

UFOP-SCHRIFTEN | BIODIESEL & CO.

ABSCHLUSSBERICHT

Untersuchungen zur Schlamm-
bildung im Motoröl
beim Einsatz biogener Kraftstoffe

Autor

Markus Knorr

Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

Abschlussbericht zum Projektvorhaben

**Untersuchungen zur Schlamm-
bildung im Motoröl beim Einsatz biogener
Kraftstoffe**

Markus Knorr

Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)
Friedrich-Streib-Straße 2
96450 Coburg

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	4
2	Aufgabenstellung	5
3	Kurzübersicht der grundlegenden Literatur	6
4	Materialien und Methoden	7
4.1	Verwendetes Grundöl und verwendete Kraftstoffe.....	7
4.2	Verwendete Modellsubstanzen.....	8
4.3	Durchgeführte Versuchsreihen.....	11
4.4	Verwendete Alterungsapparatur.....	14
4.5	Verwendete Messgeräte.....	15
5	Ergebnisse.....	23
5.1	Alterung von Grundöl.....	24
5.2	Alterung von Squalan im Vergleich zu Grundöl.....	41
5.3	Alterung von Grundöl oder Squalan mit FAME	55
5.3.1	Analyseergebnisse von ungealtertem Grundöl oder Squalan mit RME oder C18:2.....	55
5.3.2	Analyseergebnisse von Grundöl oder Squalan mit RME oder C18:2 gealtert bei 110 °C	60
5.3.3	Analyseergebnisse von Grundöl oder Squalan mit RME oder C18:2 gealtert bei 170 °C	79
5.3.4	Zusammenfassung des Kapitels.....	90
5.4	Auswertung der NMR-Untersuchungen.....	92
5.4.1	Kurzzusammenfassung des Kapitels	104
5.5	Alterung von Grundöl oder Squalan mit HDK oder MDK.....	105
5.5.1	Analyseergebnisse von ungealtertem Grundöl oder Squalan mit HDK oder MDK.....	105
5.5.2	Analyseergebnisse von Grundöl oder Squalan mit HDK oder MDK gealtert bei 110 °C	109
5.5.3	Analyseergebnisse von Grundöl oder Squalan mit HDK oder MDK gealtert bei 170 °C	113
5.5.4	Zusammenfassung des Kapitels.....	117

5.6	Alterung von Grundöl mit Modellsubstanzen	118
5.6.1	Zusammenfassung des Kapitels.....	132
5.7	Auswirkung von Reaktionsprodukten der Grundölalterung	134
5.7.1	Untersuchungen mit 0,4 mmol Reaktionsprodukt im Grundöl	134
5.7.2	Untersuchungen mit 0,4 mmol C18:2 und Reaktionsprodukt im Grundöl	138
5.7.3	Zusammenfassung des Kapitels.....	143
6	Diskussion der Ergebnisse.....	144
7	Schlussfolgerung	152
8	Literaturverzeichnis.....	154
I.	Abbildungsverzeichnis	158
II.	Tabellenverzeichnis.....	165

1 Einleitung und Problemstellung

In der heutigen Gesellschaft sind die persönliche Mobilität und ein hohes Maß an Flexibilität eine Selbstverständlichkeit geworden. Obwohl die Elektrifizierung der Mobilität im privaten Sektor immer weiter voranschreitet, ist das etablierte Antriebskonzept des Verbrennungsmotors aus den Bereichen Personen- und Lastverkehr sowie der Landwirtschaft noch lange nicht wegzudenken. Trotz erster Konzepte für eine Elektrifizierung, bleibt der Dieselmotor in den nächsten Jahren das vorrangige Antriebskonzept in diesem Sektor. Um die limitierten fossilen Energieträger im Kraftstoffsektor zu kompensieren müssen regenerative Kraftstoffe eingesetzt werden. Dem konventionellen Dieselmotor können bis zu 7 % Biodiesel zugegeben werden (DIN EN 590). In zwei Forschungsprojekten an der Hochschule Coburg konnten Flottenversuche erfolgreich aufzeigen, dass Kraftstoffe mit hohem Biogenitätsgehalt eine verstärkte Substitution mineralischer Kraftstoffe möglich machen (Krahl et al. 2012; Götz et al. 2016). Die immer strenger werdenden gesetzlichen Regelungen für Dieselmotoren machen eine konsequente Abgasnachbehandlung unumgänglich (Verordnung (EU) 2017/1151). Neben der Problematik der Stickoxidemissionen (NO_x -Emissionen) die durch SCR-Katalysatoren oder NO_x -Speicher-katalysatoren (NSK) eliminiert werden können, ist die Emission von Partikeln und deren Reduktion durch einen Dieselpartikelfilter (DPF) ein wichtiger Teil der Abgasnachbehandlung.

Durch die für die Regeneration des DPF oder des NSK nötige Nacheinspritzung wird unverbrannter Kraftstoff in den Brennraum eingespritzt und führt zu einem Freibrennen des Filters (Tschöke et al. 2018). Durch das Einspritzen des unverbrannten Kraftstoffs kann dieser über die Kolbenwände ins Motoröl gelangen. Im Gegensatz zu konventionellem Dieselmotor verbleibt der Biodiesel aufgrund seiner hohen Siedeltemperatur verstärkt im Kraftstoff. Im Motoröl führt der Kraftstoff zuerst zu einer Verdünnung (Viskositätserniedrigung) des Motoröls. Bei längeren Verweilzeiten des Kraftstoffs im Motoröl können zu einer vorzeitigen Verschlechterung der Motorölqualität führen, die mit einer Viskositätserhöhung einhergeht und bis hin zu einer Ölschlamm-Bildung führen kann. Dadurch tritt eine Verkürzung des Ölwechselintervalls ein. (Tschöke et al. 2018).

2 Aufgabenstellung

In Rahmen dieser Forschungsarbeit sollten die Reaktionsmechanismen der bei der Schlamm- bildung im Motoröl beim Einsatz biogener Kraftstoffe ablaufenden Prozesse genauer untersucht werden. Hierfür wurden Versuche mit Modellsubstanzen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Stoffgruppen auf die Schlamm- bildung zu untersuchen. Es wurde ein Grundöl, also unadditiviertes Motoröl, für die Versuche verwendet, um den Einfluss von Additiven aus der Betrachtung herauszunehmen. Zusätzlich wurde Squalan als Modellsubstanz für Motoröl verwendet. Der eingesetzte Biodiesel war ein Rapsölmethylester (RME) und als Modellsubstanz wurde Linolsäuremethylester (C18:2) verwendet. Zusätzlich wurde mineralischer Dieselkraftstoff durch fünf Modellsubstanzen dargestellt, um den Einfluss dieser Stoffgruppen auf die Schlamm- bildung genauer zu untersuchen. Dazu wurden n-Hexadecan, Isododecan, Cyclododecan, Buthylbenzol und Indan eingesetzt. Bei den Versuchen wurde darauf geachtet, dass alle Modellsubstanzen in einer Menge eingesetzt werden, die dem Eintrag durch mehrere DPF Regenerationen entspricht. Als Grundlage wurde die in der Arbeit von Schumacher (2013) beschriebene Menge von 20 % FAME und 5 % Dieselkraftstoff zugrunde gelegt. Alle Proben wurden 24 Stunden mit einem Biodieselmotortest bei 110 °C und 170 °C und einem Luftfluss von 10 l/h thermooxidativ belastet. Es wurde darauf geachtet, dass sich kein fester Ölschlamm bei den Versuchen bildet, da dieser schwer bis unlöslich ist und damit eine Analyse unmöglich wird. Alle Proben wurden mit unterschiedlichen Analyseverfahren untersucht, um die nach 24 Stunden gebildeten Vorläuferprodukte des Ölschlammes identifizieren zu können. Mit Hilfe einer GC-MS und einer GC-FID wurden die Bestandteile soweit möglich in ihrer Ausgangszusammensetzung bestimmt und Reaktionsprodukte identifiziert. Mit einer LC-QTOF konnten weitere Informationen über diese gebildeten Reaktionsprodukte gesammelt werden. Mit Hilfe der Viskositäts- und GPC-RI Messungen wurden Änderungen der Viskosität und der Molekülgröße bestimmt. Im FTIR-Spektrometer konnten Änderungen in den funktionellen Gruppen der gealterten Proben im Vergleich zu den Ausgangsproben analysiert werden. Eine geringe Auswahl an Proben konnte zusätzlich noch an einem Kernspinnresonanzspektrometer der LMU-München untersucht werden. Diese Analyseverfahren wurden zusammengefasst, um eine Gesamteinschätzung der gealterten Proben und den damit verbundenen Reaktionsmechanismen treffen zu können.

3 Kurzübersicht der grundlegenden Literatur

Es wurden bereits verschiedene Arbeiten auf dem Gebiet der Schlamm- bildung im Motoröl beim Einsatz biogener Kraftstoffe durchgeführt. In der Arbeit von Koch (2009) wurden Alterungsversuche mit Motoröl mit und ohne der Zugabe von Kraftstoffen durchgeführt. Es wurden das Alterungsverhalten der Proben sowohl im Temperaturschrank, wie auch in einem Wärmeband untersucht und mit einem Flottenversuch mit 40 Fahrzeugen verglichen. Koch (2009) konnte keine Schlamm- bildung in Laborversuchen nachweisen. Ihre Empfehlung, ein Temperaturprofil zur Alterung der Proben zu verwenden (Koch 2009) wurde von Schumacher (2013) umgesetzt. Schumacher (2013) verwendete in seiner Arbeit Grundöl, also unadditiviertes Motoröl und Modellsubstanzen, um den Einfluss verschiedener Kraftstoffbestandteile auf das Grundöl zu untersuchen. Neben dem Einfluss von Fettsäuremethylestern (FAME) auf die Motorölverschlammung konnte Schumacher (2013) in seiner Arbeit den Einfluss von Aromaten aus dem Dieselkraftstoff auf die Schlamm- bildung nachweisen. In der Arbeit von Schumacher (2013) wurden die Modellsubstanzen zwischen 1,5 % und 5 % zugegeben und es stellte sich heraus, dass bei der Zugabe von Indan sich Ölschlamm bei der Alterung mit einem Temperaturprofil bildet. Singer (2014) hat die Alterung mit Temperaturprofil durch eine Alterung bei einer konstanten Temperatur (170 °C) ersetzt und nachgewiesen, dass auch schon Grundöl ohne die Zugabe von Kraftstoff bei dieser Temperatur Alterung aufweist. Zusätzlich konnte Singer (2014) feststellen, dass hydriertes Pflanzenöl (HVO) einen geringeren Einfluss auf die Alterung des Grundöls aufweist als die in ihrer Arbeit verwendeten Biodiesel. Ebenfalls untersuchte Singer (2014) den Einfluss von „Diesel Regenerativ“ auf die Ölschlamm- bildung und stellte auch hier einen geringeren Einfluss als bei der Alterung mit Biodiesel fest.

In der Arbeit von Dugmore (2011) und Dugmore und Stark (2014) wurde neben verschiedenen Modellsubstanzen für FAME auch das Motoröl durch Squalan als Modellsubstanz ersetzt. Dugmore (2011) und Dugmore und Stark (2014) konnten in ihren Arbeiten nachweisen, dass es ausreicht, wenn nur ein Bestandteil der Mischung anfällig für Alterung ist. Dieser Bestandteil führt dann zur weiteren Alterung des Gemisches. In der Arbeit von Kerkerling (2014) wurde die Alterung von Biodiesel in Heizöl untersucht. Die Proben wurden mit Hochauflösender Massenspektrometrie untersucht und zeigten Reaktionsprodukte mit bis zu acht Sauerstoffatomen.

4 Materialien und Methoden

4.1 Verwendetes Grundöl und verwendete Kraftstoffe

In vorliegendem Abschlussbericht wurden mit verschiedenen Modellsubstanzen vereinfachte Reaktionsgemische zusammengestellt, um die Verschlammung des Motoröls durch Kraftstoffe genauer untersuchen zu können. Damit sollte ein besseres Verständnis der ablaufenden Prozesse entwickelt und gebildete Reaktionsprodukte und -mechanismen identifiziert werden. Es wurde bereits in verschiedenen Arbeiten, die sich mit der Motorölverschlammung durch den Einfluss von Kraftstoffen und der dabei ablaufenden Reaktionen beschäftigt haben, Grundöl als Modellgemisch für volladditiviertes Motoröl verwendet (Schumacher 2013; Singer et al. 2014; Knorr et al. 2015; Knorr et al. 2016a; Knorr et al. 2016b). Grundöl bezeichnet die Grundbasis eines jeden Motoröls, die noch keine Additive enthalten. Die Additive werden dann zugefügt, um Eigenschaften wie beispielsweise die Oxidationsbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit oder Verschleißschutzeigenschaften des Motoröls einzustellen (Bartz 2010; Mortier et al. 2010). Das Fehlen gerade der oxidationsstabilitätsbestimmenden Additive im Grundöl führt zu einer schnelleren Alterung der Proben und damit zu einer Verkürzung der Versuchsdauer. Das verwendete Grundöl besteht aus einem Gemisch aus 53 % API Gruppe III (mineralisches Grundöl) und 47 % Gruppe IV (synthetisches Grundöl) (Tabelle 1). Die verwendeten Kraftstoffe waren ein mineralischer Dieselkraftstoff und RME. Der mineralische Dieselkraftstoff war ein unadditiverter Dieselkraftstoff, der aus 21 % (m/m) Aromaten, 23 % (m/m) Isoalkanen und 56 % (m/m) sonstigen Alkanen bestand. Diese Zusammenstellung basiert auf 2D-GC-MS Untersuchungen der ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH und repräsentiert eine mittlere Zusammensetzung von Dieselkraftstoff. Der Rapsölmethylester (RME) wurde in den Versuchen als Vertreter für Biodiesel verwendet.

Tabelle 1: Eingesetztes Grundöl

Bezeichnung	Zusammensetzung	Abkürzung
Grundöl	53 % API Gruppe III 47 % API Gruppe IV	Grundöl

Tabelle 2: Eingesetzte Kraftstoffe

Bezeichnung	Lieferant	Abkürzung
mineralischer Referenz-Dieselmotorkraftstoff (Lieferdatum 08.11.2012)	Haltermann Carless Deutschland GmbH	HDK
Rapsölmethylester (Lieferdatum 08.11.2012)	ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH	RME

4.2 Verwendete Modells-substanzen

Für die Versuche wurden verschiedene Modells-substanzen verwendet. In Tabelle 3 sind die Daten für Squalan angegeben. Squalan wurde als Modells-substanz für das Grundöl verwendet. Squalan wurde bereits in den Arbeiten von Dugmore (2011), Dugmore und Stark (2014) und auch in der Arbeit von Triebisch (2016) verwendet. Triebisch (2016) verwendete Squalan als Modells-substanz für Motoröl, um den Kraftstoffeintrag ins Motoröl bei aufgeladenen direkteinspritzenden Ottomotoren zu untersuchen. Dugmore (2011) und Dugmore und Stark (2014) untersuchten das Verhalten von Squalan und verschiedene FAME bei der Alterung in einer Oxidationsbombe.

Tabelle 3 zeigt die Daten für Linolsäuremethylester (C18:2). Der C18:2 wurde als Modells-substanz für die FAME des Biodiesels verwendet. Aufgrund seiner zwei Doppelbindungen hat der C18:2 Wasserstoffatome (H-Atome), die in einer bis-allylischen Position stehen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die H-Atome in bis-allylischer Position eine geringere Bindungsenergie aufweisen als die übrigen H-Atome im Molekül. Belitz et al. (2008) zeigt den Energieaufwand für die Dissoziation von H-Atomen auf (Tabelle 4). Die Energien beziehen sich auf die rot markierten H-Atome. Für die bis-allylische Position eines H-Atoms ergibt sich eine Dissoziationsenergie D_{R-H} von 272 kJ/mol. Da der C18:2 zwei H-Atome an der für radikal Reaktionen energetisch günstigen bis-allylischen Position aufweist, kann eine potentielle Reaktionsstelle lokalisiert werden.

Für den mineralischen Dieselmotortreibstoff wurden in Anlehnung an die Arbeit von Schumacher (2013) fünf Modellsubstanzen eingesetzt, deren Daten in Tabelle 3 aufgeführt sind. Der Einfluss der Modellsubstanzen aus Tabelle 3 auf die Alterung des Grundöls oder Squalans wurden sowohl einzeln wie auch gesamt mit und ohne C18:2 oder RME untersucht. Um den kombinierten Einfluss der Modellsubstanzen zu untersuchen, wurde ein Modelldieselmotortreibstoff (MDK) zusammengestellt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 5 beschrieben. Der MDK zeigt die gleiche prozentuale Verteilung von Aromaten (21 % (m/m)), Isoalkan (23 % (m/m)) und sonstige Alkane (41 % (m/m)) wie der HDK aus Tabelle 2. Diese Übereinstimmung in der Menge der zugegebenen Stoffgruppen macht eine Vergleichbarkeit der Proben möglich.

Tabelle 3: Übersicht Modellsubstanzen

Bezeichnung	CAS Nr.	Siedepunkt in °C	Lieferant
Squalan	111-01-3	176	Merck KGaA
Linolsäuremethylester (C18:2)	112-63-0	212	Carl Roth GmbH + Co. KG
n-Hexadecan	544-76-3	287	Alfa Aesar
Isododecan	31807-55-3	170 - 195	Alfa Aesar
Cyclododecan	294-62-2	122 – 125 (bei 20hPa)	Merck KGaA
Butylbenzol	104-51-8	183	Merck KGaA
Indan	496-11-7	175 - 177	Alfa Aesar
1-Hexadecen	629-73-2	274	Carl Roth GmbH + Co. KG

Tabelle 4: Energieaufwand für die Dissoziation eines H-Atoms (Belitz et al. 2008)

Position des H-Atoms		D _{R-H} (kJ/mol)
Methylgruppe	H $ $ CH_2-	422
Methylengruppe	H $ $ $\text{CH}_3-\text{CH}-$	410
allylische-Position	H $ $ $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	322
bisallylische-Position	H $ $ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	272

Tabelle 5: Zusammensetzung des Modelldieselmotorkraftstoffs (MDK)

Anteil in % (m/m)	Bezeichnung	MDK
18	n-Hexadecan	n-Alkan
23	Isododecan	Isoalkan
38	Cyclododecan	Cycloalkan
14	Butylbenzol	Aromat
7	Indan	Heteroaromat

Zusätzlich zu den bisher genannten Modellsstoffen wurde 1-Hexadecen als Alken untersucht. Diese Modellsstoff wurde auch von Schumacher (2013) verwendet. 1-Hexadecen kann im direkten Vergleich mit n-Hexadecan den Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufzeigen. Die Alkene sind kein Bestandteil von mineralischem Dieselmotorkraftstoff, können aber bei Designerkraftstoffen wie z.B. Metathese-Kraftstoff auftreten (Behr et al. 2012; Krahl et al. 2013).

Neben Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Kraftstoffkomponenten auf die Schlamm- und Lackbildung im Motoröl wurden auch verschiedene potentielle Reaktionsprodukte, die bei der Grundöl-Alterung auftreten können, für Untersuchungen verwendet. Mit Ausnahme des Tetradecalacton sind die

Modellsubstanzen Stoffe, die in den hier gezeigten Untersuchungen gefunden wurden (Tabelle 6).

Tabelle 6: Verwendete Reaktionsmodellsubstanzen (RMS)

Bezeichnung	CAS Nr.	Siedepunkt in °C Siedebereich in °C	Lieferant
2-Pentadecanon	2345-28-0	293-294	Alfa Aesar
Dodecansäure	143-07-7	180 (bei 21 mmHg)	Alfa Aesar
1-Dodecanol	112-53-8	258 – 265	Merck KGaA
Dodecanal	112-54-9	237 - 239	Carl Roth GmbH + Co. KG
Tetradecalacton	2721-22-4	130 – 135 (bei 7 hPa)	Sigma Aldrich

Die Stoffgruppe der Lactone konnte bereits in verschiedenen Arbeiten (Frankel et al. 1988; Takeoka et al. 1996; Schumacher 2013) als Alterungsprodukt von FAME oder gebrauchten Frittierfett identifiziert werden. In dieser Arbeit wurden Lactone auch in reinen Grundöl-Proben nachgewiesen. Um den Einfluss der Lactone auf die Grundöl-Alterung zu untersuchen, wurde das Tetradecalacton mit in die Versuche aufgenommen. In Tabelle 6 sind die verwendeten Reaktionsprodukte aufgelistet.

4.3 Durchgeführte Versuchsreihen

Alle im Folgenden aufgeführten Proben wurden bei 110 °C und bei 170 °C für 24 Stunden thermooxidativ belastet. Da diese Arbeit auf die Auswertung der Reaktionsprodukte ausgelegt war, wurden die Proben jeweils zweimal gealtert. Die zweite Alterung soll in diesem Bericht nur diskutiert werden, wenn zwischen den Alterungen der gleichen Proben bei gleicher Temperatur unterschiedliche Reaktionsprodukte nachzuweisen sind. Alle Proben wurden entweder mit Grundöl oder Squalan und den jeweiligen Kraftstoffen oder Modellsubstanzen entweder in Massenprozent (% (m/m)) oder molar (mmol) angesetzt. In Tabelle 7 zeigt die Proben der in Kapitel 5.1 bis Kapitel 5.3 untersuchten Proben.

Tabelle 7: Versuchsreihen mit Kraftstoffen

Grundöl [%]	Squalan [%]	RME [%]	C18:2 [%]	MDK [%]	HDK [%]
100					
	100				
80		20			
80			20		
	80	20			
	80		20		
95				5	
95					5
	95			5	
	95				5
75		20		5	
75		20			5
	75	20		5	
	75	20			5

Die Versuche mit molarer Zugabe der Modellschubstoffe und dem direkten Vergleich ihrer Wirkung auf die Grundölalterung wird in Kapitel 5.6 dargestellt (Tabelle 8). Es wurde für jeden Versuch 0,4 mmol einer Modellschubstoff je 7,5 g Probe zugegeben. Die 0,4 mmol Modellschubstoffe wurden anteilig über die Menge an Butylbenzol im MDK und die Zugabe von 5 % zu den Proben, festgelegt. Es wurde darauf geachtet, nicht zu viel Kraftstoffbestandteile ins Motoröl zu geben um eine reale Betrachtung zu gewährleisten.

Tabelle 8: Versuchsreihen mit Modellsubstanzen

Grundöl	n-Hexadecan	Isododecan	Cyclododecan	Butylbenzol	Indan	1-Hexadecen	C18:2
X	0,4 mmol						
X		0,4 mmol					
X			0,4 mmol				
X				0,4 mmol			
X					0,4 mmol		
X						0,4 mmol	
X							0,4 mmol
X	0,4 mmol						0,4 mmol
X		0,4 mmol					0,4 mmol
X			0,4 mmol				0,4 mmol
X				0,4 mmol			0,4 mmol
X					0,4 mmol		0,4 mmol
X						0,4 mmol	0,4 mmol

In Tabelle 9 sind die Versuchsreihen mit den Modellsubstanzen potentieller Reaktionsprodukte dargestellt. Diese Versuchsreihen werden in Kapitel 5.7 dargestellt. Es wurde für jeden Versuch 0,4 mmol eines potentiellen Reaktionsprodukts je 7,5 g Probe zugegeben. Die 0,4 mmol Zugabe wurde in Anlehnung an die Modellsubstanzversuche aus Tabelle 8 gewählt.

Tabelle 9: Versuchsreihen Reaktionsmodellsubstanzen

Grundöl	2-Pentadecanon	2-Decanon	Dodecansäure	1-Dodecanol	Dodecanal	Tetradecalacton	C18:2
X	0,4 mmol						
X		0,4 mmol					
X			0,4 mmol				
X				0,4 mmol			
X					0,4 mmol		
X						0,4 mmol	
X							0,4 mmol
X	0,4 mmol						0,4 mmol
X		0,4 mmol					0,4 mmol
X			0,4 mmol				0,4 mmol
X				0,4 mmol			0,4 mmol
X					0,4 mmol		0,4 mmol
X						0,4 mmol	0,4 mmol

4.4 Verwendete Alterungsapparatur

Alle Alterungen wurden mit dem Biodieselmancimat der Firma Metrohm durchgeführt. Die Probenmasse wurde immer mit 7,5 g eingewogen. Ein Luftfluss von 10 l/h durchströmte die Probe. Die bei den Versuchen verwendeten Temperaturen betragen 110 °C und 170 °C. Für die Alterungsversuche in diesem Projekt wurde eine Alterungsdauer von 24 Stunden festgelegt um alle Proben über einen konstanten Zeitraum thermooxidativ zu belasten. Um entstandene Destillate aufzufangen und diese für weitere Untersuchungen zu verwenden wurde kein destilliertes Wasser in die Leitfähigkeitsmesszellen des Mancimat gegeben. Es wurde das reine Destillat aufgefangen und konnte so für weitere Untersuchungen verwendet werden.

4.5 Verwendete Messgeräte

Die Proben wurden vor der Alterung und ebenfalls nach 24 Stunden thermooxidativer Belastung mit folgenden Analyseverfahren untersucht:

Viskositätsmessungen

Die kinematische Viskosität wurde bei 40 °C mit Hilfe eines Stabinger Viskosimeter der Firma Anton Paar (Typbezeichnung SVM 3000) bestimmt.

Infrarotspektroskopie

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR-Spektrometer mit ATR Smart ITR Einheit gemessen. Der eingesetzte Wellenlängenbereich liegt zwischen 2500 nm und 16667 nm (4000cm^{-1} bis 600cm^{-1}).

Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Untersuchungen mit Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) wurden an der Ludwig-Maximilians-Universität in München im Department Chemie und Biochemie durchgeführt. Es konnten nur ein Teil der Proben aus Tabelle 7 gemessen werden. Für die Messungen standen folgende NMR-Spektrometer zur Verfügung:

- JEOL Eclips 400+ (B=9,38977 T; 400MHz)
- JEOL ECX 400 (B=9,39916 T; 400MHz)
- Bruker AV400 (B=9,4 T; 400MHz)
- Bruker AV400TR (B=9,4 T; 400MHz)

Für die chromatographischen Untersuchungen standen eine Gelpermeationschromatographie mit Brechzahl-detektor (GPC-RI), Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID), Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS) und eine Flüssigchromatographie mit Quadrupol Time of Flight Massenspektrometer (LC-QTOF) zur Verfügung. Die Probe wurde einmal verdünnt und die Verdünnungen dann für alle Messgeräte verwendet. Dazu wurden jeweils 50 mg Probe in ein Vial eingewogen und mit 1 ml Lösemittel Gemisch aus 90 % (v/v) Isopropanol und 10 % (v/v) Cyclohexan verdünnt. Da für die LC-QTOF Untersuchungen eine

geringere Probenkonzentration für eine Analyse nötig war, wurde aus der oben beschriebenen Stammlösung 50 µl entnommen und in ein zweites Vial gegeben. Diese Probe wurde wieder mit 1 ml des gleichen Lösemittels verdünnt und konnte so für die Untersuchungen an der LC-QTOF verwendet werden.

Gelpermeationschromatographie mit Brechzahl-detektor (GPC-RI)

Die Untersuchungen mit der GPC-RI wurden mit einem Agilent Technologies 1260 Infinity GPC System der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH durchgeführt. Die Messungen wurden mit Tetrahydrofuran als Laufmittel durchgeführt. Der Fluss des Laufmittels lag bei 0,5 ml / min und die Messdauer betrug 45 Minuten. Für die Auftrennung der Proben wurde eine Reihenschaltung von drei Säulen (PSS SDV 50 Å 3 µl, PSS SDV 100 Å 3 µl und PSS SDV 1000 Å 3 µl) gewählt. Im Säulenschrank wurde eine konstante Temperatur von 45 °C eingestellt. Es wurden 100 µl der Probe injiziert und mit einer Flussrate von 0,5 ml/min durch das System befördert. Für die Bestimmung der Größe der Moleküle wurde eine Kalibrierung mit dem Standard Agilent PL2070-100 (höchste molare Masse von 21.300 g/mol) zugrunde gelegt. Der Standard bestand aus zehn verschiedenen Polyethylenglycolen mit unterschiedlichen molaren Massen. Die Kalibriergerade zur Bestimmung der Massen anhand des Elutionsvolumens wurde durch die Messung dieser Standardproben bestimmt. Da die in diesem Bericht verwendeten Substanzen alle unterschiedliche Strukturen aufweisen, können die gemessenen Moleküle nicht direkt mit dem Standard verglichen werden. Die Auswertung der GPC-RI Messungen gibt damit nicht die akkurate Masse der gemessenen Moleküle wieder, sondern kann nur Rückschlüsse auf Veränderung der Molekülgrößen geben.

Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Für die Untersuchungen GC-FID wurde ein Agilent 7890 A GC System verwendet. Die Probe wurde mit einer Zebron Inferno ZB-1HT (l = 20 m; i.D. = 0,18 mm; df = 0,18 µm) Säule aufgetrennt. Die Dauer einer Messung betrug 60 Minuten. In Tabelle 10 sind die Parameter der GC-FID Messungen dargestellt. Messungen an der GC-FID kamen nur zum Einsatz um Untersuchungen mit der GC-MS zu vervollständigen. Dies war für die Untersuchung der ungealterten Proben mit 5 % MDK notwendig, da ein Teil der Modellsubstanzen in der Solvent-Delay Time (SDT) des GC-MS eluierten und nicht vom Lösemittel zu trennen waren. Die Parameter der Messung sind in Tabelle 10 angegeben und das verwendete Temperaturprofil ist in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 10: Parameter der GC-FID Messungen

Temperatur	360 °C
Druck	17 psi
Splitrate	30:1
Splitfluss	15 ml/min
Injektionsvolumen	1 µl
Säulenfluss	0,5 ml/min
Trärgas	Helium
Heizung	320 °C
Luftfluss	200 ml/min
Wasserstofffluss	15 ml/min
Stickstofffluss	12,5 ml/min

Tabelle 11: Temperaturprofil der GC-FID Messungen

Temperaturrampe	Temperatur	Haltezeit
	100 °C	1 min
7.5 °C / min	320 °C	15 min
10 °C / min	360 °C	10 min
Laufzeit gesamt		60 min

Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS)

Die Untersuchungen mit GC-MS erfolgten an einem Agilent 7890A GC System mit nachgeschaltetem Agilent 5975 MSD. Die Proben wurden mit einer Zebron Inferno ZB-1HT (l = 20 m; i.D. = 0,18 mm; df = 0,18 µm) Säule getrennt. Die Parameter der Messung sind in Tabelle 12 angegeben und in Tabelle 13 ist das Temperaturprofil der Analysen aufgeführt.

Tabelle 12: Parameter der GC-MS Messungen

Temperatur	320 °C
Druck	13.4 psi
Splitrate	30:1
Splitfluss	15 ml/min
Injektionsvolumen	1 µl
Säulenfluss	0,5 ml/min
Trägergas	Helium
Messmodus	Scan
MS Source Temperatur	230 °C
MS Quad Temperatur	150 °C
Solvent Delay	2 min
Ionisierungsart	Elektronenstoßionisation
Ionisierungsenergie	70 eV

Tabelle 13: Temperaturprofil der GC-MS Messung

Temperaturrampe	Temperatur	Haltezeit
	100 °C	1 min
7.5 °C / min	320 °C	20 min
Laufzeit gesamt		50,3 min

Die Auswertung der GC-FID und GC-MS Daten erfolge über die Enhanced ChemStation Data Analysis Software von Agilent. Die Auswertung der Massenspektren wurde mit dem Mass Spectral Search Programm des National Institute of Standards and Technologies (NIST) auf Grundlage der NIST 09 Datenbank durchgeführt.

Flüssigchromatographie mit Quadrupol Time of Flight Massenspektrometer (LC-QTOF)

Bei der Flüssigchromatographie mit Quadrupol Time of Flight Massenspektrometer (LC-QTOF) wurde auf ein Agilent 1260 Infinity LC-System mit einer 6545 Q-TOF zurückgegriffen. In Tabelle 14 die Parameter der Trennmethode für das LC-System der LC-QTOF angegeben.

Tabelle 14: Parameter der Trennmethode für das LC-System der LC-QTOF

Säule	Agilent Zorbax RRHD Eclips Plus C18			
Zeit [min]	Isopropanol [%]	Cyclohexan [%]	Flussrate [ml / min]	Maximaldruck [bar]
0	90	10	0,1	800
2	90	10		
8	10	90		
10	90	10		
12	90	10		

Mit Hilfe der Agilent G1947B APCI-Quelle (Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck) wurden die getrennten Probenmoleküle ionisiert. Die Parameter der Ionenquelle und des Q-TOF sind in Tabelle 15 aufgelistet. Zusätzlich wurden auch Untersuchungen mit einer ESI-Quelle (Elektronenspray-Ionisation) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen mit der ESI-Quelle zeigten keine Ergebnisse, da anscheinend so gut wie keine Moleküle nach der Alterung ionisiert wurden. Aus diesem Grund wird sich bei der Ergebnisdarstellung nur auf die Messungen mit der APCI-Quelle bezogen.

Für die Massenbestimmung wird in der Massenspektrometrie das Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z) angegeben. Das m/z beschreibt die Masse des detektierten Moleküls anhand der Ladung, die es bei der Messung trägt. Moleküle, die mehr als eine Ladung tragen, werden mit einer geringeren Masse angezeigt, als sie tatsächlich aufweisen. Die mehrfache Ladung eines Moleküls kann allerdings durch die Isotopenverteilung herausgerechnet werden. Sollte ein mehrfach geladenes Molekül in der Auswertung auftreten, wird nur das einfach geladene m/z angegeben.

Tabelle 15: Parameter der Ionenquelle und der Q-TOF

MS TOF (Expt.)	
Fragmentor	175 V
Skimmer	65 V
Oct 1 RF Vpp	750 V
Ionisierungsquelle: APCI	
Gas Temperature	325 °C
Drying Gas	12 l/min
Nebulizer	60 psi
Sheath Gas Temp	350 °C
Sheath Gas Flow	11 l/min
Vcap	3500 V
Corona	4 µA
Spectral Parameter	200 m/z - 3200 m/z

Der zu detektierende Massenbereich lag zwischen 200 m/z und 3200 m/z und es wurden 3 Spektren pro Sekunde aufgenommen. In Abbildung 1 ist exemplarisch das Total Ion Chromatogram (TIC) für die ungealterte Grundöl-Probe und die Grundöl-Proben die bei 110 °C und bei 170 °C gealtert wurden, dargestellt. Eine Auftrennung der Proben war mit dem zur Verfügung stehenden Setup der LC-QTOF nicht möglich. Zur Auswahl einer passenden Trennsäule wurde in Vorversuchen zur Methodenentwicklung auf verschiedene Säulen zurückgegriffen, die alle keine bessere Auftrennung ermöglicht haben.

Die TIC aus Abbildung 1 zeigen die unterschiedlichen Intensitäten der verschieden gealterten Proben. Die ungealterte Grundöl-Probe zeigt kein Signal. Die Polarität der Grundöl-Moleküle ist zu niedrig, so dass diese von der APCI-Quelle nicht ionisiert werden konnten. Für die bei 110 °C und 170 °C gealterten Proben können Signale gemessen werden. Für die bei 110 °C gealterte Grundöl-Probe konnten wenige Reaktionsprodukte ionisiert und damit detektiert werden. Bei 170 °C Alterungstemperatur war die Intensität des detektierten Signals, deutlich höher.

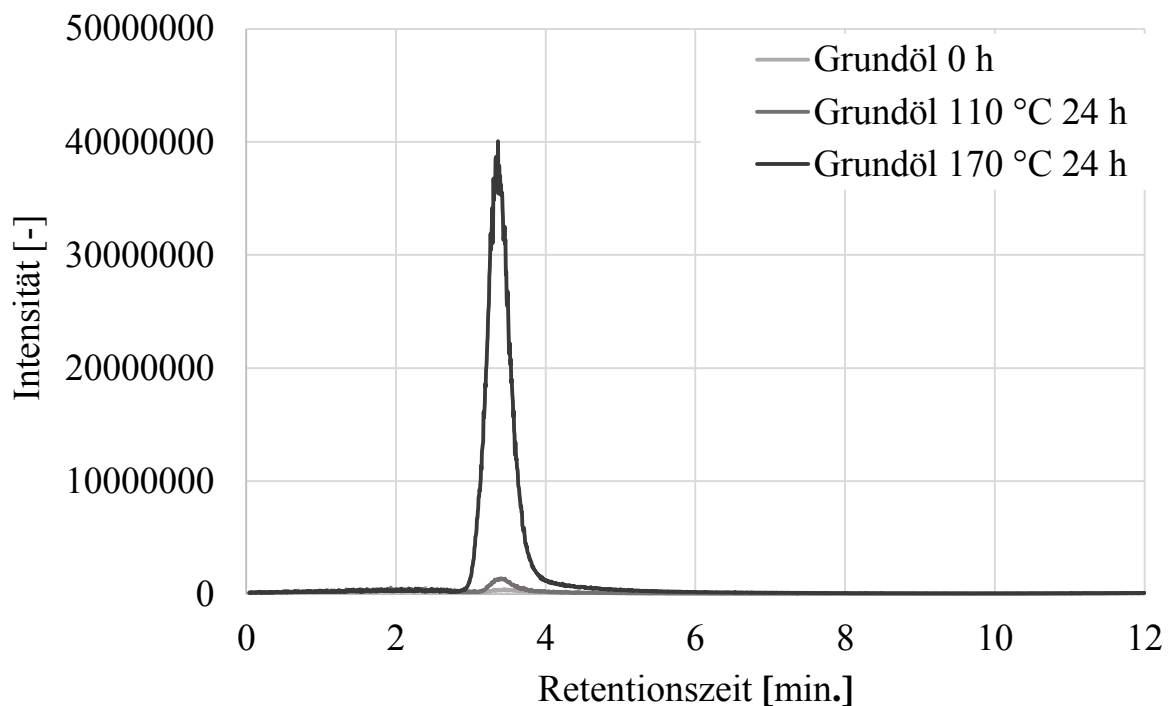


Abbildung 1: LC-QTOF TIC von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl

Um die Ergebnisse der LC-QTOF Messungen übersichtlicher darzustellen wurde das Base Peak Chromatogramm (BPC) (Abbildung 2) verwendet. Das BPC stellt nur den Verlauf einer Hauptmasse dar und kann somit besser zur Identifizierung der zur Analyse relevanten Peaks verwendet werden. Der Bereich zwischen 3 Minuten und 4 Minuten in Abbildung 2 zeigt den Bereich der Grundölmoleküle. In Abbildung 3 ist das aus diesem Bereich resultierende Massenspektrum für ungealtertes Grundöl im Vergleich zum verwendeten Lösemittel ohne Probe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die detektierten Massen Verunreinigungen im Lösemittel sind. Die Massenspektren werden zur besseren Vergleichbarkeit auf 100 % der Intensität der größten Massen im Spektrum normiert. Aufgrund der großen Sensitivität des Q-TOF Systems wurden alle Proben 3-fach gemessen. Nur die Massen, die in allen drei Proben bestimmt werden konnten, wurden für die Auswertung herangezogen. Die Daten der LC-QTOF Untersuchungen wurden mit der Masshunter Profinder Software von Agilent ausgewertet.

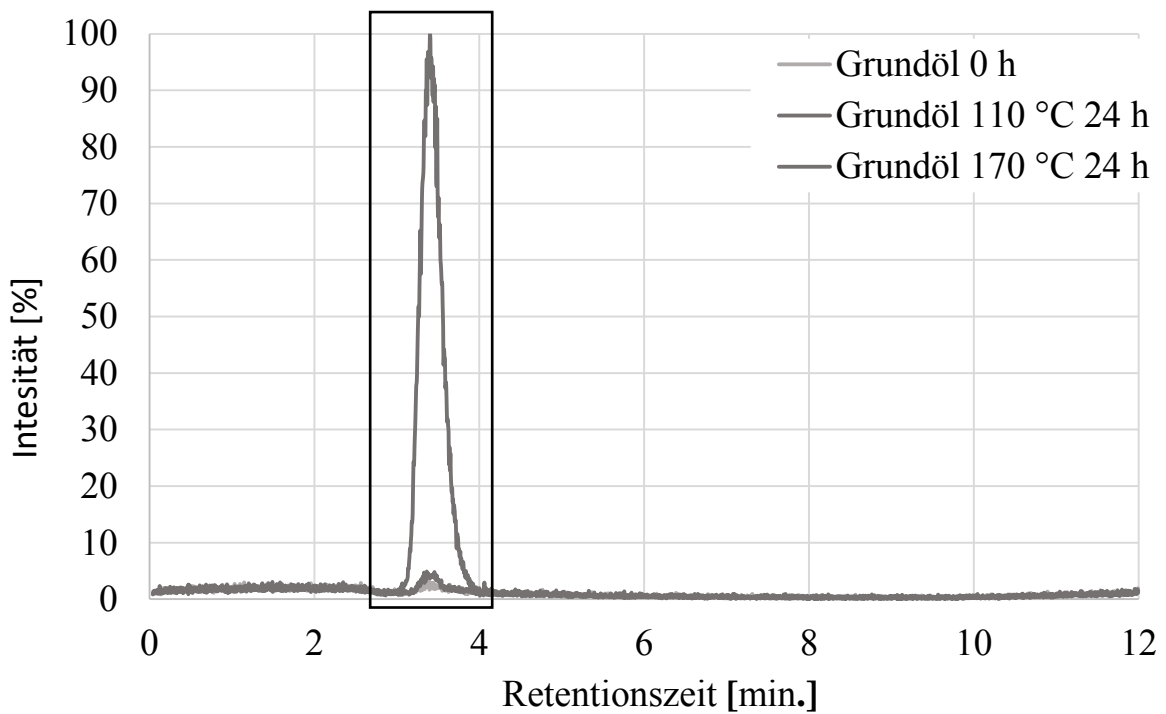


Abbildung 2: LC-QTOF BPC von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl

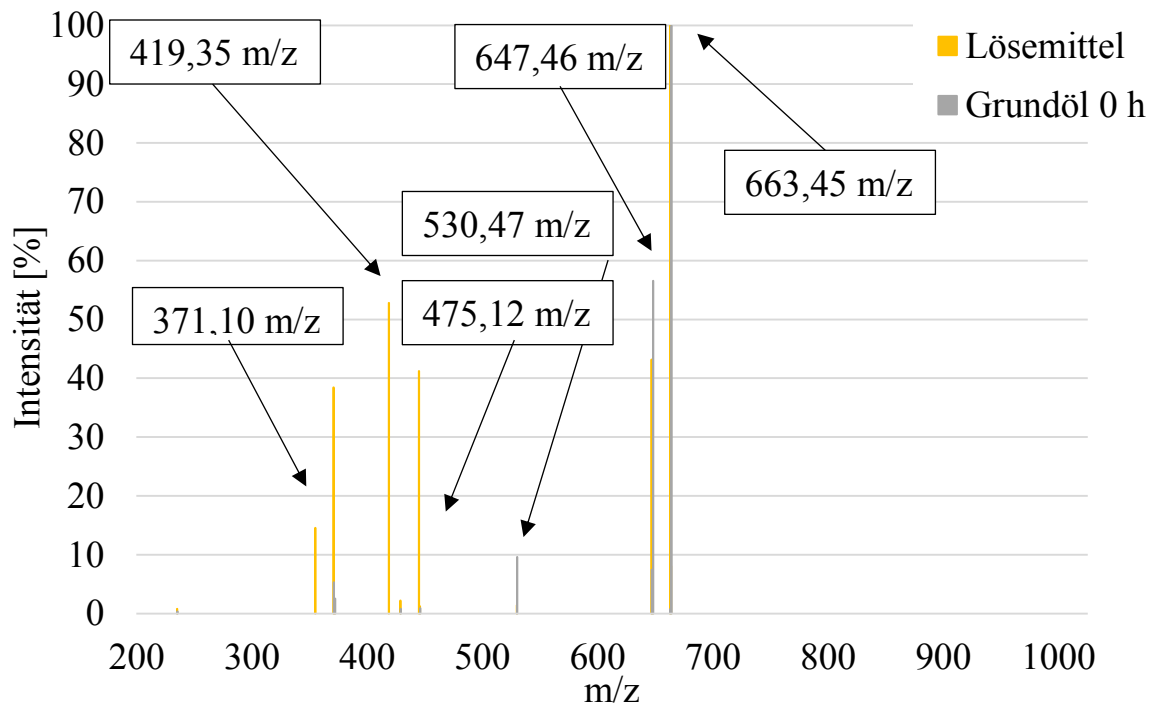


Abbildung 3: QTOF Massenspektrum der ungealterten Grundölprobe und Lösemittel

5 Ergebnisse

Der Ergebnisteil des Abschlussberichts gliedert sich in folgende Abschnitte.

Als erstes werden die unterschiedlichen Alterungszustände des Grundöls bei den Alterungstemperaturen 110 °C und 170 °C verglichen. Der Vergleich wird anhand verschiedener Messdaten aus FTIR, GC-MS, GPC-RI, LC-QTOF, und Viskositätsmessungen durchgeführt und dabei auch die wichtigen Bereiche der Grafen genau erklärt. Im darauffolgenden Kapitel wird ein Vergleich zwischen der Modells substanz Squalan und dem Grundöl gezeigt und die Vergleichbarkeit von Squalan und Grundöl untersucht. Nachdem die Ergebnisse der Grundöl und Squalanversuche eingeführt wurden, werden die Ergebnisse aus den Versuchen mit Rapsölmethylester (RME) als Vertreter einer Biodieselsorte und Linolsäuremethylester (C18:2) als Modells substanz für den Biodiesel dargestellt. Im darauffolgenden Kapitel werden NMR Untersuchungen von ausgewählten Proben dargestellt. Abschließend werden Versuchsreihen mit Dieselkraftstoffen, Modells substanz und Reaktionsprodukten der Grundölalterung vorgestellt.

5.1 Alterung von Grundöl

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Alterungszustände von reinem Grundöl bei einer thermooxidativen Belastung mit 110 °C und 170 °C für 24 Stunden und einem Luftfluss von 10 l/h beschrieben. Zusätzlich sollen die grundlegenden Ergebnisse der Alterungsversuche in den durchgeführten Analysen mit GC-MS, FTIR, GPC-RI, Viskosimeter und LC-QTOF dargestellt und beschrieben werden.

In Abbildung 4 ist das Chromatogramm einer GC-MS Messung von ungealtertem, reinem Grundöl dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die verschiedenen Moleküle des Grundöl über den Retentionszeitbereich von 18 Minuten bis 40 Minuten verteilen.

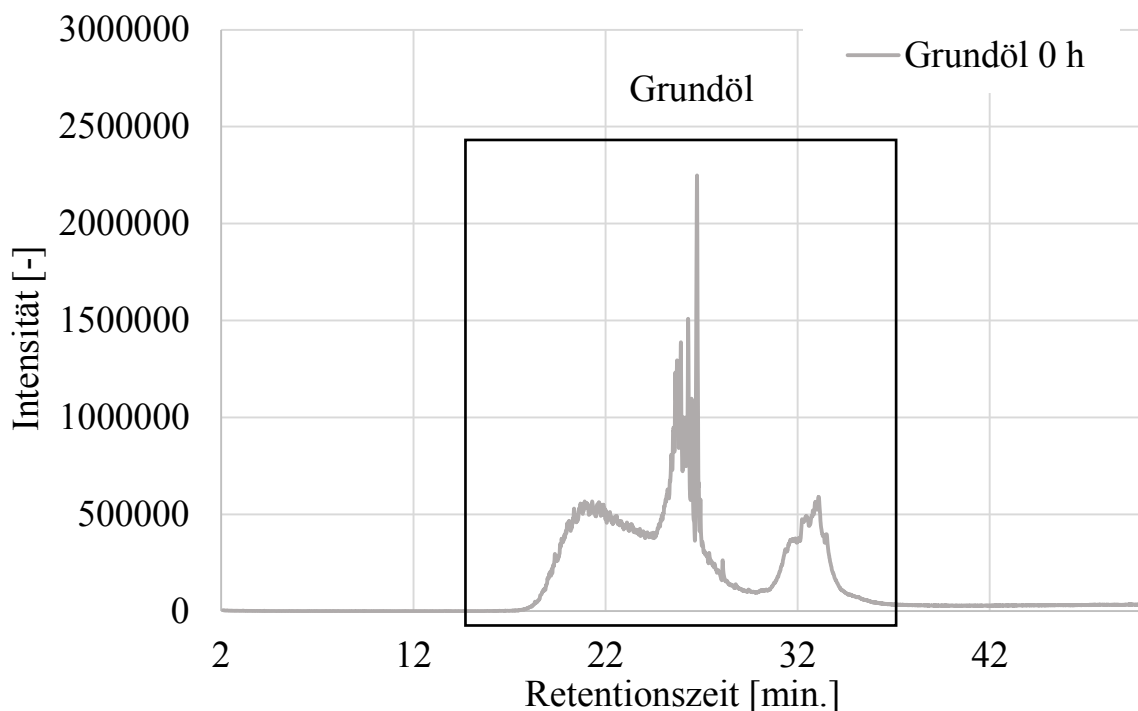


Abbildung 4: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Grundöl

Um die Änderungen während der Alterung, der mit GC-MS bestimmten Moleküle darzustellen, wurde in Abbildung 5 eine Überlagerung der ungealterten Grundöl-Probe im Vergleich zu den Proben, die bei 110 °C oder bei 170 °C gealtert wurden, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die ungealterte Probe und die Probe die bei 110 °C über 24 Stunden gealtert wurde, keine Unterschiede in den Chromatogrammen zeigen. Die Probe, die bei 170 °C über 24 Stunden gealtert wurde, zeigt eine deutliche Abnahme der Grundölbestandteile. Kurzkettige Reaktionsprodukte, die in einem Retentionszeitbereich von Minute 2 bis Minute

18 detektiert werden könnten, konnten nicht gefunden werden. Bei 170 °C Alterungstemperatur sind die kurzkettigen Reaktionsprodukte aus der Probe ausgedampft. Das Destillat der 170 °C Proben wurde aufgefangen und ebenfalls analysiert.

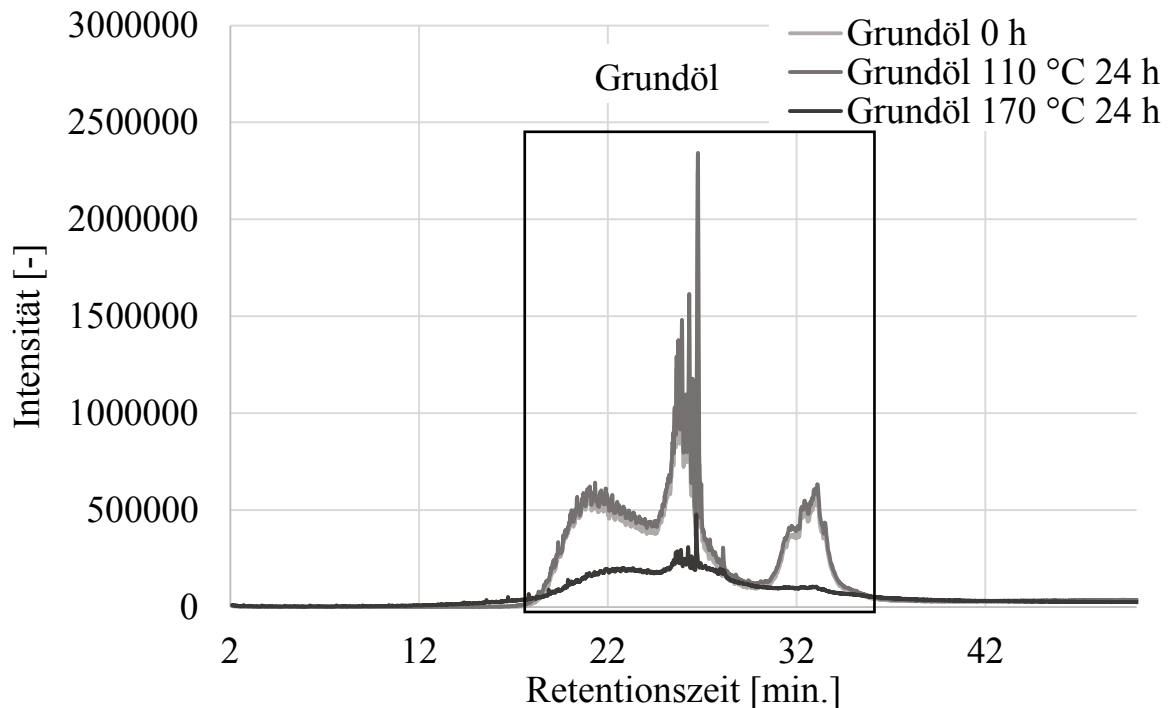


Abbildung 5: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl

In Abbildung 6 ist die GC-MS Messung des Destillats der reinen Grundöl-Probe, gealtert bei 170 °C für 24 Stunden, dargestellt. Die Auswertung der Massenspektren der GC-MS wurde mit Hilfe der NIST 09 Datenbank durchgeführt. Es wurde mit Hilfe eines Vergleichs von Massenspektren in der Datenbank und den gemessenen Massenspektren das detektierte Molekül bestimmt. Das Ergebnis des Vergleichs der Massenspektren in der Auswertesoftware wird als Match bezeichnet. Es werden für die Auswertung nur Moleküle angegeben, die einen Match größer 85 % mit der Datenbank zeigen. Zusätzlich erfolgte ein händischer Vergleich der Massenspektren um eine eindeutige Identifizierung der Reaktionsprodukte gewährleisten zu können.

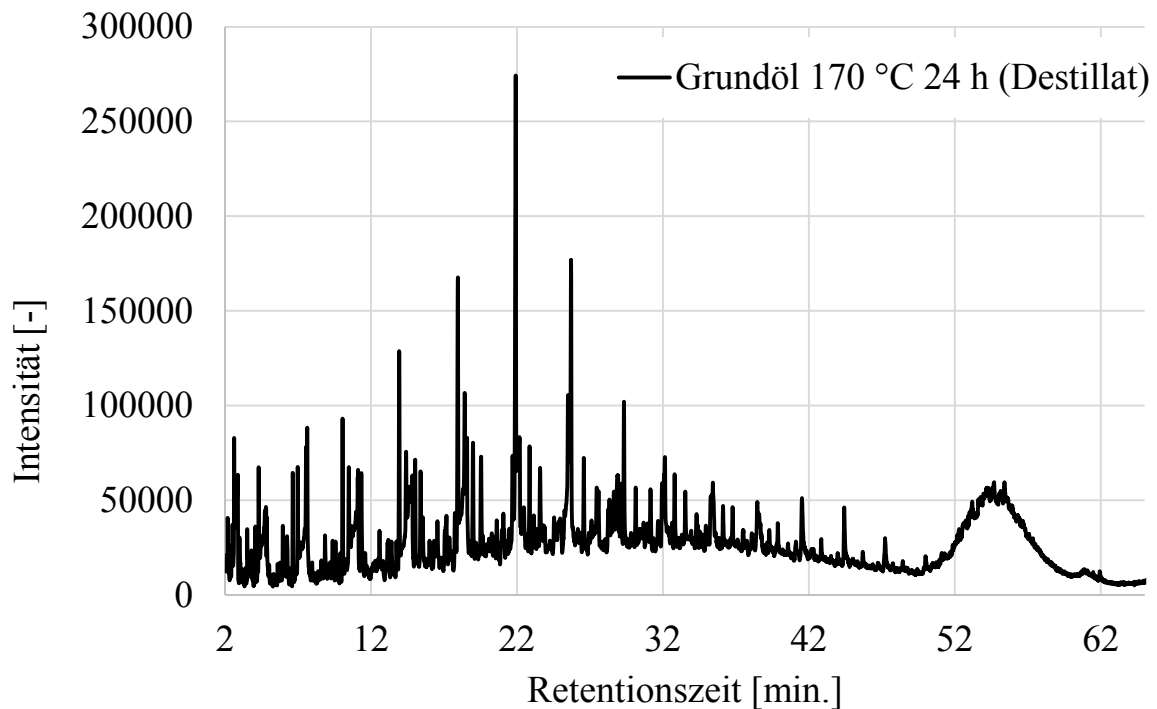


Abbildung 6: GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Grundöl (170 °C; 24 Stunden)

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Auswertung dargestellt. Bei der Auswertung konnten Ketone, Aldehyde und auch Lactone nachgewiesen werden. Als einzige organische Säure konnte die Tridecansäure bei einer Retentionszeit von 28,9 Minuten identifiziert werden. Bei einem händischen Vergleich der Massenspektren in den überladenen Zwischenbereichen der Peaks lassen sich organische Säuren finden. Abbildung 7 und Abbildung 8 zeigen den Retentionszeitbereich von 2 Minuten bis 17 Minuten und 17 Minuten bis 30 Minuten aus Abbildung 6.

