combustion in internal combustion engines, 2008.7, 469–474.
- [23] Mehl, M., Chen, J.Y., Pitz, W.J., Sarathy, S.M., Westbrook, C.K., 2011: *An Approach for Formulating Surrogates for Gasoline with Application toward a Reduced Surrogate Mechanism for CFD Engine Modeling*, *Energy & Fuels*, 25(11), 5215–5223.
- [24] Mehl, M., Zhang, K., Wagnon, S., Kukkadapu, G., Westbrook, C.K., Pitz, W.J., Zhang, Y., Curran, H.J., Al Rachidi, M., Atef, N., Sarathy, M., Ahmed, A., 2017: *A comprehensive detailed kinetic mechanism for the simulation of transportation fuels*.
- [25] 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 Int. J. Engines*, 3, 241–259, URL: <https://doi.org/10.4271/2010-01-0541>.
- [26] Pera, C., Knop, V., 2012: *Methodology to define gasoline surrogates dedicated to auto-ignition in engines*, *Fuel*, 96, 59 – 69.
- [27] Pitz, W.J., Cernansky, N.P., Dryer, F.L., Egolfopoulos, F.N., Farrell, J.T., Friend, D.G., Pitsch, H., 2007: *Development of an Experimental Database and Chemical Kinetic Models for Surrogate Gasoline Fuels*, *SAE Technical Paper*, SAE International.
- [28] Puduppakkam, K.V., Liang, L., Naik, C.V., Meeks, E., Bunting, B.G., 2009: *Combustion and Emissions Modeling of a Gasoline HCCI Engine Using Model Fuels*, *SAE Technical Paper*, SAE International.
- [29] Ra, Y., Reitz, R.D., 2015: *A combustion model for multi-component fuels using a physical surrogate group chemistry representation (PSGCR)*, *Combustion and Flame*, 162(10), 3456 – 3481.
- [30] Rapp, V.H., Mack, J.H., Tschann, P., Hable, W., Cattolica, R.J., Dibble, R.W.,

- 2014: *Research Octane Numbers of Primary and Mixed Alcohols from Biomass-Based Syngas*, *Energy & Fuels*, 28(5), 3185–3191.
- [31] Reiter, A.M., 2016: *Thermodynamische Beschreibung von fossilen und biogenen Treibstoffen*, , Technischen Universität Graz.
- [32] Reiter, A.M., Wallek, T., Pfennig, A., Zeymer, M., 2015: *Surrogate Generation and Evaluation for Diesel Fuel*, *Energy & Fuels*, 29(7), 4181–4192.
- [33] Riazi, M., 2005: *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, ASTM manual series MNL 50, ASTM International, URL: <https://books.google.at/books?id=9CCusIFh47cC>.
- [34] Riazi, M., Daubert, T., 1986: *Analytical distillation-curve types correlations interconvert*, *Oil Gas J.*; (United States), 84:34.
- [35] Sarathy, S.M., Kukkadapu, G., Mehl, M., Wang, W., Javed, T., Park, S., Oehlschlaeger, M.A., Farooq, A., Pitz, W.J., Sung, C.J., 2015: *Ignition of alkane-rich FACE gasoline fuels and their surrogate mixtures*, *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1), 249 – 257.
- [36] Stratiev, D., Marinov, I., Nedelchev, A., Velkov, I., D. Stratiev, D., Veli, A., Mitkova, M., Stanulov, K., 2014: *Evaluation of Approaches for Conversion of ASTM into TBP Distillation Data of Oil Fractions*, *Oil Gas European Magazine*, 40, 216–221.
- [37] Su, M., Chen, C., 2015: *Heating and evaporation of a new gasoline surrogate fuel: A discrete multicomponent modeling study*, *Fuel*, 161, 215 – 221.
- [38] Tan, J.Y., Bonatesta, F., Ng, H.K., Gan, S., 2016: *Developments in computational fluid dynamics modelling of gasoline direct injection engine combustion and soot emission with chemical kinetic modelling*, *Applied Thermal Engineering*, 107, 936 – 959.
- [39] Various, : *Butanol Properties*, IEA - International Energy Agency, URL: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/butanol/properties.
- [40] Various, : *Fuel ethers for gasoline*, IEA - International Energy Agency, URL: https://www.iea-amf.org/content/fuel_information/ethanol/ethers.
- [41] Various, : *Oktanzahl*, Römpp Online - Georg Thieme Verlag.

- [42] Various, 1958: *Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons*, ASTM STP 225, American Society for Testing Materials.
- [43] Various, 1997: *API technical data book Petroleum refining*, Refining Department, American Petroleum Institute., 6. Auflage.
- [44] Various, 2009: *Motor Gasolines Technical Review*, Chevron Corporation.
- [45] Various, 2013: *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren*, Deutsches Institut für Normung, eN228:2012.
- [46] Various, 2017: *Prime Supplier Report*, U.S. Energy Information Administration.
- [47] Varius, 2012: *Biofuels issues and trends*, U.S. Energy Information Administration.
- [48] W. Cannella, M. Foster, G.G.W.L., 2014: *FACE Gasolines and Blends with Ethanol: Detailed Characterization of Physical and Chemical Properties*, Coordinating Research Council.
- [49] Wasden, L., 2006: *Report on Post-Hurricane Katrina Gasoline Prices in Idaho*, State of Idaho, Office of the Attorney General.
- [50] Wauquier, J., 1995: *Petroleum Refining. Vol. 1*, Editions OPHRYS.
- [51] Wu, Z., Mao, Y., Raza, M., Zhu, J., Feng, Y., Wang, S., Qian, Y., Yu, L., Lu, X., 2019: *Surrogate fuels for RP-3 kerosene formulated by emulating molecular structures, functional groups, physical and chemical properties*, Combustion and Flame, 208, 388 – 401.
- [52] Zhang, L., Kalakul, S., Liu, L., Elbashir, N.O., Du, J., Gani, R., 2018: *A Computer-Aided Methodology for Mixture-Blend Design. Applications to Tailor-Made Design of Surrogate Fuels*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(20), 7008–7020.