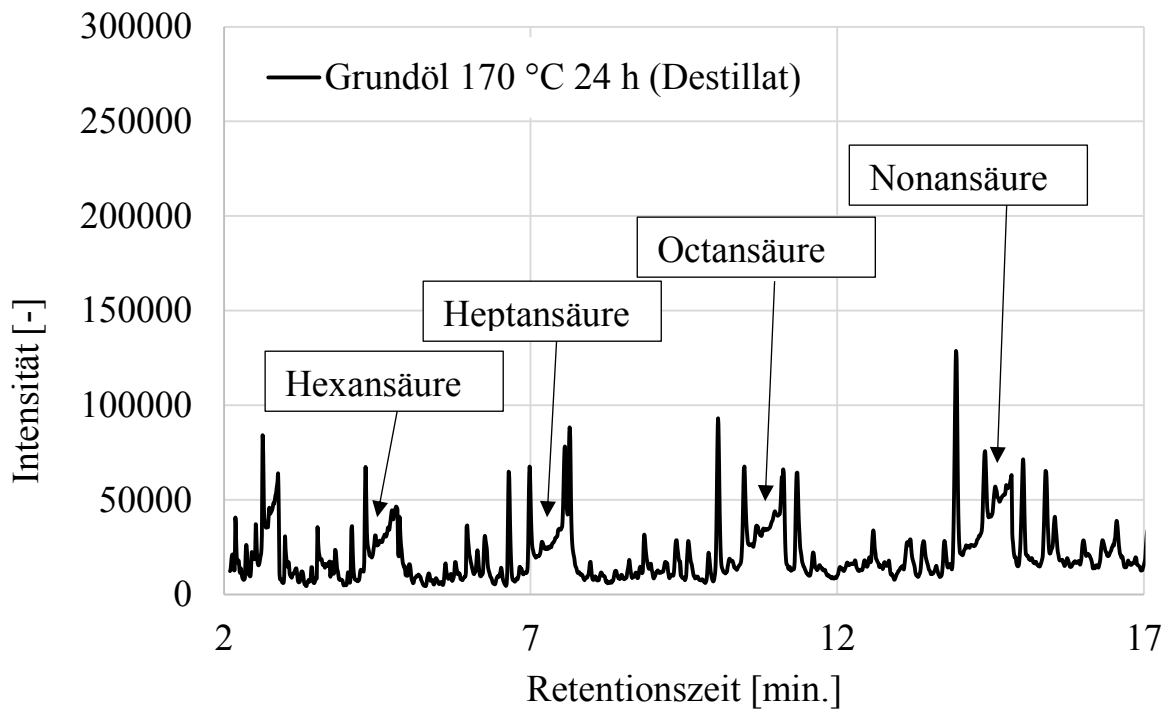


Abbildung 7: GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Grundöl (170 °C; 24 Stunden; Zoom aus Abbildung 6)

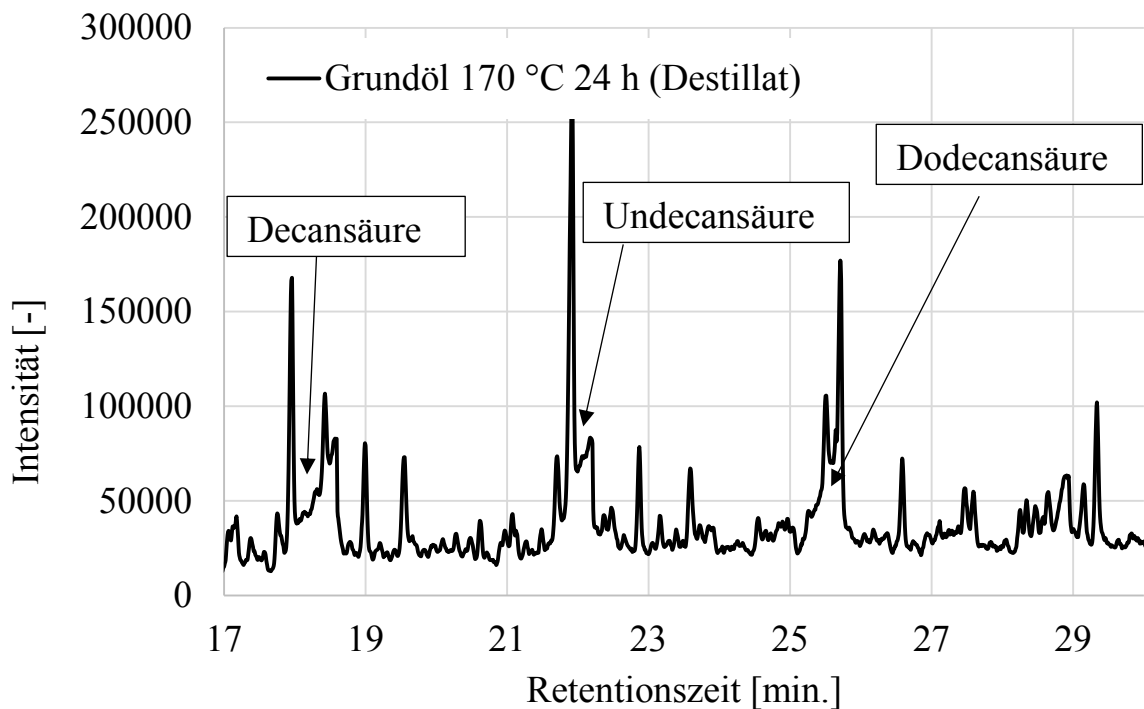


Abbildung 8: GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Grundöl (170 °C; 24 Stunden; Zoom aus Abbildung 6)

Die Stoffgruppen der n-Alkane, Ketone, Aldehyde und organischen Säuren sind aus den Arbeiten von Schumacher (2013) bekannt. Die Gruppe der Lactone wurde ebenfalls in der Arbeit von Schumacher (2013) aber auch bei Takeoka (1996) oder Frankel (1988) gefunden und wurden immer als Reaktionsprodukte der Biodieselalterung beschrieben. Hier konnte gezeigt werden, dass Lactone auch als Reaktionsprodukt des Grundöls nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 16: Identifizierte Reaktionsprodukte aus dem Destillat der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Grundölprobe aus Abbildung 6 (Teil 1)

Ret. Zeit [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]
2,5	2-Heptanon	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	87,2
2,6	Heptanal	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	88
3,0	2,5-dimethyl Tetrahydrofuranon	38484-59-2	C ₆ H ₁₂ O	97,7
3,5	4-methyl 3-Pentensäure	504-85-8	C ₆ H ₁₀ O ₂	95,7
4,1	2-Oktanon	111-13-7	C ₈ H ₁₆ O	94,8
4,3	Oktanal	124-13-0	C ₈ H ₁₆ O	93,5
4,9	5-Ethylidihydrofuran-2-on	695-06-7	C ₆ H ₁₀ O ₂	94,1
6,7	2-Nonanon	821-55-6	C ₉ H ₁₈ O	99,3
7,0	Nonanal	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	93
10,1	2-Decanon	693-54-9	C ₁₀ H ₂₀ O	98,6
11,1	n-Dodecan	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	96
11,4	5-Butyldihydrofuran-2-on	104-50-7	C ₈ H ₁₄ O ₂	94
14,0	2-Undecanon	112-12-9	C ₁₁ H ₂₂ O	96,5
15,0	n-Tridecan	629-50-5	C ₁₃ H ₂₈	96,8
15,4	5-Hexyldihydrofuran-2-on	706-14-9	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	94,4
18,0	2-Dodecanon	6175-49-1	C ₁₂ H ₂₄ O	95,5
19,0	n-Tetradecan	629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	96,6
19,5	5-Heptadihydrofuran-2-on	104-67-6	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	92,9

Tabelle 16: Identifizierte Reaktionsprodukte aus dem Destillat der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Grundölprobe aus Abbildung 6 (Teil 2)

Ret. Zeit [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]
15,4	5-Hexyldihydrofuran-2-on	706-14-9	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	94,4
22,0	2-Tridecanon	593-08-8	C ₁₃ H ₂₆ O	95,2
22,9	n-Pentadecan	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	94,4
25,7	2-Tetradecanon	2345-27-9	C ₁₄ H ₂₈ O	95,2
26,5	n-Hexadecan	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	92,9
28,9	Tridecansäure	638-53-9	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	89,6
29,3	2-Pentadecanon	2345-28-0	C ₁₅ H ₃₀ O	95,2
30,1	n-Heptadecan	629-78-7	C ₁₇ H ₃₆	90,9
32,8	2-Hexadecanon	1878-63-8	C ₁₆ H ₃₂ O	90,4

Zur genaueren Untersuchung der Proben wurden FTIR-Messungen durchgeführt, um die Änderungen der funktionellen Gruppen der Moleküle zu untersuchen. In Abbildung 9 ist das FTIR-Spektrum von ungealtertem Grundöl dargestellt. Im Bereich von 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ befinden sich die Streckschwingungen der Methyl- (CH₃-Bande) und Methylen-Gruppen (CH₂-Bande) der Alkane. Diese können bei den Wellenzahlen 2955 cm⁻¹, 2921 cm⁻¹ und 2852 cm⁻¹ identifiziert werden. Im Bereich ab 1500 cm⁻¹ ist der Fingerprintbereich eines FTIR-Spektrums zu finden. In diesem Bereich können weitere Schwingungen der CH₂- und CH₃-Gruppen bestimmt werden.

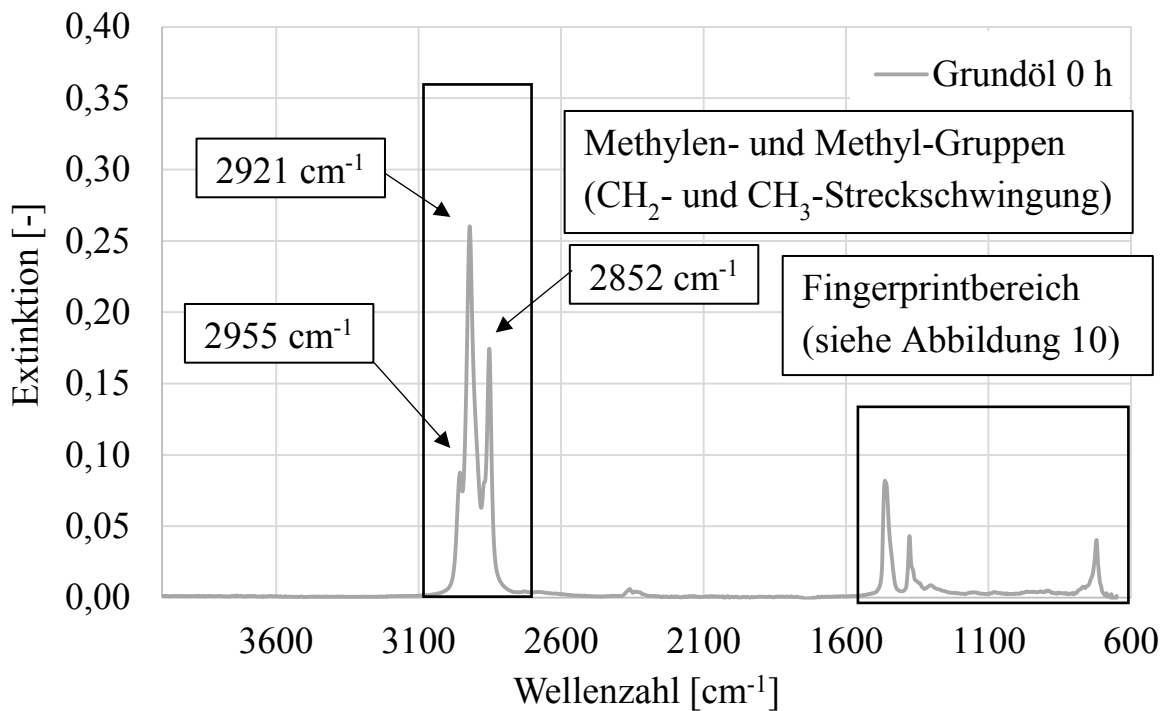


Abbildung 9: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl

In Abbildung 10 sind die Deformationsschwingungen der CH₂- und CH₃-Gruppen bei 1436 cm⁻¹ und 1377 cm⁻¹ und die CH₂-Schaukelschwingung bei 720 cm⁻¹ dargestellt. Die in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellten Schwingungen sind charakteristisch für die Alkane des Grundöls.

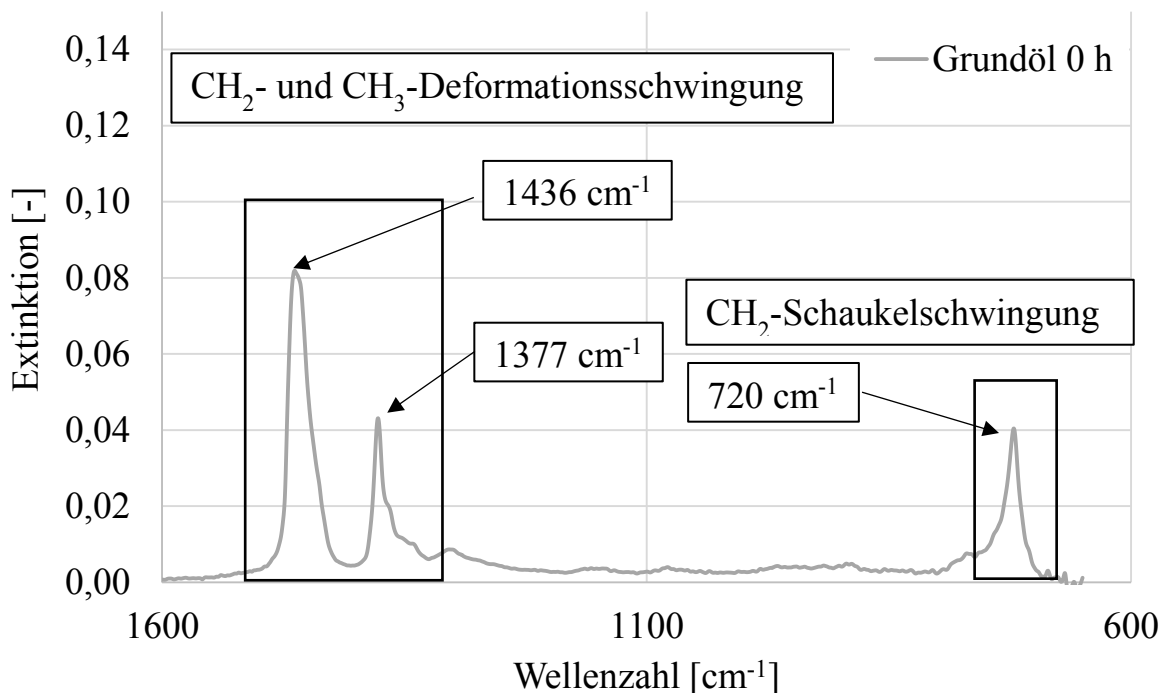


Abbildung 10: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl (Zoom Fingerprintbereich)

In Abbildung 11 sind die Spektren der bei 110 °C und 170 °C gealterten Grundöl-Proben im Vergleich zur ungealterten Grundöl-Probe dargestellt.

Die Grundöl-Probe die bei 110 °C gealtert wurde, zeigt im Vergleich zur ungealterten Grundöl-Probe, keine Unterschiede im Spektrum. Diese Ergebnisse decken sich mit den GC-MS Untersuchungen in Abbildung 5.

Die bei 170 °C gealterte Probe zeigt im Bereich von 3500 cm^{-1} eine breite Hydroxy-Bande (OH-Bande). Die OH-Bande ist auf gebildete Alkohole oder organische Säuren zurückzuführen (Pretsch et al. 2010) die aufgrund von Molekülüberlagerungen im GC-MS Chromatogramm nicht einwandfrei bestimmt werden konnten (Abbildung 6 und Tabelle 16). Bei 1716 cm^{-1} ist eine Carbonyl-Bande (C=O-Bande) entstanden, bei der zwei Schultern zu erkennen sind. Die Ausbildung einer C=O-Bande kann ebenfalls durch die Bildung organischer Säuren entstanden sein. Auch die Bildung von Aldehyden, Ketonen, Estern oder Lactonen führt zu einer Ausbildung dieser Banden. Da verschiedene Molekülgruppen eine C=O-Bande aufweisen, die durch Verschiebungen im Spektrum nicht alle bei der gleichen Wellenzahl ein Signal geben, kommen die zwei zusätzlichen Schultern bei 1735 cm^{-1} und 1760 cm^{-1} zustande.

Die Bandenausprägungen in den Bereichen um 3500 cm^{-1} und im Bereich um 1716 cm^{-1} zeigen eine deutliche Reaktion von Sauerstoff mit dem Grundöl und decken sich mit den Ergebnissen der GC-MS Analysen der Destillatuntersuchungen der gealterten Grundölprobe die bei 170 °C über 24 Stunden gealtert wurden. Im Bereich von 3000 cm^{-1} etwa 2800 cm^{-1} ist ein Rückgang der CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen zu erkennen, der ebenfalls auf Reaktionen des Grundöls zurückzuführen ist. Der eingebaute Sauerstoff ändert die Bindungsarten im Molekül und Hydroxy- und Carbonylgruppen entstehen. Die dabei entstehenden neuen funktionelle Gruppen der Moleküle führen zu den oben beschriebenen Signalen. In Abbildung 12 ist der Fingerprintbereich aus Abbildung 11 vergrößert dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich dieser Bereich ausgeweitet hat. Die Banden bei einer Wellenzahl von 1241 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} können auf die Bildung von Ether-Gruppen (C-O-C-Gruppen) zurückgeführt werden (Pretsch et al. 2010). Nach Fang und McCormick (2006) können solche Gruppen durch oxidative Prozesse des Sauerstoffs während der Alterung entstehen. Da eine C-O-C-Bindung auch in den Ester-Gruppen von ungealterten FAME-Molekülen gefunden werden kann, soll dieser Ansatz im Kapitel 5.3 genauer betrachtet werden.

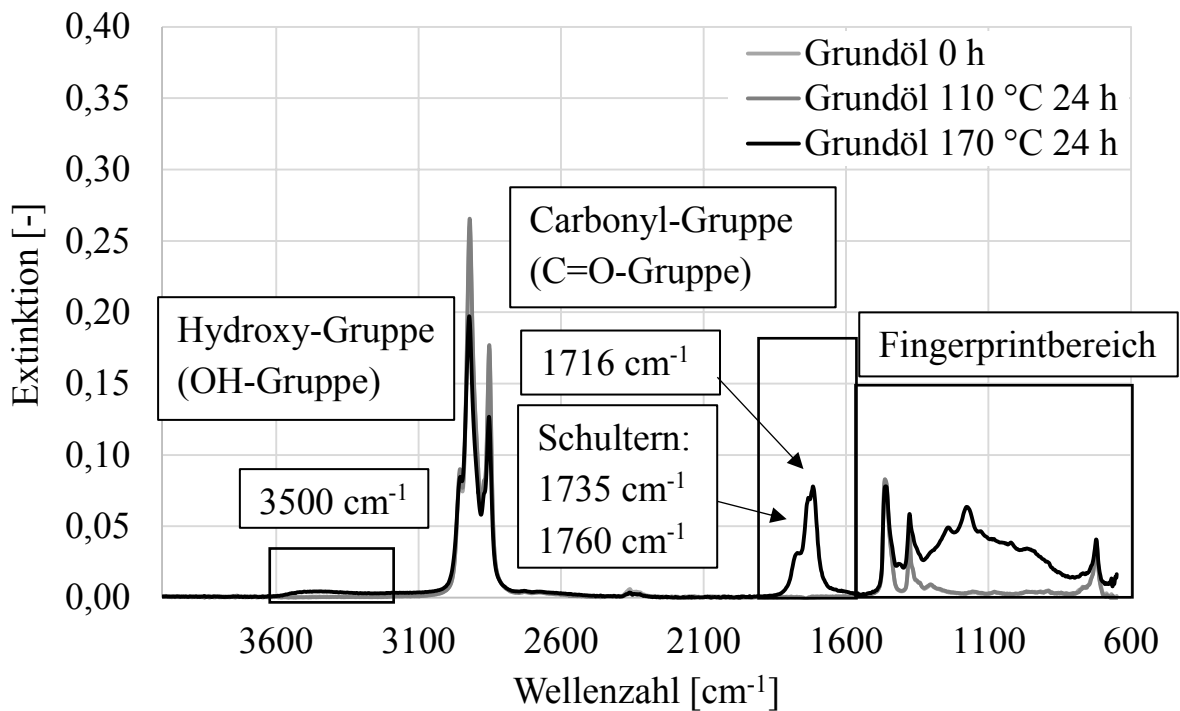


Abbildung 11: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl

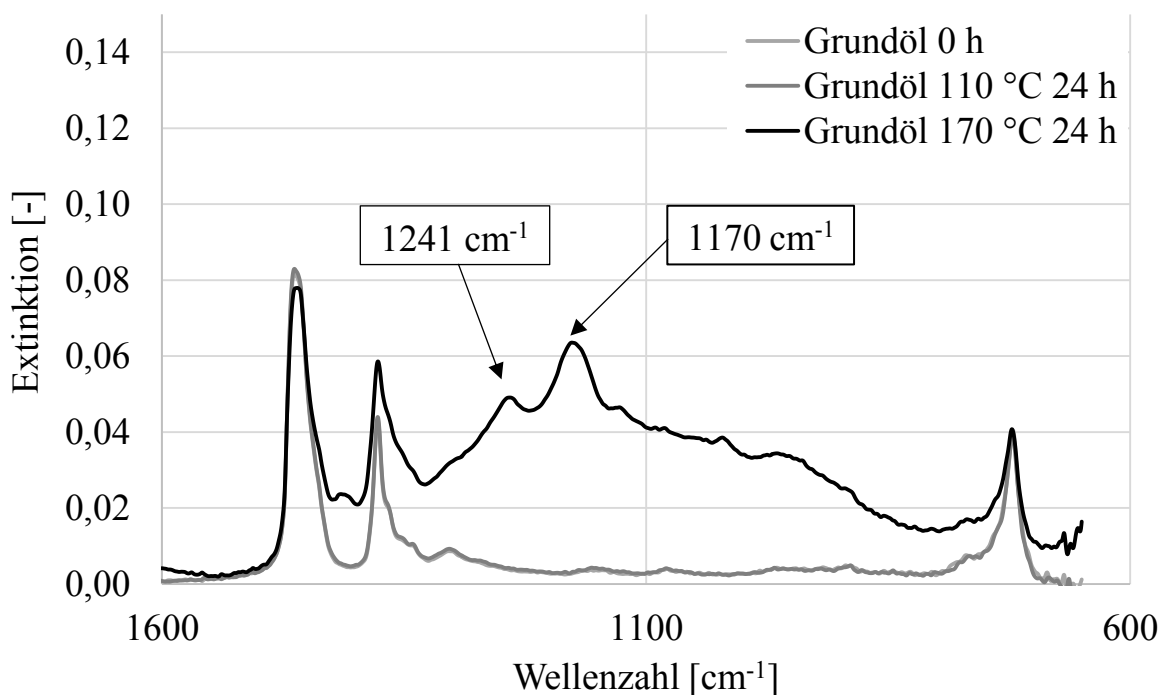


Abbildung 12: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl (Zoom Fingerprintbereich)

In Abbildung 13 ist das GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem Grundöl dargestellt. Der markierte Bereich zeigt den relativen molaren Massenbereich von

230 g/mol bis 1300 g/mol, in dem sich die Grundölmoleküle vor der Alterung befinden. Dieser Massenbereich wird in Relation zu einer Kalibriergeraden bestimmt. Da der Kalibrierstandard zur Massenbestimmung in der GPC-RI ein allgemeiner Standard ist, können die Messungen nur einen relativen Vergleich der Proben untereinander darstellen und sie geben nicht die exakte Masse an. In Abbildung 14 ist der Vergleich von ungealtertem Grundöl mit den Grundölproben, die bei 110 °C und 170 °C gealtert wurden, dargestellt. Der Vergleich der bei 110 °C für 24 Stunden gealterten Grundöl-Probe mit dem ungealtertem Grundöl zeigt wie auch schon die GC-MS- und FTIR-Messungen keinen Unterschied im Chromatogramm. Der markierte Bereich in Abbildung 14 zeigt den Bereich der gebildeten Reaktionsprodukte, die während der Alterung entstanden sind. Es ist zu erkennen, dass nur die bei 170 °C gealterte Probe im Bereich ab 930 g/mol einen Anstieg der detektierten Massen aufweist. Der Anstieg für die bei 170 °C gealterte Probe macht 37 % der Gesamtfläche des Chromatogramms aus. Dies lässt auf die Bildung von Reaktionsprodukten schließen. Da die Retentionszeit der detektierten Moleküle von ihrem Elutionsvolumen in Relation zu dem Elutionsvolumen des Standards abhängt, kann nicht direkt auf die Molekülmassen der Reaktionsprodukte rückgeschlossen werden.

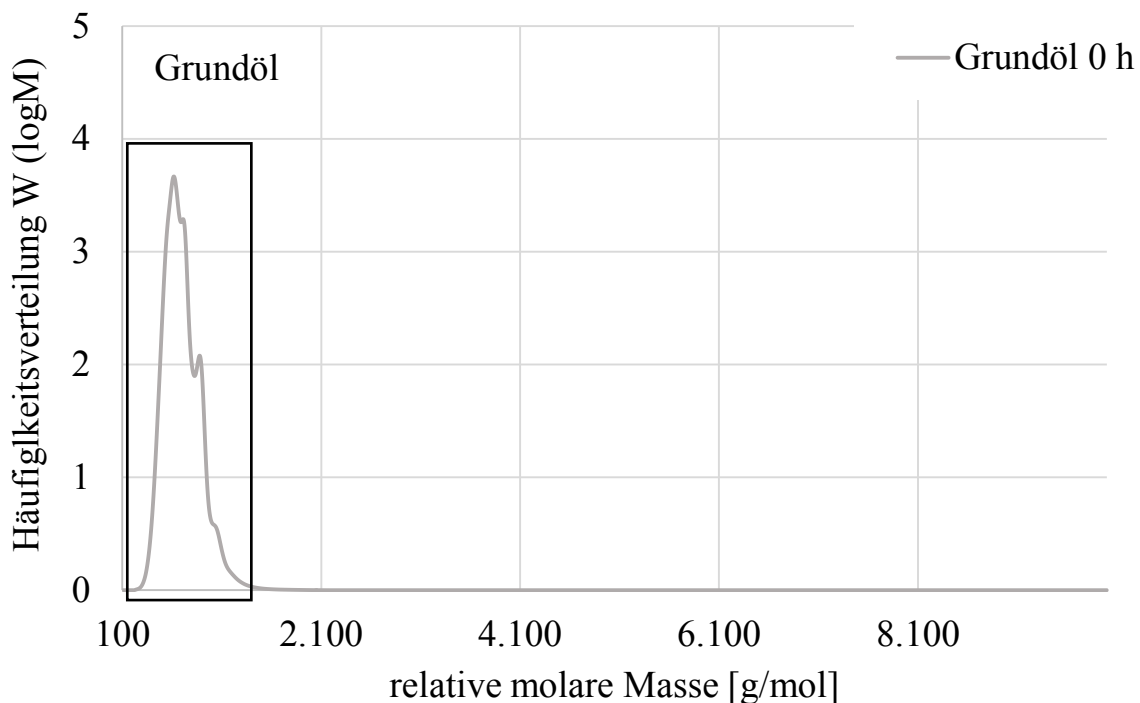


Abbildung 13: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem Grundöl

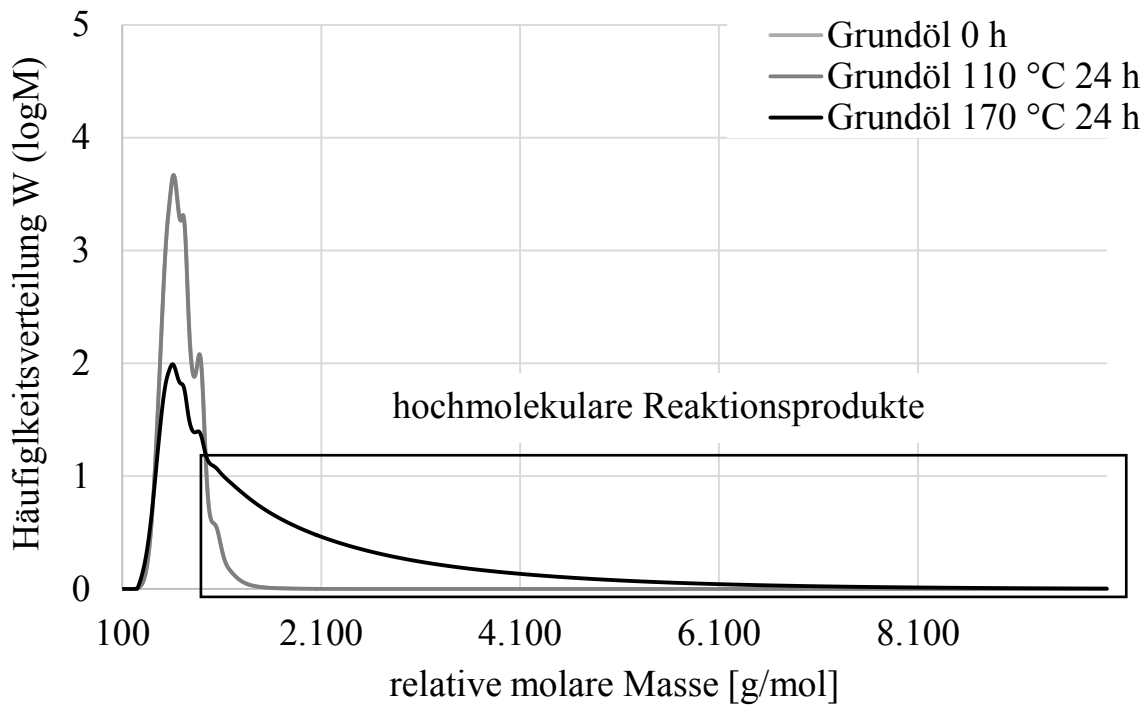


Abbildung 14: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl

Ergänzend zu diesen Ergebnissen zeigen die Viskositätsmessungen in Abbildung 15 für die Grundölprobe, die bei 170 °C gealtert wurde, einen starken Anstieg der kinematischen Viskosität auf 375 mm²/s nach der Alterung. Die bei 110 °C gealterte Probe zeigt mit 32 mm²/s keinen signifikanten Anstieg der Viskosität im Vergleich zur ungealterten Grundölprobe (30 mm²/s).

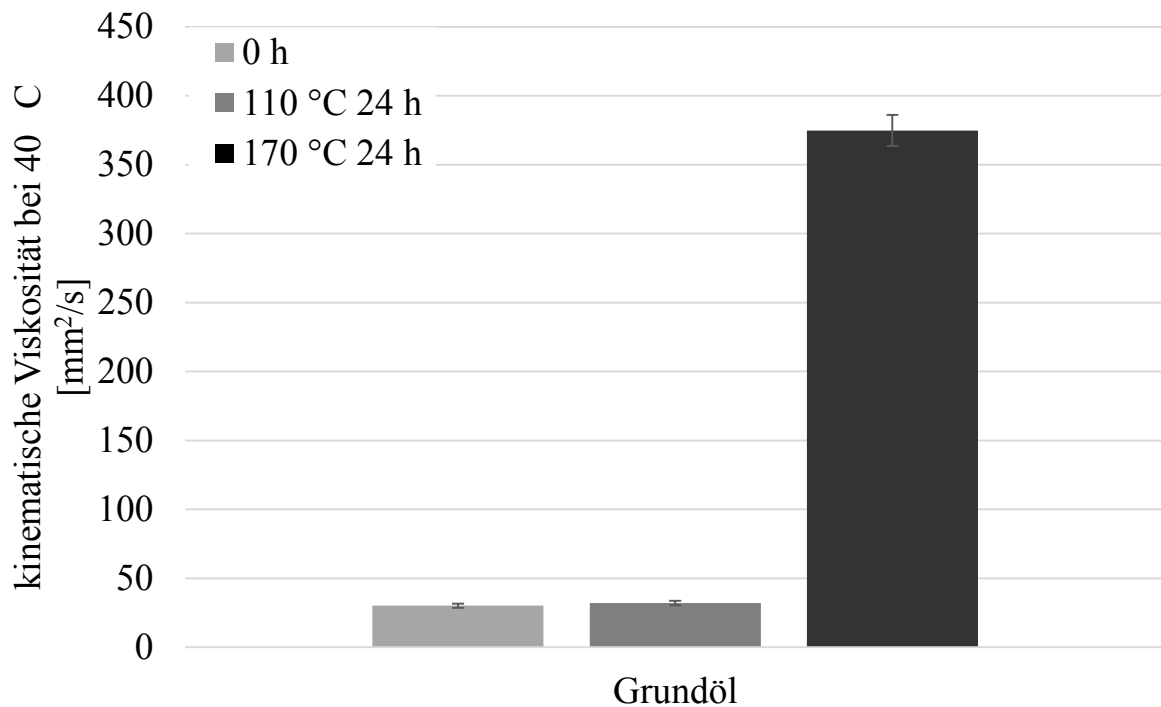


Abbildung 15: Viskositätsmessung von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl

Um die Lücke zwischen der Analyse kurzkettiger und langkettiger Moleküle nach einer Alterung zu schließen, wurden Messungen mit einer LC-QTOF durchgeführt. Bei der 110 °C Grundöl-Probe können Reaktionsprodukte detektiert werden, die bei den GC-MS-, GPC-RI- oder FTIR-Messungen nicht bestimmt werden konnte. Die Menge an detektierten Reaktionsprodukten ist sehr gering, was erklärt, warum diese Reaktionsprodukte mit den vorangegangenen Messverfahren nicht bestimmt werden konnten. Für die Auswertung der Massenspektren wurden nur Massen untersucht, die nach der Identifizierung durch die Auswertesoftware auch einen Summenformelvorschlag lieferten. Zusätzlich müssen die vorgeschlagenen Summenformeln eine MFG Score über 80 % aufweisen. Der MFG-Score gibt an, wie gut die gemessenen Massen und ihre Isotopen zu den berechneten Summenformeln passen. In Tabelle 17 sind die beiden identifizierten Massen der Grundöl-Probe die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurde dargestellt. Die vorgeschlagenen Summenformeln der Auswertesoftware lassen die Vermutung zu, dass es sich um Oxidationsprodukte handeln könnte.

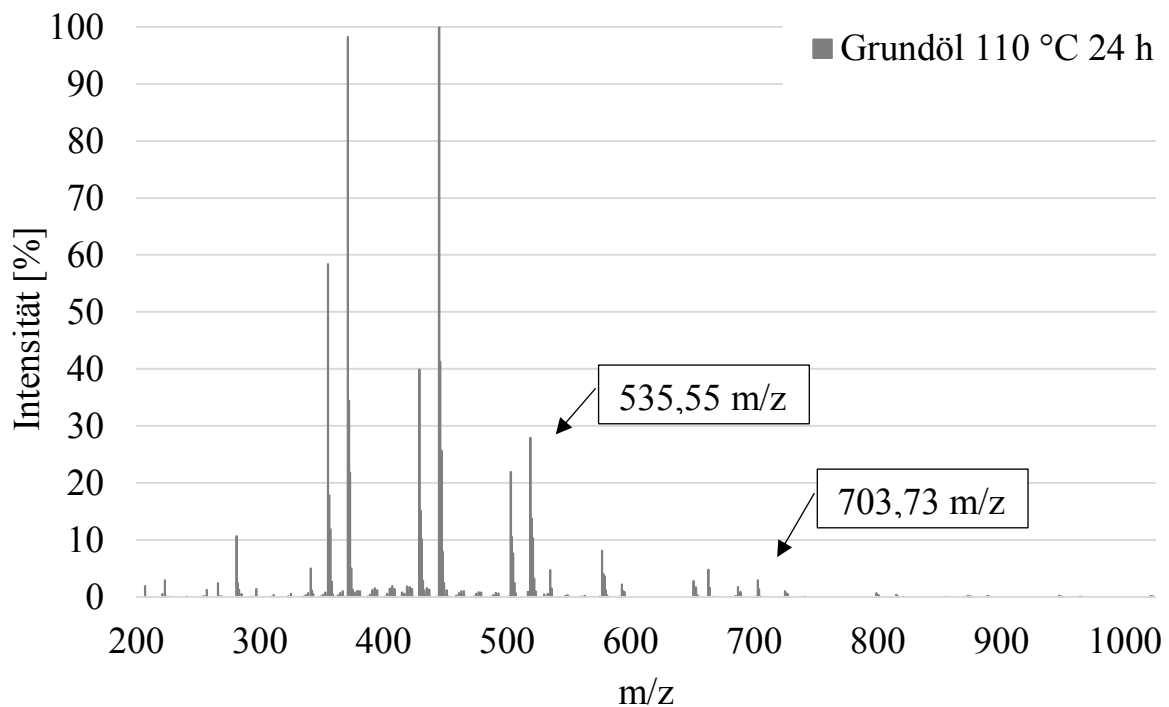


Abbildung 16: QTOF Massenspektrum der bei 110 °C 24 Stunden gealterten Grundölprobe

Tabelle 17: Gemessenes m/z und Summenformelvorschlag für das Massenspektrum Grundöl 110 °C 24 Stunden gealtert (Abbildung 16)

Grundöl 110 °C 24 h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
535,55	$C_{36}H_{70}O_2$	88,9
703,73	$C_{48}H_{94}O_2$	86,4

Die bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Grundölprobe zeigt deutliche Reaktionsprodukte im Massenspektrum in Abbildung 17. In Tabelle 18 sind die m/z zusammengefasst, die sowohl plausible Summenformeln als Resultate der Auswertesoftware liefern konnten und einen MFE Score über 80 % aufweisen. Nach den Vorschlägen für die Summenformeln der Reaktionsprodukte könnte es sich um Substanzen mit einer oder zwei Carbonylgruppen handeln. Betrachtet man die Summenformeln der m/z von 407,39, 407,42 und 421,40 aus Tabelle 18 deutet die vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware auf Doppelbildungen im Molekül hin. Da in allen Untersuchungen keine Molekülmassen über 704 g/mol gemessen werden konnten, könnten diese Moleküle auf Fragmente von größeren Molekülen hindeuten. Es liegt die

Vermutung nahe, dass die APCI Quelle die Moleküle nicht schonend genug ionisiert hat und unter Umständen Sauerstoffbindungen bei der Ionisierung gebrochen sein könnten. Da allerdings bei den Untersuchungen mit anderen Ionisierungsquelle (ESI) auch keine größeren Moleküle detektiert werden konnten, ist diese Interpretation an dieser Stelle des Berichts nicht eindeutig gesichert und soll in der Diskussion der Ergebnisse (Kapitel 6) weiter vertieft werden.

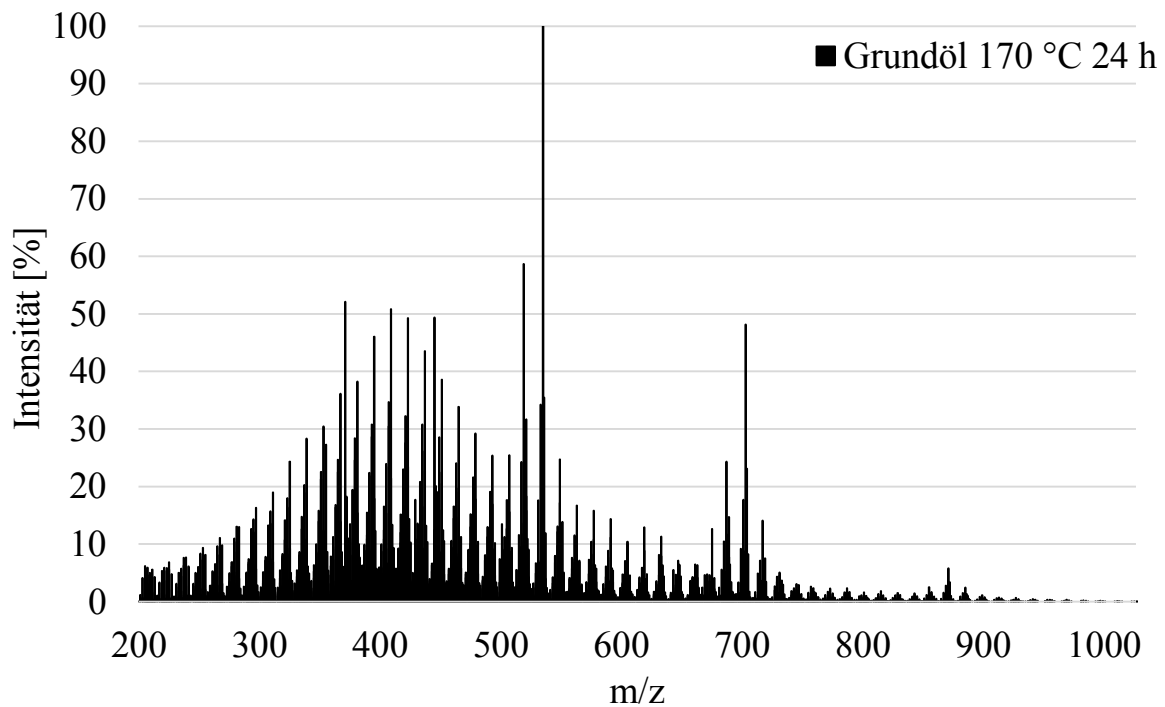


Abbildung 17: Massenspektrum der bei 170 °C 24 Stunden gealterten Grundölprobe

Tabelle 18: Gemessenes m/z und Summenformelvorschlag für das Massenspektrum Grundöl 170 °C 24 Stunden gealtert (Abbildung 17)

Grundöl 170 °C 24 h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
353,34	$C_{23}H_{44}O_2$	82,2
367,36	$C_{24}H_{46}O_2$	83,0
381,37	$C_{25}H_{48}O_2$	81,4
393,41	$C_{27}H_{52}O$	82,0
395,39	$C_{26}H_{50}O_2$	80,0
407,39	$C_{27}H_{50}O_2$	82,0
407,42	$C_{28}H_{54}O$	81,1
421,40	$C_{28}H_{52}O_2$	80,8
535,55	$C_{36}H_{70}O_2$	85,3
689,75	$C_{48}H_{96}O$	86,5
703,73	$C_{48}H_{94}O_2$	87,3

Zusammenfassung des Kapitels

Das in diesen Versuchen verwendete Grundöl wurde mit GC-MS, FTIR, GPC-RI, einem Viskosimeter und LC-QTOF untersucht. Über die genaue Zusammensetzung des Grundöls lässt sich keine Aussage treffen, da die Moleküle für eine Auftrennung in der GC-MS zu ähnlich sind, was eine Auswertung der Peaks unmöglich macht (Abbildung 4). In den FTIR-Messungen wurden für ungealtertes Grundöl die Schwingungen der CH₂ und CH₃ Gruppen identifiziert, was für weitere Interpretationen in nachfolgenden Kapiteln wichtig ist (Abbildung 9 und Abbildung 10). Abbildung 13 zeigt den relativen Massenbereich für ungealtertes Grundöl und macht damit einen Vergleich mit den gealterten Proben möglich. Die Grundöl-Probe, die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurde, zeigt weder in den GC-MS, FTIR oder GPC-RI Messungen Änderungen. Diese Messungen zeigen deutlich, dass das reine Grundöl bei 110 °C nach 24 Stunden keine Alterungserscheinungen zeigt (Abbildung 5, Abbildung 11, Abbildung 14 und Abbildung 15). Unter Zuhilfenahme der LC-QTOF Daten lassen sich für die Grundöl-Probe die bei 110 °C 24 Stunden lang gealtert wurde, zwei Moleküle identifizieren. Die Auswertung lässt auf zwei organische Säuren oder Ester schließen. Die Probe, die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurde, zeigt in der GC-MS Messung einen Rückgang der Grundöl-Moleküle. Im Destillat dieser Alterung konnten verschiedene Reaktionsprodukte bestimmt werden. Neben den bekannten Reaktionsprodukten wie Ketone und Aldehyde konnten auch Lactone ohne die Anwesenheit von Biodiesel nachgewiesen werden. Organische Säuren und Alkohole, welche ebenfalls bekannte Stoffgruppen der Ölalterung sind (Schumacher, 2013) konnten aufgrund von Überlagerungen im Chromatogramm nicht eindeutig identifiziert werden. Im IR-Spektrum der bei 170 °C für 24 Stunden gealterten Grundöl-Probe konnte die Bildung von Hydroxy- (3500 cm⁻¹) und Carbonylbanden (1760 cm⁻¹, 1735 cm⁻¹ und 1716 cm⁻¹) dargestellt werden (Abbildung 11). Ein Teil der detektierten Banden konnte nicht Einwand frei identifiziert werden (1241 cm⁻¹ und 1170 cm⁻¹), was allerdings in Kapitel 5.2 und Kapitel 5.3 weiter vorangetrieben wird (Abbildung 12). In Abbildung 14 ist das GPC-RI Chromatogramm der bei 170 °C gealterten Grundöl-Probe dargestellt. Die gebildeten Reaktionsprodukte zeigen eine extrem hohe Molekülmasse. Da die Molekülmasse relativ zu einem Kalibrierstandard bestimmt wird und die Elutionszeit der Moleküle vom Elutionsvolumen abhängt, ist es sehr unwahrscheinlich, dass die dargestellten Massen die tatsächlichen Massen der Reaktionsprodukte sind. LC-QTOF

Messungen bei 170 °C für 24 Stunden gealterte Grundöl-Probe konnten 11 Moleküle identifiziert werden. Es kann vermutet werden, dass es sich um Diketone handelt.

5.2 Alterung von Squalan im Vergleich zu Grundöl

Im vorherigen Kapitel wurden die verschiedenen Alterungszustände des Grundöls bei einer Alterungstemperatur von 110 °C oder 170 °C über 24 Stunden gezeigt. Da das Grundöl ein komplexes Gemisch mit unterschiedlichen Alkanen darstellt, wurde zum einfacheren Verständnis Squalan als Modells substanz verwendet. Da in den Arbeiten die Squalan als Modells substanz für Motoröl verwendet haben, (Dugmore 2011; Dugmore und Stark 2014; Triebisch 2016) kein direkter Vergleich zwischen Squalan und Motoröl oder Grundöl durchgeführt wurde, soll in diesem Kapitel anhand der bisher gezeigten Analyseverfahren das Verhalten von Squalan nach der Alterung bei 110 °C und 170 °C aufgezeigt und ein Vergleich mit den Grundöl-Proben dargestellt werden.

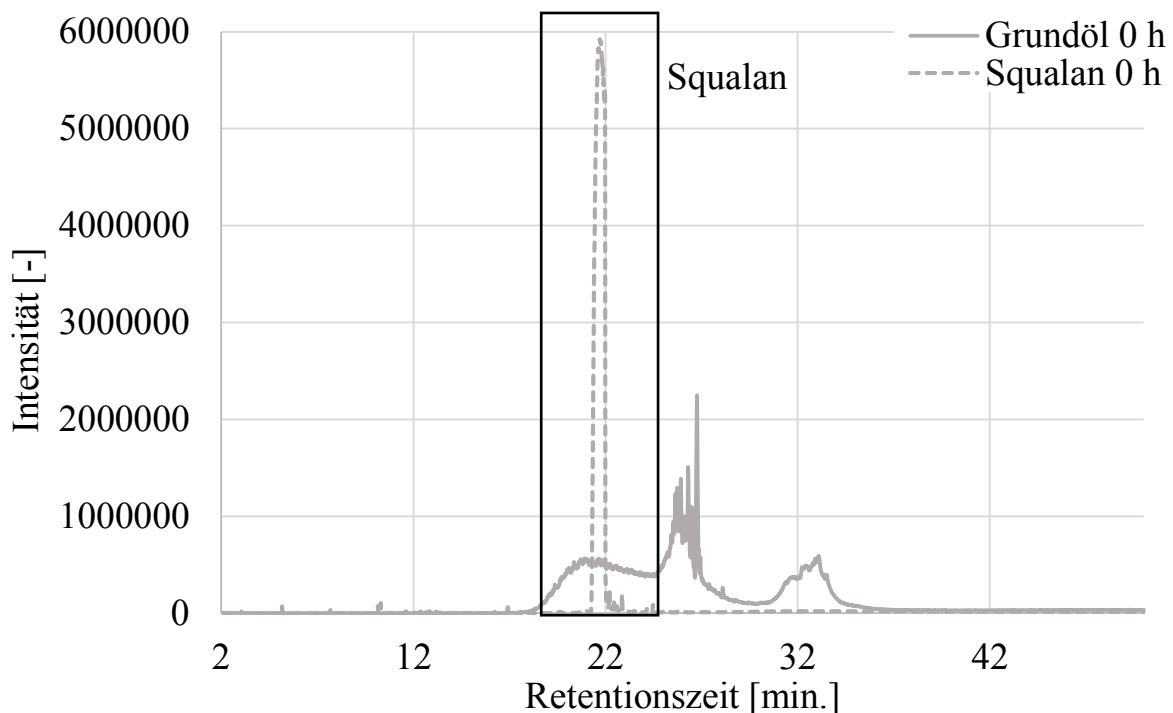


Abbildung 18: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Squalan im Vergleich mit ungealtertem Grundöl

In Abbildung 18 ist das GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Squalan im Vergleich zu ungealtertem Grundöl dargestellt. Squalan zeigt im Chromatogramm nur ein Signal bei einer Retentionszeit von 22 Minuten, da es sich um eine Reinsubstanz handelt.

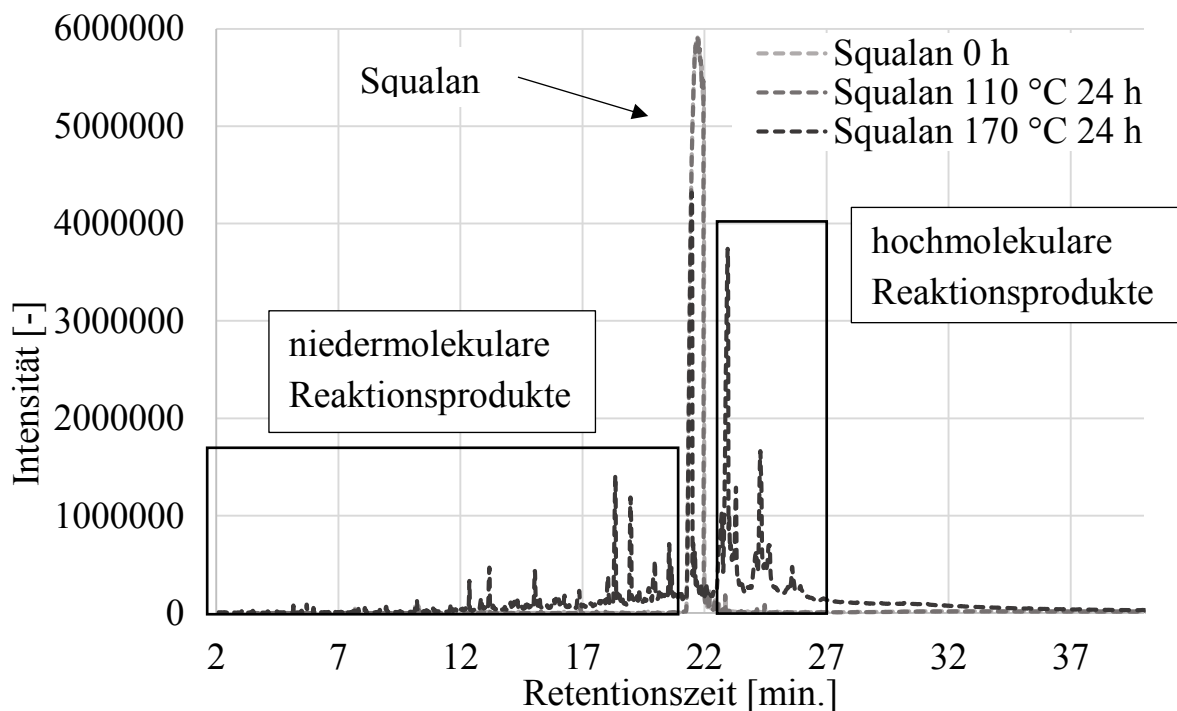


Abbildung 19: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Squalan im Vergleich mit gealtertem Squalan

In Abbildung 19 ist der Vergleich zwischen ungealtertem Squalan und bei 110 °C und 170 °C gealtertem Squalan dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Squalan-Peak, für die bei 170 °C gealterte Probe, abgebaut wurde. Squalan zeigt im Gegensatz zu Grundöl sowohl niedermolekulare wie auch hochmolekulare Reaktionsprodukte nach 24 Stunden Alterung bei 170 °C. Die Probe, die bei 110 °C gealtert wurde, zeigt im Vergleich zur ungealterten Squalanprobe keine Änderung im Chromatogramm. Für die niedermolekularen Reaktionsprodukte der Squalanprobe konnten neben Squalan 2 Moleküle eindeutig identifiziert werden (Tabelle 19).

Tabelle 19: Identifizierte Moleküle der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Squalan-Probe aus Abbildung 19

Ret. Zeit [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]
12,4	4,8,12-triethyltridecan-4-olid	220904-24-5	$C_{16}H_{30}O_2$	95,1
13,2	4,10,14 trimethyl-2-Pentadecanon	502-69-2	$C_{18}H_{36}O$	93,8
21,4	Squalan	111-01-3	$C_{30}H_{62}$	98,2

Bei den Molekülen handelt es sich um ein Lacton bei einer Retentionszeit von 12,4 Minuten und einem Keton bei einer Retentionszeit von 13,2 Minuten. Alle weiteren Molekülpeaks des Chromatogramms konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Um mehr Informationen über die nicht identifizierten Peaks im Chromatogramm zu erhalten, kann auf die Daten der LC-QTOF Messungen zurückgegriffen werden. Um hier einen Rückschluss auf die Reaktionsprodukte schließen zu können, wurden die Massenpeaks der GC-MS Spektren herausgesucht (Tabelle 20) und mit den Massen der LC-QTOF Messung (Tabelle 21) verglichen. Bei den m/z aus Tabelle 21 ist zu beachten, dass diese Massen, die im positiven Modus mit der APCI-Quelle gemessen wurden, eine positive Ladung besitzen. Das zusätzliche Proton der positiven Ladung erhöht die gemessene Masse des Moleküls. Vergleicht man die gemessenen Massen aus der GC-MS Messung von gealtertem Squalan (Tabelle 20) mit den in der QTOF gemessenen Massen (Tabelle 21), kann für die Massen 352 m/z und 434 m/z ein Strukturformelvorschlag der QTOF Auswertesoftware gefunden werden. Für das m/z von 352 würde sich eine Summenformel $C_{22}H_{40}O_3$ und für 434 m/z eine Summenformel von $C_{30}H_{58}O$ ergeben. Die Summenformel $C_{30}H_{58}O$ deutet eine Doppelbindung im Molekül an und könnte vielleicht ein Fragment eines größeren Moleküls sein, das bei der Ionisierung zerstört wurde. Das gleiche könnte für die m/z von 351,36, 365,34, und 435,46 gelten. Dieser Gedanke soll in der Diskussion weiter vertieft werden.

Tabelle 20: m/z der Massenpeaks von nicht identifizierten Reaktionsprodukte der GC-MS Messung von Squalan (170 °C, 24 h, Abbildung 19)

Squalan 170 °C, 24 h Retentionszeit [min.]	m/z der Massenpeaks aus GC-MS Untersuchung
18,4	352
19,0	365
23,0	420
23,3	495
24,3	434

Tabelle 21: Gemessenes m/z und Summenformelvorschlag für das Massenspektrum Squalan 170 °C 24 Stunden gealtert (Abbildung 20)

Squalan 170 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	85,8
325,31	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	84,2
351,36	C ₂₄ H ₄₆ O	93,1
353,31	C ₂₂ H ₄₀ O ₃	84,1
365,34	C ₂₄ H ₄₄ O ₂	83,2
367,36	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	82,2
381,37	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	82,7
435,46	C ₃₀ H ₅₈ O	78,5
437,44	C ₂₉ H ₅₆ O ₂	80,6
451,45	C ₃₀ H ₅₈ O ₂	92,5

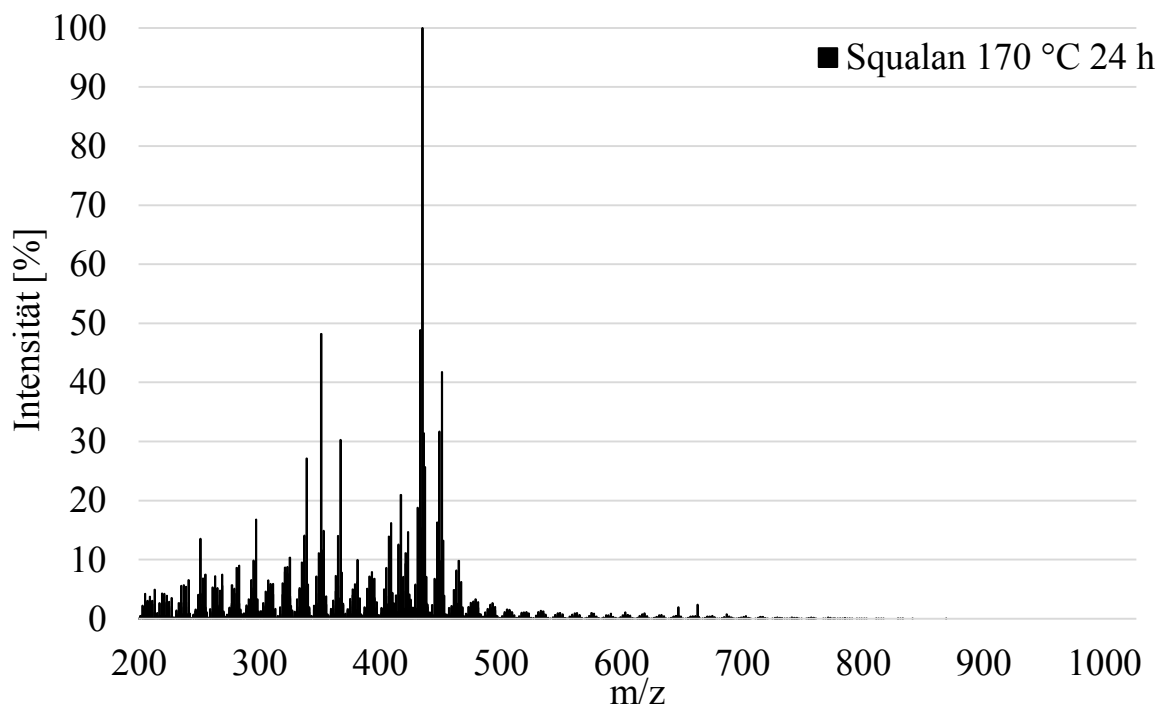


Abbildung 20: QTOF-Massenspektrum der bei 170 °C 24 Stunden gealterten Squalanprobe

Abbildung 20 zeigt das Massenspektrum der LC-QTOF Messung von Squalan gealtert bei 170 °C. In Tabelle 21 sind die gemessenen m/z und die Summenformelvorschläge für gebildete Reaktionsprodukte, die von der

Auswertesoftware identifiziert werden konnten. Es konnte neben den vermuteten Ketonen mit einem oder zwei Sauerstoffatome auch ein Keton mit drei Sauerstoffatomen bestimmt werden.

In Abbildung 21 sind zur Vervollständigung der Ergebnisdarstellung die Massenspektren der ungealterten Squalan-Probe und Squalan gealtert bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurden im Vergleich zum Lösemittel ohne Probe dargestellt. In den Proben konnten keine Reaktionsprodukte der Alterung identifiziert werden.

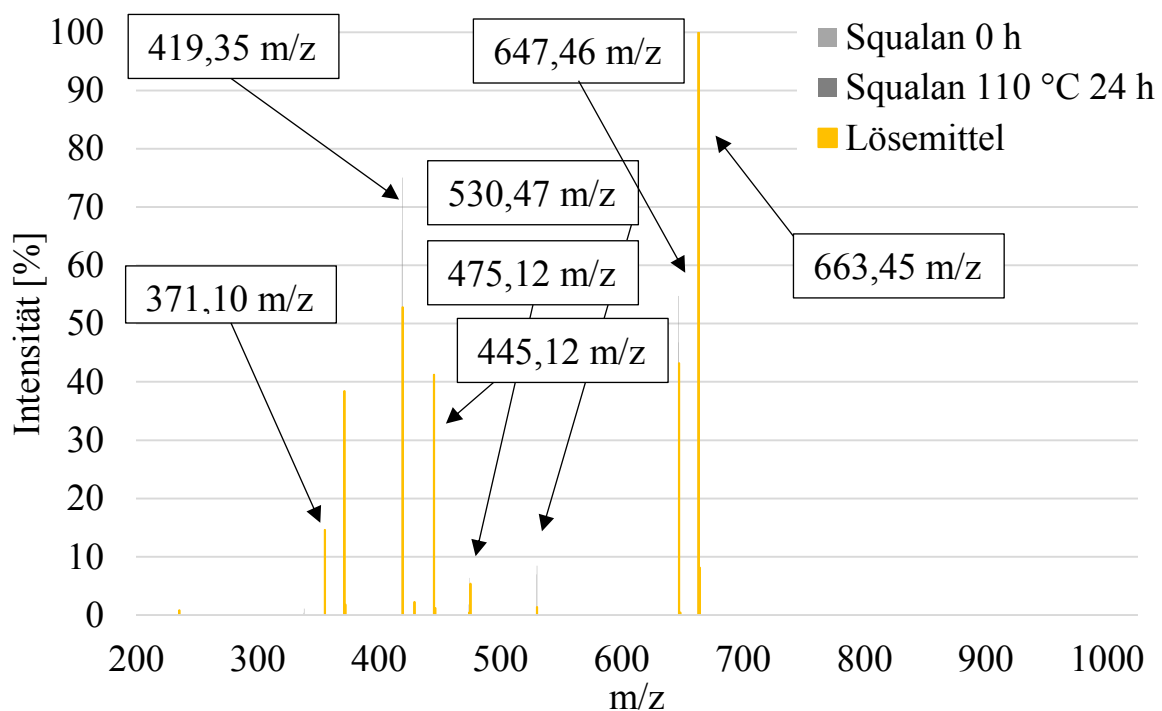


Abbildung 21: QTOF-Massenspektrum der ungealterten Squalanprobe, gealtertem Squalan bei 110 °C über 24 Stunden und Lösemittel

In Abbildung 22 ist das GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Squalan (170 °C, 24h) dargestellt und in Tabelle 22 sind die identifizierten Moleküle eingetragen.

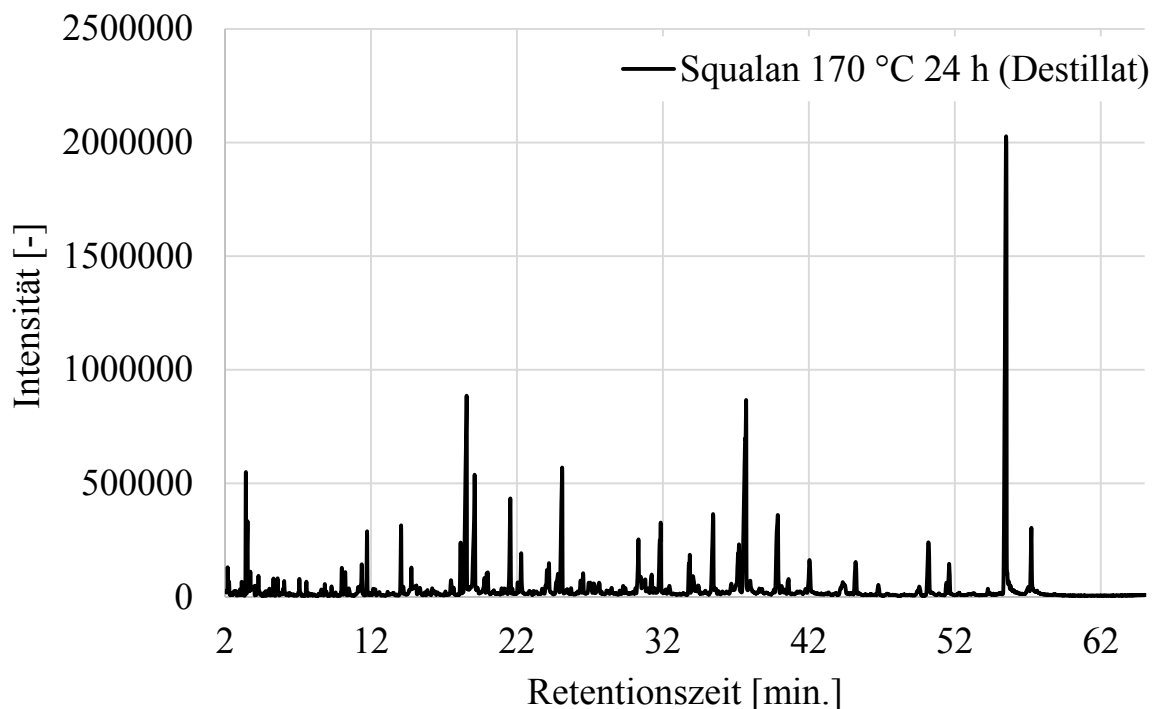


Abbildung 22: GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Squalan (170 °C; 24 Stunden)

In Tabelle 22 lassen sich verschiedene Squalanbruchstücke identifizieren, die durch die Alterungstemperatur von 170 °C entstanden und aus der Probe ausgedampft sind. Ebenfalls konnten Ketone, ein Lacton und eine organische Säure mit Hilfe der Datenbank bestimmt werden. Es konnten nicht mehr Peaks dieser Probe ausgewertet werden, da hierfür die Daten in der NIST09 Datenbank fehlten.

Tabelle 22: Identifizierte Reaktionsprodukte des Destillats der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Squalan-Probe aus Abbildung 22 (Teil 1)

Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]
3,4	6-methyl-2-Heptanon	928-68-7	C ₈ H ₁₆ O	98,3
3,6	4-methyl-3-Pentensäure	504-85-8	C ₆ H ₁₀ O ₂	97,9
11,7	2,6-dimeethyl Undecan	17301-23-4	C ₁₃ H ₂₈	99
18,2	2,6,11-trimethyl Dodecan	31295-56-4	C ₁₅ H ₃₂	97,3
18,6	6,10-dimethyl 2-Undecanon	1604-34-8	C ₁₃ H ₂₆ O	98,9
31,9	2,6,10,14-tetramethyl Pentadecan	1921-70-6	C ₁₉ H ₄₀	98,6

Tabelle 22: Identifizierte Reaktionsprodukte des Destillats der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Squalan-Probe aus Abbildung 22 (Teil 2)

Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]
35,4	4,8,12-trimethyldecan-4-olid	220904-24-5	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	96,7
39,9	2,6,10,15-tetramethyl Heptadecan	54833-48-6	C ₂₁ H ₄₄	94,2
45,0	2,6,10,14-tetramethyl Pentadecan	1921-70-6	C ₁₉ H ₄₀	95,2
55,5	Squalan	111-01-3	C ₃₀ H ₆₂	98,2

In Abbildung 23 ist der Vergleich der FTIR Spektren von ungealtertem Grundöl und Squalan dargestellt. Im Bereich der CH₂- und CH₃-Streckschwingungen können Unterschiede in der Intensität der Banden festgestellt werden. Dieser Unterschied ist auf die Struktur der Moleküle im Grundöl und dem Squalan zurückzuführen. Da es sich bei Squalan um eine Reinsubstanz handelt und diese sechs Methylgruppen aufweist, bekommt man ein intensiveres Signal für diese funktionelle Gruppe als für das Stoffgemisch Grundöl was aus unterschiedlichen Alkanen besteht. Dieser Unterschied in den Strukturen der Moleküle spiegelt sich auch im Fingerprintbereich wieder. In Abbildung 24 sind die in Abbildung 23 markierten Bereiche noch einmal größer dargestellt. Vorallem der Bereich von 1169 cm⁻¹ und 918 cm⁻¹ im ungealterten Squalanspektrum ist auffällig. In Kapitel 5.1 wurde im FTIR Spektrum von reinem Grundöl, welches bei 170 °C gealtert wurde im Fingerprint-Bereich ebenfalls eine Schwingung bei 1170 cm⁻¹ gemessen (Abbildung 12). Es kann nicht bestimmt werden, wodurch diese Bande im ungealterten Squalan-Molekül hervorgerufen wird. Weitere Untersuchungen zu dieser Bande folgen in Kapitel 5.3.

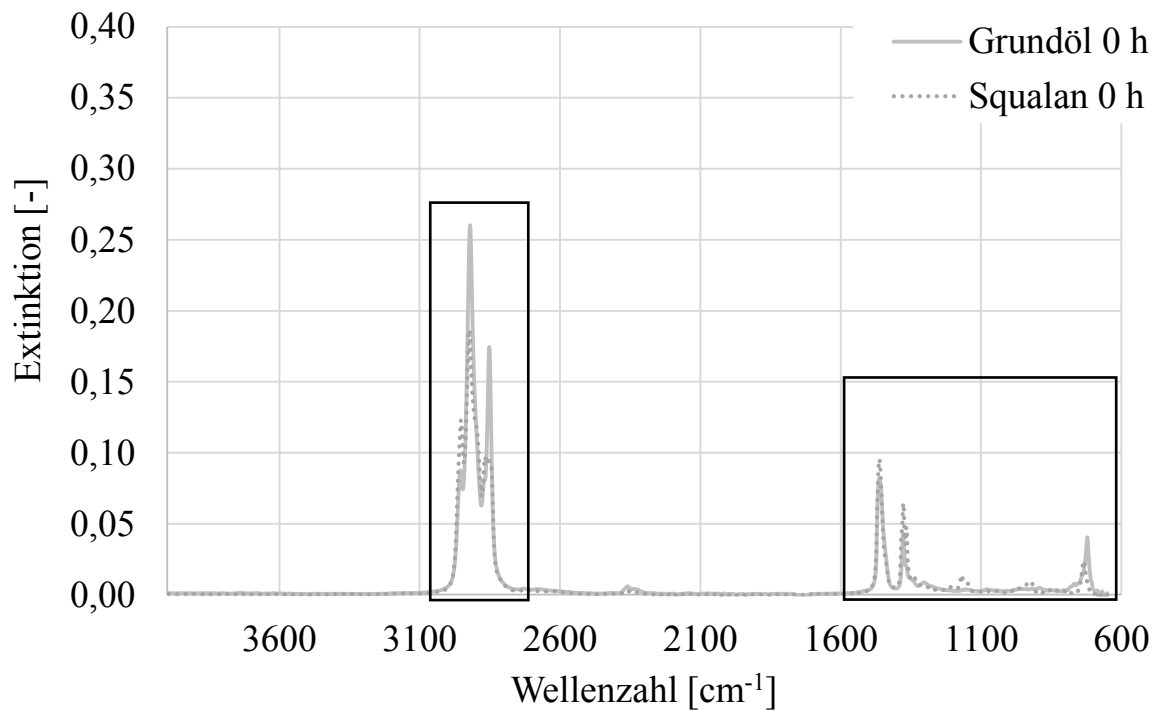


Abbildung 23: IR-Spektrum von ungealtertem Squalan im Vergleich mit ungealtertem Grundöl

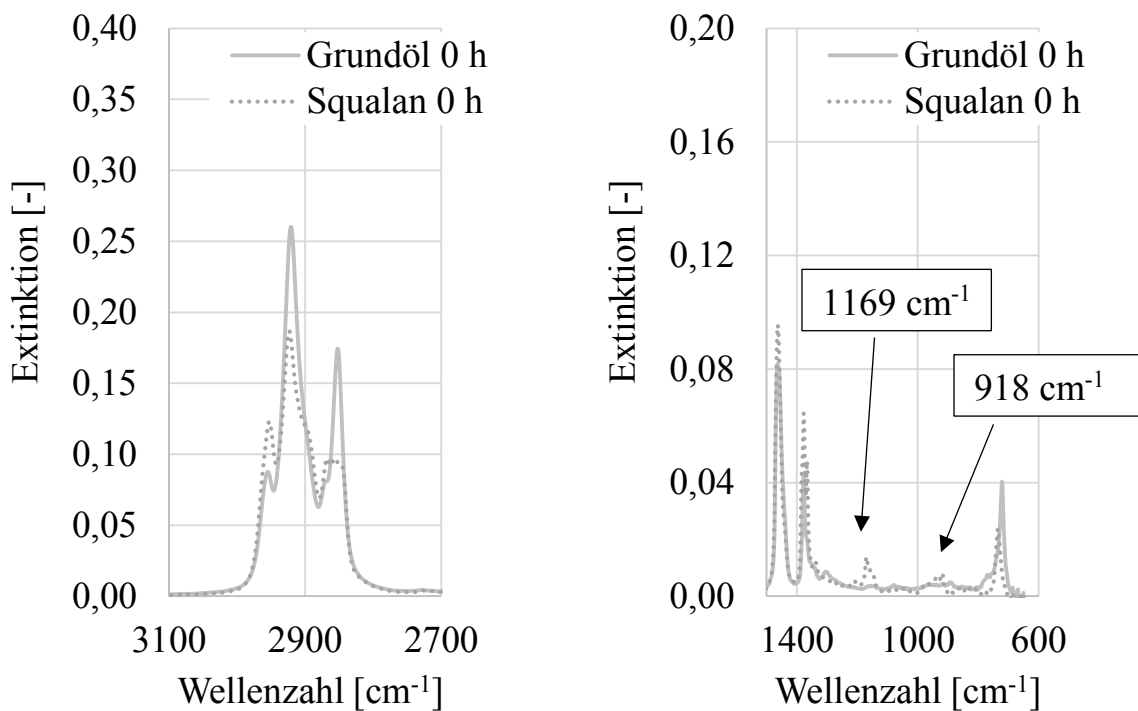


Abbildung 24: links: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl und Squalan CH_2 - und CH_3 -Streckschwingungen; rechts: Fingerprintbereich von ungealtertem Grundöl und Squalan

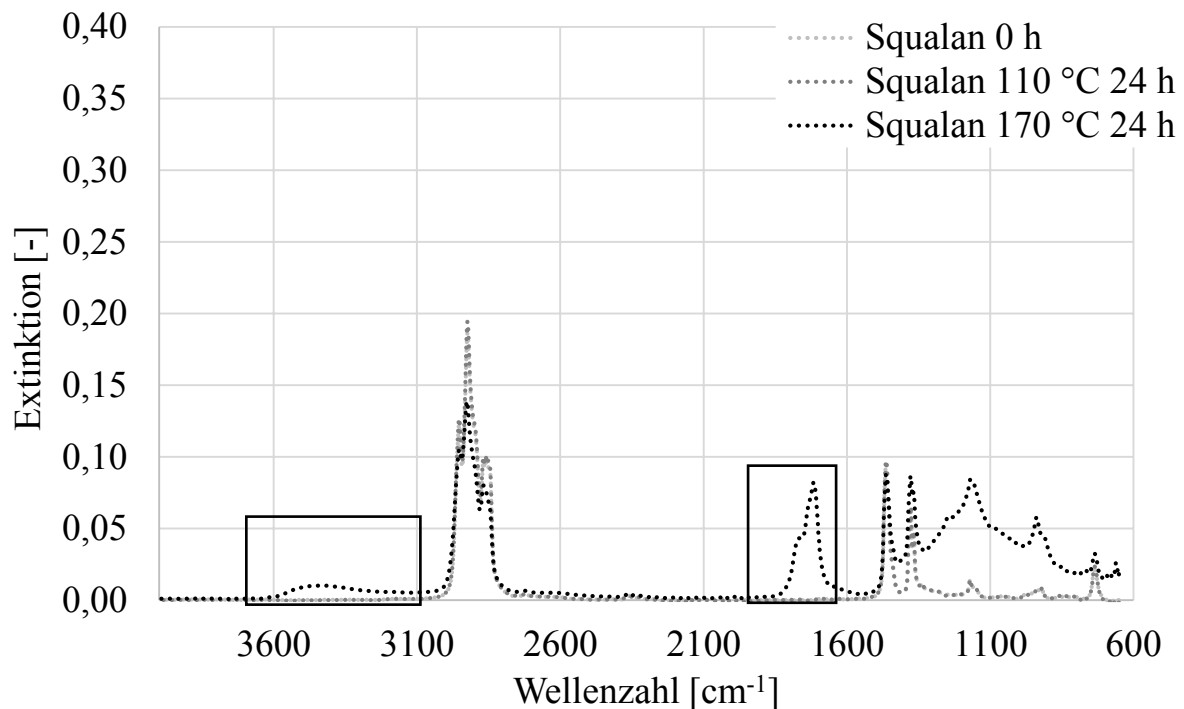


Abbildung 25: IR-Spektrum von ungealtertem und gealtertem Squalan im Vergleich

In Abbildung 25 sind die FTIR-Spektren von ungealtertem und gealtertem Squalan dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die FTIR-Spektren von ungealtertem Squalan und Squalan, das bei 110 °C über 24 Stunden gealtert wurde, nicht unterscheiden. Es lässt sich hier festhalten, dass die Alterungstemperatur von 110 °C keinen Einfluss auf das Squalan zeigt. Dieses Verhalten ist auch bei Grundöl zu erkennen (Abbildung 12). Die Squalanprobe, die bei 170 °C gealtert wurde, zeigt einen deutlichen Anstieg der Carbonyl-Bande bei 1700 cm⁻¹. Betrachtet man in Abbildung 26 den Vergleich der bei 170 °C gealterten Grundöl- und Squalanprobe, sieht man, dass beide Spektren eine deutliche Ausprägung der Carbonyl-Bande zeigen. Im Bereich von 3500 cm⁻¹ lässt sich für beide Proben eine Ausprägung der OH-Bande erkennen, wobei hier die Ausprägung bei der Squalanprobe deutlich größer ist als bei der Grundöl-Probe.

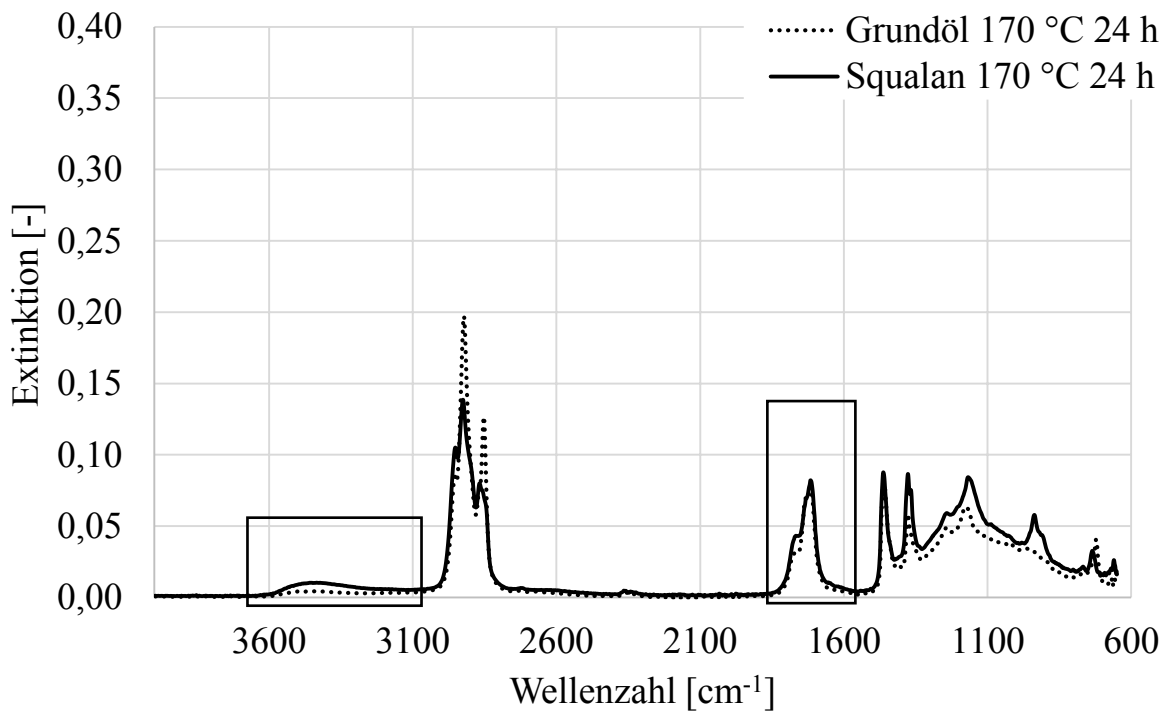


Abbildung 26: IR-Spektrum von gealtertem Squalan im Vergleich mit gealtertem Grundöl (170 °C 24 Stunden)

In den GPC-RI Untersuchungen zeigt sich ein sehr ähnliches Bild zum Verhalten des Squalan wie auch schon in den GC-MS und FTIR Messungen. In Abbildung 27 ist das GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem Squalan dargestellt. Man sieht, dass das Squalan nur einen engen Massenbereich besetzt, da es sich um eine Reinsubstanz handelt. Die Molekülmasse von Squalan beträgt 422,82 g/mol ($C_{30}H_{62}$) allerdings ist das Maximum des gemessenen Peaks im Chromatogramm bei 632 g/mol. Das bedeutet eine Verschiebung der Masse um etwa 110 g/mol. Diese Verschiebung resultiert aus der relativen Bestimmung der Masse zum Kalibrierstandard. Da der Kalibrierstandard ein anderes Elutionsverhalten zeigt, sich also anders durch die poröse Säule der GPC bewegt als Squalan, kommt es zu einer Verschiebung zwischen den Referenzmolekülen des Standards und dem Squalan. Diese Verschiebung führt dazu, dass das Squalan mit einer größeren Masse gleichgesetzt wird, als es tatsächlich hat. Aus diesem Grund ist es mit den GPC-RI Messungen nicht möglich, die genaue Masse der Moleküle zu bestimmen. Es kann aber ein sehr guter Vergleich der gealterten Proben durchgeführt werden, um Unterschiede in den verschiedenen Alterungsproben aufzeigen zu können.

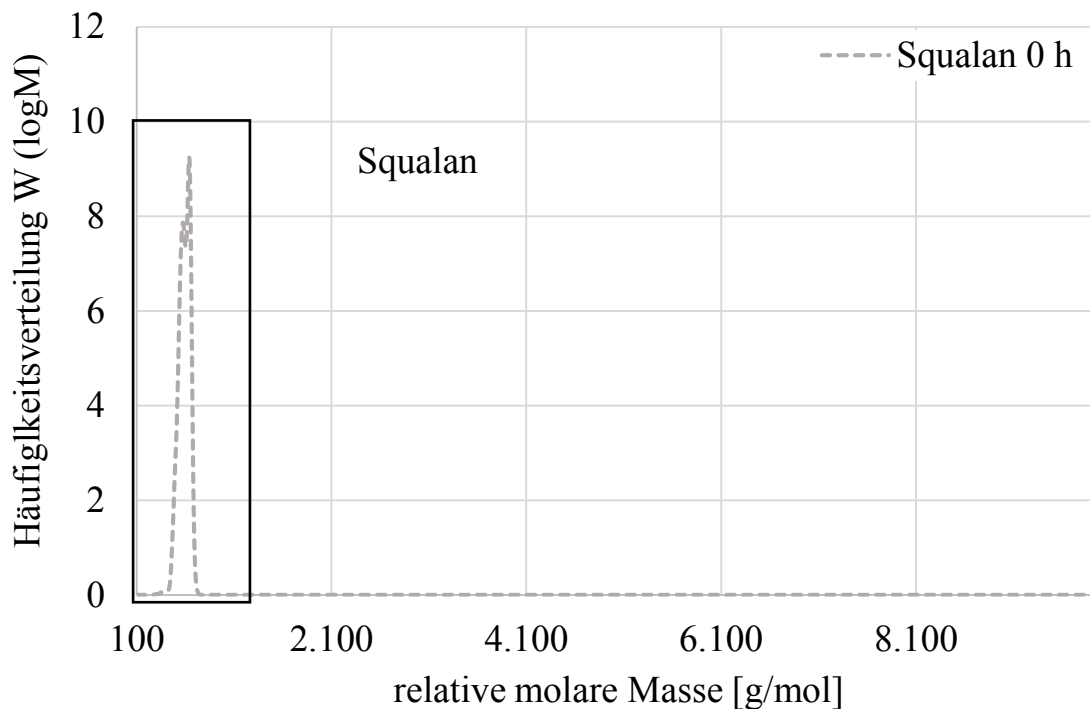


Abbildung 27: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem Squalan

In Abbildung 28 ist der Vergleich der ungealterten und gealterten Grundöl- und Squalan-Proben dargestellt. Man kann erkennen, dass das bei 110 °C gealterte Squalan keinen Unterschied im Vergleich zum ungealterten Squalan im GPC-RI Chromatogramm aufweist. Nur die bei 170 °C über 24 Stunden gealterte Squalan-Probe zeigt einen Anstieg der gemessenen hochmolekularen Reaktionsprodukte. In Abbildung 29 ist der Bereich der hochmolekularen Reaktionsprodukte noch einmal vergrößert dargestellt.

Der Bereich hochmolekularer Reaktionsprodukte der Squalan Probe macht 32 % des gesamten Chromatogramms aus. Für die Grundöl Probe die bei 170 °C gealtert wurden macht der Bereich der hochmolekularen Reaktionsprodukten 37 % aus. Der Vergleich zeigt, dass die Grundöl Probe, die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurde, 5 % mehr hochmolekulare Reaktionsprodukte aufweist und es wurden größere Reaktionsprodukte gebildet. Da die Größenbestimmung der Moleküle bei diesen GPC-RI Untersuchungen von ihrer Struktur abhängt, könnten die Grundöl-Reaktionsprodukte vielleicht auch eine andere chemische Struktur und damit verbunden auch ein anderes Elutionsverhalten in der Säule zeigen.

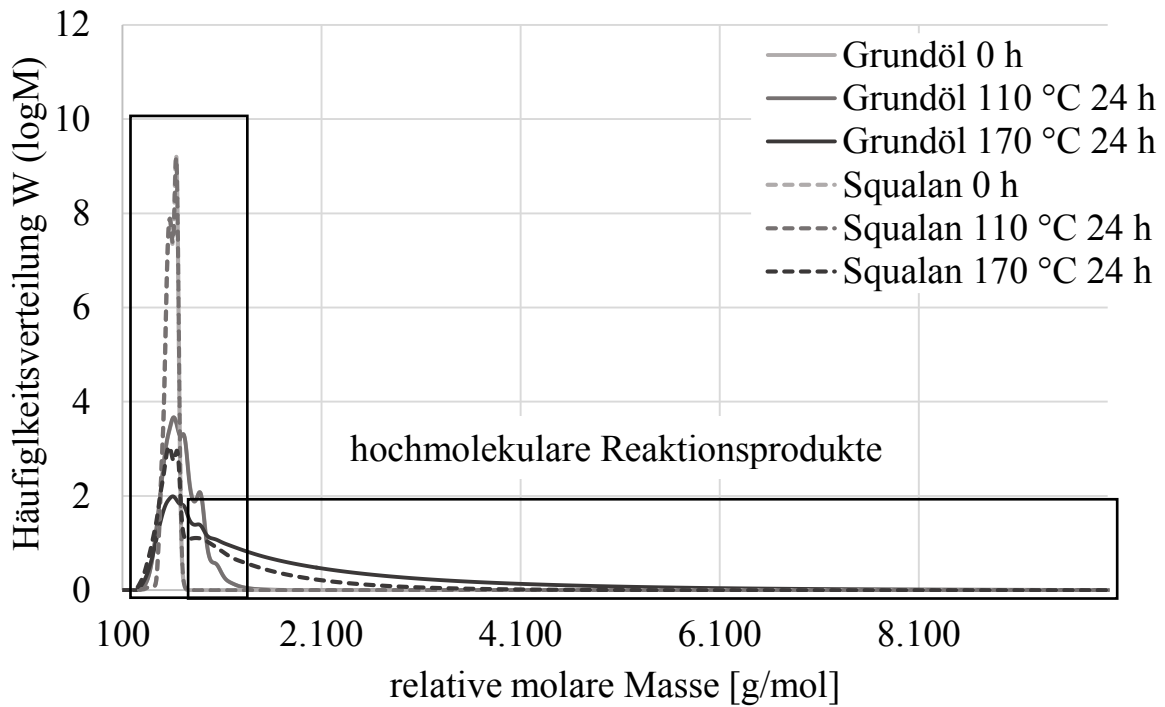


Abbildung 28: Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Squalan im Vergleich mit ungealtertem und gealtertem Grundöl

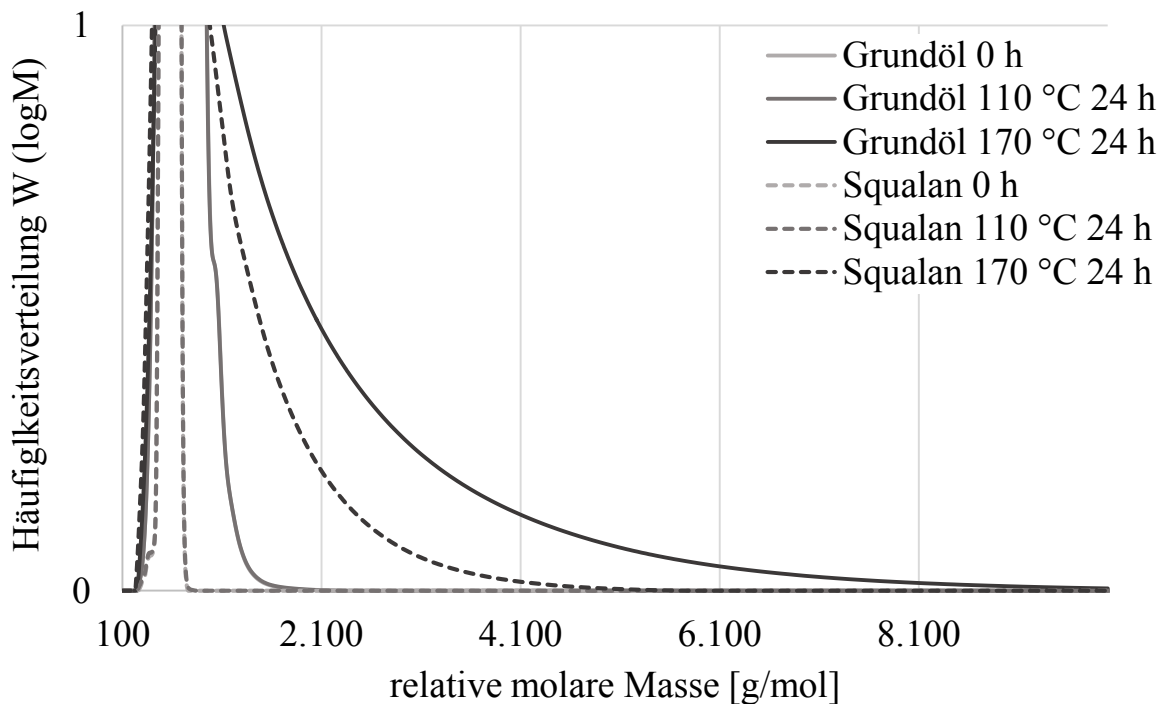


Abbildung 29: Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Squalan im Vergleich mit ungealtertem und gealtertem Grundöl (hochmolekulare Reaktionsprodukte)

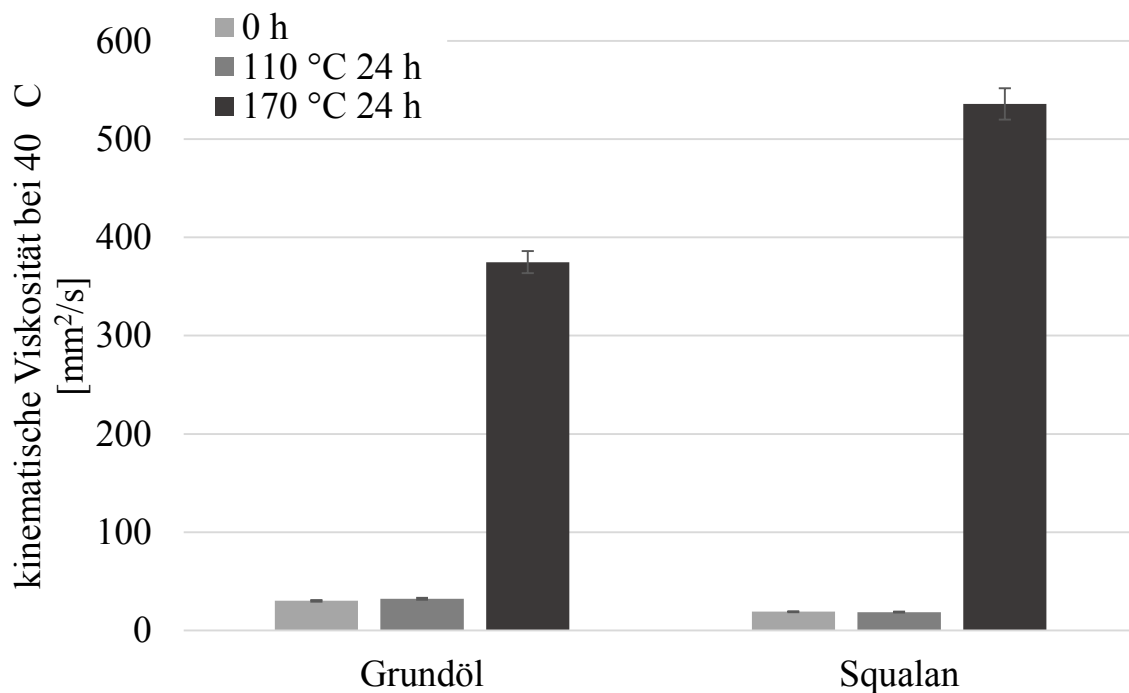


Abbildung 30: Viskositätsmessung von ungealtertem Squalan im Vergleich mit gealtertem Squalan

In Abbildung 30 ist der Vergleich der Viskositätsdaten von Grundöl und Squalan dargestellt. Die Squalan-Probe (170 °C, 24 h) zeigt mit 535 mm²/s eine deutlich höhere Viskosität als die Grundöl-Probe (170 °C, 24 h) mit 375 mm²/s. Diese Ergebnisse lassen sich nicht mit den GPC-RI Ergebnissen aus Abbildung 28 in Einklang bringen. Es wäre zu vermuten, dass die Probe, die mehr hochmolekulare Reaktionsprodukte gebildet hat, auch die größere Viskosität zeigt. Worin dieser Anstieg begründet ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Die Messung der ungealterten Squalan-Probe ergab einen Wert von 19 mm²/s und die gealterte Squalan-Probe (110 °C, 24 h) von ebenfalls 19 mm²/s.

Zusammenfassung des Kapitels

Der Vergleich zwischen Squalan und Grundöl sollte die Anwendungsmöglichkeit von Squalan als Modellsubstanz für Grundöl bestätigen. Die Versuche bestätigen, dass diese Möglichkeit weitestgehend gegeben ist. Squalan bildet zwar nicht im vollen Umfang die Eigenschaften des Vielstoffgemischs Grundöl ab, zeigt aber ein sehr ähnliches Alterungsverhalten. Für die Squalan-Proben, die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurden, konnten keine Änderungen festgestellt werden. Weder die GC-MS, FTIR, GPR-RI, Viskosität noch die LC-QTOF Messungen zeigten Änderungen in den gemessenen Daten. Für die Squalan-Probe, die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurde, zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die Grundöl-Probe. Es konnte in der GC-MS Untersuchung kurzkettenige Reaktionsprodukte identifiziert werden und die Destillatanalyse zeigte auch ähnliche Reaktionsprodukte wie die Untersuchung des Grundöl-Destillats (Tabelle 19 und Tabelle 22). In den FTIR-Spektren war sowohl die Bildung einer Carbonyl-Bande bei 1700 cm^{-1} wie auch der Schultern gleich der bei 170 °C für 24 Stunden gealterten Grundöl-Probe zu sehen (Abbildung 26). Ebenfalls konnte in den FTIR-Spektren dieser Proben ein Aufbau der Hydroxy-Bande gemessen werden (Abbildung 25). In der GPC-RI Messung konnten für Squalan (170 °C, 24 h) 5 % weniger hochmolekulare Reaktionsprodukte gemessen werden als für die Grundöl-Probe (170 °C, 24 h) (Abbildung 29). Die Viskositätsuntersuchung dieser beiden gealterten Proben zeigte allerdings, dass Squalan mit $535\text{ mm}^2/\text{s}$ eine viel höhere Viskosität aufweist als Grundöl mit $375\text{ mm}^2/\text{s}$. Worin dieser Unterschied in der Viskosität der bei 170 °C für 24 Stunden gealterten Proben liegt, konnte nicht bestimmt werden. In den LC-QTOF Untersuchungen von Squalan und Grundöl konnte für beide Proben, die bei 170 °C über 24 Stunden gealtert wurden, Oxidationsprodukte bestimmt werden. Die Oxidationsprodukte scheinen laut Vorschlag der Auswertesoftware Ketone mit mehreren Sauerstoffatomen zu sein.

5.3 Alterung von Grundöl oder Squalan mit FAME

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Tauglichkeit von Squalan als Modellsubstanz für Grundöl untersucht und bestätigt wurde, soll nun auf den Einfluss der FAME des Biodiesels bei der Grundöl- bzw. Squalanalterung eingegangen werden. Es werden in Kapitel 5.3.1 die ungealterten Proben dargestellt, in Kapitel 5.3.2 werden die Proben die bei 110 °C über 24 Stunden gealtert und in Kapitel 5.3.3 die Proben die bei 170 °C die 24 Stunden thermooxidativ belastet wurden, dargestellt.

5.3.1 Analyseergebnisse von ungealtertem Grundöl oder Squalan mit RME oder C18:2

In der Arbeit von Schumacher (2013) wurde ein „Worst Case Szenario“ beschrieben, das einen Eintrag von 20 % Biodiesel ins Motoröl aufzeigt. Dieses „Worst Case Szenario“ wurde für diese Arbeit aufgegriffen. Im Folgenden sind die Chromatogramme bzw. Spektren der GC-MS, FTIR, GPC-RI und LC-QTOF Untersuchungen aufgeführt. Sie dienen der Veranschaulichung der Ausgangssituation.

In Abbildung 31 sind die Chromatogramme von Grundöl und in Abbildung 32 von Squalan mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 dargestellt. In beiden Abbildungen sind graupunktiert die Proben ohne Kraftstoffanteil dargestellt, in grau mit 20 % RME und in grün mit 20 % C18:2 im Chromatogramm gezeigt. Es kommt in den Chromatogrammen zu einer leichten Verschiebung zwischen den Grafen. Dies ist auf unterschiedliche Messzeitpunkte der Proben zurückzuführen.

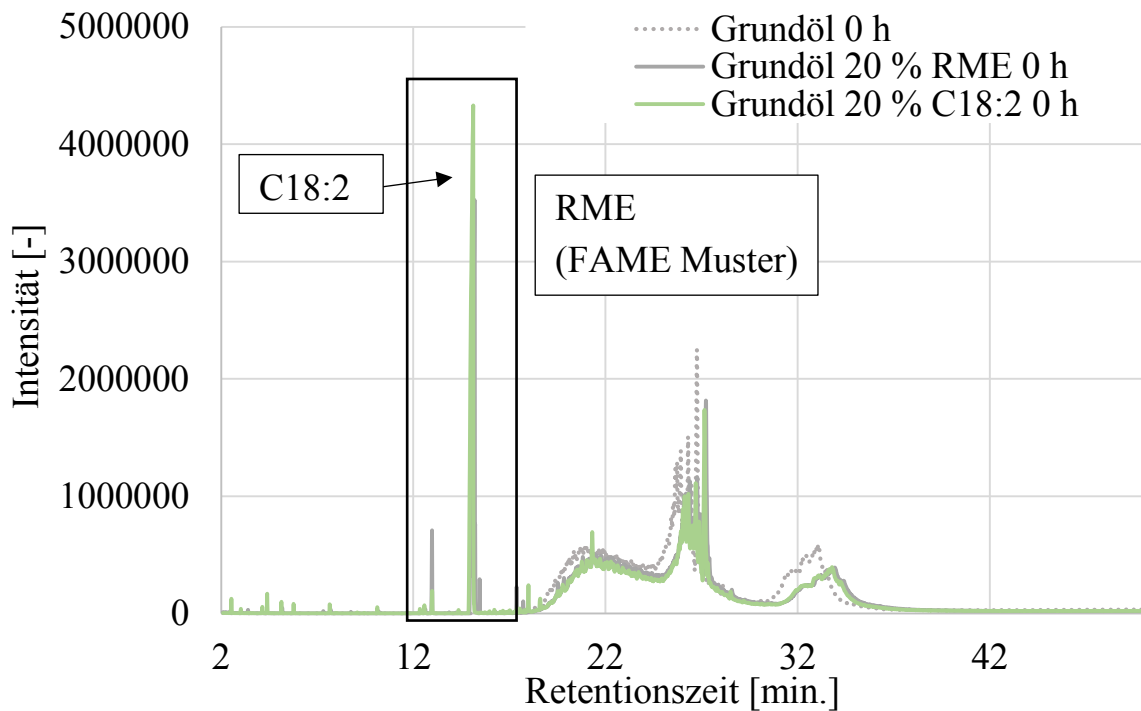


Abbildung 31: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2, ungealtert

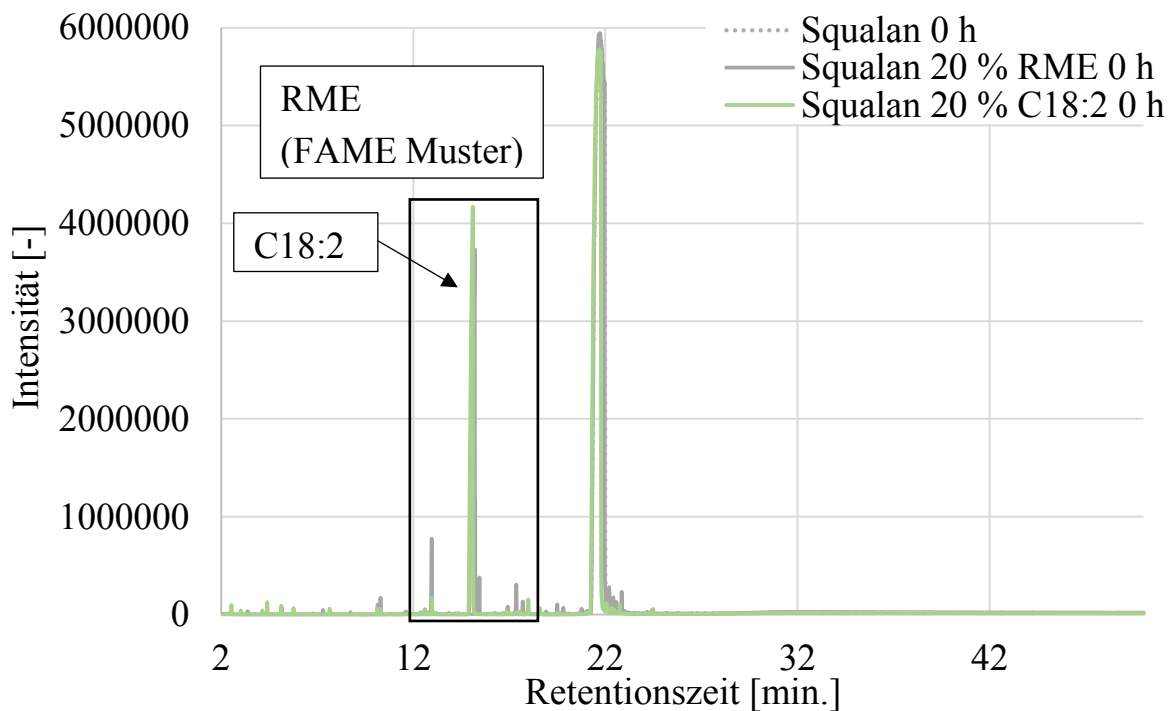


Abbildung 32: GC-MS Chromatogramm von Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2, ungealtert

In Abbildung 33 ist der direkte Vergleich der FTIR Spektren zwischen Grundöl und Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 und in Abbildung 34 sind die gleichen Messreihen mit Squalan dargestellt. In diesen Abbildungen soll der

Einfluss der FAME in den IR-Spektren gezeigt werden. Der Vergleich der Spektren zeigt bei einer Wellenzahl von 3009 cm^{-1} die CH-Streckschwingungen an den C=C-Doppelbindungen der FAME-Moleküle. Bei der Wellenzahl von 1746 cm^{-1} ist die Carbonyl-Bande des FAME Moleküle zu sehen und im Fingerprintbereich des Spektrums können neben den Schwingungen der CH_2 und CH_3 Deformationsschwingungen und der CH_2 Streckschwingung noch Signale bei 1244 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} detektiert werden. Vergleicht man die Wellenzahlen der C-O-C-Banden mit den Wellenzahlen der bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ gealterten Grundöl bzw. Squalan-Probe aus Abbildung 12 und Abbildung 26 liegen diese ebenfalls in einem sehr ähnlichen Bereich (1241 cm^{-1} und 1170 cm^{-1}). Dieser Vergleich lässt die Vermutung zu, dass in diesem Bereich C-O-C Bindungen nach der Alterung detektiert werden können (Pretsch et al. 2010).

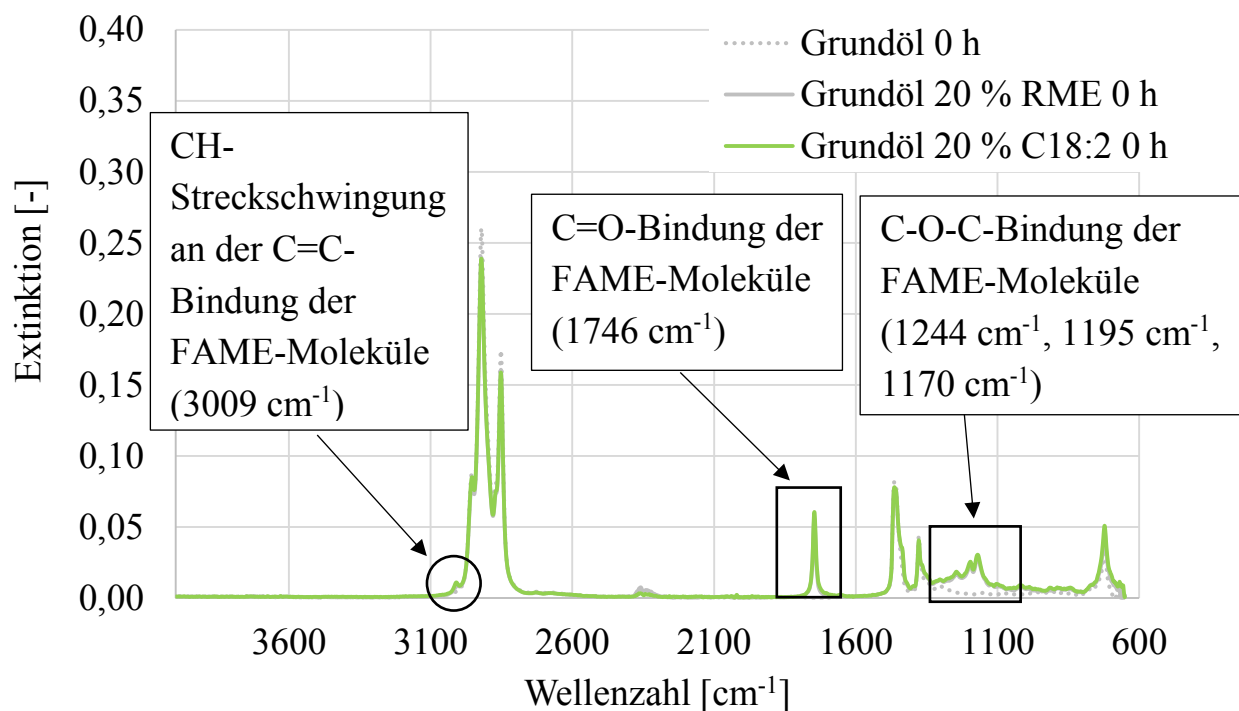


Abbildung 33: IR-Spektrum von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2, ungealtert

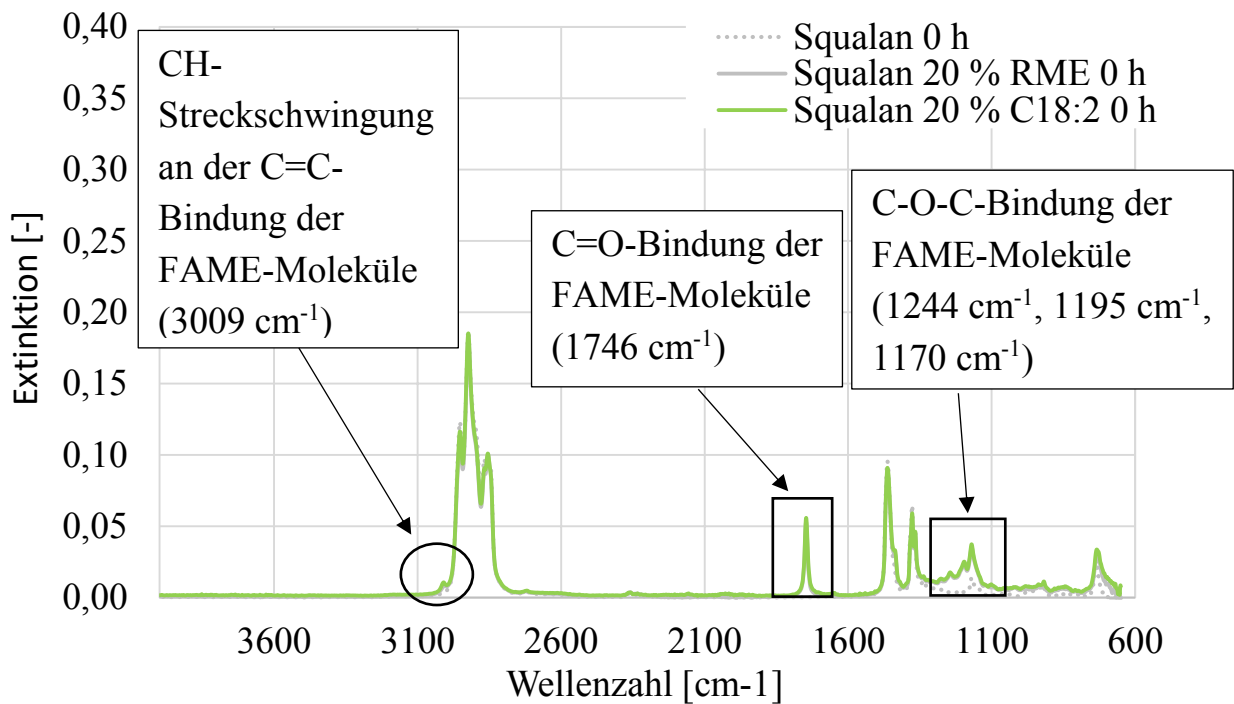


Abbildung 34: IR-Spektrum von Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2, ungealtert

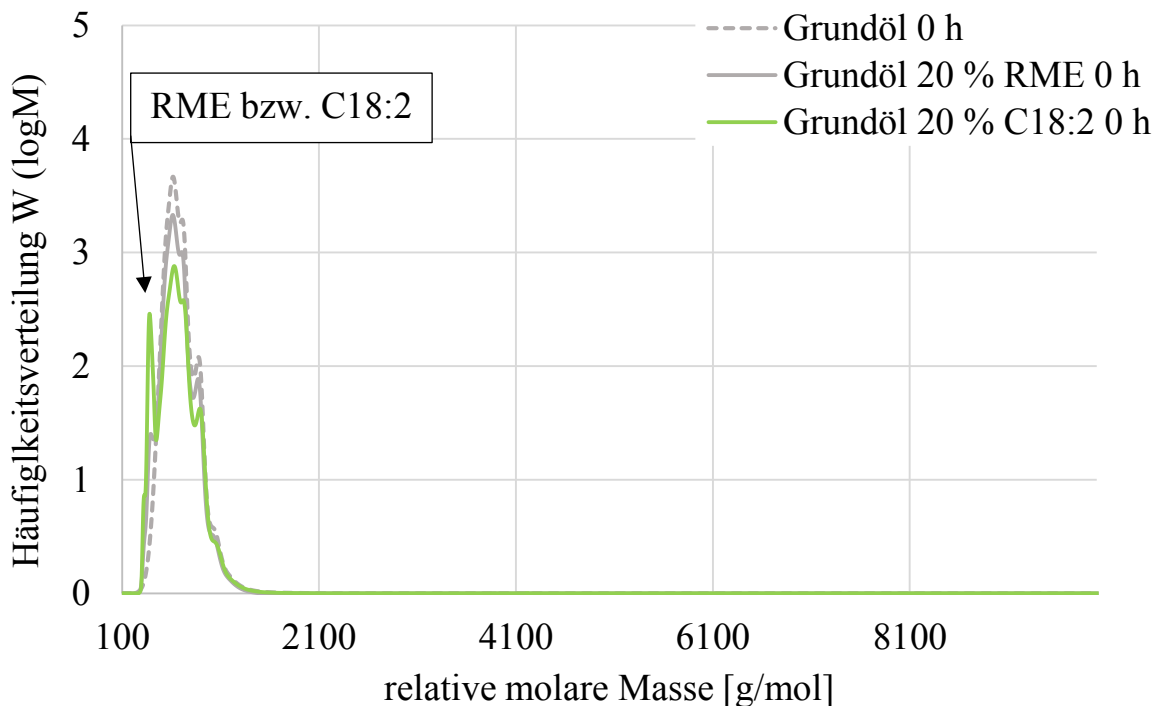


Abbildung 35: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2, ungealtert

In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die GPC-RI Chromatogramme der Grundöl oder Squalan-Proben rein oder mit 20 % RME oder 20 % C18:2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass neben dem Bereich des Grundöls oder des

Squalans noch ein Peak am linken äußeren Rand zu erkennen ist. Dieser Bereich zeigt die FAME Moleküle im GPC-RI Chromatogramm.

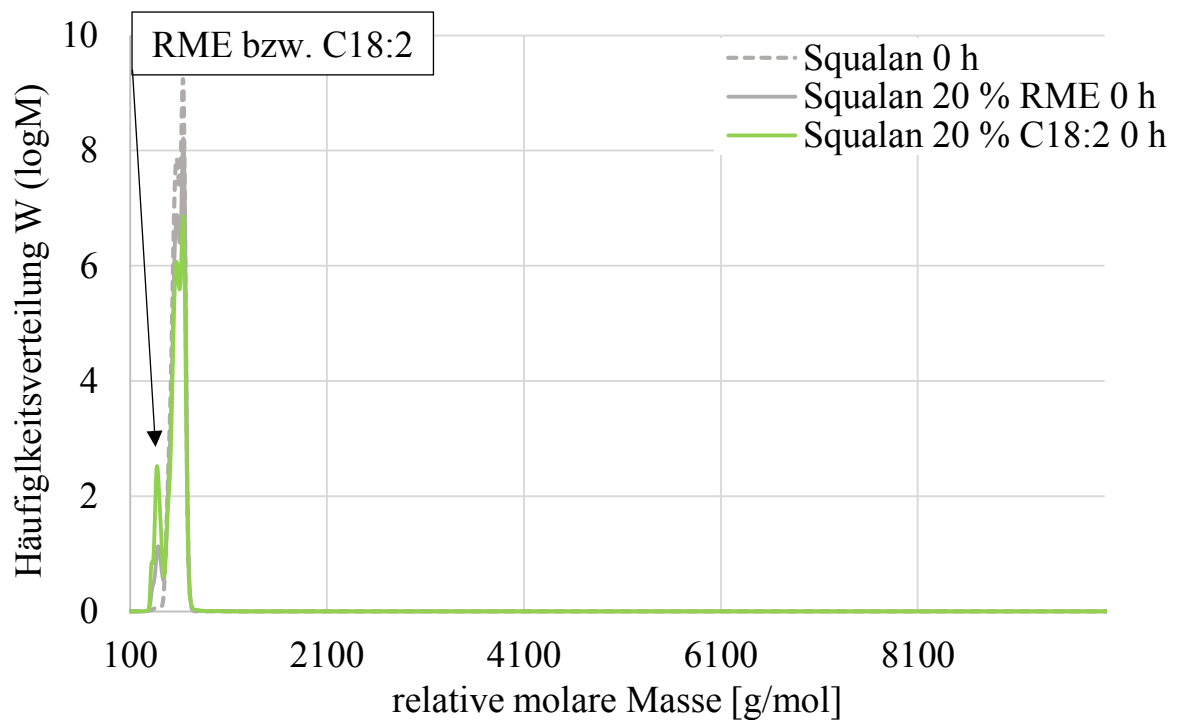


Abbildung 36: GPC-RI Chromatogramm von Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2, ungealtert

In den LC-QTOF Untersuchungen der Proben mit Grundöl oder Squalan und 20 % RME oder 20 % C18:2 konnten das m/z der FAME-Moleküle nachgewiesen werden (Tabelle 23). Im folgenden Kapitel werden nun die Proben mit FAME bei einer Alterungstemperatur von 110 °C nach 24 Stunden Alterung untersucht.

Tabelle 23: Gemessene m/z der Detektierte FAME Moleküle

m/z detektierter FAME	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	Abkürzung für einzelne FAME	Squalan 20 % RME 0h	Squalan 20 % C18:2 0h
271,26	$C_{17}H_{34}O_2$	C16:0	X	
299,29	$C_{19}H_{38}O_2$	C18:0	X	
297,28	$C_{19}H_{36}O_2$	C18:1	X	
295,26	$C_{19}H_{34}O_2$	C18:2	X	X
293,25	$C_{19}H_{32}O_2$	C18:3	X	

5.3.2 Analyseergebnisse von Grundöl oder Squalan mit RME oder C18:2 gealtert bei 110 °C

Die Proben, die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurden und 20 % FAME in der Ausgangsprobe beinhaltet haben, zeigten nach der Alterung von 24 Stunden eine Phasentrennung. Die Phasentrennung ist für zwei Proben exemplarisch in Abbildung 37 dargestellt. Die obere und untere Phase der Proben wurde mit GC-MS und LC-QTOF untersucht. Bei den Untersuchungen mit FTIR und GPC-RI konnten die Phasen nicht sauber voneinander getrennt werden und wurden daher nur gesamt betrachtet.

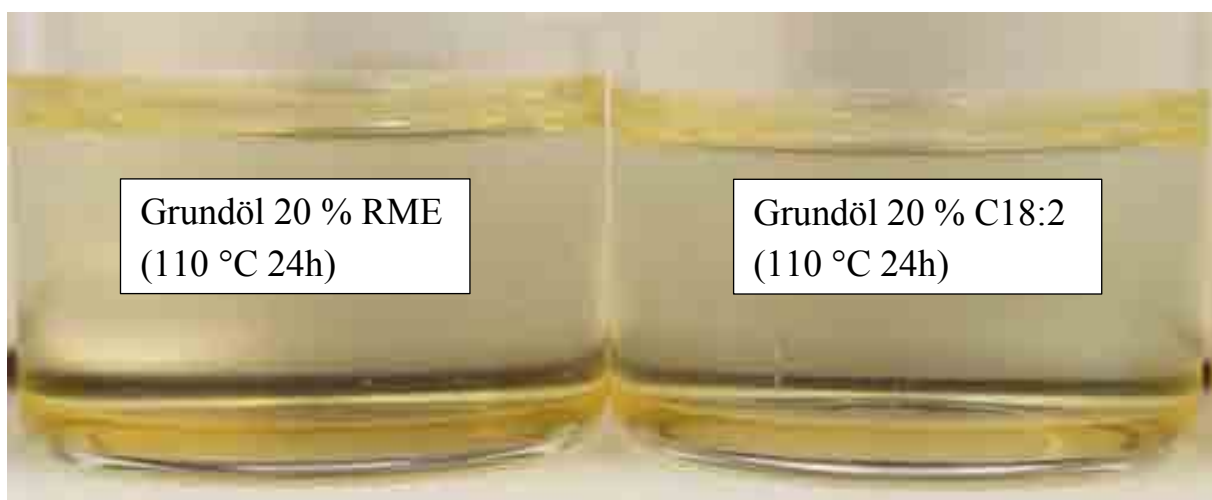


Abbildung 37: Phasentrennung der Proben mit 20 % FAME gealtert bei 110 °C

In Abbildung 38 bis Abbildung 41 sind die Chromatogramme der Proben für Grundöl bzw. Squalan und 20 % FAME dargestellt. Für die Proben mit Grundöl lässt sich in der oberen Phase keine Veränderung im Bereich des Grundöls feststellen (Abbildung 38). Für die Probe 20 % RME ist nach der Alterung bei 110 °C für 24 Stunden ein Rest RME in der Probe zu erkennen. Betrachtet man das Verhältnis zwischen den C18:X FAME (X=0, 1, 2) und dem C16:0 lässt sich für die gealterte Probe ein Rest-FAME-Gehalt von 57 % nachweisen. Nach Auswertung der Massenspektren ist der einzige verbleibenden ungesättigte FAME der C18:1. Die restlichen FAME-Moleküle scheinen reagiert zu haben und könnten zu Epoxiden oxidiert worden sein (Abbildung 38). Das gleiche Ergebnis lässt sich für die Proben mit Squalan festhalten. Der vermeintliche Bereich für die Epoxide wurde in Abbildung 38 und Abbildung 39 markiert. Es konnte nur das Epoxid des C18:1 bei einer Retentionszeit von 16,7 Minuten mit einer Übereinstimmung von 98,6 % aus der Datenbank nachgewiesen werden. Die

restlichen Peaks konnten nicht ausgewertet werden bzw. ergaben kein Resultat bei der Datenbanksuche. Für die Probe mit Grundöl oder Squalan und 20 % C18:2 kann nach 24 Stunden Alterung bei 110 °C kein C18:2 mehr nachgewiesen werden. In den Proben mit Grundöl oder Squalan und 20 % C18:2 lassen sich keine Epoxide im vermuteten Bereich des Chromatogramms nachweisen.

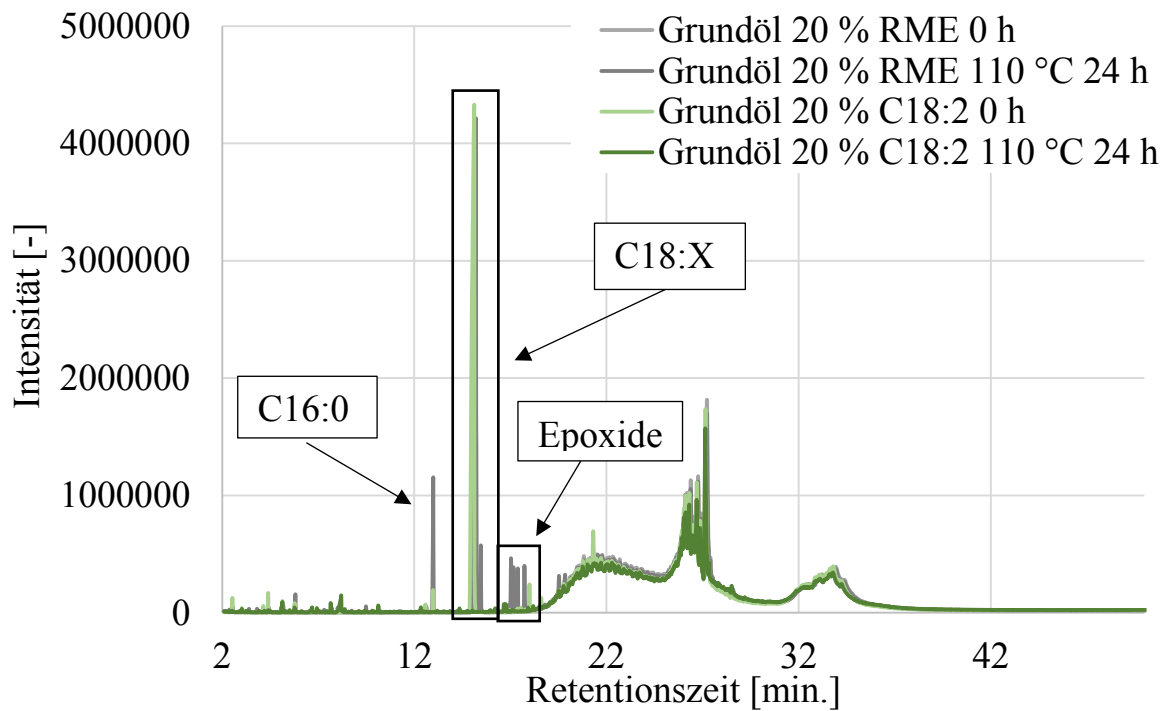


Abbildung 38: GC-MS-Chromatogramm von Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (obere Phase)

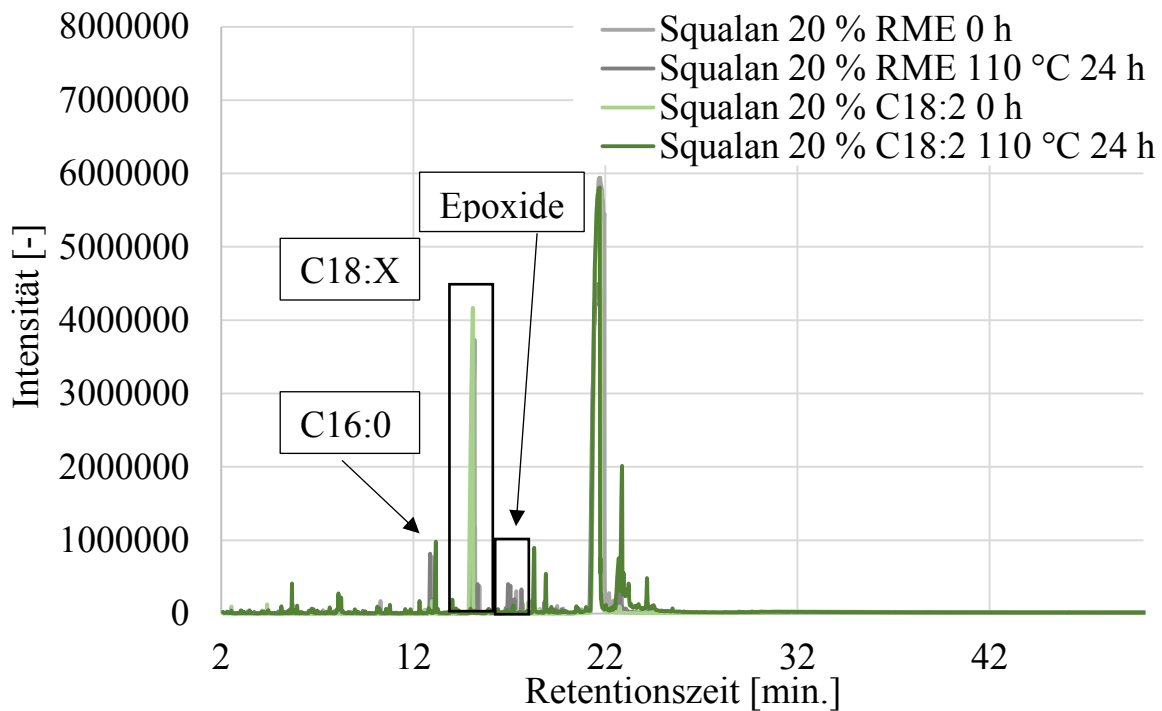


Abbildung 39: GC-MS Chromatogramm von Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (obere Phase)

In Tabelle 24 sind die identifizierten Reaktionsprodukte der oberen Phase der Grundöl-Proben mit 20 % FAME aufgelistet. Die reine Grundöl-Probe ohne FAME Zugabe zeigte bei einer Alterung mit 110 °C keine Reaktionsprodukte (Abbildung 5).

Tabelle 24: detektierte Reaktionsprodukte im Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (110°C, 24h, obere Phase, Teil 1)

Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]	
				Grundöl 20 % RME 110 °C 24h	Grundöl 20 % C18:2 110 24h
2,6	Oktansäure methylester	111-11-5	C ₉ H ₁₈ O ₂	96,7	
3,4	n-Dodekan	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	97,8	
3,5	2-Dekenal	2497-25-8	C ₁₀ H ₁₈ O	97	
4,2	Okansäure-8-oxo methylester	4316-48-7	C ₉ H ₁₆ O ₃	90,4	

Tabelle 24: detektierte Reaktionsprodukte im Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (110°C, 24h, obere Phase, Teil 2)

Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]	
				Grundöl 20 % RME 110 °C 24h	Grundöl 20 % C18:2 110 24h
4,8	2-Undecenal	2463-77-6	C ₁₁ H ₂₀ O	94,6	
5,5	Nonansäure 9-oxo methylester	1931-63-1	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	98	95
6,4	Supericsäure monomethylester	3946-32-5	C ₉ H ₁₆ O ₄		93,6
6,9	2-Tridecanon	593-08-8	C ₁₃ H ₂₆ O		95,6
8	Nonansäure 9 methylester	2104-19-0	C ₁₀ H ₁₈ O ₄		95,7

Vergleicht man die Ergebnisse aus Tabelle 24 mit den Ergebnissen der Destillatanalyse von reinem Grundöl (170 °C, 24 Stunden) aus Tabelle 16 finden sich zum Teil die gleichen Reaktionsprodukte (z.B. n-Dodecan, 2-Tridecanon oder n-Pentadecan). Diese Reaktionsprodukte lassen sich der Alterung des Grundöl zuordnen. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit Grundöl und 20 % RME bzw. 20 % C18:2 konnten für die Squalan-Proben ebenfalls beobachtet werden. In der Probe mit Squalan und 20 % RME sind nach 24 Stunden bei 110 °C Alterung noch 48 % der Ursprünglichen Menge an C18:X FAME vorhanden. Auch in dieser Probe ist nur noch C18:1 von den C18:X übrig. Es lassen sich ebenfalls vermeintliche Epoxide nachweisen (Abbildung 39). Für die Probe mit 20 % C18:2 ist nach der Alterung bei 110 °C kein C18:2 und keine vermeintlichen Epoxide nachweisbar. In Tabelle 25 sind die detektierten Reaktionsprodukte aus Abbildung 39 aufgeführt. Auch für diese Proben lassen sich Reaktionsprodukte nachweisen, die bei der reinen Squalan Probe die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurde oder in ihrem Destillat vorhanden sind (Tabelle 19 und Tabelle 22). Es handelt sich hierbei um 6,10-dimethyl 2-Undecanon und 4,8,12-trimethyldecan-4-olid. Für Squalan und verschiedene FAME Modellsubstanzen

wurden diese Beobachtungen bereits von Dugmore (2011) und Dugmore und Stark (2014) in ähnlicher Form festgestellt.

Tabelle 25: detektierte Reaktionsprodukte im Squalan mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (110°C, 24h, obere Phase)

Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]	
				Squalan 20 % RME 110 °C 24h	Squalan 20 % C18:2 110 24h
2,6	Oktansäure methylester	111-11-5	C ₉ H ₁₈ O ₂	95,8	
3,5	2-Decenal	2497-25-8	C ₁₀ H ₁₈ O	95,9	
4,2	Oktansäure-8-oxo methylester	4316-48-7	C ₉ H ₁₆ O ₃	93,5	
4,8	2-Undecenal	2463-77-6	C ₁₁ H ₂₀ O	94,4	
5,5	6,10-dimethyl 2-Undecanon	1604-34-8	C ₁₃ H ₂₆ O	96	99,1
5,5	Nonansäure 9-oxo methylester	1931-63-1	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	97,5	
6	4,8,12-trimethyldecan-4-olid	22094-24-5	C ₁₆ H ₃₀ O ₂		91,9

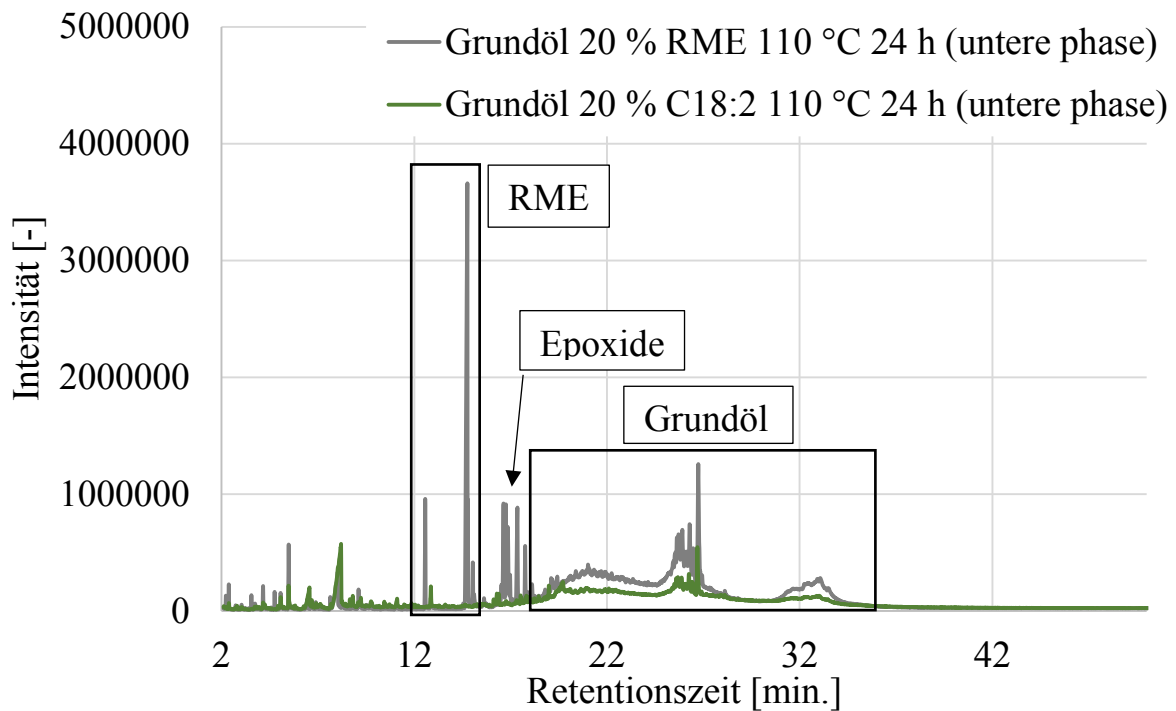


Abbildung 40: GC-MS-Chromatogramm von Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (untere Phase)

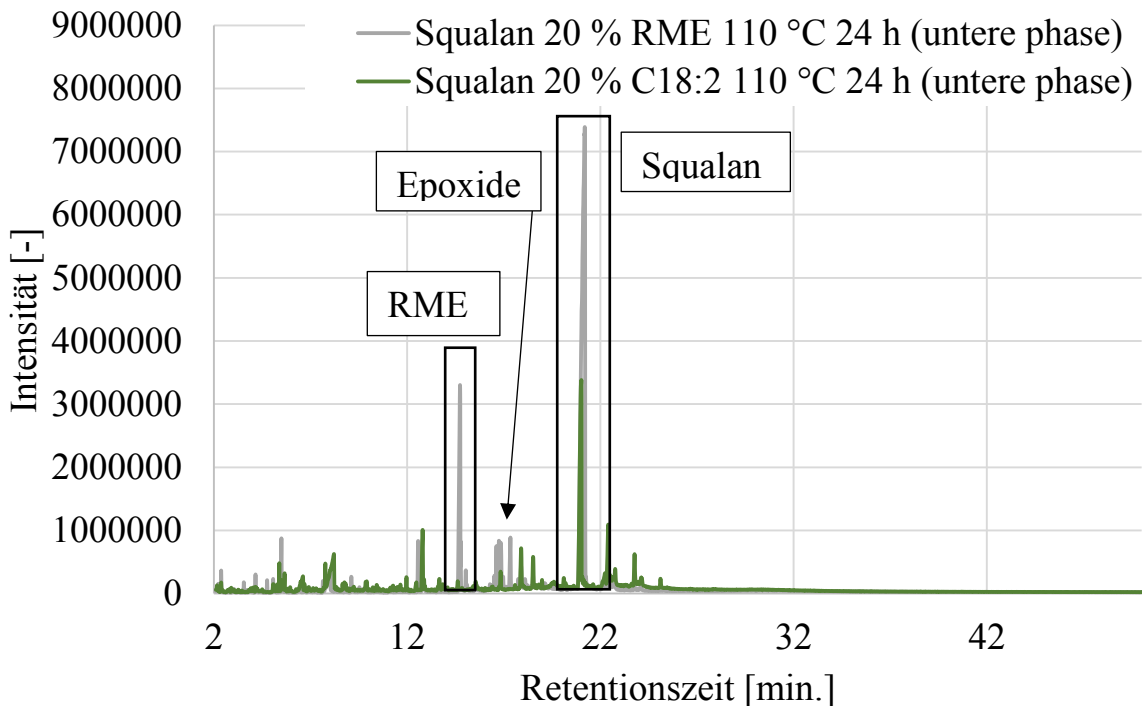


Abbildung 41: GC-MS Chromatogramm von Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (untere Phase)

Für die Analysen der unteren Phasen der Grundöl bzw. Squalan-Probe mit FAME (Abbildung 40 und Abbildung 41) wurden die gemessenen Moleküle in Tabelle 26 bis Tabelle 30 aufgelistet. Tabelle 26 und Tabelle 27 zeigen die

Reaktionsprodukte, die in allen vier Proben vorhanden waren. Eine Ausnahme ist hier der Dekansäure-9-oxo methylester, dass in der Probe Squalan 20 % RME nicht nachzuweisen war. Die detektierten Moleküle sind bekannte Reaktionsprodukte der FAME- bzw. Grundöl-FAME Alterung (Schumacher 2013).

Tabelle 26: Reaktionsprodukte der unteren Phase für die Grundöl-Proben

Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]	
				Grundöl 20 % RME 110 °C 24 h (untere Phase)	Grundöl 20 % C18:2 110 °C 24 h (untere Phase)
2,4	Oktansäure methylester	111-11-5	C ₉ H ₁₈ O ₂	98,4	92,8
4,2	Oktansäure-8-oxo methylester	4316-48-7	C ₉ H ₁₆ O ₃	97,8	95,1
5,1	Oktansäure-8-hydroxy methylester	20257-95-8	C ₉ H ₁₈ O ₃	96,3	92,6
5,5	Nonansäure 9-oxo methylester	1931-63-1	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	99	97,9
6,4	Suberic säuremono methylester	3946-32-5	C ₉ H ₁₆ O ₄	96,5	97,5
6,7	Dekansäure-9-oxo methylester	246728,00	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	91,2	93,7
8	Nonansäure-9-methylester	2104-19-0	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	96,7	97,4

Tabelle 27: Reaktionsprodukte der unteren Phase der Squalan-Proben

Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]	
				Squalan 20 % RME 110 °C 24 h (untere Phase)	Squalan 20 % C18:2 110 °C 24 h (untere Phase)
2,4	Oktadecansäure methylester	111-11-5	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	98,6	94,7
4,2	Oktansäure-8-oxo methylester	4316-48-7	C ₈ H ₁₆ O ₃	98,2	95,3
5,1	Oktansäure-8-hydroxy methylester	20257-95-8	C ₈ H ₁₈ O ₃	97,7	94,5
5,5	Nonansäure 9-oxo methylester	1931-63-1	C ₉ H ₁₈ O ₃	99	99
6,4	Suberic säuremono methylester	3946-32-5	C ₉ H ₁₆ O ₄	95,6	97,3
6,7	Dekansäure-9-oxo methylester	246728,00	C ₁₀ H ₂₀ O ₃		94,9
8	Nonansäure-9-methylester	2104-19-0	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	96,3	97,2

In Tabelle 28 sind die restlichen FAME der Proben mit 20 % RME aufgeführt. Es konnten der C18:0, C18:1 und der C 20:1 nachgewiesen werden. Für die Proben mit 20 % C18:2 konnten kein C18:2 mehr in der Probe gemessen werden.

Tabelle 28: Detektierter FAME-Rest in der untern Phase

				Datenbank Match [%]	
Ret. Time [min.]	Molekül- bezeichnung	CAS Nr.	Summen- formel	Grundöl 20 % RME 110 °C 24 h (untere Phase)	Squalan 20 % RME 110 °C 24 h (untere Phase)
14,8	C18:1	1937-62-8	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	99,7	99,6
15	C18:0	112-61-8	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	99,3	99
17	C20:1	NIST 333638	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	97,5	97,2

In Tabelle 29 sind die Reaktionsprodukte aufgeführt, die nur in den Squalan-Proben bestimmt wurden. Von ihrer Struktur scheinen diese Moleküle Reaktionsprodukte des Squalan zu sein, die den Reaktionsprodukten aus dem Destillat der Squalan-Alterung bei 170 °C ähneln. Es wurden 6,10 dimethyl 2-Undecanon in der Destillatprobe der Squalan-Alterung nachgewiesen (Tabelle 22).

Tabelle 29: Reaktionsprodukte des Squalan in der unteren Phase

				Datenbank Match [%]	
Ret. Time [min.]	Molekül- bezeichnung	CAS Nr.	Summen- formel	Squalan 20 % RME 110 °C 24 h (untere Phase)	Squalan 20 % C18:2 110 °C 24 h (untere Phase)
5,3	2,6,10-trimethyl Dodecan	3891-98-3	C ₁₅ H ₃₂	95,6	98,3
5,4	6,10 dimethyl 2- Undecanon	1604-34-8	C ₁₃ H ₂₆ O	99	
7,8	2,6,10-trimethyl Tetradecan	14905-56-7	C ₁₇ H ₃₆	89,9	92,9

Tabelle 30 listet die detektierten Reaktionsprodukte auf, die nur in der Probe mit Grundöl und 20 % RME nach 24 Stunden bei 110 °C gefunden wurden. Hierbei handelt es sich um Aldehyde und organische Säuren.

Tabelle 30: Reaktionsprodukte die nur in der Probe mit Grundöl und 20 % RME gealtert bei 110 °C für 24h detektiert wurden.

				Datenbank Match [%]
Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Grundöl 20 % RME 110 °C 24 h (untere Phase)
2,2	Nonanal	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	94,9
2,7	Oktansäure	124-07-2	C ₈ H ₁₆ O ₂	95,7
3,5	2-Decenal	2497-25-8	C ₁₀ H ₁₈ O	98,6
3,7	Nonansäure	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	94,9
4,8	2-Undecenal	2463-77-6	C ₁₁ H ₂₀ O	98,5

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in den GC-MS Untersuchungen mit Grundöl bzw. Squalan und 20 % FAME, die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurden, sowohl Reaktionsprodukte aus den Untersuchungen ohne FAME wie auch bekannte Reaktionsprodukte der FAME-Alterung im Grundöl (Schumacher 2013) nachgewiesen werden konnten. In der Arbeit von Dugmore (2011) wurde dieser Reaktionsverlauf bereits für Squalan und verschiedenen FAME-Modellsubstanzen dargestellt und es konnte hier gezeigt werden, dass sich diese ablaufenden Reaktionen sowohl bei Squalan-Proben mit RME wie auch auf Proben mit Grundöl und RME übertragen lassen.

Neben den Untersuchungen mit GC-MS wurden die Proben auch mit der LC-QTOF untersucht. Für die Proben mit 20 % C18:2 konnten weder in den LC-QTOF Messungen der oberen noch der unteren Phase das Masse / Ladungsverhältnis von 295,26 m/z, was der positiv geladenen Masse des C18:2 entspricht, gemessen werden. Dies bestätigt die Ergebnisse der GC-MS Messungen und lässt den Rückschluss zu, dass der C18:2 während der Alterung in allen Proben komplett reagiert hat. In den Proben mit 20 % RME lässt sich der C18:1 sowohl

in der oberen wie auch der unteren Phase detektieren. Das Masse-Ladungsverhältnis (m/z) für C18:1 in der APCI-Quelle im positiven Modus beträgt 297,28 m/z. Es konnten ebenfalls noch C18:2 (295,26 m/z) und C18:3 (293,25 m/z) Reste in den Proben mit RME nachgewiesen werden. Für die GC-MS Analyse waren die Konzentration von C18:2 und C18:3 zu gering, um detektiert werden zu können. Die in Abbildung 38 und Abbildung 39 markierten Epoxide konnten nicht vollständig durch die Datenbank der GC-MS Auswertesoftware detektiert werden. Zusätzlich konnten oxidierte FAME gemessen werden, was auf Epoxide hinweist. Neben diesen Massen wurden zum Teil auch Massen der reinen Grundöl oder Squalan Probe detektiert, die auch in den reinen Proben, die bei 170 °C gealtert wurden nachgewiesen werden. Diese Daten bestätigen die Erkenntnisse aus den GC-MS Daten, dass die Proben in Beisein der FAME bereits bei 110 °C schon Alterung zeigen.

In Tabelle 32 und Tabelle 33 sind die Ergebnisse der LC-QTOF Untersuchungen der oberen Phase der Grundöl oder Squalan-Proben mit 20 % RME aufgeführt. Zum Vergleich wurde eine Alterung von reinem RME bei 110 °C über 24 Stunden in der LC-QTOF gemessen und in Tabelle 31 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass sich in den Proben noch C18:1, C18:2 und C18:3 nachweisen lassen, die in der GC-MS Untersuchung vermutlich aufgrund einer zu geringen Konzentration nicht mehr gefunden wurden.

Tabelle 31: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (RME 110 °C, 24 h)

RME 110 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
263,24	C ₁₈ H ₃₀ O	83,27
279,23	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	83,78
281,25	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	95,25
295,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	83,1
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	96,22
309,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	84,72
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	84,72
325,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₄	84,05

Tabelle 32: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Grundöl 20 % RME 110 °C, 24 h, obere Phase)

Grundöl 20 % RME 110 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
293,25	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	83,1
295,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	84,5
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	97,8
307,23	C ₁₉ H ₃₀ O ₃	83,8
309,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	84,8
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	84,9
313,27	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	97,1
323,22	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	83,8
325,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₄	83,9
335,30	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	94,1

Tabelle 33: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Squalan 20 % RME 110 °C, 24 h, obere Phase)

Squalan 20 % RME 110 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
293,25	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	81,5
295,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	82,9
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	96,9
307,23	C ₁₉ H ₃₀ O ₃	83,2
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	83,2
313,27	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	93,7
323,22	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	82,7
325,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₄	82,7
335,30	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	96,5

Tabelle 34: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Grundöl 20 % C18:2 110 °C, 24 h, obere Phase)

Grundöl 20 % C18:2 110 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
307,23	C ₁₉ H ₃₀ O ₃	82,2
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	83,8
367,36	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	80,5
381,37	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	81,6
395,39	C ₂₆ H ₅₀ O ₂	81,6
535,54	C ₃₆ H ₇₀ O ₂	92,4

Tabelle 35: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Squalan 20 % C18:2 110 °C, 24 h, obere Phase)

Squalan 20 % C18:2 110 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
339,33	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	81,3
351,36	C ₂₄ H ₄₆ O	83,1
367,36	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	82,3
435,46	C ₃₀ H ₅₈ O	80,8
437,47	C ₃₀ H ₆₀ O	95,2
451,45	C ₃₀ H ₅₈ O ₂	98,0

In den LC-QTOF Messungen der unteren Phase konnten neben verschiedenen Estern in den Proben mit C18:2 dieser auch gemessen werden (Tabelle 36 bis Tabelle 40). Die Menge an C18:2 ist allerdings zu gering, um sie in der GC-MS messen zu können. Zusätzlich wurden noch weitere Reaktionsprodukte detektiert, die nach Summenformelvorschlag der Auswertesoftware FAME-Moleküle ohne Methylgruppe oder organische Säuren ohne das H-Atom an der Hydroxy-Gruppe sein sollten.

Tabelle 36: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (C18:2 110 °C, 24 h)

C18:2 110 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
279,23	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	95,2
291,23	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	82,5
293,21	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	84,7
295,23	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	81,0
295,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	93,7
307,23	C ₁₉ H ₃₀ O ₃	84,1
309,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	82,1
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	96,9
325,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₄	83,8
467,37	C ₂₈ H ₅₀ O ₅	81,3
603,50	C ₃₈ H ₆₆ O ₅	82,3

Tabelle 37: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Squalan mit 20 % C18:2 110 °C, 24 h)

Squalan 20 % C18:2 110 °C 24h (untere Phase) m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	81,5
327,25	C ₁₉ H ₃₄ O ₄	88,1
339,23	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	88,4
343,21	C ₁₈ H ₃₀ O ₆	82,3
351,36	C ₂₄ H ₄₆ O	92,7
357,23	C ₁₉ H ₃₂ O ₆	81,3
421,44	C ₂₉ H ₅₆ O	88,2
451,45	C ₃₀ H ₅₈ O ₂	91,4
467,44	C ₃₀ H ₅₈ O ₃	80,8

Tabelle 38: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Grundöl mit 20 % C18:2 110 °C, 24 h)

Grundöl 20 % C18:2 110 °C 24h (untere Phase) m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
293,21	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	80,1
307,23	C ₁₉ H ₃₀ O ₃	82,5
309,23	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	81,6
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	85,3
321,20	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	81,2
323,22	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	80,5
327,25	C ₁₉ H ₂₈ O ₅	91,0
337,2	C ₁₉ H ₂₈ O ₆	81,6
355,21	C ₁₉ H ₃₀ O ₆	81,7
357,23	C ₁₉ H ₃₂ O ₆	81,8

Tabelle 39: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Squalan mit 20 % RME 110 °C, 24 h)

Squalan 20 % RME 110 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
279,23	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	80,2
293,21	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	81,9
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	95,7
307,23	C ₁₉ H ₃₀ O ₃	81,2
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	83,0
313,27	C ₁₈ H ₃₆ O ₃	90,5
325,23	C ₁₉ H ₃₂ O ₄	80,6
339,22	C ₁₉ H ₃₀ O ₅	81,1
351,36	C ₂₄ H ₄₆ O	92,0
451,45	C ₃₀ H ₅₈ O ₂	83,9

Tabelle 40: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Grundöl mit 20 % RME 110 °C, 24 h)

Grundöl 20 % RME 110 °C 24h m/z	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
293,21	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	82,8
295,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	80,3
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	96,7
309,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	81,7
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	82,7
321,20	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	80,8

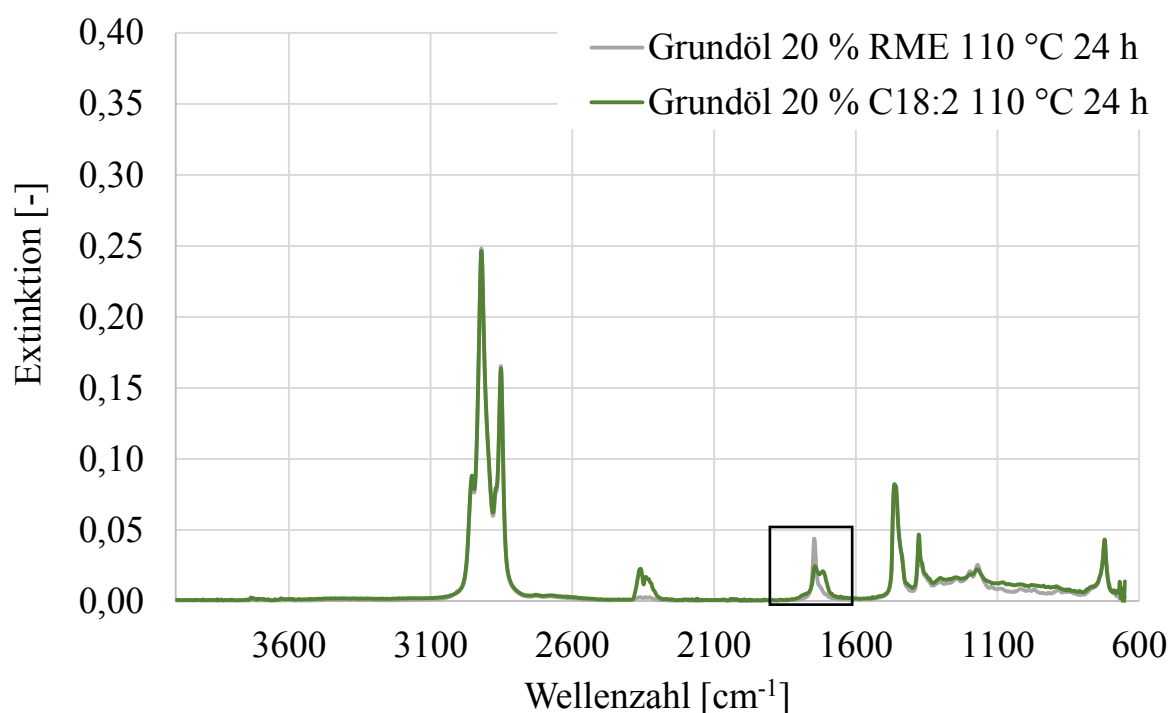


Abbildung 42: IR-Spektrum von Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden

In Abbildung 42 und Abbildung 43 sind die FTIR Spektren der Grundöl und Squalan-Proben mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2, die bei 110 °C gealtert wurden, dargestellt. Es wurde in diesen Messungen nur die obere Phase untersucht, da die oberen und unteren Phasen für die Untersuchungen nicht voneinander getrennt werden konnten und so keine vergleichbaren Ergebnisse lieferten. Es ist zu

erkennen, dass sich für die Proben mit 20 % C18:2 die Carbonyl-Bande weiter ausgeprägt hat. Dies deutet auf weitere Reaktionsprodukte hin. Zudem decken sich diese Beobachtung mit den Ergebnissen der GPC-RI Untersuchungen.

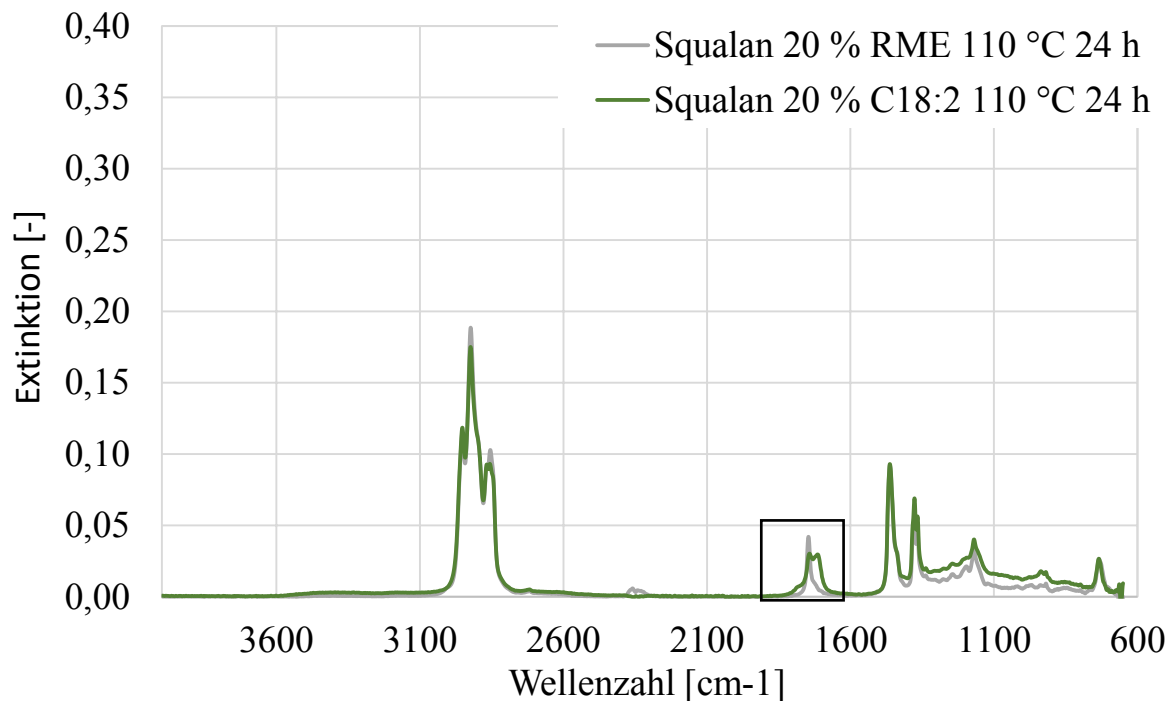


Abbildung 43: IR-Spektrum von Squalan mit 20 % RME oder 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden

In der bei 110 °C für 24 Stunden gealterten Grundöl-Probe mit 20 % C18:2 ist zu erkennen, dass sich hochmolekulare Reaktionsprodukte gebildet haben. Die Ausprägung der hochmolekularen Reaktionsprodukte ist bezogen auf die Gesamtfläche des Chromatogramms für die Probe mit C18:2 um 3,5 % größer als für die Probe mit RME oder die reine Grundöl Probe. In der Probe mit Grundöl und 20 % RME ist noch ein Rest des RME zu erkennen (Abbildung 44). Legt man die Untersuchungen mit GC-MS und LC-QTOF zugrunde, ist der RME-Peak aus Abbildung 44 der Rest der FAME des RME. In der Probe mit Grundöl und 20 % C18:2 sind keine FAME mehr zu kennen. Diese Beobachtungen decken sich ebenfalls mit den Messungen der GC-MS, in der auch kein C18:2 mehr detektiert werden konnte. In den Proben mit Squalan und 20 % C18:2 bzw. 20 % RME (Abbildung 45) sind für beide Proben hochmolekulare Reaktionsprodukte identifiziert worden. In der Probe mit Grundöl und 20 % RME kann im Bereich des RME der Rest des C18:1 detektiert werden, was auch schon in der GC-MS und LC-QTOF Messung detektiert werden konnte. Im Bereich der hochmolekularen Reaktionsprodukte kann für die Proben mit Squalan bei allen

Messungen ein Anstieg um 4 % für die RME und 8 % C18:2 im hochmolekularen Massenbereich bezogen auf die Gesamtfläche der Chromatogramme nachgewiesen werden. Bei Grundöl wurde dies nur bei Untersuchungen mit 20 % C18:2 detektiert.

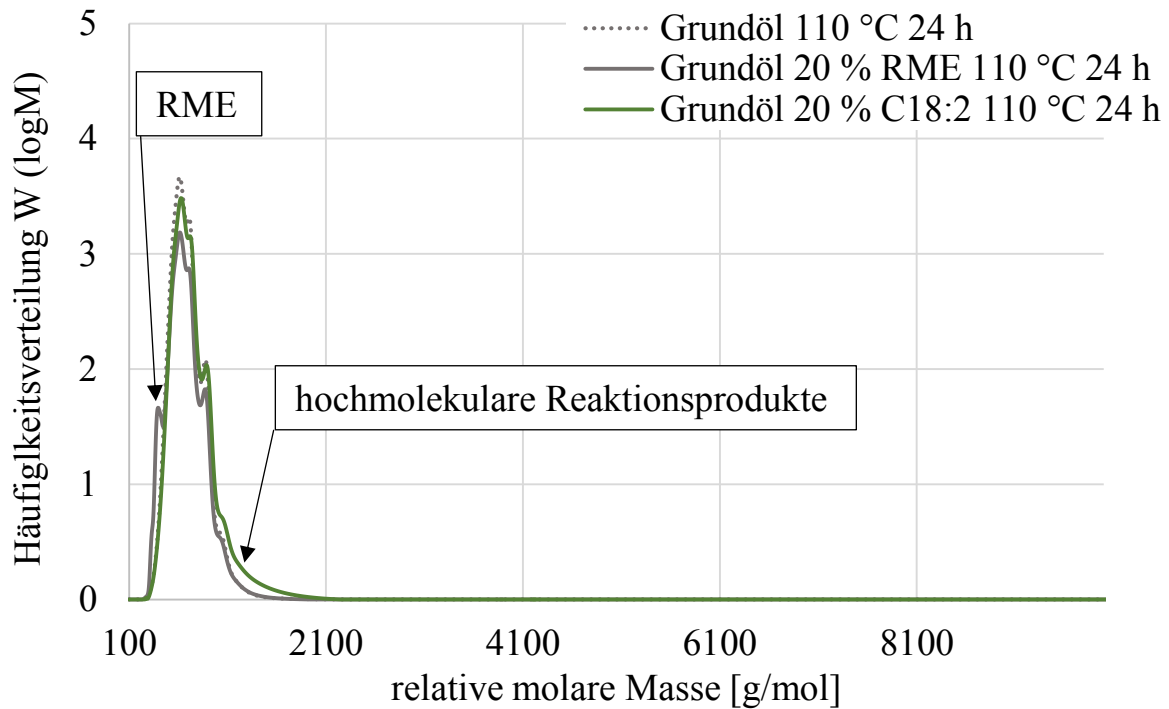


Abbildung 44: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 (110 °C, 24 h)

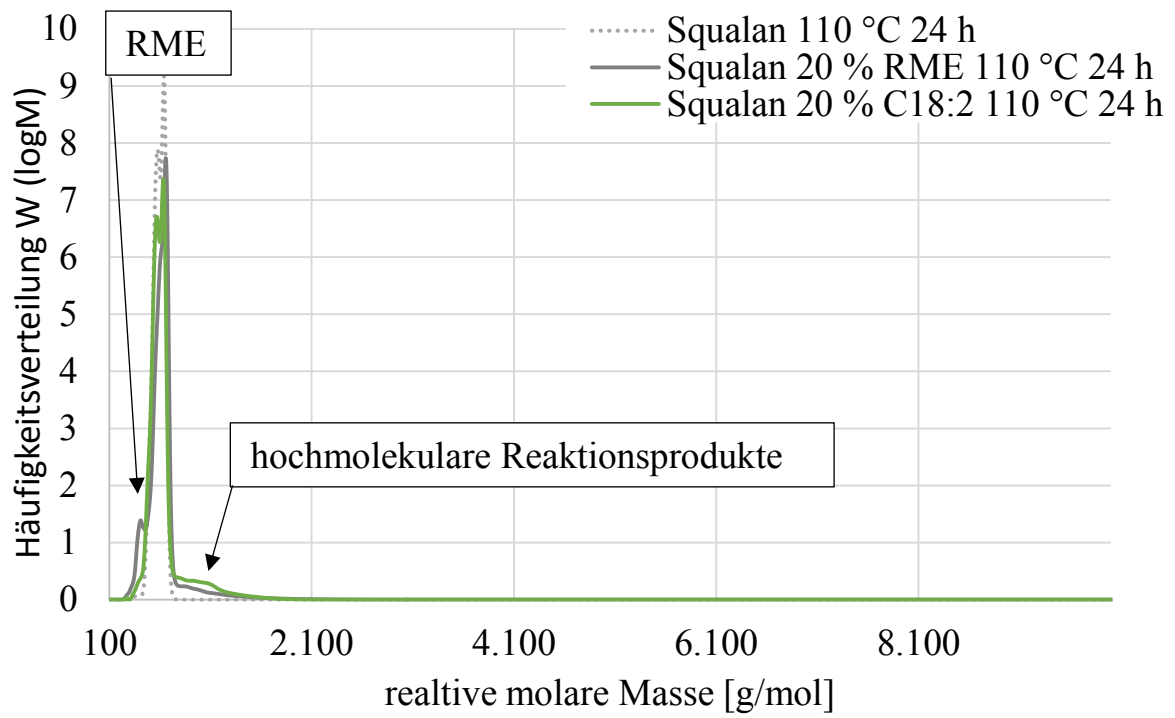


Abbildung 45: GPC-RI Chromatogramm von Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2 (110 °C, 24 h)

5.3.3 Analyseergebnisse von Grundöl oder Squalan mit RME oder C18:2 gealtert bei 170 °C

Im folgenden Kapitel werden die unterschiedlichen Alterungszustände der Proben mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 und Grundöl bzw. Squalan bei einer Alterungstemperatur von 170 °C untersucht. Bei diesen Proben wurde keine Phasentrennung nach 24 Stunden Alterung beobachtet. In Abbildung 46 und Abbildung 47 sind die GC-MS Chromatogramme der gealterten Proben im Vergleich zur reinen Grundöl- bzw. Squalan-Probe dargestellt. Tabelle 41 und Tabelle 42 listen die identifizierten Reaktionsprodukte auf. In der Probe mit Grundöl und 20 % RME (170 °C, 24 h) konnten verschiedene Alkane, organische Säuren, Ketone, Aldehyde oder FAME nachgewiesen werden. Die Peaks der Probe mit Grundöl und 20 % C18:2 ließen keine eindeutige Identifizierung der Peaks zu, da hier vorwiegend Kunststoffe bzw. Säulenmaterial gemessen wurde. Für die gealterten Squalan-Proben mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 konnten nur Reaktionsprodukte identifiziert werden, die bereits in der reinen Squalan-Probe die bei 170 °C für 20 Stunden gealtert wurden, gemessen werden konnten.

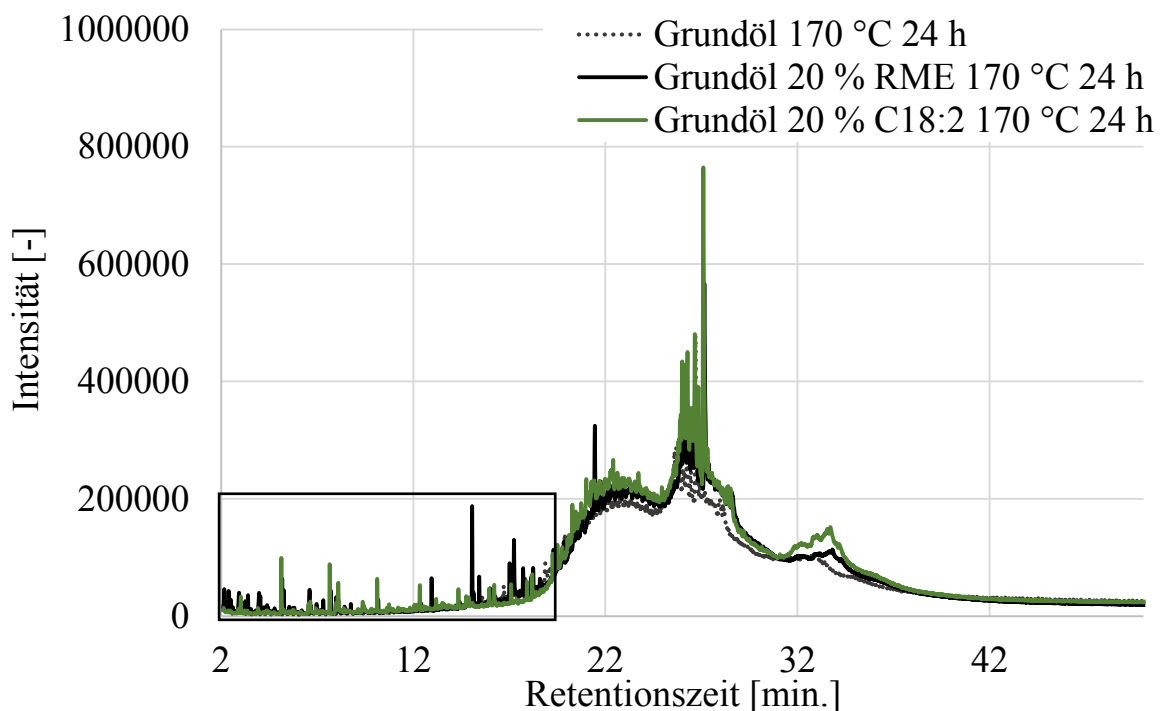


Abbildung 46: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und gealtertem Grundöl mit 20 % RME (170 °C, 24 h)

Tabelle 41: detektierte Reaktionsprodukte im Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (170°C, 24h)

				Datenbank Match [%]	
Ret. Time [min.]	Molekül- bezeichnung	CAS Nr.	Summen- formel	Grundöl 20 % RME 170 °C 24h	Grundöl 20 % C18:2 170 °C 24h
2,2	Heptansäure	111-14-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	89,9	keine Peaks auswertbar
2,4	Nonanal	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	94,5	
2,5	Undecan	1120-21-4	C ₁₁ H ₂₄	95,6	
2,9	Oktansäure	124-07-2	C ₈ H ₁₆ O ₂	94,6	
3,3	Decenal	112-31-2	C ₁₀ H ₂₀ O	92,6	
3,4	Dodecan	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	96,5	
4	Nonansäure	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	94,7	
5,5	2-Dodecanon	6175-49-1	C ₁₂ H ₂₄ O	93,8	
7	2-Tridecanon	593-08-8	C ₁₃ H ₂₆ O	89,9	
7,3	Pentadecan	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	94,4	
8,1	Nonansäure-9- methylester	2104-19-0	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	86,9	
12,9	C16:0	112-39-0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	95,3	
15,1	C18:1	1937-62-8	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	98	

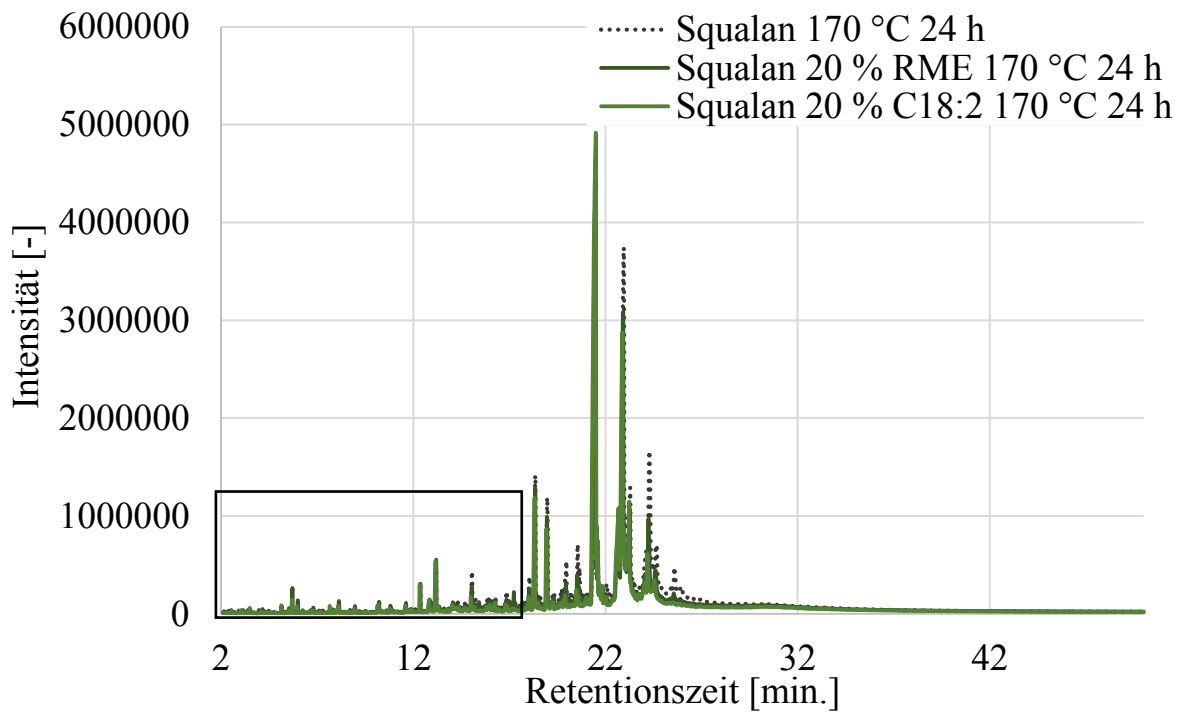


Abbildung 47: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Squalan mit 20 % RME und gealtertem Squalan mit 20 % RME

Tabelle 42: detektierte Reaktionsprodukte im Squalan mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (170°C, 24h)

Ret. Time [min.]	Molekülbezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]	
				Squalan 20 % RME 170 °C 24h	Squalan 20 % C18:2 170 °C 24h
5,7	6,10-dimethyl 2-Undecanon	1604-34-8	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	98,8	98,4
12,3	4,8,12-trimethyldecan-4-olid	220904-24-5	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	95,9	93,6
13,2	2-Pnetadecanon 4,10,14-trimethyl	502-69-2	C ₁₈ H ₃₆ O	93,8	93,8
21,4	Squalan	111-01-3	C ₃₀ H ₆₂	98,7	98,5

Neben der Analyse der gealterten Proben wurden auch die Destillate der Rancimatalterung nach der Alterung untersucht. Im Destillat der Grundöl-Probe mit 20 % RME wurden fast die gleichen Reaktionsprodukte gefunden, die bereits im Destillat der reinen Grundöl-Probe gefunden wurden (Tabelle 16). Es konnten nur drei zusätzliche Reaktionsprodukte identifiziert werden. Zusätzlich wurden auch FAME in der Probe gemessen. Der Siedebereich der FAME aus dem RME liegt bei etwa > 360 °C. Wie der FAME bei 170 °C Alterungstemperatur aus der Probe ausgetragen wurde, konnte bisher noch nicht geklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre ein azeotropes Verhalten zwischen einem Reaktionsprodukt und den FAME. Hierzu gibt es bereits Untersuchungen von (Mäder et al. 2012; Mäder et al. 2014) der diesen Effekt untersucht hatte. In der Probe mit Grundöl und 20 % C18:2 wurde ein zusätzliches Reaktionsprodukt im Destillat nachgewiesen. Für die Proben mit Squalan und 20 % RME bzw. 20 % C18:2 konnten keine anderen Reaktionsprodukte im Destillat nachgewiesen werden als schon in Tabelle 22 aufgeführten Reaktionsprodukte von reinem Squalan.

Tabelle 43: zusätzlich zu den in Tabelle 16 detektierten Moleküle im Destillat der Grundöl-Probe mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (170 °C, 24 h)

Ret. Time [min.]	Molekül-bezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Datenbank Match [%]	
				Grundöl 20 % RME 170 °C 24h (Destillat)	Grundöl 20 % C18:2 170 °C 24h (Destillat)
7,8	Oktansäuremethylester	111-11-5	C ₉ H ₁₈ O ₂	98,5	98,8
14,7	Oktansäure 8-oxo methylester	4316-48-7	C ₉ H ₁₆ O ₃		94,4
18,7	Nonansäure 9-oxo methylester	1931-63-1	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	97,2	98,5
26,2	Nonansäure monomethylester	2104-19-0	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	93,3	96,5
37,2	C16:0	112-39-0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	99,6	
41,8	C18:2	112-63-0	C ₁₉ H ₃₄ O ₂		99,3
42,3	C18:1	1937-62-8	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	99,7	
43,2	C18:0	112-61-8	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	99,2	

Tabelle 44 bis Tabelle 47 zeigen die zusätzlich zu den Ausgangsmessungen mit reinem Grundöl bzw. Squalan aus Kapitel 5.1 und Kapitel 5.2 gemessenen m/z für die LC-QTOF Untersuchungen der bei 170 °C für 24 Stunden gealterten Grundöl und Squalan-Proben mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2. Hauptsächlich konnten in den Proben noch FAME und Reaktionsprodukte der FAME (siehe auch Tabelle 36 und Tabelle 31) bestimmt werden. Nur die Probe mit Grundöl und 20 % C18:2 hat zusätzlich noch zwei weitere Moleküle gebildet. Hierbei scheint es sich ebenfalls um Diketone zu handeln.

Tabelle 44: m/z von Grundöl 20 % RME 170 °C 24h zusätzlich zu den m/z aus Tabelle 18 gemessen

m/z des gemessenen Moleküls Grundöl 20 % RME 170 °C 24h	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	96,7
309,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	81,7
311,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₃	82,7
323,24	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	83,2
325,24	C ₁₉ H ₃₄ O ₄	84,7

Tabelle 45: m/z von Grundöl 20 % C18:2 170 °C 24h zusätzlich zu den m/z aus Tabelle 18 gemessen

m/z des gemessenen Moleküls Grundöl 20 % C18:2 170 °C 24h	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
295,26	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	81,9
311,29	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	80,0
409,40	C ₂₇ H ₅₂ O ₂	80,1
423,41	C ₂₈ H ₅₄ O ₂	81,6

Tabelle 46: m/z von Squalan 20 % RME 170 °C 24h zusätzlich zu den m/z aus Tabelle 21 gemessen

m/z des gemessenen Moleküls Squalan 20 % RME 170 °C 24h	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	93,1
325,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₄	85,1

Tabelle 47: m/z von Squalan 20 % C18:2 170 °C 24h zusätzlich zu den m/z aus Tabelle 21 gemessen

m/z des gemessenen Moleküls Squalan 20 % C18:2 170 °C 24h	Vorgeschlagene Summenformel der Auswertesoftware	MFG Score
295,26	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	85,2
297,28	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	93,1
325,24	C ₁₉ H ₃₂ O ₄	81,4

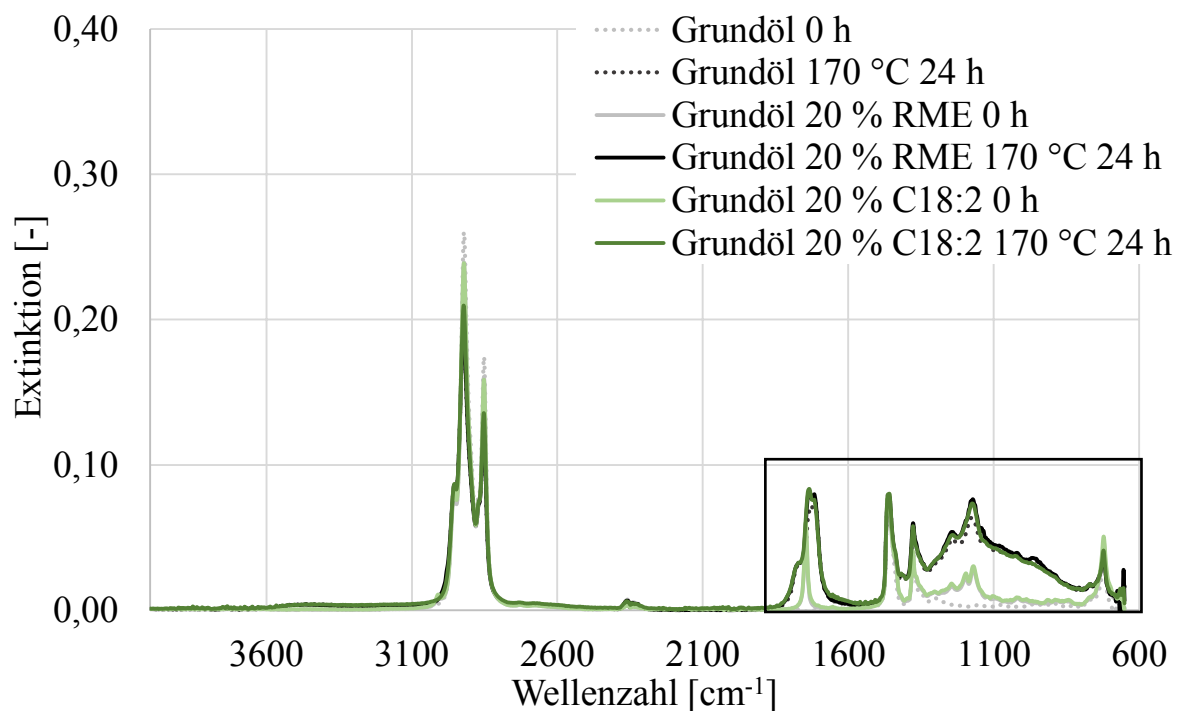


Abbildung 48: IR-Spektrum von ungealtertem und gealtertem Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 (170 °C für 24 h)

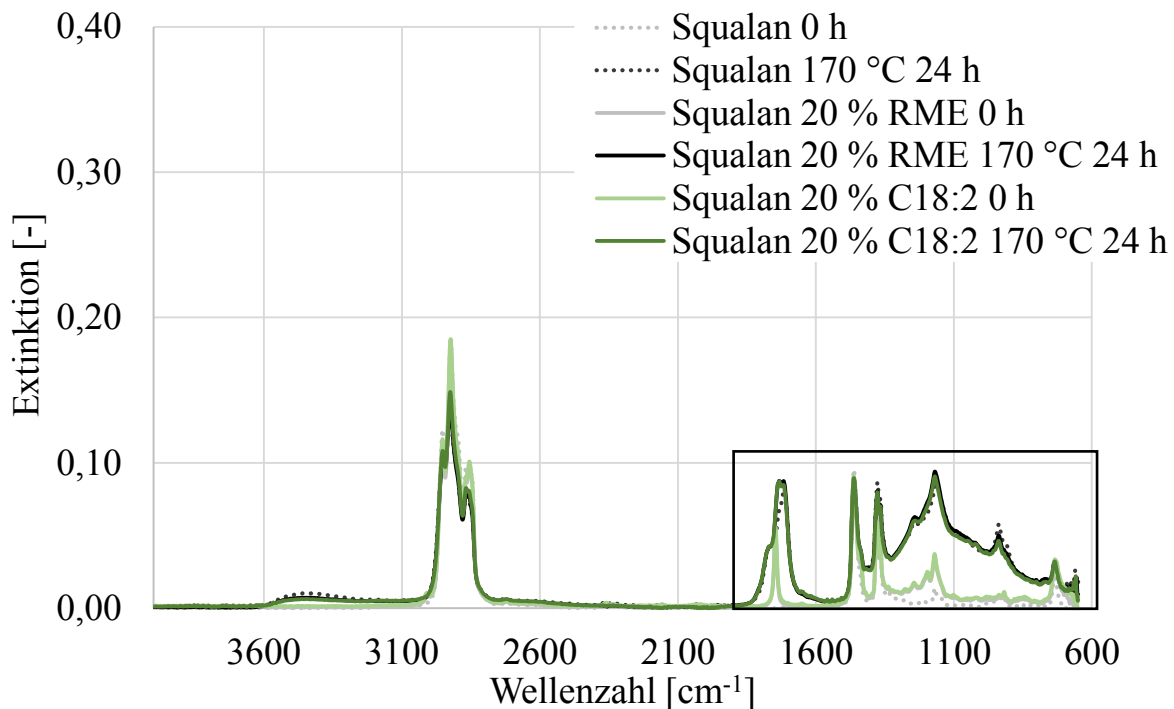


Abbildung 49: IR-Spektrum von ungealtertem und gealtertem Squalan, Squalan mit RME und Squalan mit C18:2 (170 °C für 24 h)

Abbildung 48 und Abbildung 49 zeigen die FTIR-Spektren der Proben mit Grundöl oder Squalan und 20 % RME bzw. 20 % C18:2. Die Diagramme zeigen den Vergleich zwischen den ungealterten und bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Proben. In beiden Abbildungen ist der Fingerprint Bereich markiert. Der Vergleich der IR-Spektren der gealterten Proben zeigt, dass es keinen Unterschied in den funktionellen Gruppen der gebildeten Reaktionsprodukte nach der Alterung gibt.

In Abbildung 50 sind die GPC-RI Chromatogramme für reine Grundölproben, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 dargestellt. Der markierte Bereich wurde in Abbildung 51 vergrößert dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die reine Grundöl-Probe, die bei 170 °C 24 Stunden gealtert wurde, den geringsten Anstieg der hochmolekularen Reaktionsprodukte zeigt (Tabelle 48). In Tabelle 48 sind die Flächen der hochmolekularen Reaktionsprodukte im Vergleich zur Gesamtfläche aufgeführt. Für die Proben mit FAME Beteiligung aus Abbildung 51 ist für die Probe mit RME und C18:2 eine gleiche Gesamtmenge an hochmolekularen Reaktionsprodukte zu sehen. Für die Probe mit 20 % C18:2 ist die Ausprägung der hochmolekularen Reaktionsprodukte größer als bei der Probe mit RME. Diese Ausprägung der hochmolekularen Reaktionsprodukte lässt sich auf die ungesättigten FAME zurückführen, die zu mehr Alterung führen als die gesättigten FAME und im reinen C18:2 häufiger vorhanden sind als im RME.

Tabelle 48 Flächenvergleich hochmolekularer Reaktionsprodukte aus Abbildung 50

	Grundöl 170 °C 24 Stunden	Grundöl 20 % RME 170 °C 24 Stunden	Grundöl 20 % C18:2 170 °C 24 Stunden
Fläche hochmolekulare Reaktionsprodukte aus Abbildung 50	37 %	40 %	40 %

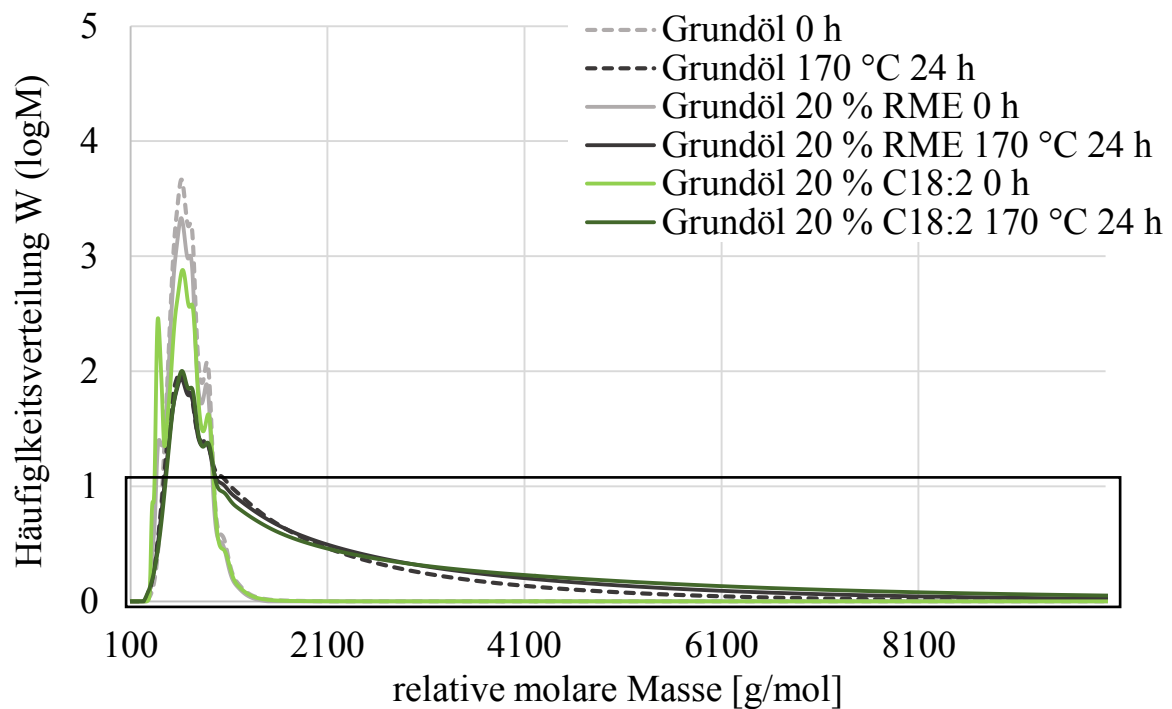


Abbildung 50: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2

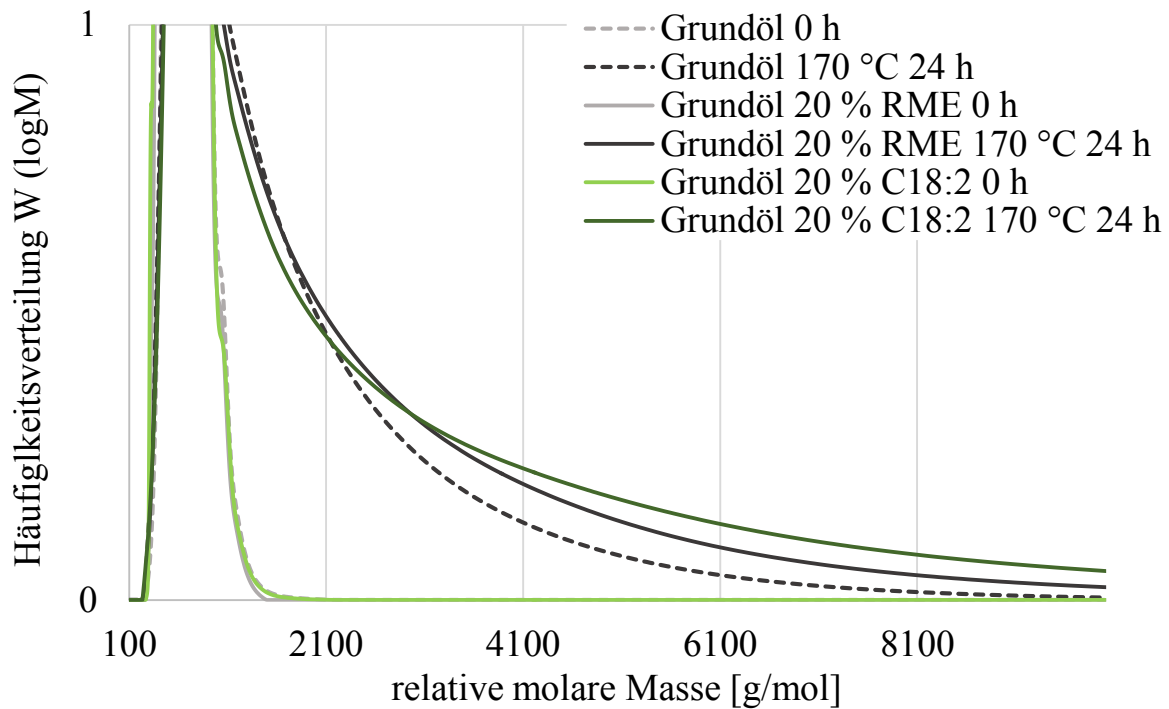


Abbildung 51: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 (Zoom)

In Abbildung 52 und Abbildung 53 sind die Proben mit Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2, ungealtert und gealtert bei 170 °C über 24 Stunden, dargestellt. Man sieht in Abbildung 53 die gleichen Auswirkungen des C18:2 auf die hochmolekularen Reaktionsprodukte wie schon in den Versuchen mit Grundöl aus Abbildung 51. Auch bei den Squalan-Versuchen zeigt der C18:2 den größten Einfluss auf die Bildung hochmolekularer Reaktionsprodukte. In Tabelle 49 ist der Flächenvergleich für den Bereich der hochmolekularen Reaktionsprodukte in Bezug auf die Gesamtfläche des Chromatogramms dargestellt. Im Gegensatz zu den Grundöl Proben aus Tabelle 48 zeigen die Ergebnisse aus Tabelle 49, dass die Probe mit C18:2 3 % mehr hochmolekulare Reaktionsprodukte gebildet wurden, als für die Probe mit RME.

Tabelle 49 Flächenvergleich hochmolekularer Reaktionsprodukte aus Abbildung 53

	Squalan 170 °C 24 Stunden	Squalan 20 % RME 170 °C 24 Stunden	Squalan 20 % C18:2 170 °C 24 Stunden
Fläche hochmolekulare Reaktionsprodukte aus Abbildung 53	31 %	37 %	40 %

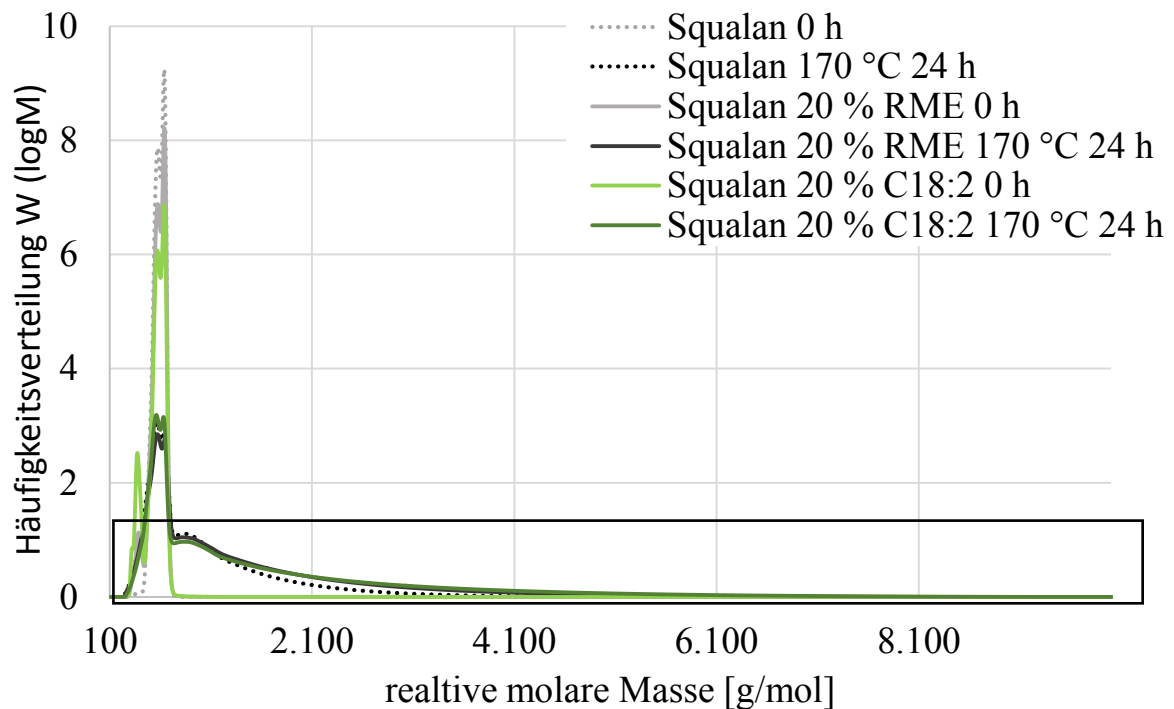


Abbildung 52: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2

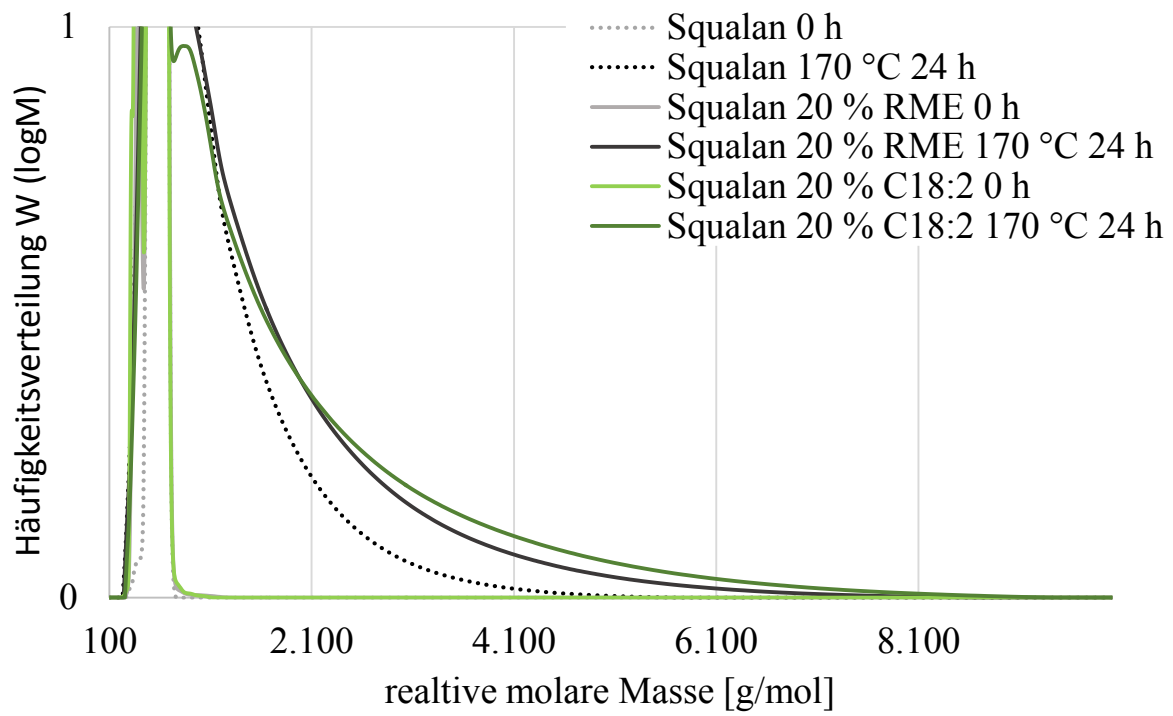


Abbildung 53: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2 (Zoom)

5.3.4 Zusammenfassung des Kapitels

In den untersuchten Proben mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 im Grundöl bzw. Squalan konnte für die bei 110 °C gealterten Proben eine Phasentrennung nach der Alterung beobachtet werden (Abbildung 37). Die GC-MS Analyse dieser Proben ergab, dass nicht nur die FAME gealtert wurden, sondern auch Reaktionsprodukte der Squalan- bzw. Grundöl-Alterung bei 170 °C (Kapitel 5.1 und 5.2) detektiert werden konnten (Tabelle 24 bis Tabelle 30).

In der Arbeit von Dugmore (2011) wurden Untersuchungen mit Squalan und unterschiedlichen FAME Modellsubstanzen vorgestellt. Diese Ergebnisse zeigten, dass in einem Zweistoffgemisch aus Squalan und einem ungesättigten FAME, die FAME dazu führen können, dass das Squalan ebenfalls Alterung zeigt, obwohl die nötige Temperatur für so eine Reaktion nicht erreicht wurde. Diese Ergebnisse konnten in dieser Arbeit für Squalan und C18:2 bestätigt werden. Ebenfalls wurde dieser Effekt bei Untersuchungen mit Grundöl und C18:2 sowie Proben mit Squalan oder Grundöl und RME nachgewiesen. Die Erkenntnisse von Dugmore (2011) lassen sich also auch auf ein Vielstoffgemisch wie Grundöl oder Squalan mit 20 % RME übertragen. Die GC-MS Untersuchungen der Proben mit 20 % C18:2 zeigten nach 24 Stunden Alterung keine FAME mehr in der Probe. Diese Ergebnisse lassen sich durch LC-QTOF Messungen bestätigen. Für die Proben mit 20 % RME lassen sich ebenfalls in den GC-MS Messungen keine FAME mehr detektieren, allerdings konnte in den LC-QTOF Untersuchungen noch ein Rest der FAME für diese Proben bestimmt werden. Die in Abbildung 38 und Abbildung 39 markierten vermeintlichen Epoxide konnten durch die Auswertung mit der NIST 09 Datenbank nicht vollständig identifiziert werden. Ein Indiz, was diese Vermutung bekräftigt sind die Auswertungen der LC-QTOF Daten aus Tabelle 32 bis Tabelle 40 die zum Teil oxidierte FAME-Moleküle mit bis zu sechs Sauerstoffatomen in der Auswertung vorschlugen. Diese Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen von Kerkering (2014) die für Alterungen mit Biodiesel und Heizöl ebenfalls in hochauflösenden MS-Untersuchungen Reaktions- bzw. Kopplungsprodukte mit bis zu acht Sauerstoffatomen nach einer Alterung nachweisen konnte. Die FTIR Untersuchungen zeigen für die gealterten Proben einen leichten Anstieg der Carbonyl-Bande. Dieser Anstieg ist durch die gebildeten Reaktionsprodukte, die in der GC-MS und LC-QTOF detektiert werden konnten zu erklären. Die GPC-RI Untersuchungen deuten einen leichten Anstieg der hochmolekularen Reaktionsprodukte an. Diese Ergebnisse können durch ein Vermischen der oberen

und der unteren Phase begründet werden, da diese mehr oder weniger gut voneinander zu trennen sind. Eine separate Untersuchung der unteren Phase in der GPC-RI war aufgrund der geringen Probenmenge nicht möglich. Bei einer Alterungstemperatur von 170 °C mit Grundöl oder Squalan und 20 % RME oder 20 % C18:2 konnten ähnliche Ergebnisse wie bei den Proben ohne FAME gezeigt werden. In den GCMS-Untersuchungen konnten für die Probe mit Grundöl und 20 % RME organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Alkane und Ester nachgewiesen werden. Bei der Probe mit Grundöl und 20 % C18:2 konnten keine auswertbaren Peaks gefunden werden (Abbildung 46 und Tabelle 41). Bei den Untersuchungen mit Squalan und 20 % RME oder 20 % C18:2 konnten Oxidationsprodukte des Squalan identifiziert werden. Zusätzlich wurden die Destillate der Proben mit den 20 % FAME Zugabe untersucht. Für die Proben mit Grundöl wurden kurzkettige und weiter oxidierte Ester zusätzlich den Reaktionsprodukten der bei der reinen Grundölalterung entstandenen Reaktionsprodukte identifiziert (Tabelle 43). Für die Squalan-Proben wurden keine weiteren Reaktionsprodukte in den Destillaten gefunden, die nicht schon bei der reinen Squalan-Alterung bestimmt werden konnten. Warum für die Squalan-Proben mit 20 % FAME bei einer Alterungstemperatur von 170 °C keine kurzkettigen Ester oder Oxidationsprodukte gefunden wurden, konnte nicht geklärt werden. Diese Untersuchungen lassen allerdings die Vermutung zu, dass im Beisein von langkettigen Isoalkanen die Ester anders reagieren, als bei einem Alkangemisch wie dem Grundöl. Es wurden ebenfalls Untersuchungen mit der LC-QTOF bei diesen Proben durchgeführt. In Tabelle 44 bis Tabelle 47 sind die zusätzlich zu den Massen der Alterung ohne FAME detektierten Reaktionsprodukte dargestellt. Es handelt sich bei den detektierten Molekülen um FAME und Reaktionsprodukte der FAME mit bis zu vier Sauerstoffatomen. In den IR-Spektren der untersuchten Proben (Abbildung 48 und Abbildung 49) zeigten sich keine signifikanten Unterschiede in den gemessenen Banden im Vergleich mit den reinen Grundöl- oder Squalan-Proben. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass sich bei einer Alterungstemperatur von 170 °C die gebildeten Reaktionsprodukte nicht wesentlich von ihren funktionellen Gruppen unterscheiden, wenn man die Proben mit und ohne FAME Beteiligung untersucht. Die Ergebnisse der GPC-RI Untersuchungen zeigen hier ein anderes Bild. Bei einer FAME Beteiligung konnten mehr hochmolekulare Reaktionsprodukte identifiziert werden als bei der reinen Grundöl- oder Squalan-Alterung.

5.4 Auswertung der NMR-Untersuchungen

Die NMR-Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung der Ludwig-Maximilians-Universität in München im Department Chemie und Biochemie durchgeführt. Da sich dieser Zusammenarbeit erst zum Ende der Projektlaufzeit ergeben hat, konnte nur eine kleine Anzahl an Proben untersucht werden. In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass bei den LC-QTOF Untersuchungen keine hochmolekularen Reaktionsprodukte identifiziert werden konnten, wie es laut Literatur zu erwarten gewesen wäre (Schumacher 2013). Dies könnte auf eine zu geringe Polarität der Reaktionsprodukte zurückzuführen sein, was durch NMR-Untersuchungen und die dabei identifizierten funktionellen Gruppen geklärt werden sollte. Eine zu geringe Polarität würde es unmöglich machen, die Moleküle mit der Ionisierungsquelle zu ionisieren und sie dadurch zu messen. Für die Auswertung der NMR-Spektren wurde auf Referenzdaten der Spectral Database for Organic Compounds (SDSB) des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) zurückgegriffen (http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi). Um spezielle funktionelle Gruppen im NMR zu identifizieren konnte ebenfalls eine Datenbank des Department of Chemistry der University of Wisconsin genutzt werden (<https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/chem605/index.htm>).

Es wurden für die Proben mit Grundöl oder Grundöl mit 20 % C18:2, die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurden, ein ¹⁴N-NMR Untersuchung durchgeführt um auszuschließen, dass sich während der Alterung Stickstoff in der Probe angelagert hat. Diese Messungen waren exemplarisch für alle Proben, konnten aber für die Auswertung der LC-QTOF Daten Stickstoff bei den Vorschlägen für die Summenformeln ausschließen.

Die ungealterten Grundöl oder Squalan Proben wurde mit ¹H-NMR untersucht. Im ¹H-NMR und ¹³C-NMR wurden Grundöl oder Squalan mit und ohne C18:2 gealtert bei 170 °C untersucht.

Für reines Squalan ergeben sich folgende Verschiebungen für die aliphatischen Gruppen. Da das Squalan-Molekül symmetrisch aufgebaut ist, reicht für die Betrachtung des ¹H-NMR die Verschiebungen in ppm für einen der beiden Teile des Moleküls zu betrachten. In Abbildung 54 ist das Molekül dargestellt und mit A bis G sind die Positionen der Wasserstoffatome dargestellt.

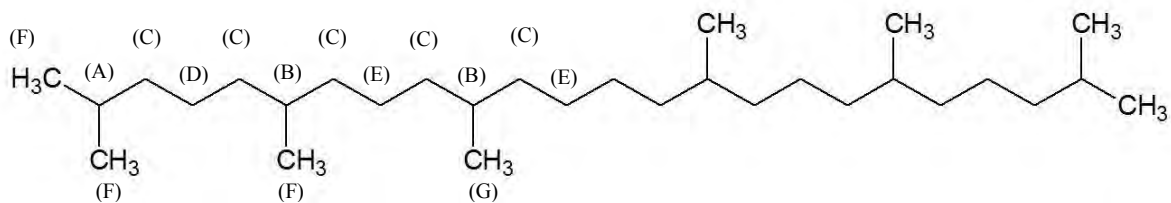


Abbildung 54: Eingruppierung der Wasserstoff Atome für die $^1\text{H-NMR}$ Messung von Squalan

Tabelle 50: Zuordnung der chemischen Verschiebungen für $^1\text{H-NMR}$ Messungen von Squalan (AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS)

Markierung in Abbildung 54	Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ [ppm]	Zuordnung der Wasserstoffatome im Squalan-Molekül
A	1,519	CH_2 -Gruppe an der ersten Methyl-Gruppe
B	1,37	CH_2 -Gruppe an der zweiten und dritten CH_3 -Gruppe
C	1,26	CH_2 -Gruppe zwischen den CH_3 -Gruppen des Squalan-Molekül
D	1,15	
E	1,08	
F	0,868	CH_3 -Gruppen am Squalan-Molekül
G	0,845	

Für das C18:2-Molekül können die Verschiebungen des $^1\text{H-NMR}$ ebenfalls festgelegt werden.

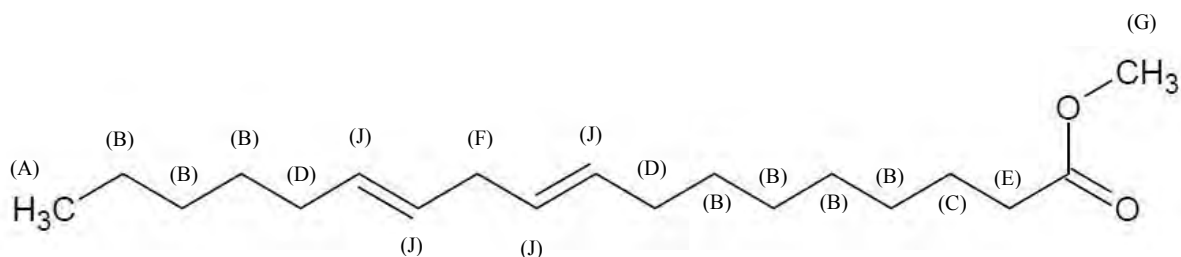


Abbildung 55: Eingruppierung der Wasserstoff Atome für die $^1\text{H-NMR}$ Messung von C18:2

Tabelle 51: Zuordnung der chemischen Verschiebungen für ^1H -NMR Messungen von C18:2 (AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS)

Verschiebung im ^1H -NMR [ppm]	Verschiebung im ^1H -NMR [ppm]	Zuordnung der Wasserstoffatome im C18:2-Molekül
A, B, C	0,8 – 1,61	Aliphatische Gruppen
D	1,87 – 2,17	CH_2 -Gruppe in allylischer Position
E	2,28	CH_2 -Gruppe vor der Ester-Gruppe
F	2,77	CH_2 -Gruppe in bis-allylischer Position
G	3,649	CH_3 -Gruppe an der Ester-Gruppe
J	5,26 – 5,43	CH-Gruppe an den Doppelbindungen

Für ein ^{13}C -NMR Spektrum von C18:2 ergeben sich aus der SDBS Datenbank (AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS) folgenden Verschiebungen (Tabelle 52).

Tabelle 52: Zuordnung der chemischen Verbindungen für ^{13}C -NMR Messungen von ungealtertem C18:2 (AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS)

Verschiebung im ^{13}C -NMR [ppm]	Zuordnung der Wasserstoffatome im C18:2-Molekül
10 - 40	aliphatische Gruppen
25,7	bisallylisches C-Atom
27,3	allylische C-Atome
51	CH_3 -Gruppe am Ester
128 und 130	CH-Gruppen an den Doppelbindungen
174	$\text{C}=\text{O}$ Gruppe am Ester

Da Grundöl aus einem Gemisch verschiedener Alkane besteht, kann keine eindeutige Struktur für Grundöl festgelegt werden. Vergleicht man allerdings die reine Grundöl Messung im ^1H -NMR mit Referenzdaten eines langkettigen n-Alkans wie beispielsweise Oktatriakontan ($\text{C}_{38}\text{H}_{78}$; CAS-Nr.: 7194-85-6; Tabelle 53) lassen sich die gleichen Verschiebungen im Spektrum nachweisen wie für Grundöl. Vergleicht man nun die ungealterte Squalan-Probe mit der Probe die bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ über 24 Stunden gealtert wurde ergeben sich keine Änderungen im Spektrum. Es lässt sich eine leichte Verschiebung in den Spektren erkennen, was nicht korrigiert werden konnte. Für die Squalan- und Grundöl-Probe, die bei 170

°C für 24 Stunden gealtert wurden, wurden die in Tabelle 54 aufgeführten, Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum dargestellt und den ungealterten Proben gegenübergestellt.

Tabelle 53: Zuordnung der chemischen Verbindungen für ¹H-NMR Messungen von Grundöl im Vergleich zu Oktatriakontan

Verschiebung im ¹ H-NMR [ppm] C ₃₈ H ₇₈	Verschiebung im ¹ H-NMR [ppm] von Grundöl	Zuordnung der Wasserstoffatome im Grundöl-Molekül und im Oktatriakontan
0,89	0,89	CH ₂ -Gruppe
1,26	1,27	CH ₃ -Gruppe

Tabelle 54: Zuordnung der chemischen Verbindungen für ¹H-NMR Messungen von ungealtertem und gealtertem Grundöl oder Squalan im Vergleich

Verschiebung im ¹ H-NMR [ppm] Squalan 0h	Verschiebung im ¹ H-NMR [ppm] Squalan 170 °C 24 h	Verschiebung im ¹ H-NMR [ppm] Grundöl 0h	Verschiebung im ¹ H-NMR [ppm] Grundöl 170 °C 24 h
	4,09		
	3,69		
	2,15		
	2,11		2,11
			1,54
1,519			
1,37			
1,26	1,25	1,26	1,23
			1,20
1,15			
1,08			
0,868	0,865	0,89	0,868
			0,852
0,845	0,848		
			0,835

Bei 2,11 ppm kann in manchen Proben ein Peak im Spektrum gemessen werden. Dieser Peak stammt von Aceton, das für die Reinigung der NMR-Röhrchen verwendet wurde. In den ^1H -NMR Spektren gibt es keine Anzeichen für Sauerstoff in den Molekülen. Diese Ergebnisse verwundern, da bei einer thermooxidativen Belastung bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ im Rancimat davon ausgegangen werden müsste, dass sich nach 24 Stunden Alterung eine große Menge Sauerstoff an die Moleküle anlagert hat. Um diese Auffälligkeit weiter zu untersuchen, werden im Folgenden die ^{13}C -NMR Spektren von gealtertem Grundöl oder Squalan ($170\text{ }^\circ\text{C}$ 24h) untersucht. Abbildung 56 zeigt das ^{13}C -NMR Spektrum von Grundöl das bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 Stunden gealtert wurde. In diesem Spektrum sind nur aliphatische Gruppen zu erkennen und es scheint keine oder nur sehr wenige Sauerstoffeinlagerungen in den Molekülen zu geben. Betrachtet man diese Ergebnisse in Hinblick auf die Messung mit der LC-QTOF könnte diese Messung einen Anhaltspunkt dafür geben, warum keine hochmolekularen Reaktionsprodukte mit einer Masse größer als etwa 700 g/mol gemessen werden konnten. Im Gegensatz dazu stehen die Untersuchungen mit dem FTIR-Spektrometer, da hier eine deutliche Ausprägung der Carbonylbande und ein leichter Anstieg einer Hydroxy-Bande zu erkennen ist.

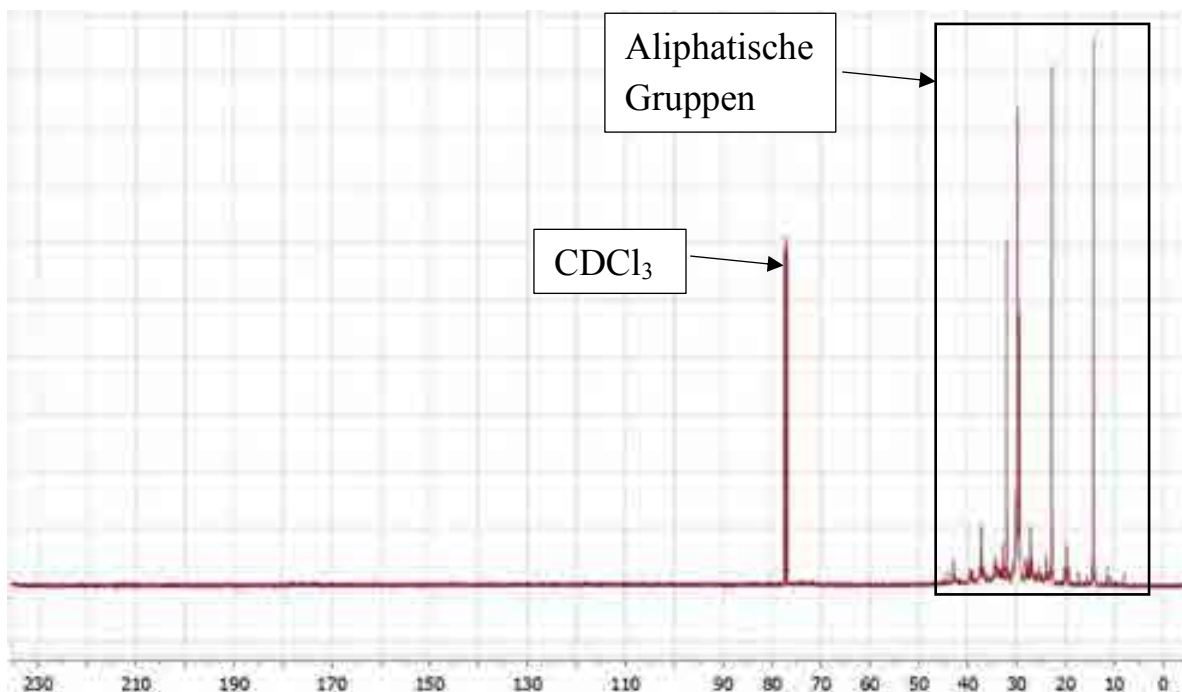


Abbildung 56: ^{13}C -NMR Spektrum von Grundöl gealtert bei $170\text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 57 ist das ^{13}C -NMR Spektrum von Squalan, das für 24 Stunden bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ gealtert wurde, dargestellt. Auch in diesem Spektrum überwiegen die

aliphatischen Verbindungen sehr stark. In Abbildung 58 ist der markierte Bereich aus Abbildung 57 vergrößert dargestellt. Im Bereich zwischen 70 ppm und 210 ppm können Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen detektiert werden. Diese Bindungen kommen in der Probe nur in sehr geringem Maße vor. Bei 71,3 ppm und 73,1 ppm kann ein Rückschluss auf Ether-Bindungen geschlossen werden. Die Verschiebung bei 177,03 ppm lässt Rückschlüsse auf Ester-Bindungen zu und bei 209,56 ppm könnten Ketone vorliegen. Da diese Banden nur eine sehr geringe Intensität zeigen, kann keine eindeutige Auswertung stattfinden. Vergleicht man die FTIR-Untersuchungen dieser Probe mit den NMR-Ergebnissen, decken sich diese zum Teil.

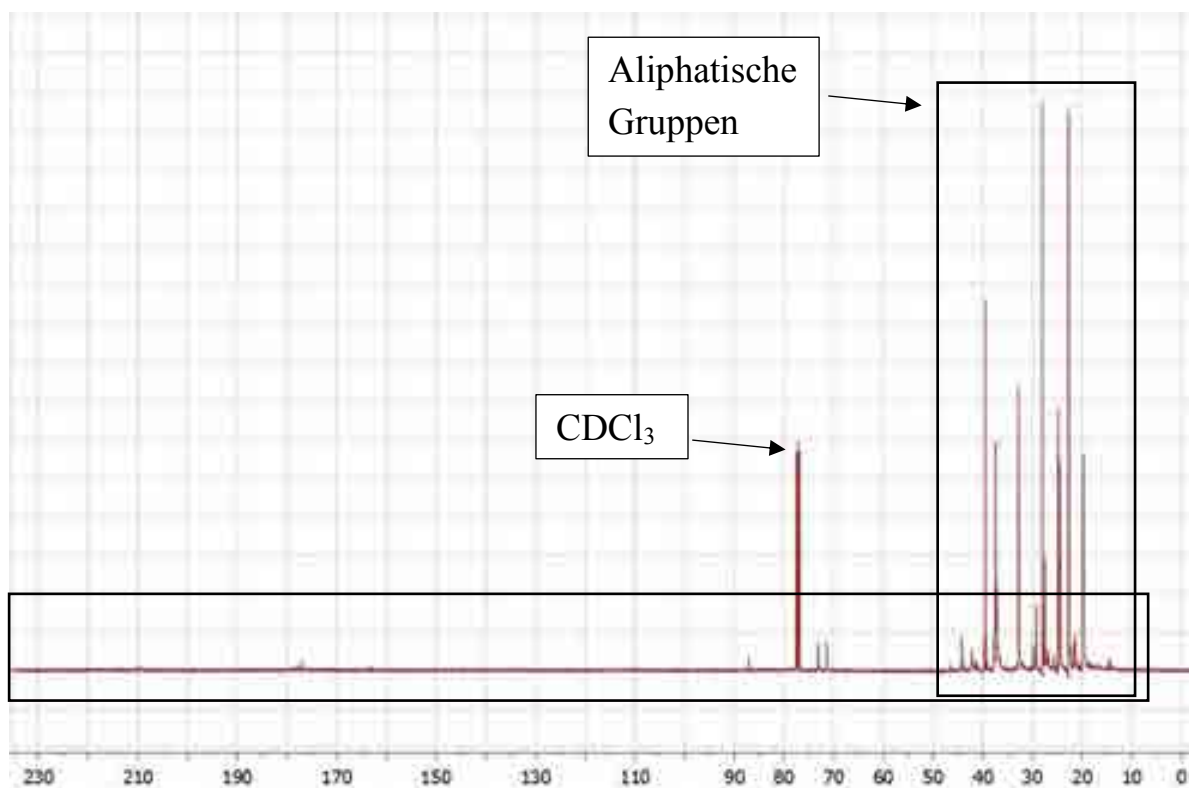


Abbildung 57: ^{13}C -NMR Spektrum von Squalan gealtert bei 170 °C

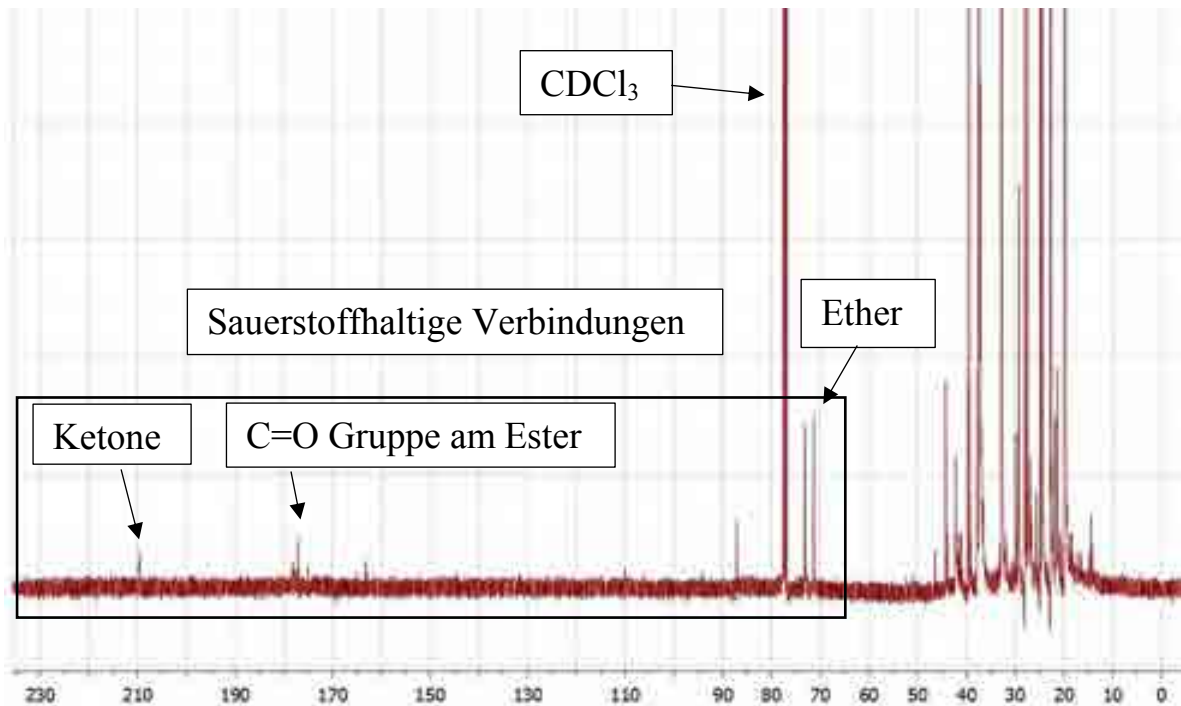


Abbildung 58: ^{13}C -NMR Spektrum von Squalan gealtert bei $170\text{ }^\circ\text{C}$

Zusätzlich zu den gealterten Grundöl und Squalan-Proben konnten noch Messungen mit Grundöl oder Squalan und 20 % C18:2 durchgeführt werden. Für die Proben mit Squalan oder Grundöl und 20 % C18:2 wurden ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren aufgenommen, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Abbildung 59 zeigt das ^1H -NMR und Abbildung 60 das ^{13}C -NMR Spektrum von ungealtertem mit Squalan und 20 % C18:2. Es wurden die wichtigsten Peaks des Squalan und des FAME in den Abbildungen markiert. Die gleichen Verschiebungen konnten in den Spektren für ungealtertes Grundöl mit 20 % C18:2 gefunden werden.

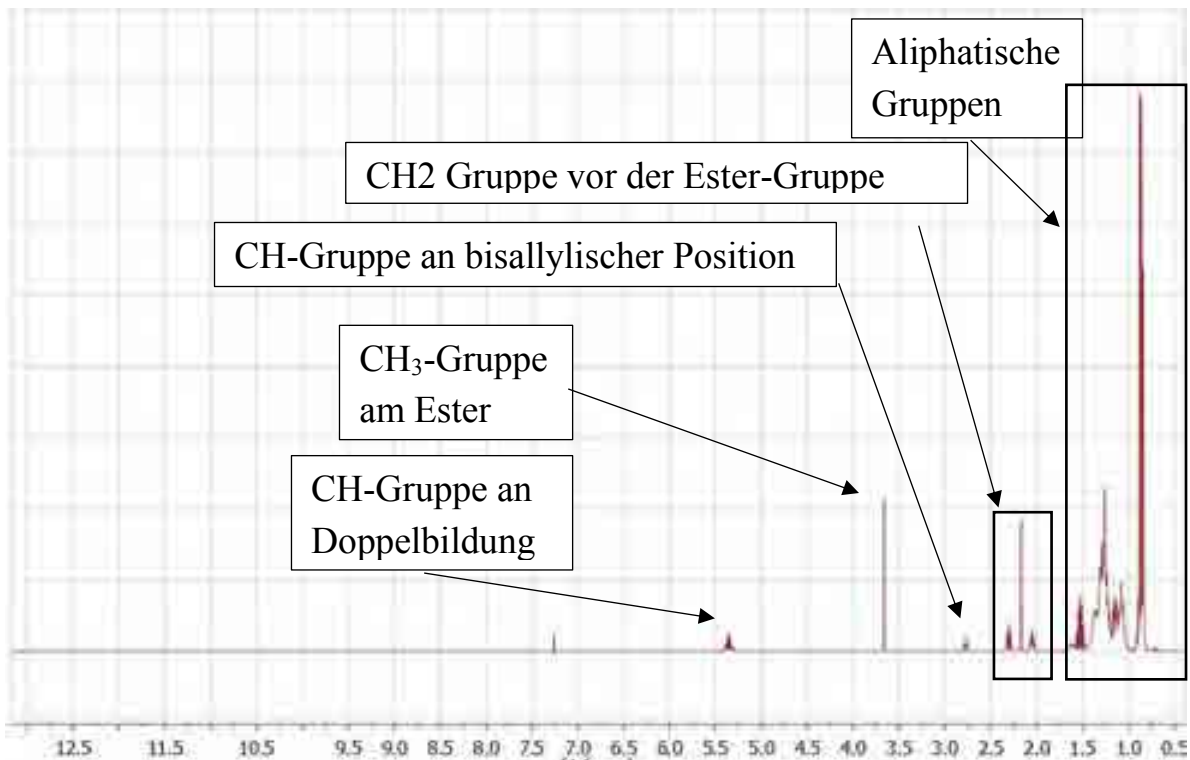


Abbildung 59: ^1H NMR Spektrum von ungealtertem Squalan mit 20 % C18:2

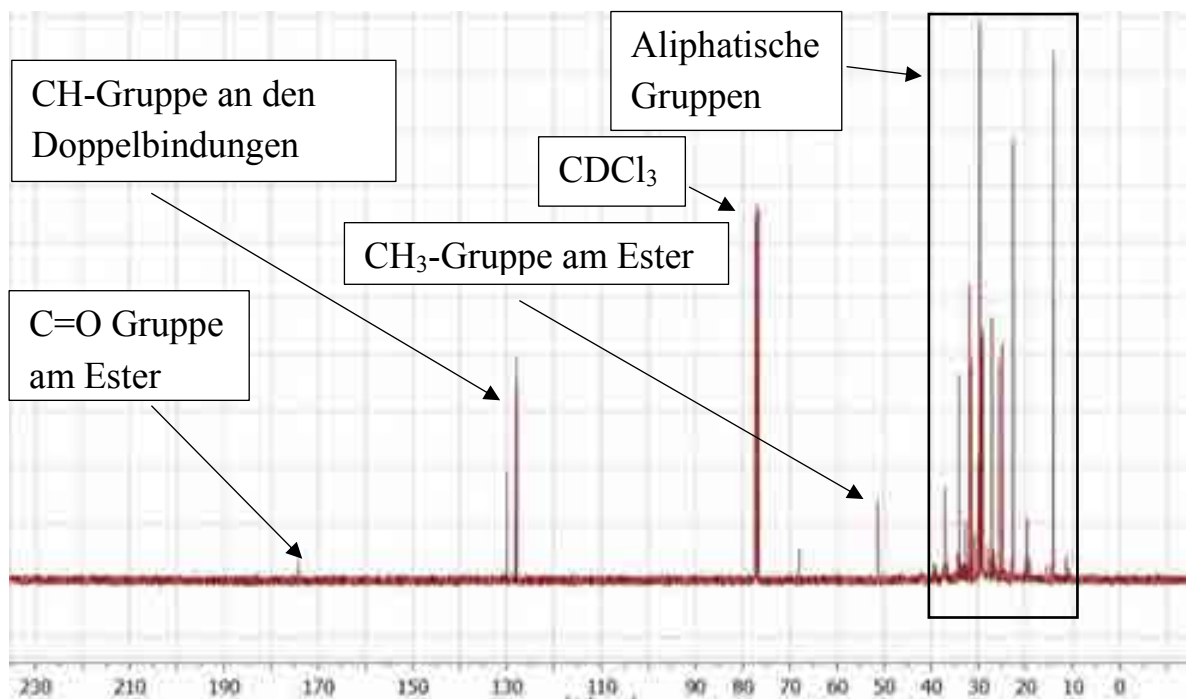


Abbildung 60: ^{13}C -NMR Spektrum von ungealtertem Squalan mit 20 % C18:2

Bei der unteren Phase der Proben mit Grundöl oder Squalan und C18:2 die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurden, konnten ebenfalls ^1H - und ^{13}C -NMR Messungen durchgeführt werden (Abbildung 59, Abbildung 60). Es können in der

unteren Phase noch Ester detektiert werden, die H- bzw. C-Atome in bisallylischer Position und an den Doppelbindungen kann nicht mehr detektiert werden. Das bedeutet, dass es noch Ester in der unteren Phase befinden, der C18:2 allerdings hat reagiert und wurde umgesetzt. Diese Ergebnisse decken sich mit den Auswertungen der GC-MS Untersuchungen (Tabelle 27). Für die Proben mit Grundöl und 20 % C18:2 die bei 110 °C gealtert wurden und eine untere Phase gebildet haben, zeigt für die NMR Messungen das gleiche Ergebnis (Abbildung 61 und Abbildung 62). Auch in diesen Proben konnten nur Ester, allerdings keine Doppelbindungen mehr nachgewiesen werden.

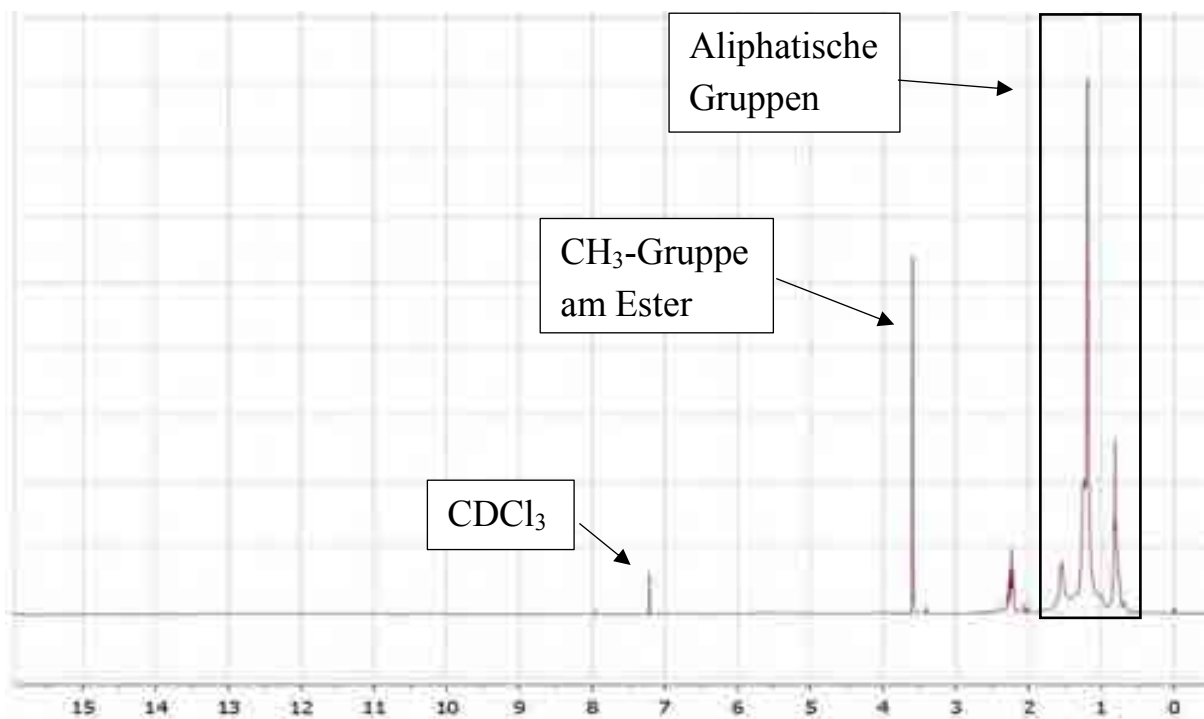


Abbildung 61: ¹H-NMR Spektrum von der unteren Phase von Grundöl mit 20 % C18:2 (110 °C 24 h)

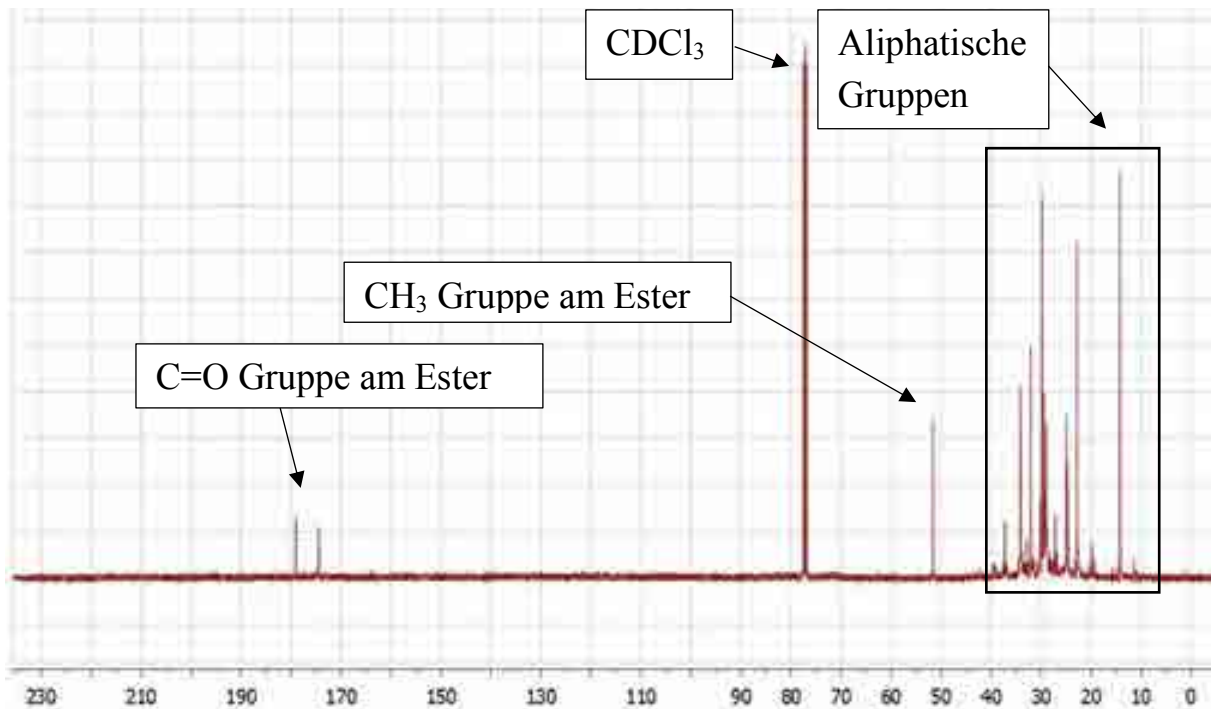


Abbildung 62: ^{13}C -NMR Spektrum von der unteren Phase von Grundöl mit 20 % C18:2 (110 °C 24 h)

Die Proben mit Grundöl und 20 % C18:2 (Abbildung 63 und Abbildung 64) und Squalan mit 20 % C18:2 (Abbildung 65, Abbildung 66 und Abbildung 67) die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurden zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Untersuchungen mit der unteren Phase der Proben die bei 110 °C gealtert wurden (Abbildung 61 und Abbildung 62). In den gealterten Proben lassen sich noch die Methylgruppen an den Estern nachweisen. Weitere Sauerstoffverbindungen konnten nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden, was für eine thermooxidative Belastung so nicht erwartet wurde. In der Probe mit Grundöl und 20 % C18:2 gibt es außer der Verschiebung bei 3,65 ppm (^1H -NMR) und 174 ppm (^{13}C -NMR) keine weiteren Signale, die auf Sauerstoffverbindungen hinweisen. In der Probe mit Squalan und 20 % C18:2 können im ^1H -NMR die Verschiebung bei 3,65 ppm für die $\text{C}=\text{O}$ Bindung im Ester detektiert werden. Im ^{13}C -NMR Spektrum (Abbildung 66) lassen sich Sauerstoffbindungen mit sehr geringer Intensität nachweisen. Abbildung 67 zeigt den interessanten Bereich aus Abbildung 66 vergrößert dargestellt. Es lassen sich $\text{C}=\text{O}$ Gruppen des Esters, Keton-Gruppen (Schumacher 2013) und Ether-Gruppen (AIST:Spectral Database for Organic Compounds, SDBS; Friebolin und Thiele 2013) nachweisen.

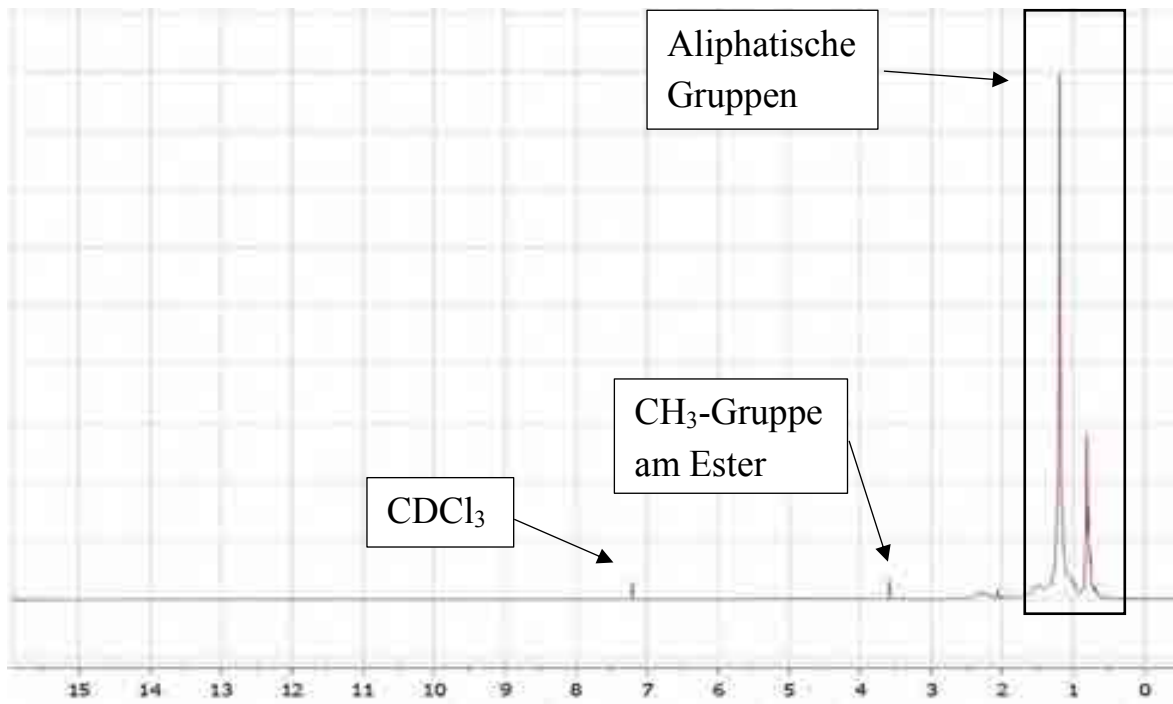


Abbildung 63: ¹H-NMR Spektrum von Grundöl mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h)

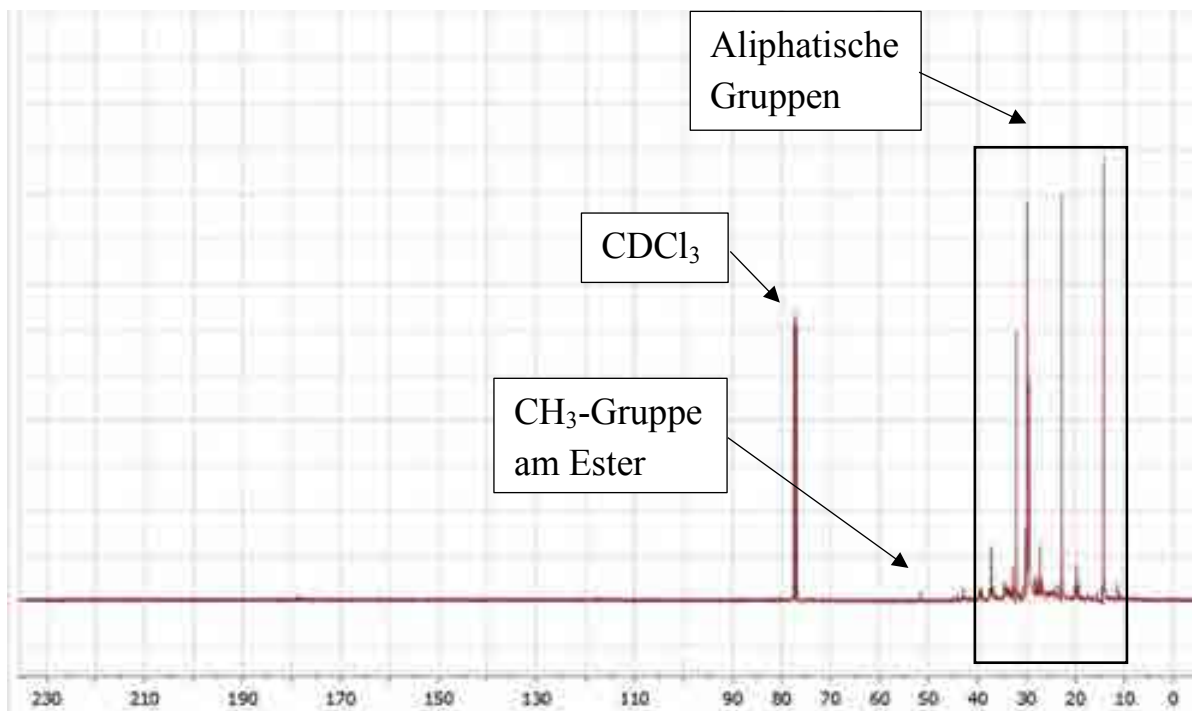


Abbildung 64: ¹³C NMR Spektrum von Grundöl mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h)

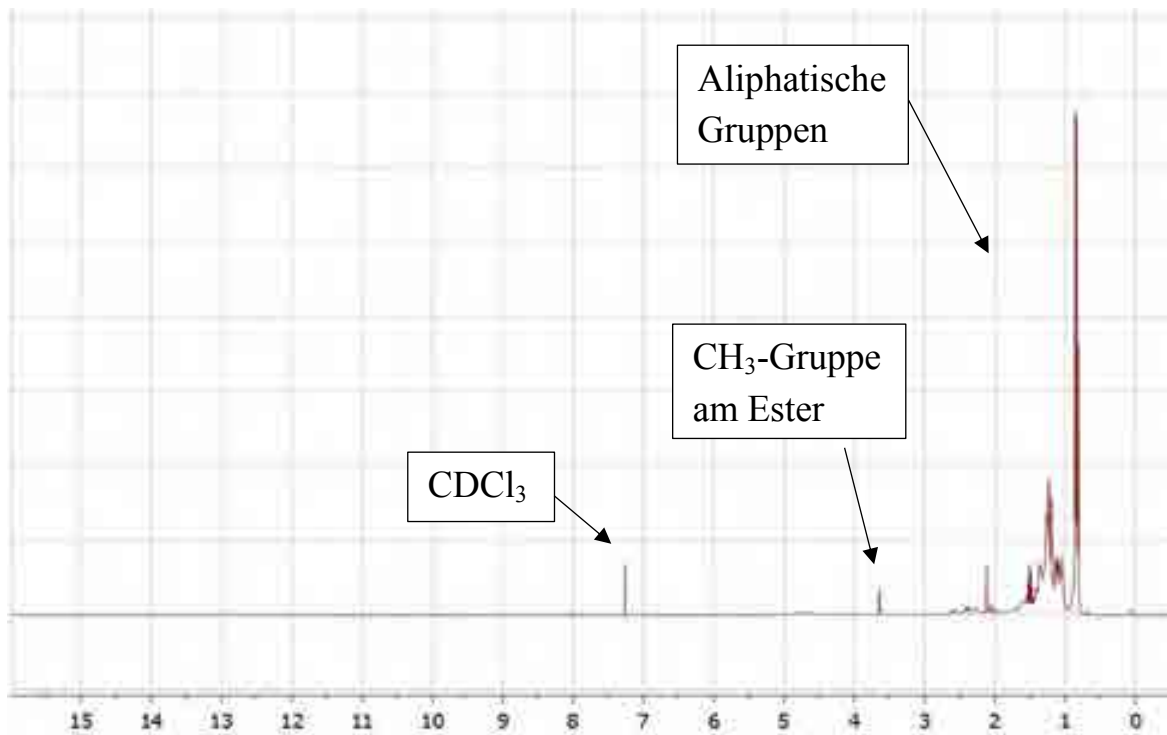


Abbildung 65: ¹H-NMR Spektrum von Squalan mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h)

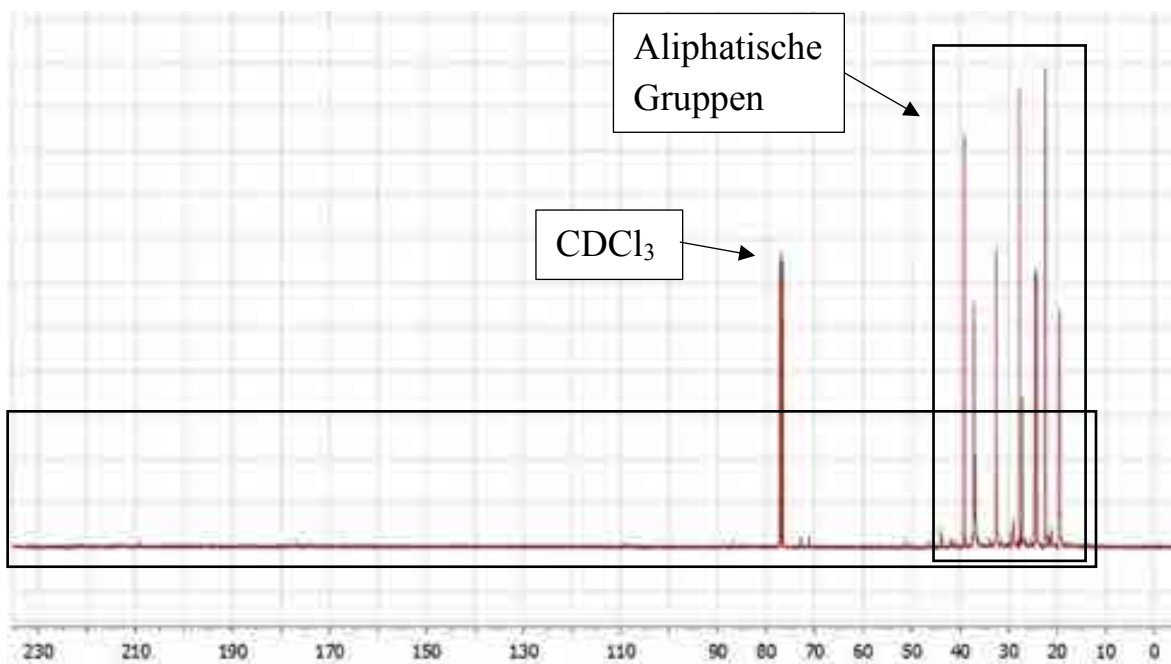


Abbildung 66: ¹³C NMR Spektrum von Squalan mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h)

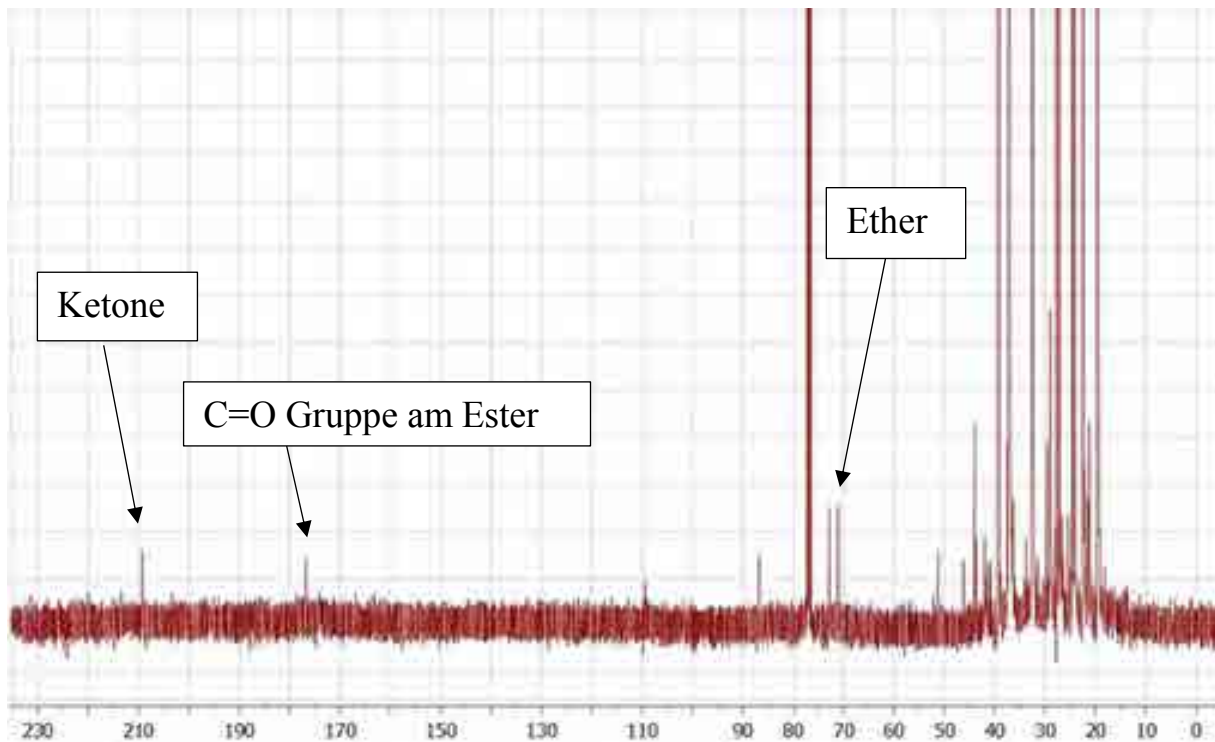


Abbildung 67: ^{13}C NMR Spektrum von Squalan mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h; Zoom aus Abbildung 66)

5.4.1 Kurzzusammenfassung des Kapitels

In den NMR-Untersuchungen der hier gezeigten Proben konnten nur sehr wenige polare Gruppen an den Proben gezeigt werden (Abbildung 56 bis Abbildung 67). Es wurden hauptsächlich die aliphatischen Gruppen der Grundöl Moleküle bzw. des Squalan nachgewiesen und es konnten Änderungen in den Verschiebungen vor und nach der Alterung gezeigt werden (Tabelle 54). Allerdings konnten nur wenige sauerstoffhaltige Verbindungen gefunden werden. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die gebildeten Reaktionsprodukte bei einer Alterungstemperatur von 170 °C im Rancimat nach 24 Stunden wenige Sauerstoffgruppen beinhalten und damit auch eine geringe Polarität aufweisen. Diese geringe Polarität steht im Gegensatz zu bisherigen theoretischen Betrachtungen gebildetem Ölschlamm (Schumacher 2013). Warum allerdings die FTIR Spektren trotzdem eine deutliche Carbonyl-Bande zeigen, lässt sich damit nicht erklären und steht diesen Ergebnissen entgegen. Eine genauere Betrachtung dieser Ergebnisse soll in der Diskussion erfolgen.

5.5 Alterung von Grundöl oder Squalan mit HDK oder MDK

5.5.1 Analyseergebnisse von ungealtertem Grundöl oder Squalan mit HDK oder MDK

In diesem Kapitel wurden verschiedene mineralische Modellkraftstoffe den Proben zugegeben, um den Einfluss auf Grundöl oder Squalan mit und ohne FAME untersuchen zu können. Für diesen Zweck wurde Haltermann Testkraftstoff (HDK) und ein selbst zusammengestellter Modelldieselmotorkraftstoff (MDK) verwendet. Die Zusammensetzungen des HDK kann in Tabelle 2 und des MDK aus Tabelle 5 entnommen werden. In Abbildung 68 ist das Chromatogramm von ungealtertem Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK dargestellt. Im Retentionszeitbereich von 2 Minuten bis 18 Minuten lassen sich die Moleküle des mineralischen Kraftstoffs finden. In Abbildung 69 ist der Bereich des Kraftstoffs genauer dargestellt. Der Kraftstoffbereich lässt sich nicht genauer analysieren, da die Substanzen im Chromatogramm überlagern.

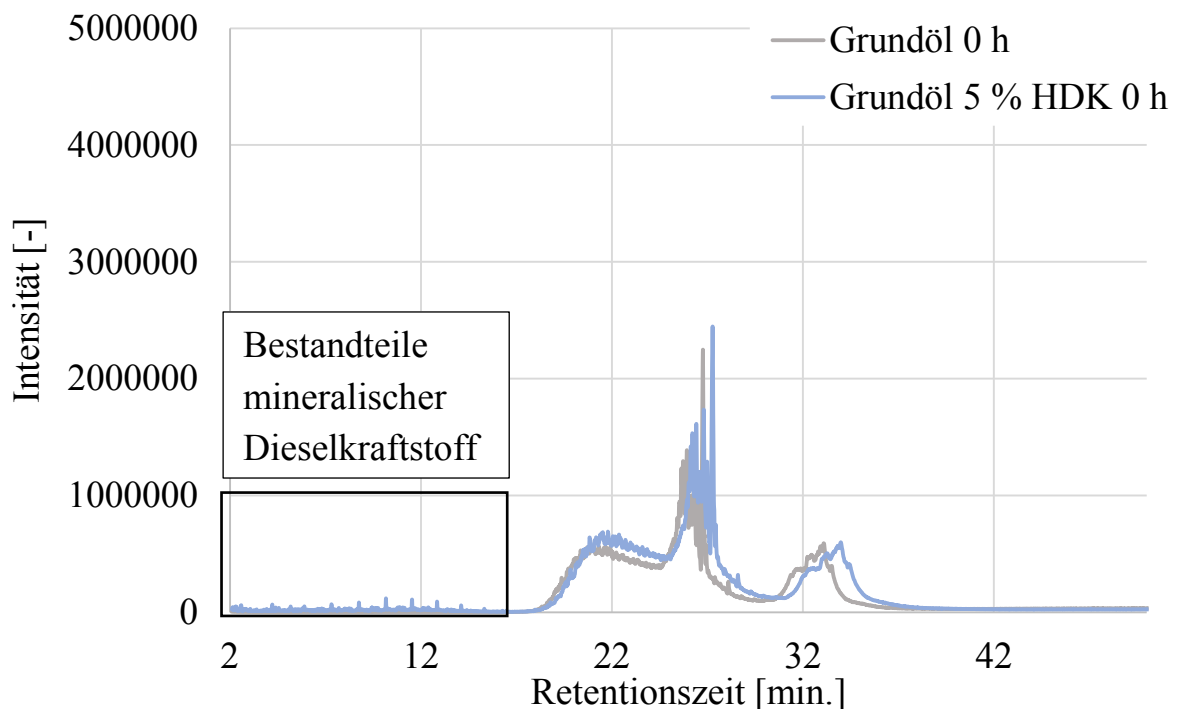


Abbildung 68: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealtert

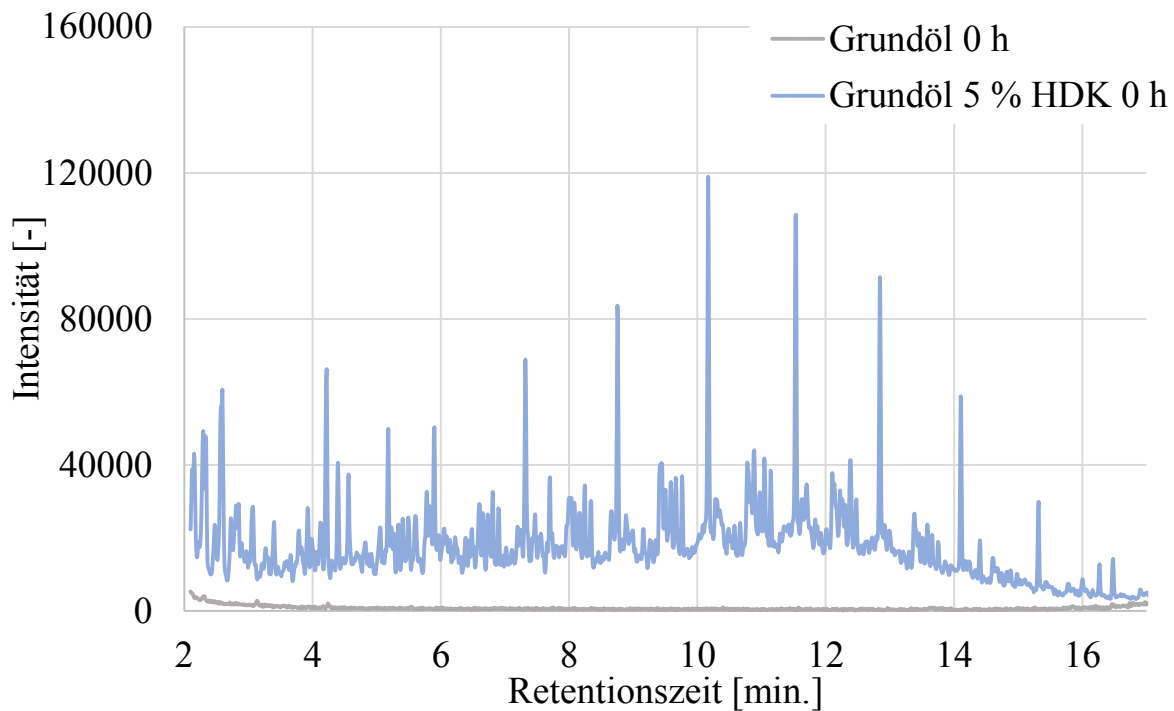


Abbildung 69: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealtert (Zoom aus Abbildung 68)

Zur besseren Untersuchung des Kraftstoffeinflusses auf die Grundöl-Alterung wurden Versuche in den einzelnen Modellschubstanzen durchgeführt. Der MDK besteht aus fünf Modellschubstanzen. In Abbildung 70 sind die Chromatogramme für die Proben mit MDK und HDK im Vergleich zu reinem Grundöl dargestellt. Isododecan und Indan konnten nicht detektiert werden, da sich diese mit dem Lösemittelpeak überlagern. In den Chromatogrammen gibt es eine leichte Verschiebung da die Messungen mit deutlichem zeitlichem Abstand erfolgten und in der Zwischenzeit das Messsystem auch gewartet und umgebaut wurde. Abbildung 71 zeigt den Bereich der Modellschubstanzen in der GC-FID Messung. In der GC-FID konnten alle Modellschubstanzen detektiert werden. GC-FID Messungen wurden bei Proben durchgeführt, die dadurch einen Mehrerwerb an Informationen liefern konnten.

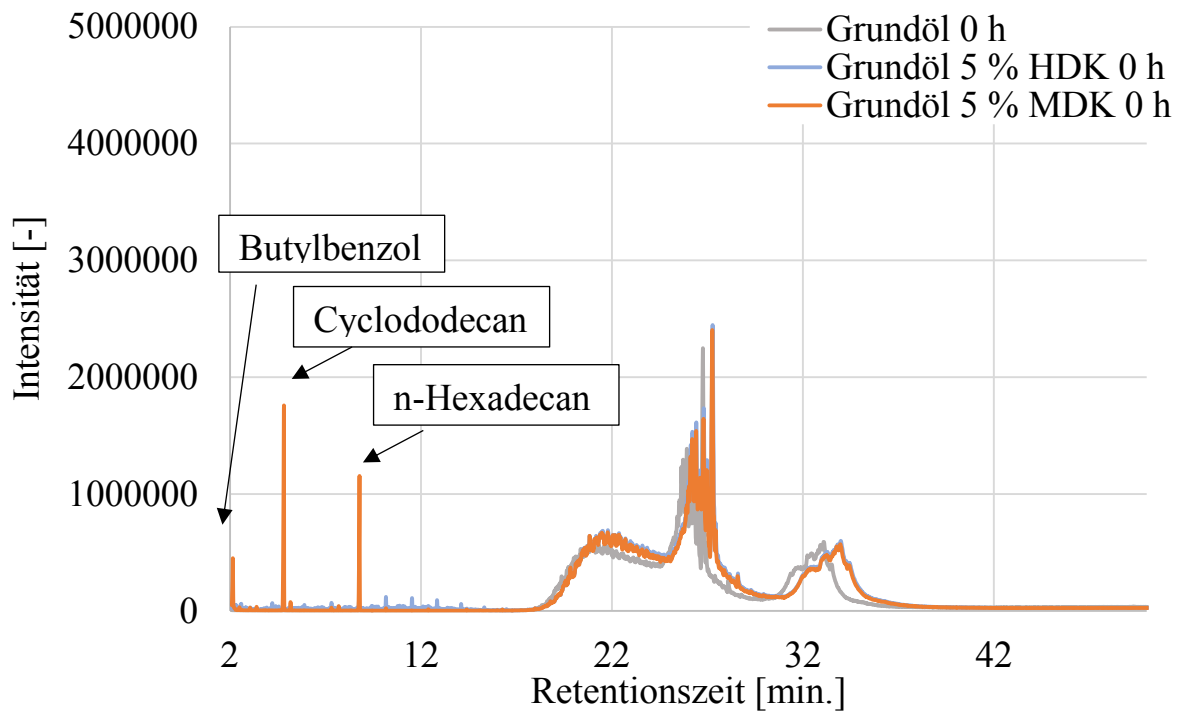


Abbildung 70: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % HDK und Grundöl 5 % MDK ungealtert

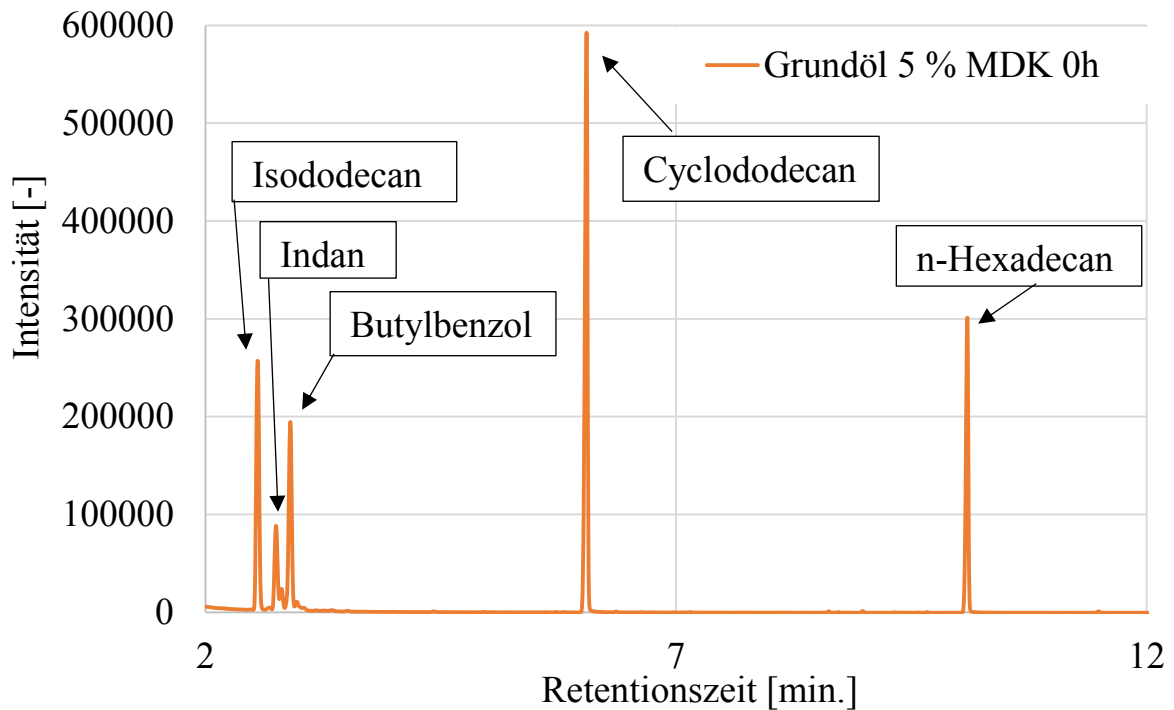


Abbildung 71: GC-FID Chromatogramm von Grundöl mit 5 % MDK ungealtert (Zoom 2 Minuten bis 12 Minuten)

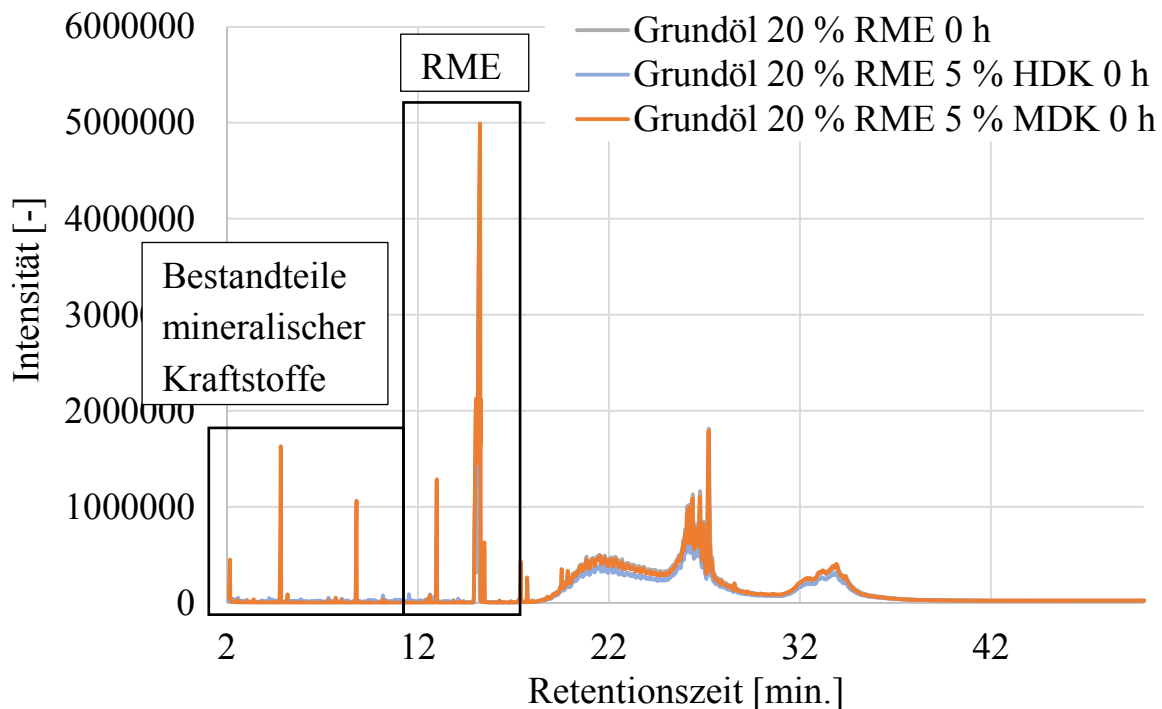


Abbildung 72: GC-MS Chromatogramm von Grundöl mit 20 % RME, Grundöl mit 20 % RME und 5 % HDK und Grundöl mit 20 % RME und 5 % MDK ungealtert

Zusätzlich wurden die Kraftstoff- und Modellschubstanz-Proben mit 20 % RME untersucht. In Abbildung 72 sind die Chromatogramme von Grundöl mit 20 % RME und 5 % eines Kraftstoffs dargestellt. Der Bereich des RME überlagert sich leicht mit dem des HDK, die Modellschubstanzen des MDK sind dagegen vom RME getrennt. In den LC-QTOF Untersuchungen konnten die Kraftstoffbestandteile weder aus dem HDK noch aus dem MDK detektiert werden. Die Aromaten und Alkane des Kraftstoffs sind zu unpolar, um sie mit der APCI-Quelle zu ionisieren.

In den FTIR- und GPC-RI-Untersuchungen konnten keine Unterschiede in den Spektren beobachtet werden. Die Spektren der Proben mit Grundöl und 5 % HDK oder 5 % MDK zeigten nur die Banden, die auch schon für die Reinproben detektiert wurden. Bei den Proben mit 20 % RME und 5 % HDK oder 5 % MDK zeigte sich das gleiche Bild wie bei den ungealterten Proben aus Kapitel 5.3.

Für die Proben mit Squalan und den Kraftstoffen konnten die Modellschubstanzen und der Bereich des mineralischen Dieselmotorkraftstoffs identifiziert werden. Im Folgenden soll auf diese Ergebnisse nicht weiter eingegangen werden, da diese als Vergleichsproben parallel untersucht wurden und keine Auffälligkeiten zeigten.

5.5.2 Analyseergebnisse von Grundöl oder Squalan mit HDK oder MDK gealtert bei 110 °C

Die Alterungen bei 110 °C zeigen in den GC-MS Untersuchungen einen Abbau der Kraftstoffbestandteile. In Abbildung 73 sind die Chromatogramme von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealtert und gealtert bei 110 °C dargestellt. Der markierte Bereich zeigt den Bereich der Kraftstoffe. In Abbildung 74 ist der markierte Bereich aus Abbildung 73 vergrößert dargestellt. Im Bereich von Retentionszeit 2 Minuten bis 7 Minuten ist ein Teil der Kraftstoffbestandteile nicht mehr detektierbar, der Bereich von 7 Minuten bis 17 Minuten zeigt eine geringe Abnahme des HDK. Der HDK hat sich auf $42,5 \% \pm 5 \%$ der Ausgangsmenge verringert. Die Abnahme wurde durch Integration der Fläche in Bezug auf die Gesamtfläche des GC-MS-Spektrums im Retentionszeitbereich von 2 Minuten bis 17 Minuten bestimmt. Für die Probe mit Squalan und 5 % HDK ergab sich eine Abnahme des HDK auf $47 \% \pm 5 \%$ der Ausgangsmenge nach einer Alterung über 24 Stunden bei 110 °C. Wie zu erwarten war, ist im Rahmen der Messgenauigkeit die Restmenge des HDK in den Proben mit Grundöl oder Squalan gleich.

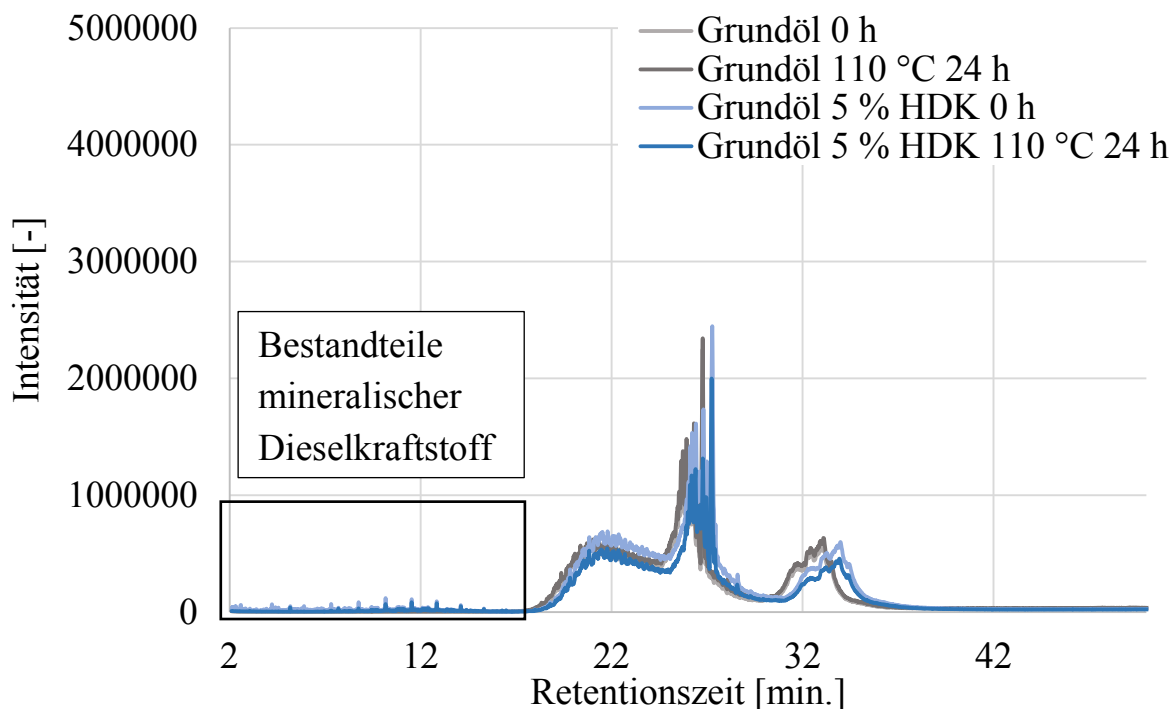


Abbildung 73: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % HDK ungealtert und gealtert bei 110 °C für 24 Stunden

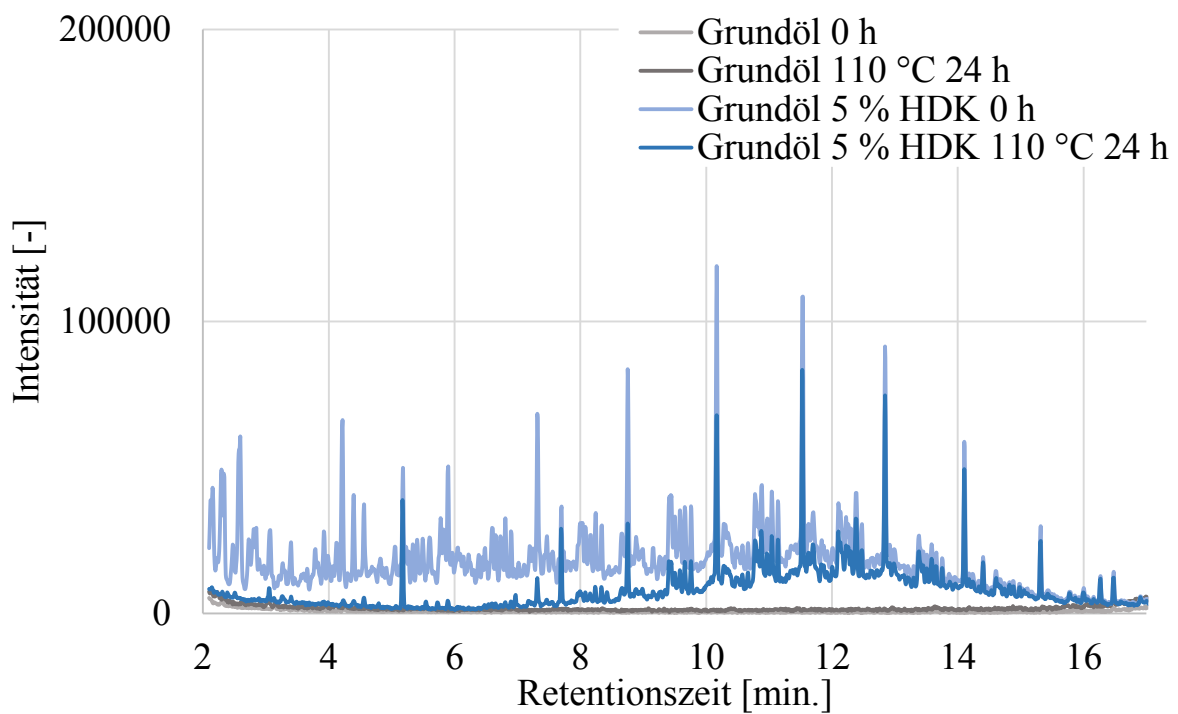


Abbildung 74: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % HDK ungealtert und gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (Zoom 2 Minuten bis 17 Minuten)

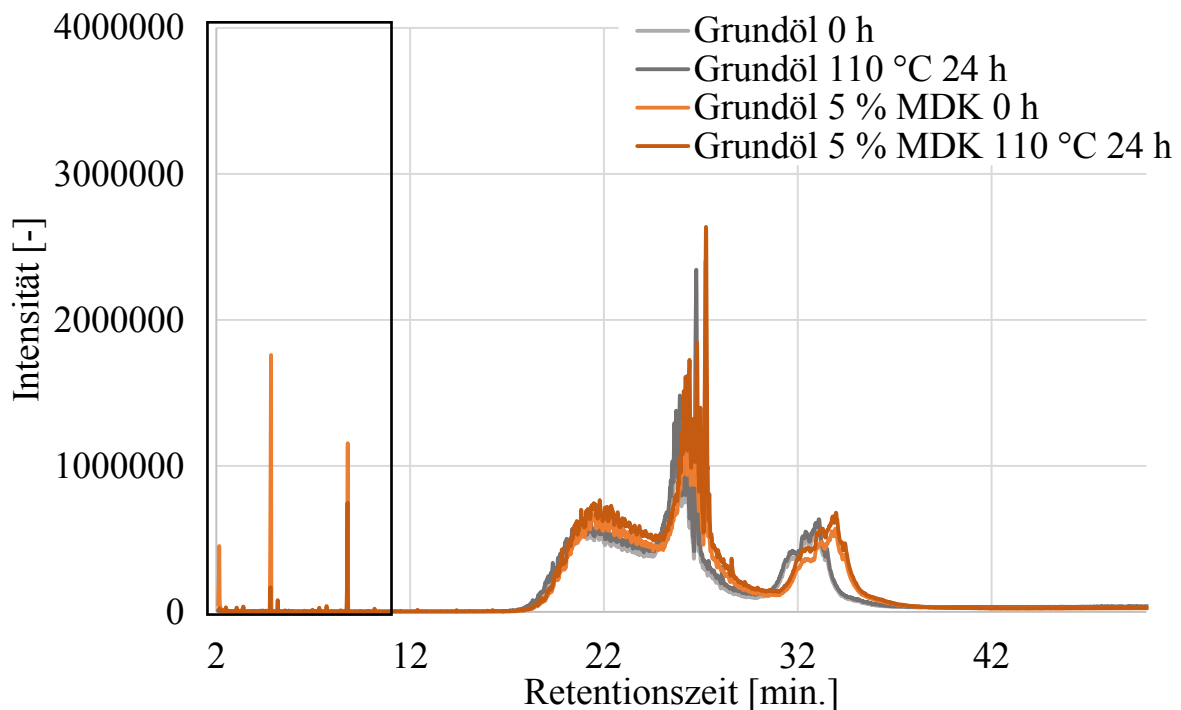


Abbildung 75: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % MDK ungealtert und gealtert bei 110 °C für 24 Stunden

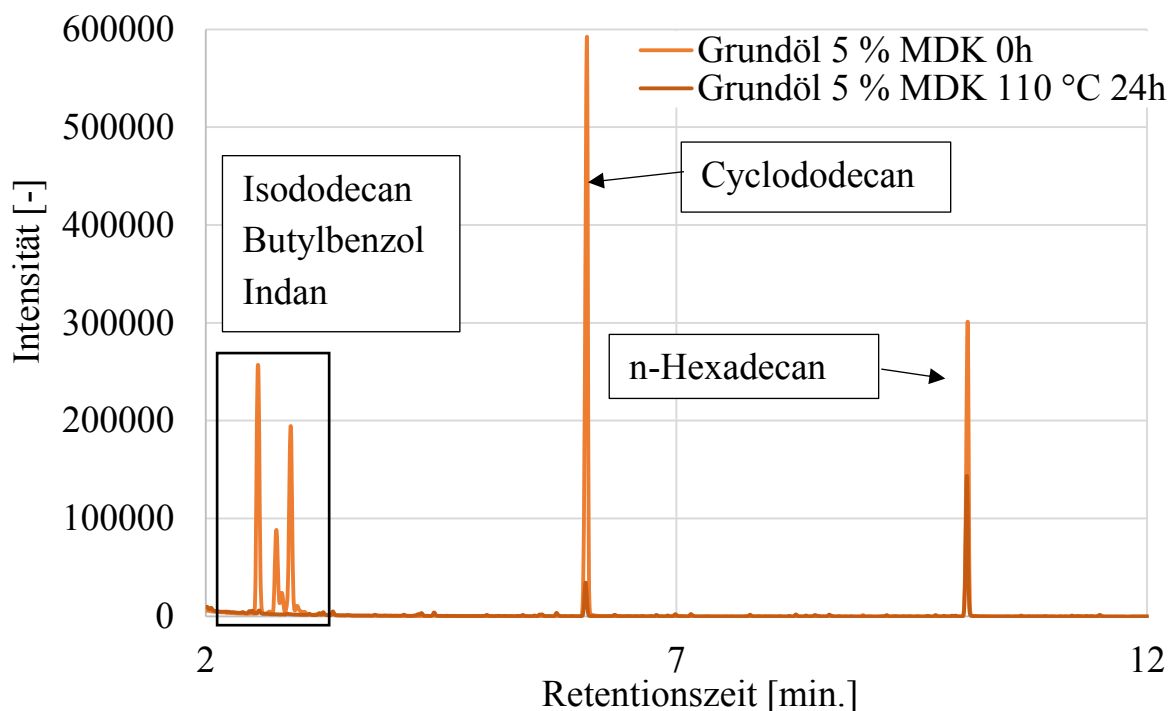


Abbildung 76: GC-FID Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % MDK ungealtert und gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (Zoom 2 Minuten bis 12 Minuten)

Für die Probe mit MDK wurde der Abbau der Modellsubstanzen ebenfalls untersucht (Abbildung 75). Für eine genauere Untersuchung des Abbaus der Modellsubstanzen wurde hier auf eine GC-FID Messung zurückgegriffen, da in dieser Messung die Modellsubstanzen des MDK vollständig erfasst werden konnten (Abbildung 76). Isododecan, Butylbenzol und Indan konnten nicht mehr nachgewiesen werden, Cyclododecan ist noch zu $6 \% \pm 5 \%$ und n-Hexadecan noch zu $50 \% \pm 5 \%$ in der gealterten Probe vorhanden. In der Probe mit Squalan und 5 % MDK haben sich das Isododecan, Butylbenzol und Indan nach 24 Stunden Alterung bei 110 °C auch vollständig abgebaut. Das Cyclododecan konnte noch zu $16 \% \pm 5 \%$ und das n-Hexadecan konnten noch zu $62 \% \pm 5 \%$ nachgewiesen werden. In der Probe mit Squalan und 5 % MDK haben sich die Modellsubstanzen weniger stark abgebaut als in den Proben mit Grundöl, wobei die Differenz zwischen den Messungen bei 110 °C nicht signifikant ist. Es kann festgehalten werden, dass sich die Menge der Kraftstoffbestandteile in den Proben sowohl mit HDK-Kraftstoff wie auch mit dem MDK Gemisch, verringert hat, es allerdings keinen Nachweis für Reaktionsprodukte in den Proben gibt, die nicht schon in Kapitel 5.2 gefunden wurden. Nach der Alterung der Probe konnten auch im Destillat keine Kraftstoffbestandteile nachgewiesen werden. Die durch die Alterung gebildeten Reaktionsprodukte des Kraftstoffs bzw. der

Modellsubstanzen waren möglicherweise zu leichtflüchtig und konnten nicht im Auffangbehälter des Destillats nachgewiesen werden. In den Untersuchungen mit LC-QTOF konnten keine neuen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, was die Annahme stützt, dass die Reaktionsprodukte die bei 110 °C entstanden sind, aus der Probe ausgedampft sein müssen und nicht im Destillat aufgefangen werden konnten.

Die FTIR-Spektren dieser Versuchsreihen zeigten wie schon in den Kapiteln 5.1 und 5.2 keine Änderungen nach 24 Stunden Alterung bei 110 °C. Das gleiche gilt für die Ergebnisse der GPC-RI Messungen.

Für die Proben mit Grundöl oder Squalan, 5 % HDK oder 5 % MDK und 20 % RME wurde wie schon in Kapitel 5.3 eine Phasentrennung nach der Alterung bei 110 °C beobachtet. Die beiden Phasen jeder Probe wurden mit GC-MS und LC-QTOF untersucht. Es konnten keine Unterschiede zu den Untersuchungen aus Kapitel 5.3 in den Massenspektren gefunden werden. Es scheint, dass für diese Proben die Intensität der potentiellen gebildeten Reaktionsprodukte zu gering ist, dass sie in der GC-MS oder LC-QTOF detektiert werden konnten. In den FTIR-Spektren wurde wie schon in Kapitel 5.3 ein leichte Aufweitung der Carbonyl-Bande beobachtet und in den GCP-RI Untersuchungen der Proben zeigt sich wie schon in Kapitel 5.3 eine geringe Menge an hochmolekularen Reaktionsprodukten. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass kein direkter Einfluss der Kraftstoffe auf die Proben, die bei 110 °C gealtert wurden, zeigt.

5.5.3 Analyseergebnisse von Grundöl oder Squalan mit HDK oder MDK gealtert bei 170 °C

Bei den Alterungen mit 170 °C lassen sich für die Probe mit Grundöl und 5 % HDK oder 5 % MDK kurzkettige Reaktionsprodukte nachweisen, die im reinen Grundöl nicht aufgetreten sind. In Abbildung 77 und Abbildung 79 sind die Chromatogramme der Proben im Vergleich und in Abbildung 78 und Abbildung 80 ist eine Vergrößerung des Retentionszeitbereichs von 2 Minuten bis 17 Minuten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der HDK in der Probe vollständig abgebaut oder ausgetragen wurde und sich Reaktionsprodukte gebildet haben. Das gleiche gilt für die Probe mit dem MDK. In Tabelle 55 sind die eindeutig identifizierten Reaktionsprodukte beider Proben aufgeführt.

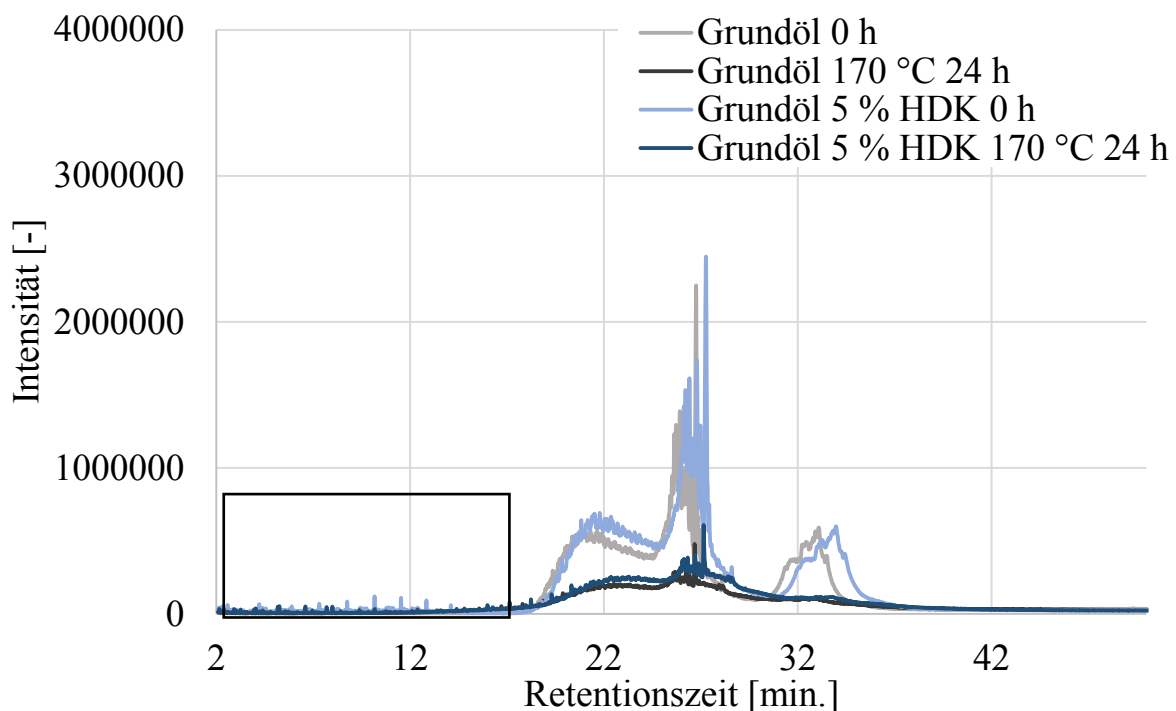


Abbildung 77: Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealterte und gealtert bei 170 °C für 24 Stunden

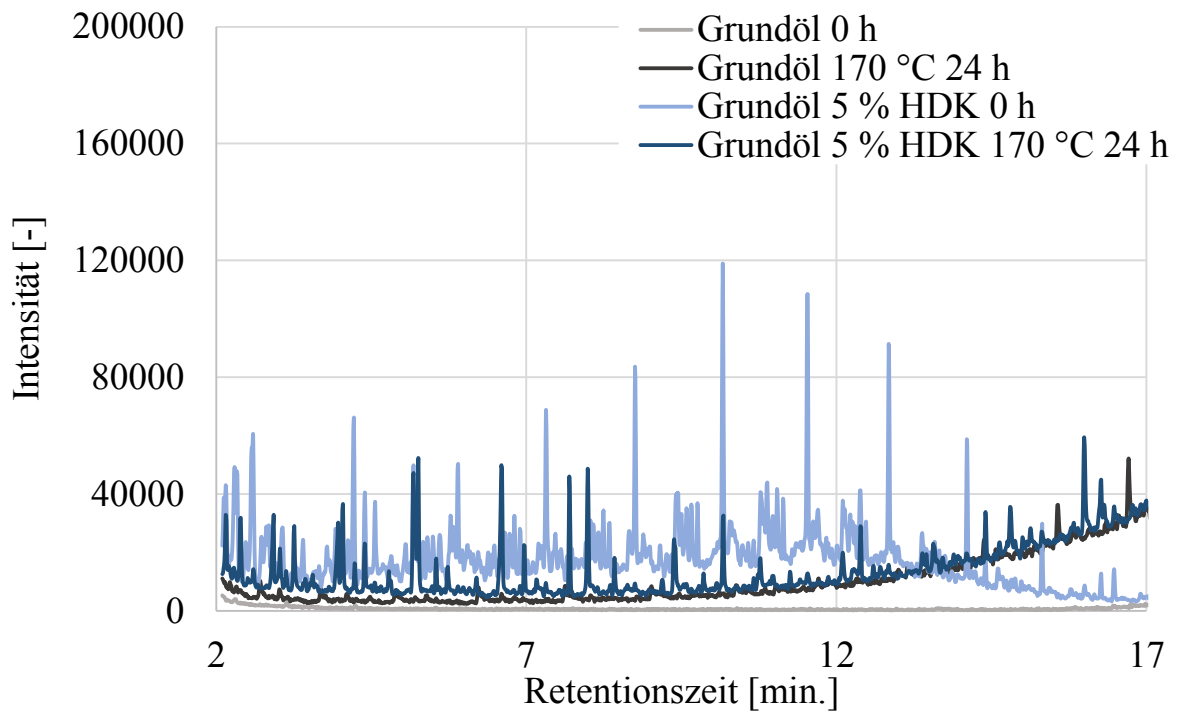


Abbildung 78: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealterte und gealtert bei 170 °C für 24 Stunden (Zoom aus Abbildung 78 im Bereich 2 Minuten bis 17 Minuten)

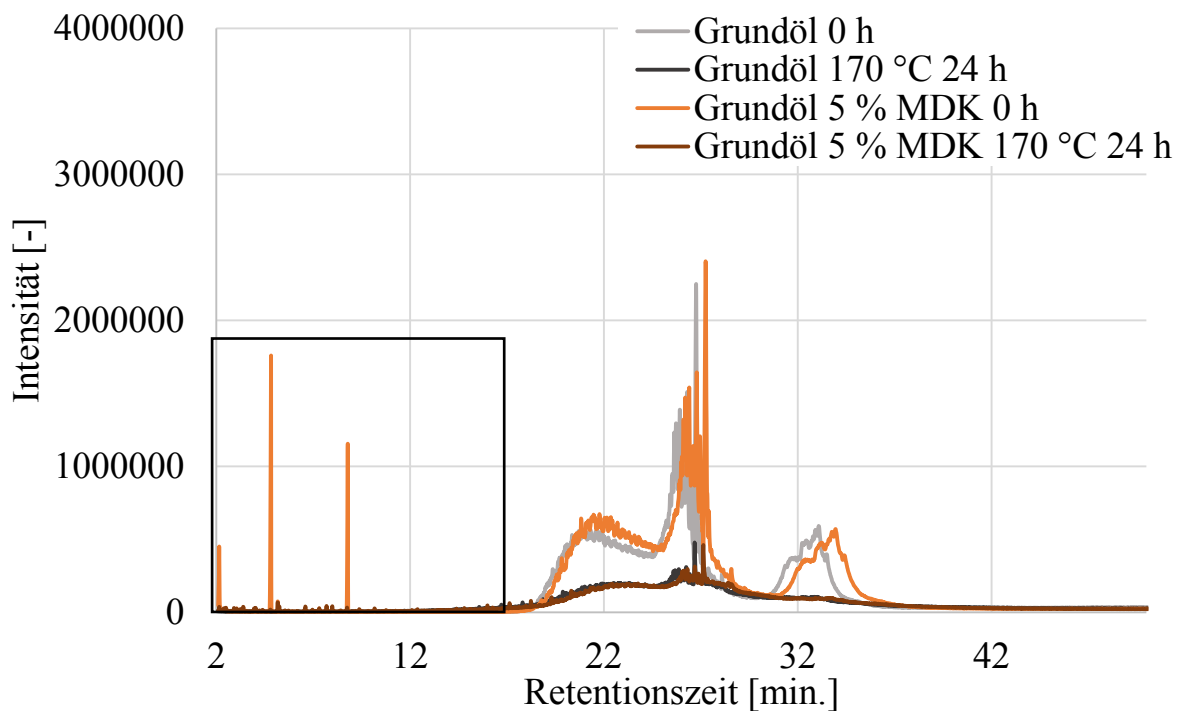


Abbildung 79: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % MDK ungealterte und gealtert bei 170 °C für 24 Stunden

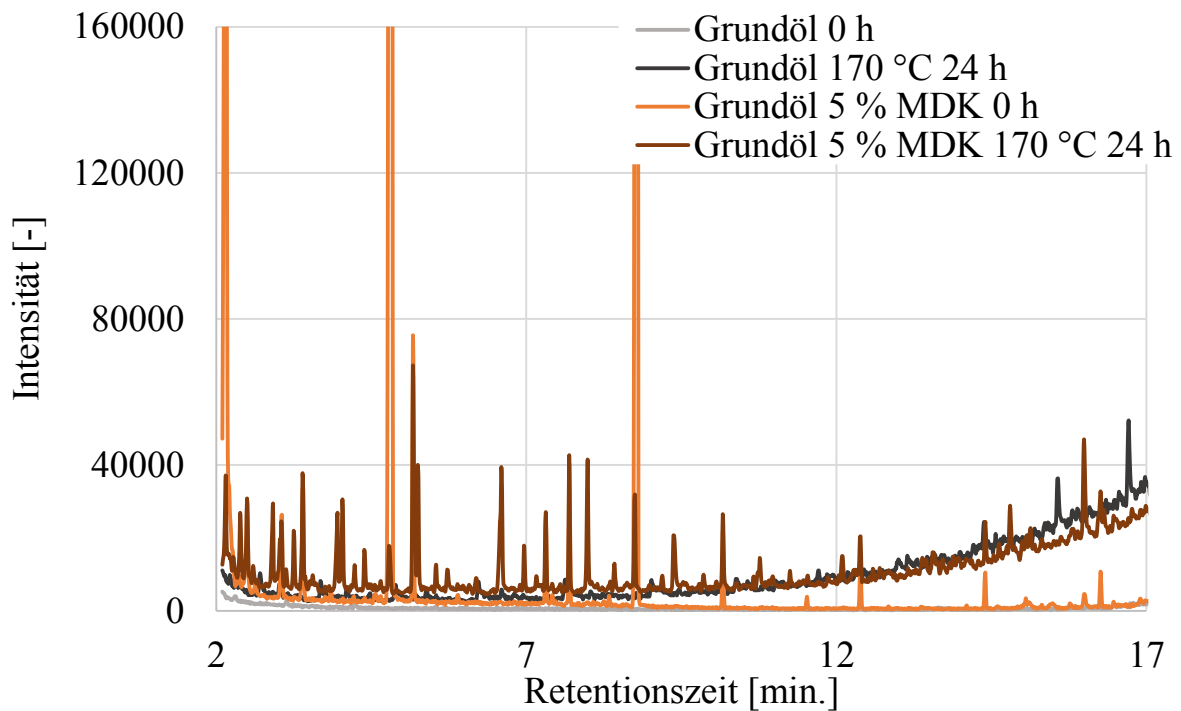


Abbildung 80: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % MDK ungealterte und gealtert bei 170 °C für 24 Stunden (Zoom aus Abbildung 65 im Bereich 2 Minuten bis 17 Minuten)

Tabelle 55: Identifizierte Reaktionsprodukte der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Grundöl Probe mit 5 % HDK oder 5 % MDK

Ret. Time [min.]	Molekül-bezeichnung	CAS Nr.	Summenformel	Grundöl 5 % HDK 170 °C 24h	Grundöl 5 % MDK 170 °C 24h
2,4	Nonanal	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	94,9	93,7
2,5	Undecan	1120-21-4	C ₁₁ H ₂₄		97,0
2,9	Oktansäure	124-07-2	C ₈ H ₁₆ O ₂	91,7	93,0
3,3	Decenal	112-31-2	C ₁₀ H ₂₀ O	94,2	91,0
3,4	Dodecan	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆		97,0
4,0	Nonansäure	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	95,7	95,7
8,8	n-Hexadecan	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄		96,1

Die gemessenen Reaktionsprodukte decken sich zum Teil mit den Destillatanalysen der reinen Grundöl Probe, die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurden. Es konnten neben Aldehyden auch Alkane und organische Säuren nachgewiesen werden. Da die Destillatanalyse keine bessere Auftrennung der

Probe zugelassen hat, kann nicht einwandfrei bestätigt werden, ob sich die Alkane und Aldehyde auch im Destillat der reinen Grundöl-Probe finden lassen. Ein Vergleich der detektierten Reaktionsprodukte mit den Analysen der Probe mit Grundöl und 20 % RME (Tabelle 41) zeigt, dass es für diese Proben auch Überschneidungen gibt. Fast alle Moleküle aus Tabelle 55 konnten auch in der Probe mit Grundöl und 20 % RME nachgewiesen werden. Die einzige Ausnahme stellt das n-Hexadecan der MDK Probe dar, da dieses zugegeben wurde. Für die Proben mit Grundöl 20 % RME und 5 % HDK bzw. 5 % MDK können die gleichen Beobachtungen festgehalten werden. In beiden Proben lassen sich nach 24 Stunden Alterung bei 170 °C die gleichen Reaktionsprodukte wie in der Probe ohne die Kraftstoffe feststellen.

Für die Squalan-Proben dieser Versuchsreihe gilt das Gleiche. Für die Proben ohne RME-Zugabe können die gleichen kurzkettigen Reaktionsprodukte wie in den Proben ohne Kraftstoffe festgestellt werden. Das gleiche gilt im Vergleich der Squalan-Proben mit 20 % RME und 5 % HDK bzw. 5 % MDK im Vergleich zu Squalan mit 20 % RME ohne die Kraftstoffzugabe. In den Destillaten dieser Proben konnten auch keine neuen Reaktionsprodukte detektiert werden. In den Massenspektren der QTOF konnten keine zusätzlichen Reaktionsprodukte identifiziert werden. Dies liegt an der großen Menge an detektierten Massen, die bereits in den Spektren ohne Kraftstoffzugabe zu finden sind. Da die Grundsubstanzen (Grundöl oder Squalan) in Kombination mit den Kraftstoffbestandteilen bei einer Reaktion eine große Menge an möglichen Reaktionsprodukten bilden können, sind die Intensitäten dieser Reaktionsprodukte anscheinend zu gering, um auswertbare Signale liefern zu können.

In den FTIR Untersuchungen der Proben konnte in allen Analysen eine deutliche Ausprägung der Carbonyl-Bande und eine moderate Ausprägung der Hydroxy-Bande festgestellt werden. Die Ausprägungen dieser Banden zeigen sich im gleichen Ausmaß wie in den Proben ohne HDK oder MDK Zugabe. Das gleiche lässt sich für die Untersuchungen mit der GPC-RI festhalten. Auch hier zeigen die Chromatogramme keine Änderung in der Ausprägung der hochmolekularen Reaktionsprodukte.

5.5.4 Zusammenfassung des Kapitels

Zusammenfassend lässt sich für dieses Kapitel festhalten, dass nach 24 Stunden Alterung bei 110 °C für die Grundöl-Proben mit HDK noch 42,5 % ± 5 % des HDK in der Probe nachgewiesen wurde. In der Probe mit Squalan und 5 % HDK waren noch 47 % ± 5 % des HDK in der Probe nachzuweisen. Von den fünf Modellsubstanzen des MDK konnten noch 6 % ± 5 % des Cyclododecan und 50 % ± 5 % des n-Hexadecan in der Grundöl-Probe nachgewiesen werden. In den Proben mit Squalan und 5 % MDK waren noch 16 % ± 5 % Cyclododecan und 62 % ± 5 % n-Hexadecan vorhanden. Das Isododecan, Butylbenzol und Indan konnte nach 24 Stunden Alterung bei 110 °C nicht mehr nachgewiesen werden. In den GC-MS und LC-QTOF Untersuchungen konnten keine Reaktionsprodukte identifiziert werden. Die Modellkraftstoffe zeigten weder in den FTIR noch in den GPC-RI Untersuchungen, für die Proben die bei 110 °C gealtert wurden, einen nennenswerten Einfluss auf die Alterung. Für die Proben mit 5 % HDK oder 5 % MDK und 20 % RME wurde ebenfalls kein Einfluss der Modellkraftstoffe nachgewiesen. Es gab wie schon in Kapitel 5.3 zeigt eine Phasentrennung nach der Alterung, aber hier konnten auch keine neuen Reaktionsprodukte gefunden werden.

Für die bei 170 °C für 24 Stunden gealterten Grundöl Proben mit 5 % HDK oder 5 % MDK konnten Reaktionsprodukte in der Probe gemessen werden. Ein Teil der Reaktionsprodukte wurde bereits im Destillat der reinen Grundöl Probe gemessen. Die organischen Säuren und Alkane konnten im Destillat nicht einwandfrei bestimmt werden, was unter Umständen auf die nicht vollständige Auftrennung der Probe im GC-MS zurückzuführen ist. Aufgrund der großen Menge an Signalen im Chromatogramm kann es sein, dass detektierte Reaktionsprodukte von anderen Signalen verdeckt werden oder die überlagerten Massenspektren sich nicht eindeutig identifizieren lassen. Diese Ergebnisse können auf die Squalan-Untersuchungen übertragen werden. Aus diesem Grund wurden die Versuche mit Squalan nicht explizit gezeigt. Für die Proben mit Grundöl oder Squalan 20 % RME und 5 % HDK bzw. 5 % MDK können die gleichen Beobachtungen festgehalten werden wie für die Proben ohne RME. In beiden Proben lassen sich nach 24 Stunden Alterung bei 170 °C die gleichen Reaktionsprodukte wie in der Probe ohne die Kraftstoffe feststellen. Es konnten kein direkter Einfluss der Modellkraftstoffe auf die Grundöl- oder Squalanalterung nachgewiesen werden. Auch die Proben mit 20 % RME und 5 % Modellkraftstoff verhalten sie wie die Proben mit 20 % RME.

5.6 Alterung von Grundöl mit Modellsubstanzen

In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Modellsubstanzen des MDK einzeln auf ihren Einfluss auf das Grundöl untersucht werden. Die einzelnen Modellsubstanzen wurden im gleichen molaren Verhältnis zum Grundöl oder Squalan gegen. Diese Art der Zugabe macht einen direkten Vergleich der Reaktivität der Proben möglich, da in jeder Probe die gleiche Menge an Modellsubstanz vorkommt. Für die Versuche wurden zwei Versuchsreihen angesetzt. In der ersten Versuchsreihe wurden 0,4 mmol einer jeden Modellsubstanz zu je 7,5 g Probe gegeben und bei 110 °C und 170 °C im Rancimat gealtert. In der zweiten Versuchsreihe wurden 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol einer Modellsubstanz für die Versuche verwendet. In Tabelle 56 sind die Probenzusammensetzung noch einmal tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 56 Probenzusammensetzung mit 0,4 mmol Modellsubstanzen

Grundöl	n-Hexadecan	Isododecan	Cyclododecan	Butylbenzol	Indan	1-Hexadecen	C18:2
X	0,4 mmol						
X		0,4 mmol					
X			0,4 mmol				
X				0,4 mmol			
X					0,4 mmol		
X						0,4 mmol	
X							0,4 mmol
X	0,4 mmol						0,4 mmol
X		0,4 mmol					0,4 mmol
X			0,4 mmol				0,4 mmol
X				0,4 mmol			0,4 mmol
X					0,4 mmol		0,4 mmol
X						0,4 mmol	0,4 mmol

Für den Vergleich der Proben wurden die FTIR-Spektren, GPC-RI Chromatogramme und die Viskositätsmessungen der Proben ausgewertet. In den GC-MS Untersuchungen und den LC-QTOF Messungen konnten keine neuen

Reaktionsprodukte detektiert werden, die nicht schon in vorangegangenen Ergebnissen mit Grundöl bestimmt wurden.

In den IR-Spektren der Grundöl-Proben mit 0,4 mmol einer Modellschubstanz die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurden, zeigten die Probe mit 0,4 mmol C18:2 eine leichte Ausprägung der Carbonyl-Bande (Abbildung 82, Abbildung 84). Alle anderen Modellschubstanzproben zeigten keine Alterung in den Spektren. Abbildung 81 zeigt die Proben mit 0,4 mmol einer Modellschubstanz und Abbildung 82 zeigt den markierten Bereich aus Abbildung 81 in einer vergrößerten Darstellung. Die FTIR Spektren der Versuchsreihen mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol einer Modellschubstanz sind in Abbildung 83 und Abbildung 84 dargestellt.

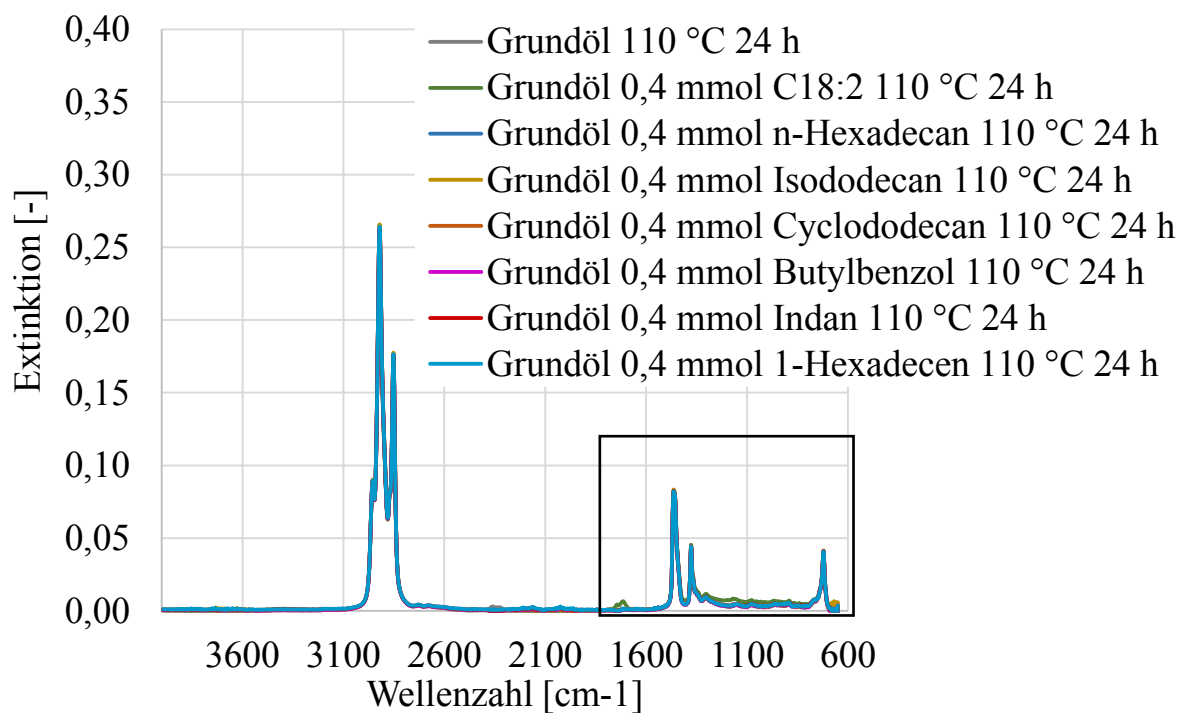


Abbildung 81: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellschubstanz (110 °C 24 h)

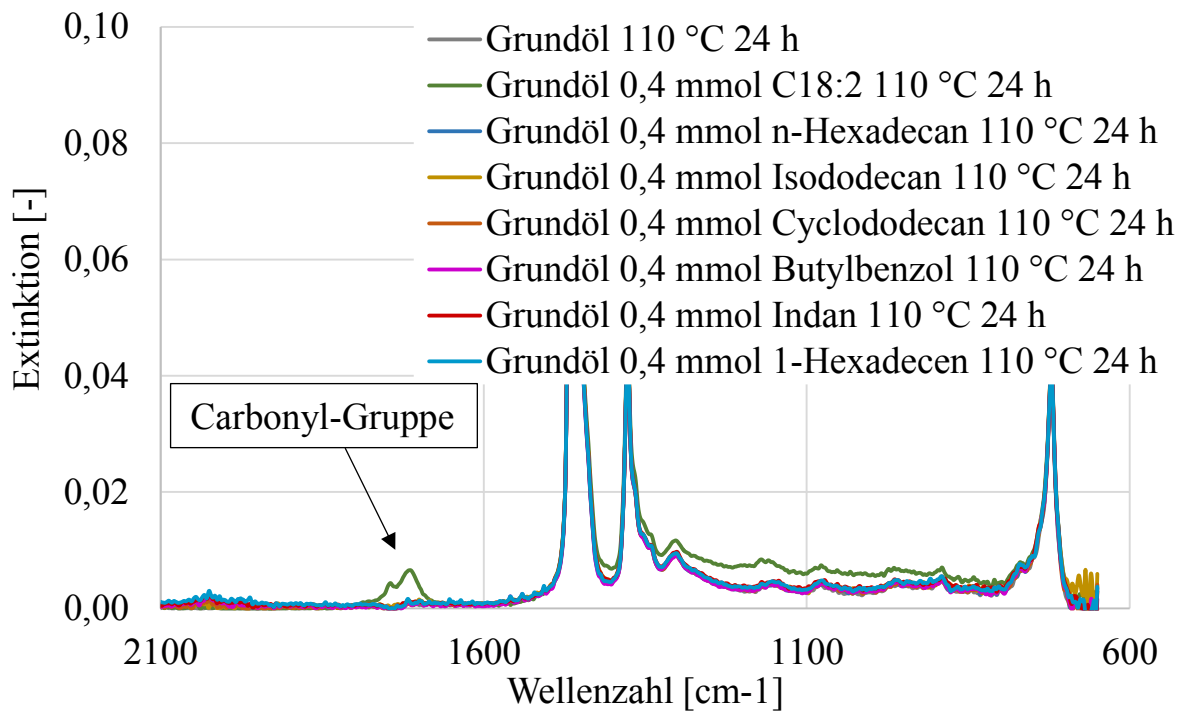


Abbildung 82: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (110 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 81)

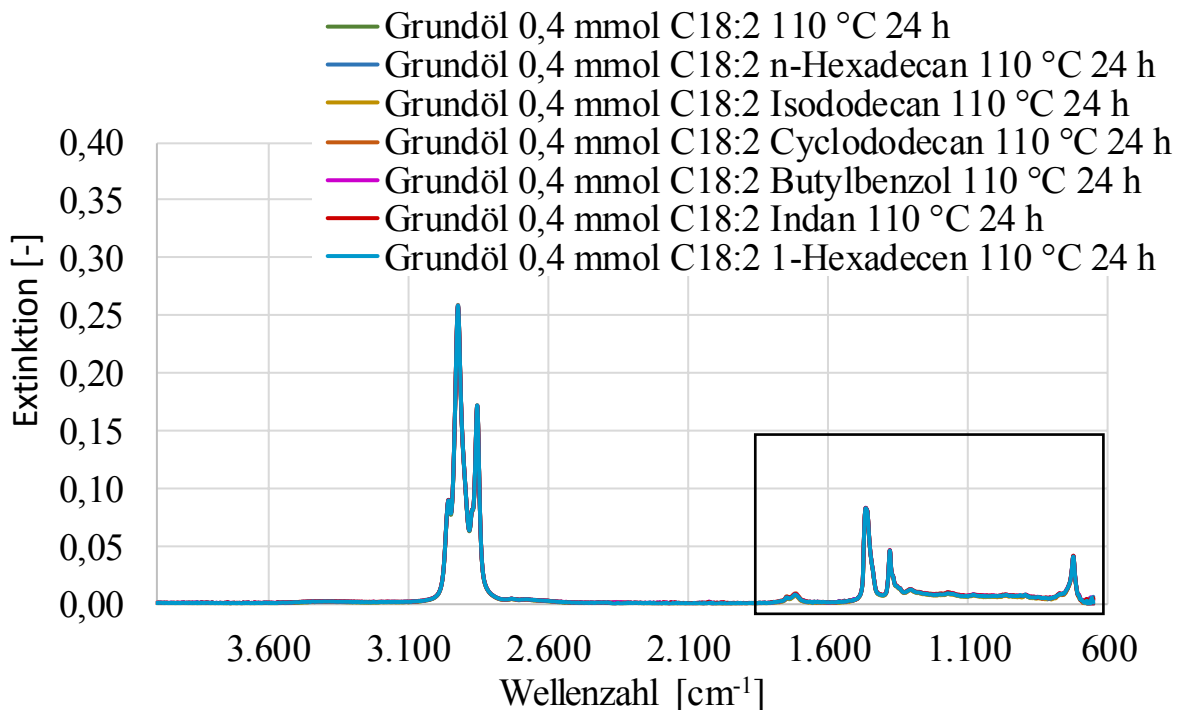


Abbildung 83 IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanz (110 °C 24 h)

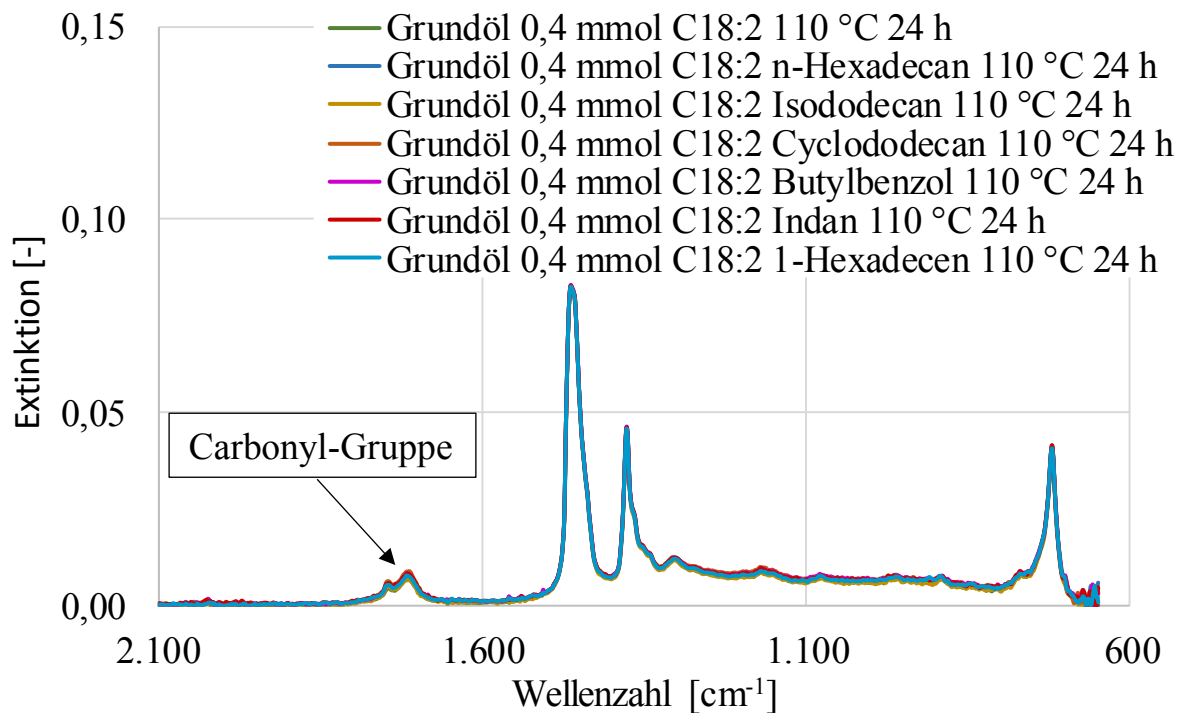


Abbildung 84 IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanzen (110 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 83)

Abbildung 85 zeigt die IR-Spektren der Grundöl Proben mit 0,4 mmol Modellsubstanzen die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurden. Es wurde eine Ausprägung der Hydroxy-Bande für alle Proben gemessen. Der Bereich der Carbonyl-Bande und der Fingerprint-Bereich wurden in Abbildung 86 und Abbildung 87 vergrößert dargestellt. Die Abbildungen wurden auf zwei Grafiken aufgeteilt, da sonst aufgrund der Menge an gemessenen Daten kein Unterschied zwischen den Proben zu sehen wäre. Abbildung 86 zeigt den Vergleich zwischen Grundöl und Grundöl mit 0,4 mmol eines der Alkane, Abbildung 87 zeigt die Proben mit den Aromaten und dem Alken. Die Proben mit den Modellsubstanzen liegen zwischen der reinen Grundöl-Probe und der Grundöl-Probe mit 0,4 mmol C18:2. Allerdings ist der Unterschied zwischen den einzelnen Proben sehr gering. Die FTIR Spektren der Proben mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol einer anderen Modellsubstanzen wurden in Abbildung 88 dargestellt. In Abbildung 89 und Abbildung 90 ist die Carbonyl-Bande und der Fingerprint Bereich vergrößert dargestellt. Die Ausprägung der Carbonyl-Bande ist für diese Proben sehr ähnlich, nur die Probe mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Indan zeigt eine etwas geringere Ausprägung.

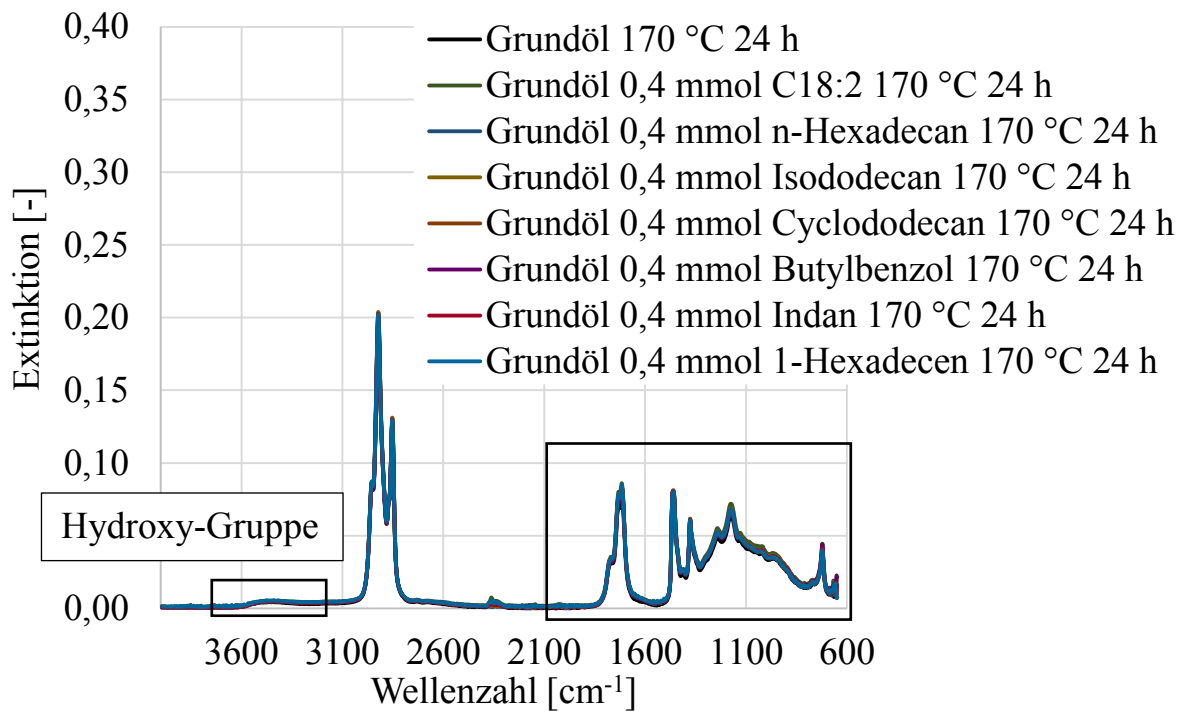


Abbildung 85: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h)

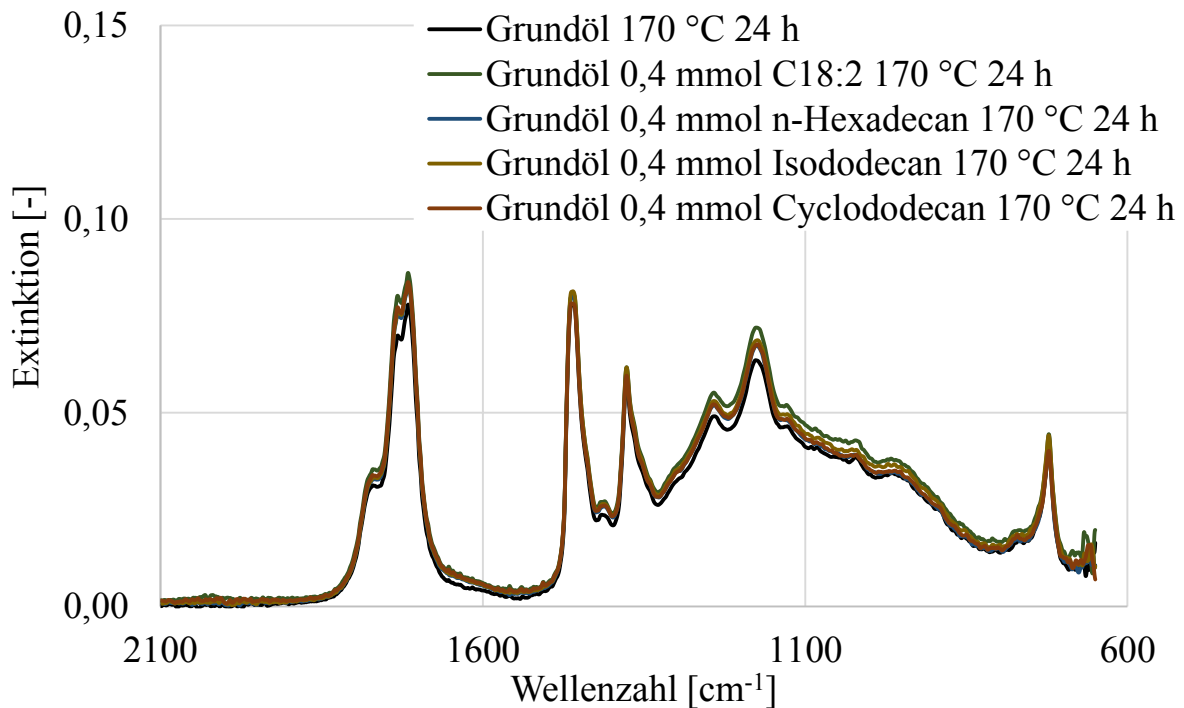


Abbildung 86: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 85 Teil 1)

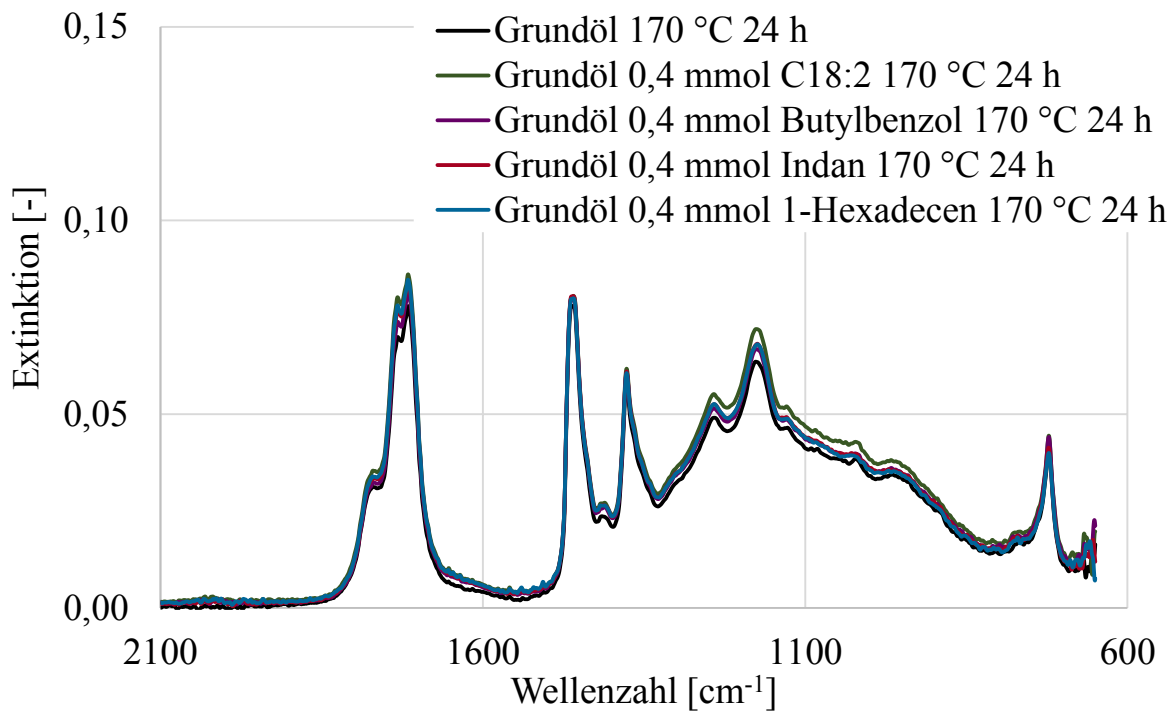


Abbildung 87: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 73 Teil 2)

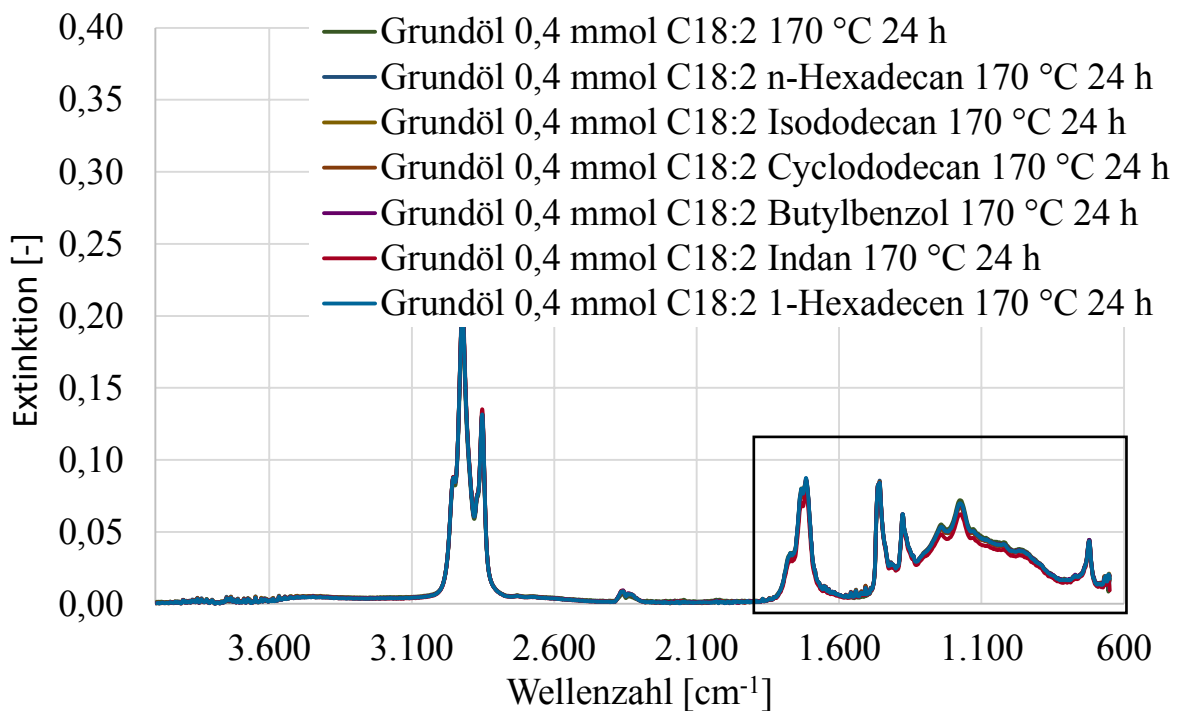


Abbildung 88: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h)

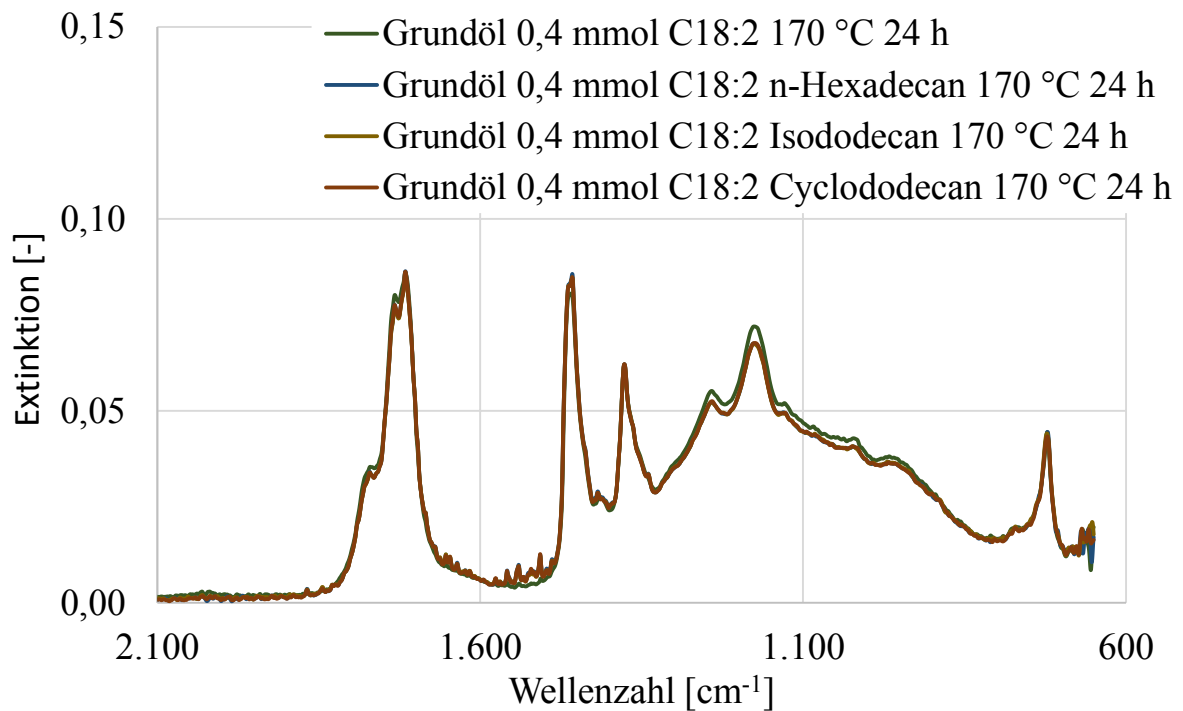


Abbildung 89: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 88 Teil 1)

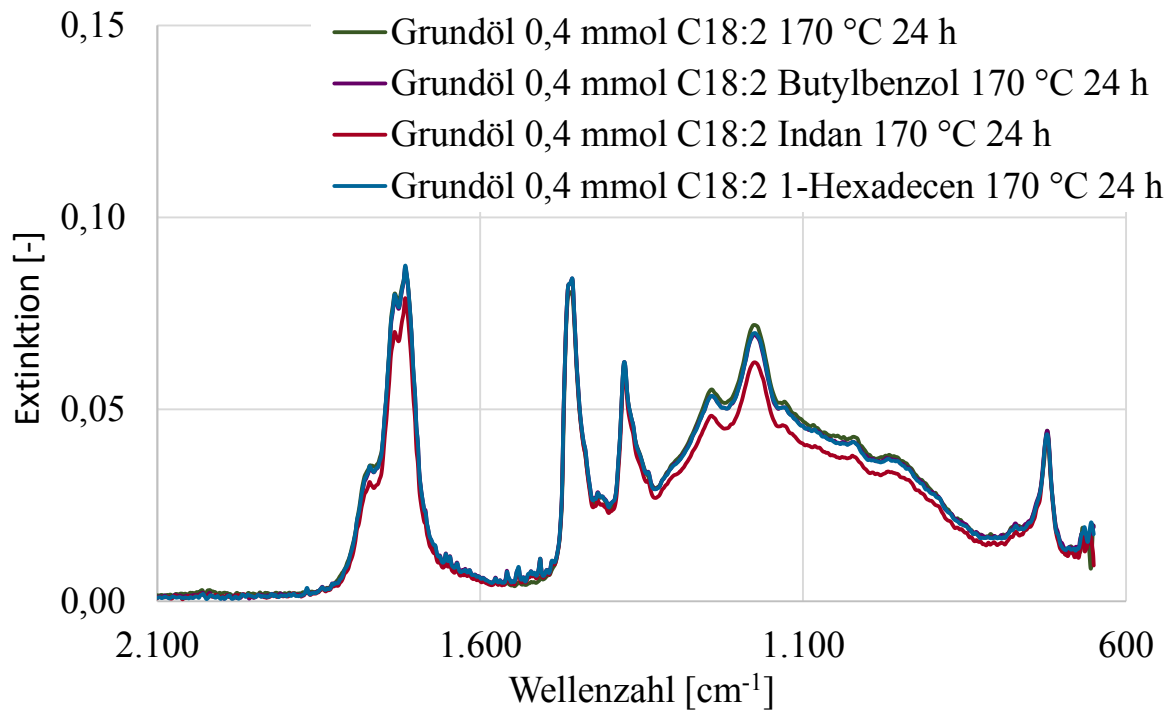


Abbildung 90: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 88 Teil 2)

Abbildung 91 zeigt das GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol einer Modells substanz, die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurden. Abbildung 92 zeigt das GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol einer Modells substanz, die bei 110 °C für 24 Stunden gealtert wurden. In den Chromatogrammen kann zwischen den einzelnen Proben kein Unterschied festgestellt werden. Keine der Modells substanz zeigt einen Einfluss auf Alterung des Grundöls.

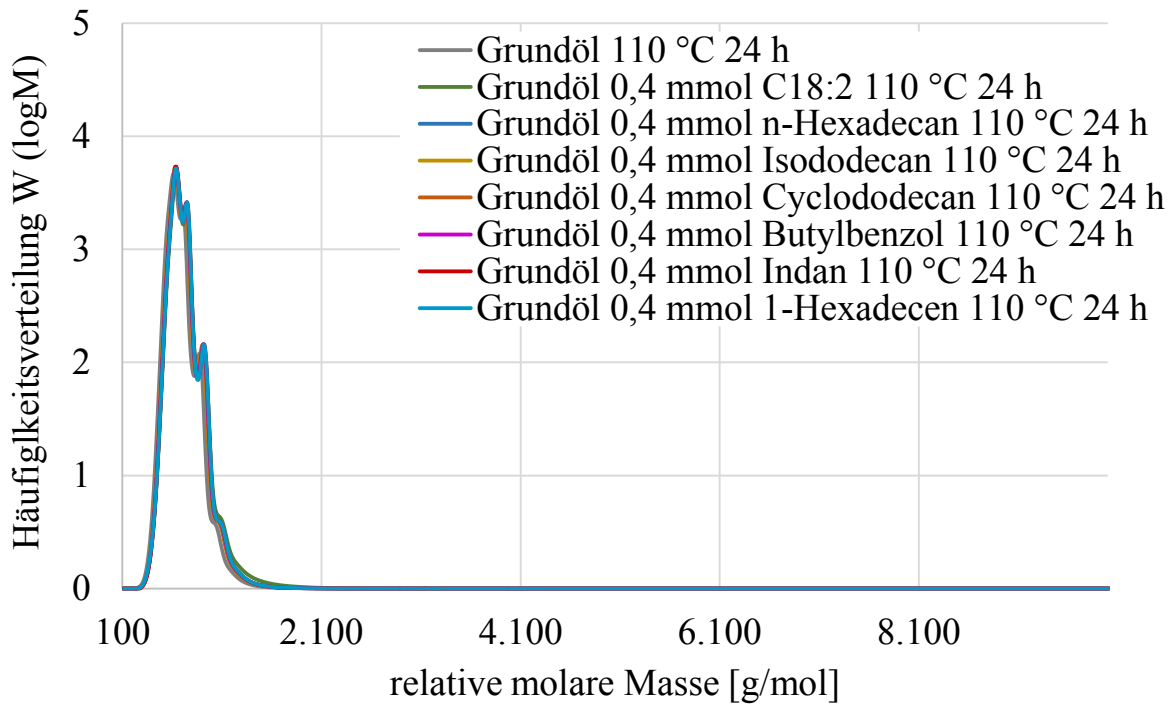


Abbildung 91: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modells substanz (110 °C 24 h)

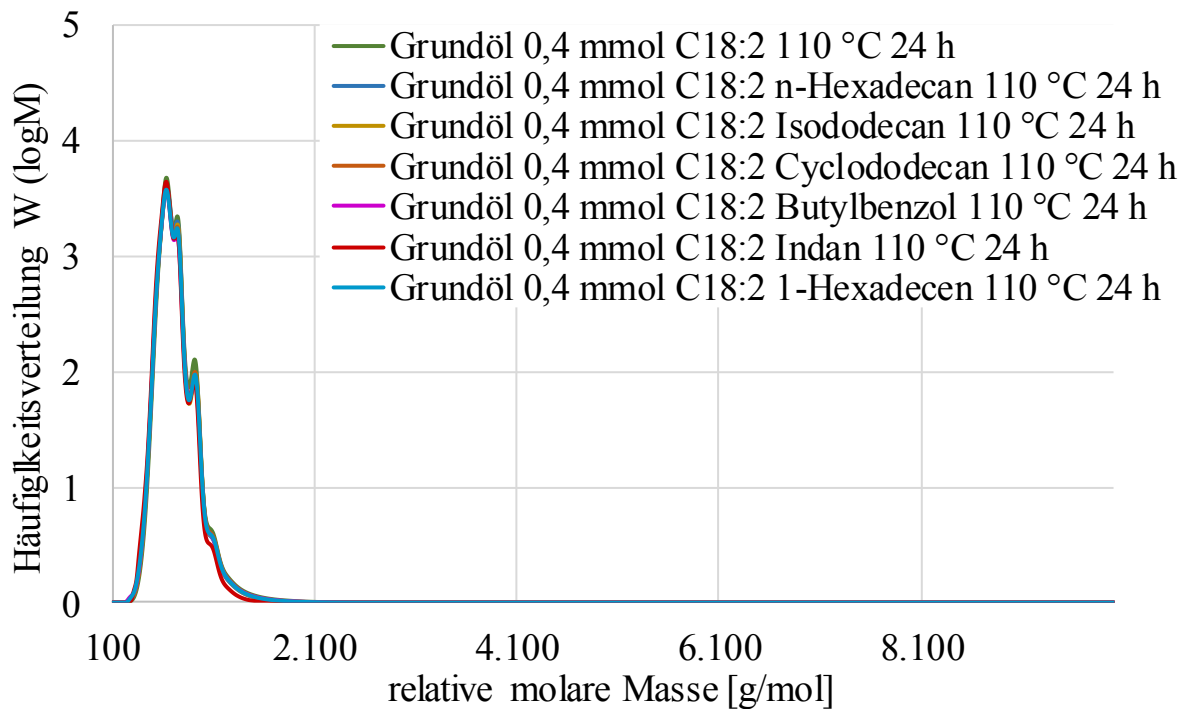


Abbildung 92: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und einer 0,4 mmol Modellschubstanz (110 °C 24 h)

Für die Grundöl-Proben mit 0,4 mmol einer Modellschubstanz ist ein Einfluss der Modellschubstanzen auf die Alterung bei 170 °C für 24 Stunden in den GPC-RI Untersuchungen erkennbar. In Abbildung 93 sind die GPC-RI Chromatogramm dargestellt und in Abbildung 94 ist der vergrößerte Bereich aus Abbildung 93 dargestellt. Wie schon in den FTIR-Spektren zeigen auch die GPC-RI Untersuchungen für die Probe mit Grundöl und 0,4 mmol C18:2 die größte Änderung in den Grafen. Die Proben mit 0,4 mmol der restlichen Modellschubstanzen liegen im Diagramm über dem gemessenen reinen Grundöl (Abbildung 91 und Abbildung 93). In Abbildung 95 sind die GPC-RI Analysen der Proben mit Grundöl und 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol einer Modellschubstanz dargestellt. Abbildung 96 zeigt den Bereich der hochmolekularen Reaktionsprodukte vergrößert dargestellt. In dieser Versuchsreihe zeigt die Probe mit Grundöl und 0,4 mmol C18:2 die größte Menge an hochmolekularen Reaktionsprodukten. Die Proben mit n-Hexadecan, Isododecan und Cyclododecan zeigt im Beisein des C18:2 keinen Unterschied in den Grafen. Die Probe mit Butylbenzol und C18:2 zeigt mit der Probe 1-Hexadecen und C18:2 einen etwas geringeren Anstieg der hochmolekularen Reaktionsprodukte, wobei die Kurve sich fast mit der des reinen C18:2 deckt. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurden noch Viskositätsmessungen dieser Proben durchgeführt.

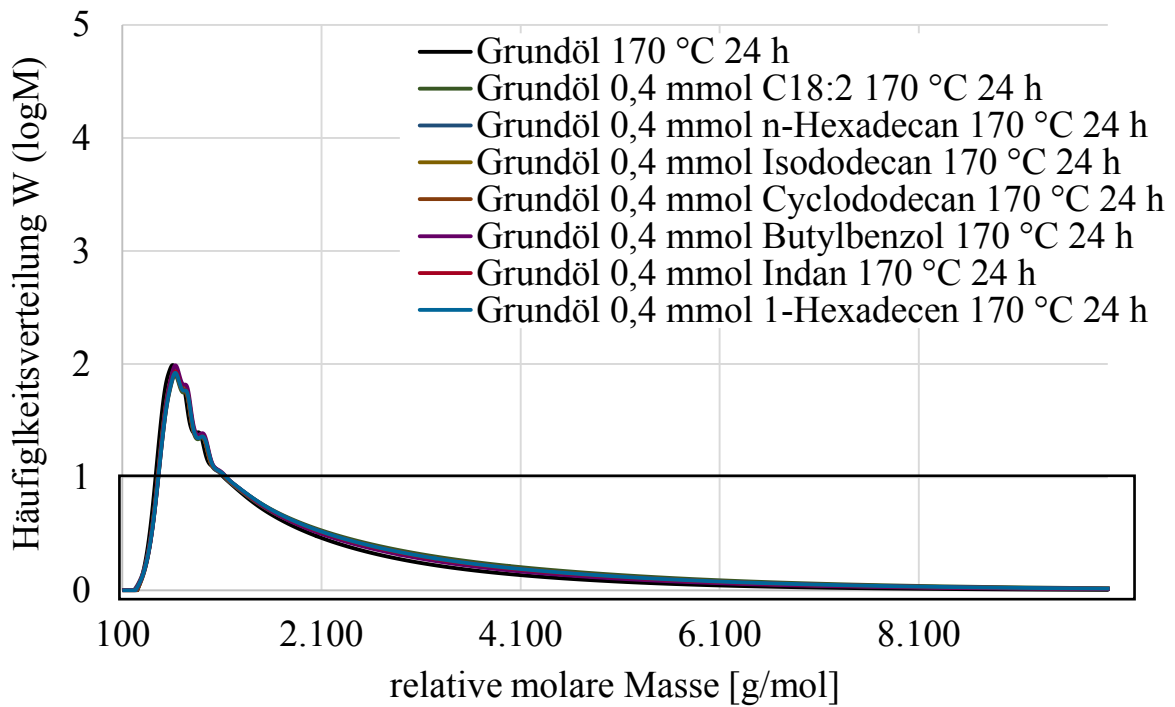


Abbildung 93: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h)

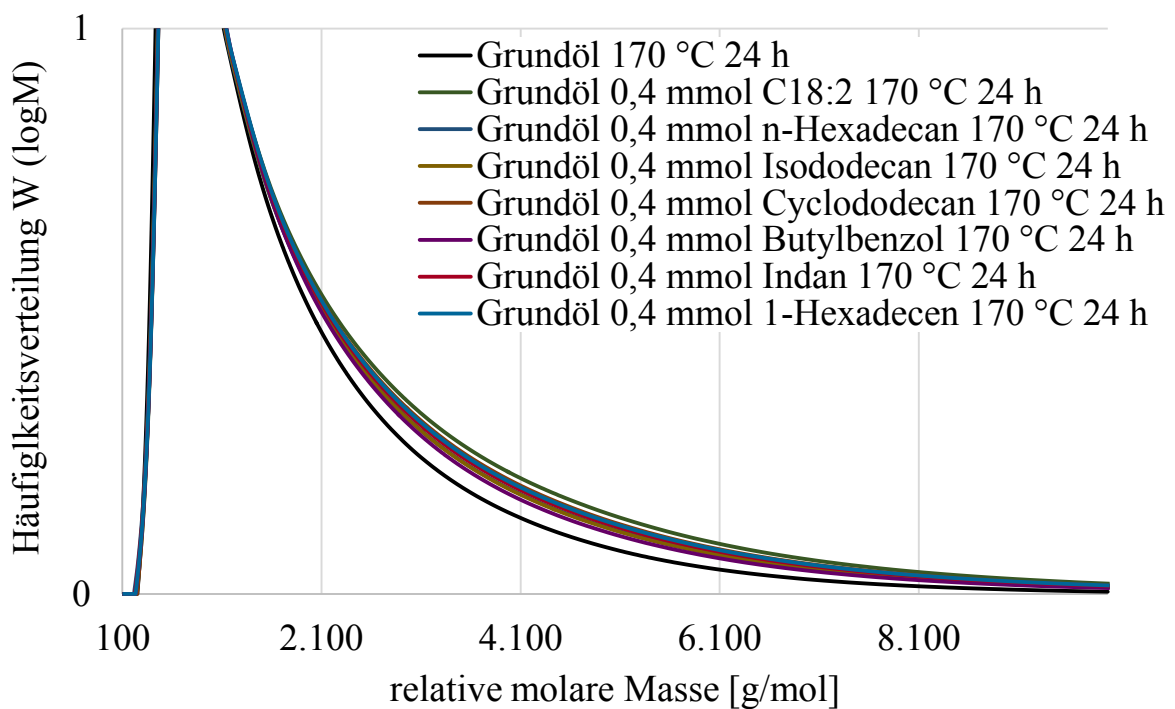


Abbildung 94: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 93)

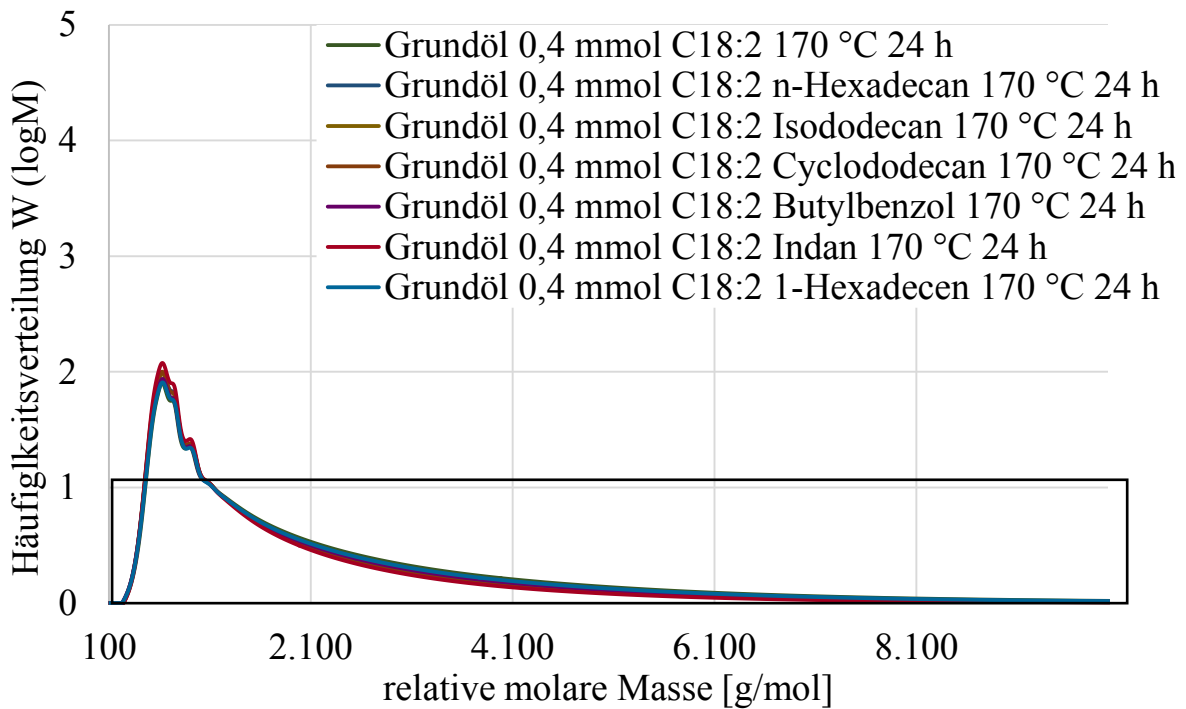


Abbildung 95: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsstoffen (170 °C 24 h)

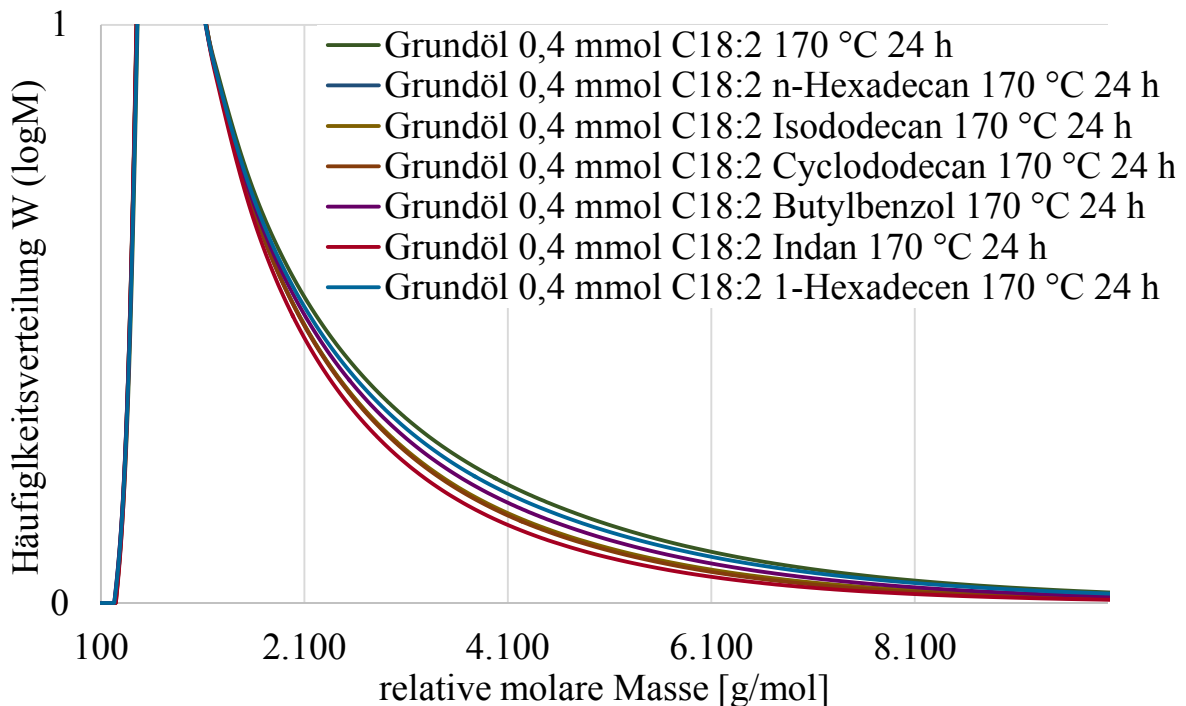


Abbildung 96: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsstoffen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 95)

In den Viskositätsmessungen zeigen die bei 170 °C gealterten Proben einen starken Anstieg der Viskosität. Die Grundöl-Probe zeigt mit 375 mm²/s den

geringsten Anstieg und die Probe mit Grundöl und 0,4 mmol C18:2 mit 473 mm²/s den größten Wert. In Tabelle 57 sind die Werte der kinematischen Viskosität gemessen bei 40 °C aufgelistet.

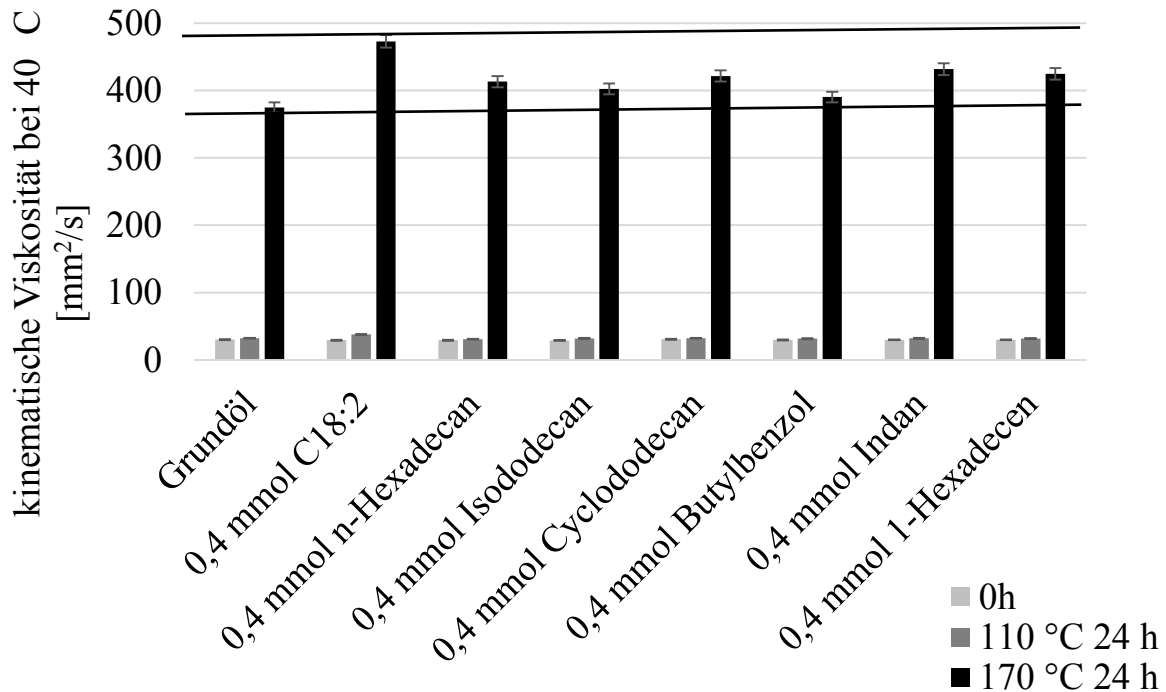


Abbildung 97: kinematische Viskosität von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen

Tabelle 57: kinematische Viskosität der Proben mit Grundöl und 0,4 mmol Modellsubstanz

	Kinematische Viskosität bei 40 °C [mm ² / s]		
	0 h	110 °C 24 h	170 °C 24h
Grundöl	30,1	32,2	374
0,4 mmol C18:2	29,2	37,8	473
0,4 mmol n-Hexadecan	29,2	30,8	413
0,4 mmol Isododecan	28,8	32,0	402
0,4 mmol Cyclododecan	30,6	32,2	421
0,4 mmol Butylbenzol	29,7	31,6	390
0,4 mmol Indan	29,8	32,1	431
0,4 mmol 1-Hexadecen	29,7	31,7	424

Für die Proben mit Grundöl 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol einer Modellsubstanz zeigt sich ein anders Bild als für die Proben, die nur 0,4 mmol einer Modellsubstanz enthalten (Abbildung 98). Die Werte der Viskosität sind für n-Hexadecan, Isododecan und Cyclododecan bewegen sich im Bereich des Grundöl ohne Zugabe von Modellsubstanzen (Tabelle 57 und Tabelle 58). Für die Probe mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Indan zeigt sich ein niedrigerer Wert (322,7 mm²/s) für die kinematische Viskosität bei 40 °C, als für die Probe mit 0,4 mmol Indan (431 mm²/s), was sich mit den Ergebnissen der GPC-RI Messungen deckt (Abbildung 96). Abbildung 98 zeigt den Vergleich der kinematischen Viskosität der Proben mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol einer Modellsubstanz. Aus platzgründen wurden die Proben nur mit der Modellsubstanzbezeichnung beschriftet.

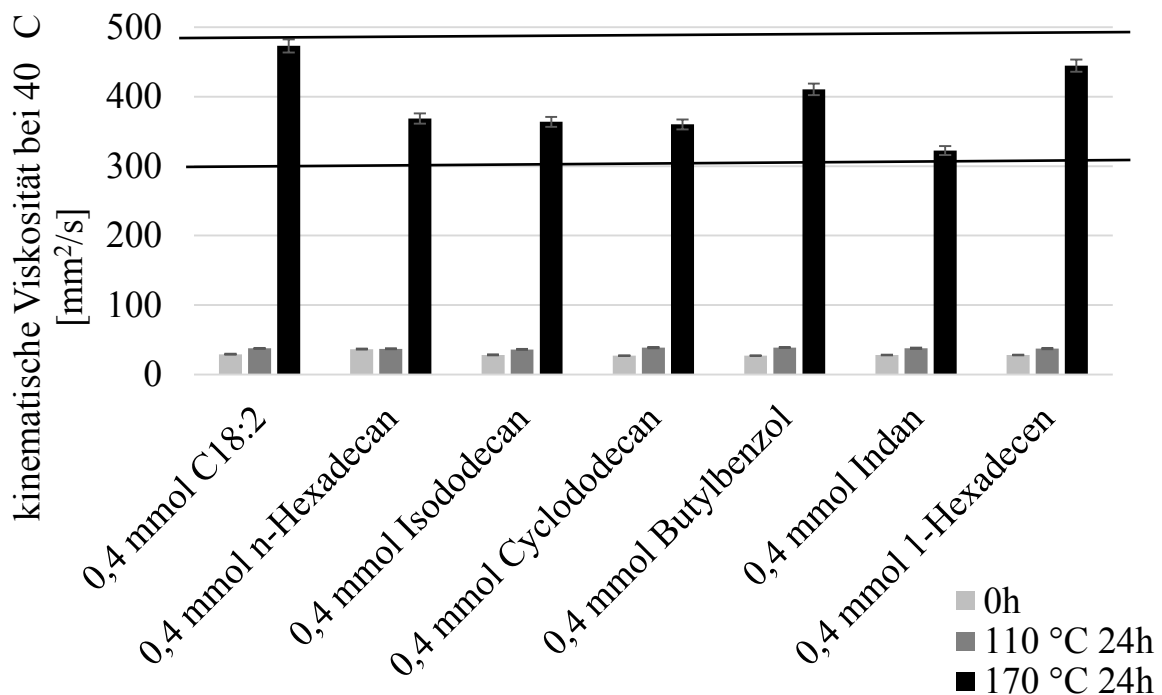


Abbildung 98: kinematische Viskosität von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanzen

Tabelle 58: kinematische Viskosität der Proben mit Grundöl und 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanz

Modellsubstanz im Grundöl	Kinematische Viskosität bei 40 °C [mm ² / s]		
	0 h	110 °C 24 h	170 °C 24h
0,4 mmol C18:2	29,2	37,8	473
0,4 mmol C18:2 0,4 mmol n-Hexadecan	36,7	37,1	368,5
0,4 mmol C18:2 0,4 mmol Isododecan	28,4	36,2	363,8
0,4 mmol C18:2 0,4 mmol Cyclododecan	27,2	38,8	360,1
0,4 mmol C18:2 0,4 mmol Butylbenzol	27,2	39,0	410,5
0,4 mmol C18:2 0,4 mmol Indan	28,1	37,7	322,7
0,4 mmol C18:2 0,4 mmol 1-Hexadecen	28,2	37,0	444,6

5.6.1 Zusammenfassung des Kapitels

Für die Versuchsreihen mit Grundöl und 0,4 mmol einer Modellsubstanz oder 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol einer Modellsubstanz, die bei 110 °C und 170 °C gealtert wurden, konnten in den GC-MS und LC-QTOF Untersuchungen keine neuen Reaktionsprodukte detektiert werden, die nicht schon in vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden. Aus diesem Grund wurden diese Ergebnisse nicht gezeigt. Es wurden die FTIR Spektren, GPC-RI Chromatogramme und Viskositätsmessungen der Proben dargestellt. In den FTIR Spektren der Proben mit 0,4 mmol C18:2, die bei 110 °C gealtert wurden, konnte eine Aufweitung der Carbonyl-Bande detektiert werden (Abbildung 82 und Abbildung 84). Dies lässt die Bildung von Reaktionsprodukten vermuten. In den FTIR-Spektren der Proben die bei 170 °C gealtert wurden, zeigten alle Proben einen Anstieg in den Carbonyl-Banden (Abbildung 85 und Abbildung 88). Zwischen den einzelnen Proben sind die Unterschiede allerdings nicht so stark ausgeprägt, dass man einen Einfluss der Modellsubstanzen erkennen könnte (Abbildung 86, Abbildung 87, Abbildung 89 und Abbildung 90). Den einzigen Unterschied macht hier die Probe mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Indan, die eine etwas geringere Ausprägung der Carbonyl-Bande zeigt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus der GPC-RI- und Viskositätsmessung. Es scheint, als sei diese Probe etwas weniger gealtert als die anderen Proben. Die GPC-RI Untersuchungen der Proben die bei 110 °C gealtert wurden zeigten keinen Einfluss der Modellsubstanzen (Abbildung 91 und Abbildung 92). Für die GPC-RI Messungen der Proben die bei 170 °C gealtert wurden (Abbildung 94 und Abbildung 96) lässt sich ein leichter Einfluss auf die Alterung erkennen. Die Grundöl Probe ohne Modellsubstanz zeigt dabei die geringste Ausprägung der hochmolekularen Reaktionsprodukte und die Proben mit 0,4 mmol C18:2 die größte Ausprägung. In den Messungen der kinematischen Viskosität (Abbildung 97 mit Tabelle 57 und Abbildung 98 mit Tabelle 58) lassen sich diese Beobachtungen für die bei 170 °C gealterten Proben bestätigen. Die Probe mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Indan, die bereits in den FTIR Spektren auffällig war, zeigt auch hier eine niedrigere Viskosität als die restlichen Modellsubstanzproben.

Die Auswirkungen von Modellsubstanzen auf die Ölschlamm Bildung die Schumacher (2013) nachweisen konnten, konnte hier nicht bestätigt werden. Vor allem die Probe mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Indan zeigt eine gegenläufige Tendenz. Im Kapitel 7 Schlussfolgerung soll auf die Unterschiede der

Versuchsdurchführung zwischen der Arbeit von Schumacher (2013) und diesem Bericht eingegangen werden.

5.7 Auswirkung von Reaktionsprodukten der Grundöلالterung

5.7.1 Untersuchungen mit 0,4 mmol Reaktionsprodukt im Grundöl

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss von Reaktionsprodukten, die in den hier gezeigten Untersuchungen nachgewiesen werden konnten, auf die Grundöلالterung untersucht. Es wurden wie schon in Kapitel 5.6 in jede 7,5 g gealterte Probe 0,4 mmol einer Reaktionsmodellsubstanz (RMS) gegeben. Für die Untersuchungen wurde 2-Pentadecanon, Dodecanol, Dodecansäure, Dodecanal und Tetradecalacton verwendet. Vor allem das Tetradecalacton ist als Reaktionsprodukt sehr interessant, da es bisher nur als Reaktionsprodukt aus der FAME Alterung bekannt ist und im Rahmen dieser Arbeit konnte die Stoffgruppe der Lactone auch als Reaktionsprodukt aus der Grundöلالterung nachgewiesen werden. Für diese Proben wurden GC-MS und LC-QTOF Messungen durchgeführt, allerdings konnten keine Einflüsse der RMS auf die Massenspektren festgestellt werden. Aus diesem Grund soll auf diese Ergebnisse nicht weiter eingegangen werden. Für die Alterungstemperatur von 110 °C kann kein Einfluss der RMS auf das Grundöl festgestellt werden. Sowohl in den FTIR-Spektren (Abbildung 99) wie auch in den GPC-RI Chromatogrammen (Abbildung 100) kann kein Einfluss der Reaktionsprodukte auf die Grundöلالterung festgestellt werden.

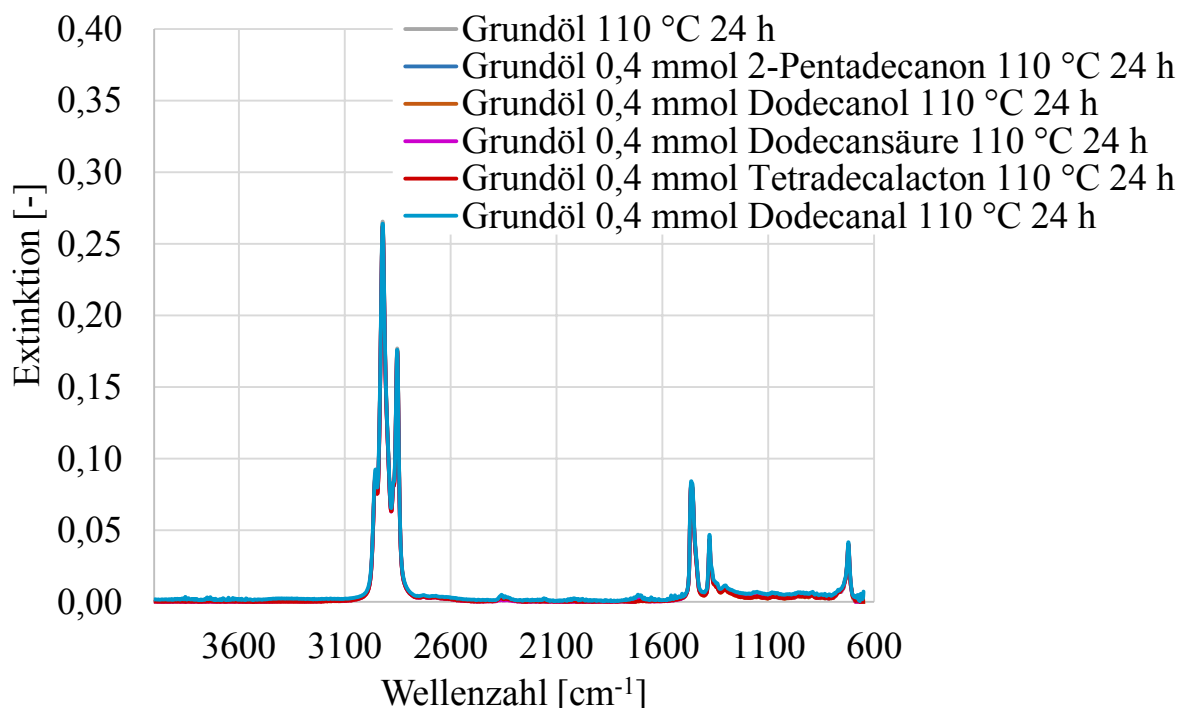


Abbildung 99: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol RMS (110 °C 24 h)

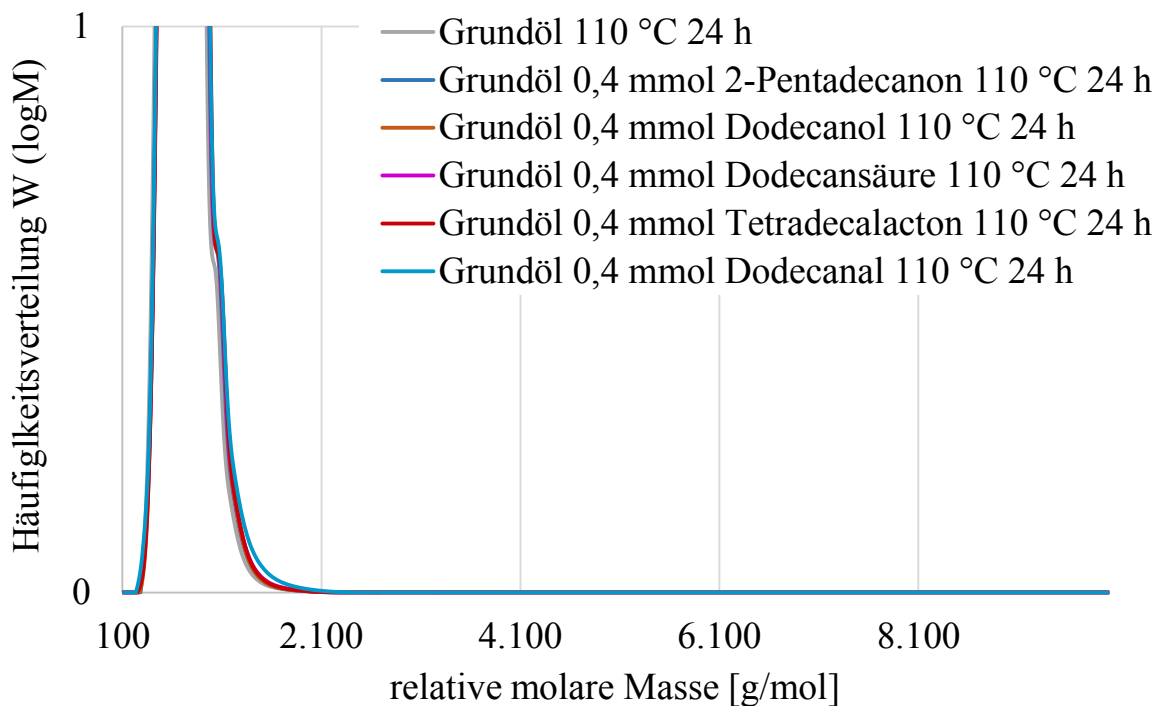


Abbildung 100: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (110 °C 24 h)

In den FTIR-Spektren der bei 170 °C gealterten Proben mit 0,4 mmol RMS kann wie schon in den anderen Untersuchungen eine Hydroxy- und Carbonyl-Bande gemessen werden (Abbildung 101). Zwischen den Banden der einzelnen Proben lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen.

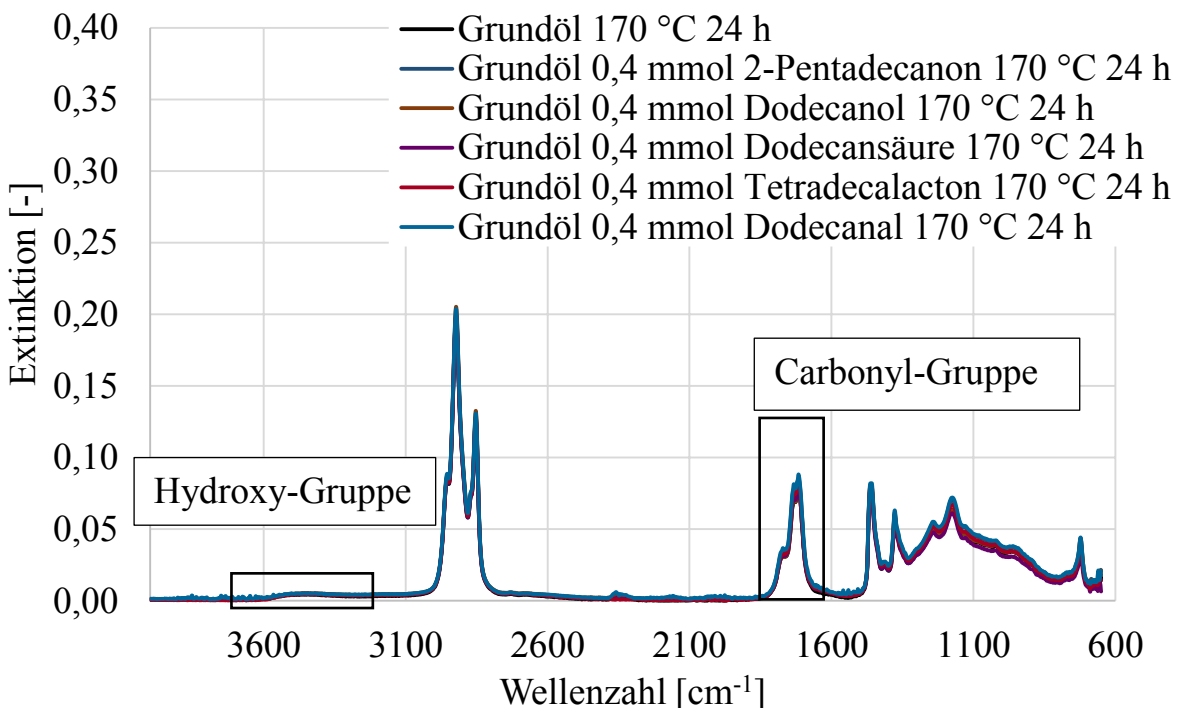


Abbildung 101: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol RMS (170 °C 24 h)

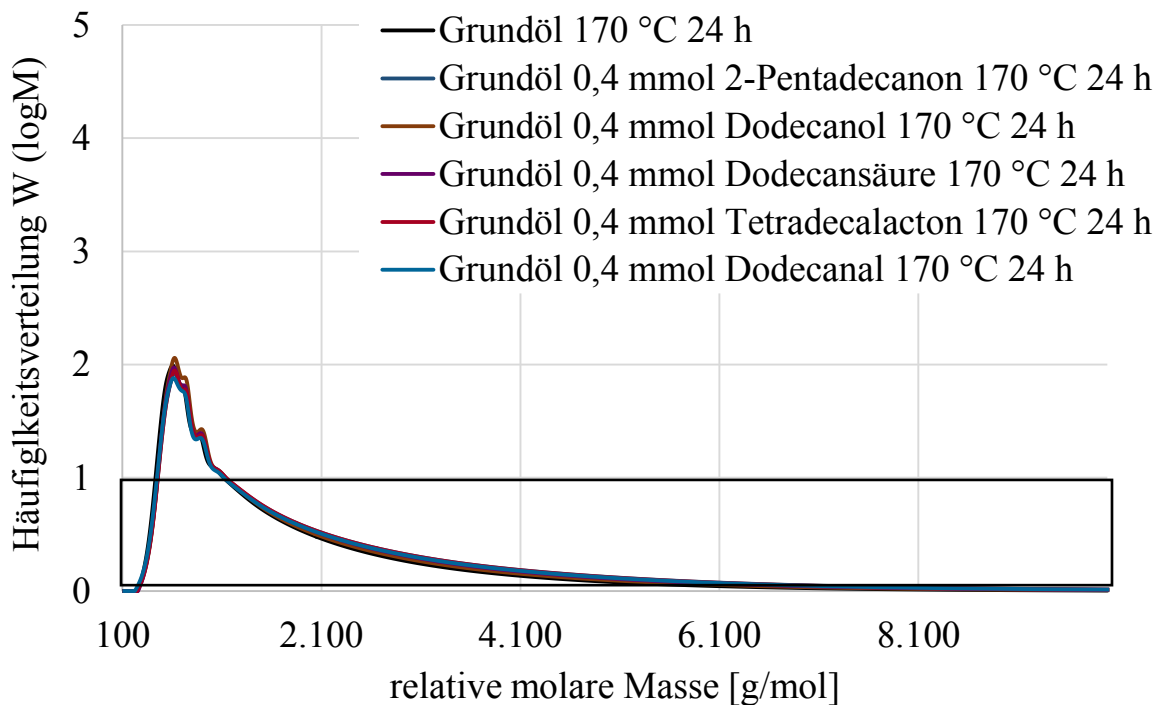


Abbildung 102: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol RMS (170 °C 24 h)

Abbildung 102 zeigt die GPC-RI Chromatogramm der Grundöl-Proben mit 0,4 mmol der RMS die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurden. In Abbildung 103 ist der markierte Bereich in Abbildung 102 vergrößert dargestellt. In den GPC-RI Messungen kann für die einzelnen RMS eine leichte Erhöhung in den Chromatogrammen gemessen werden. Die Probe mit Dodecanol zeigt dabei die geringste Erhöhung und für die restlichen RMS lassen sich die gleichen Verläufe für die Grafen erkennen. Allgemein zeigen die verwendeten Reaktionsprodukte nur einen sehr leichten Einfluss auf die Alterung des Grundöls in den GPC-RI-Spektren.

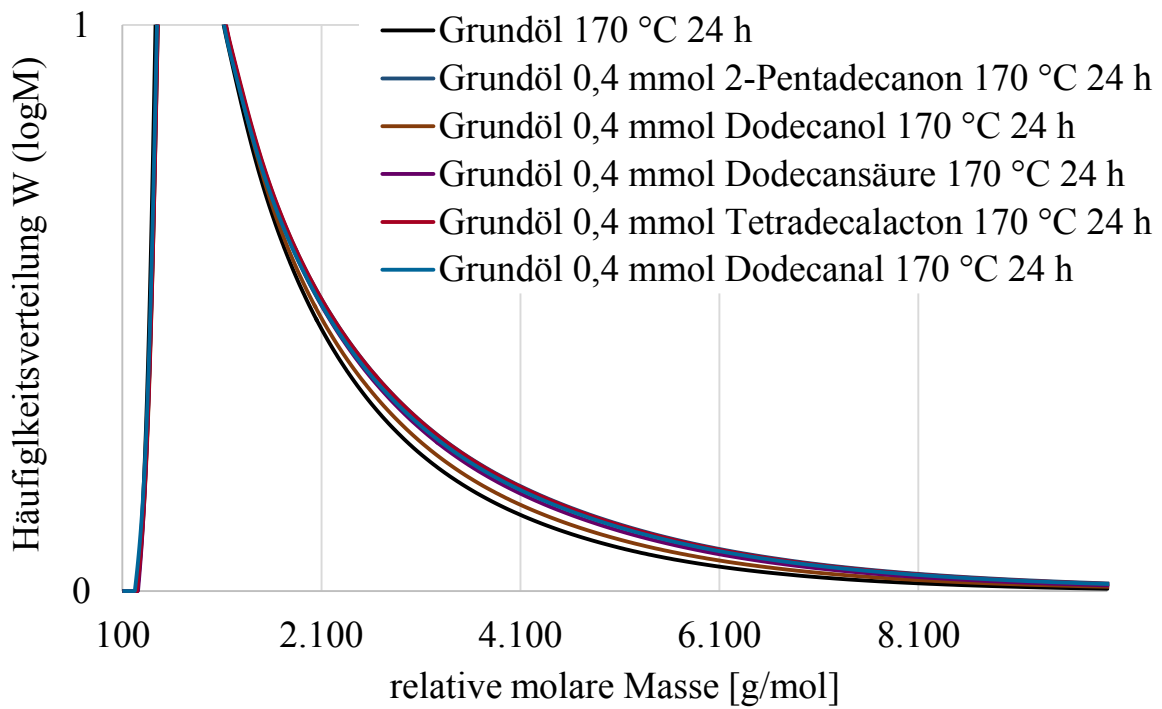


Abbildung 103: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 103)

5.7.2 Untersuchungen mit 0,4 mmol C18:2 und Reaktionsprodukt im Grundöl

Um den Einfluss der RMS auf die Alterung des Grundöls in Anwesenheit von FAME zu untersuchen, wurden Versuche mit Grundöl, 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol eines RMS durchgeführt. In Abbildung 104 ist das FTIR-Spektrum der bei 110 °C für 24 Stunden gealterten Proben dargestellt. In den Spektren lässt sich eine leichte Carbonyl-Bande erkennen, die durch die Alterung des C18:2 entstanden ist.

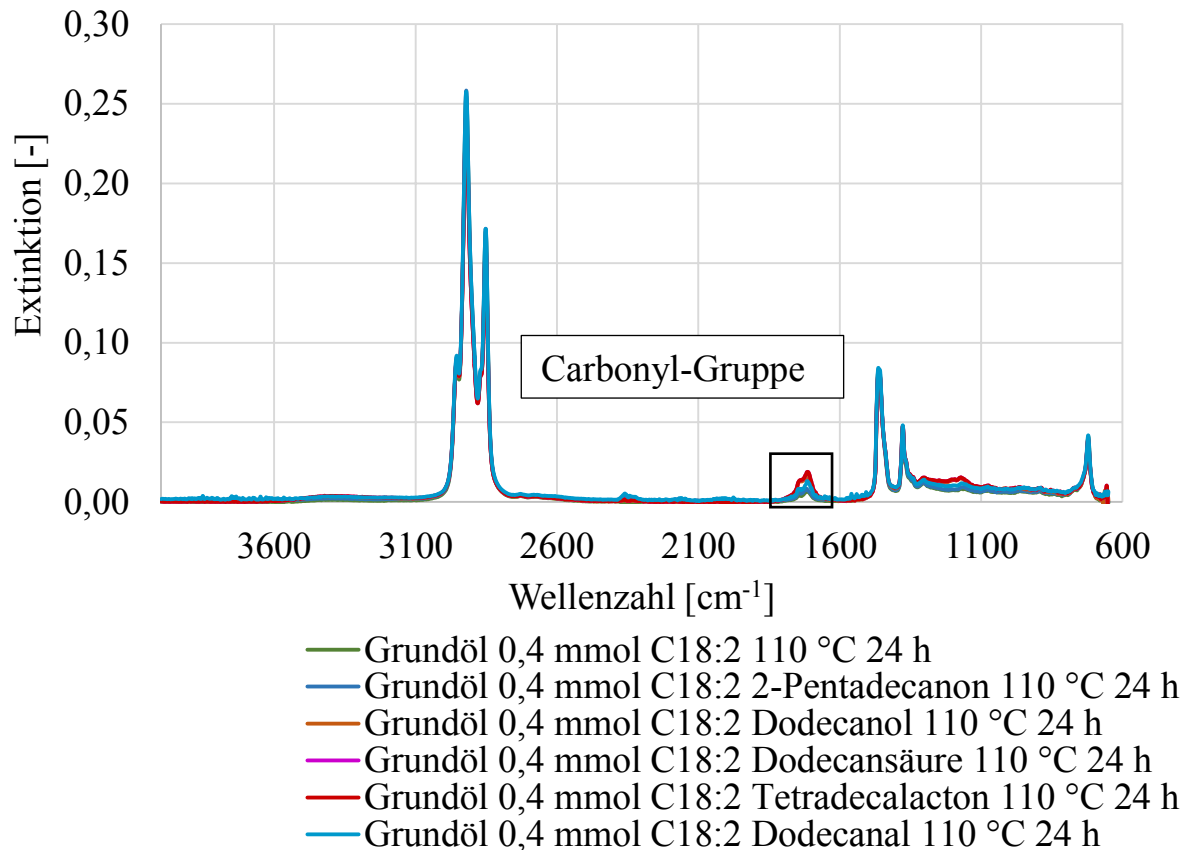


Abbildung 104: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (110 °C, 24 h)

In den GPC-RI Untersuchungen der bei 110 °C für 24 Stunden gealterten Proben zeigen sich keine Änderungen in den Chromatogrammen. Die RMS zeigen auch bei Zugabe von C18:2 keinen Einfluss auf die Alterung.

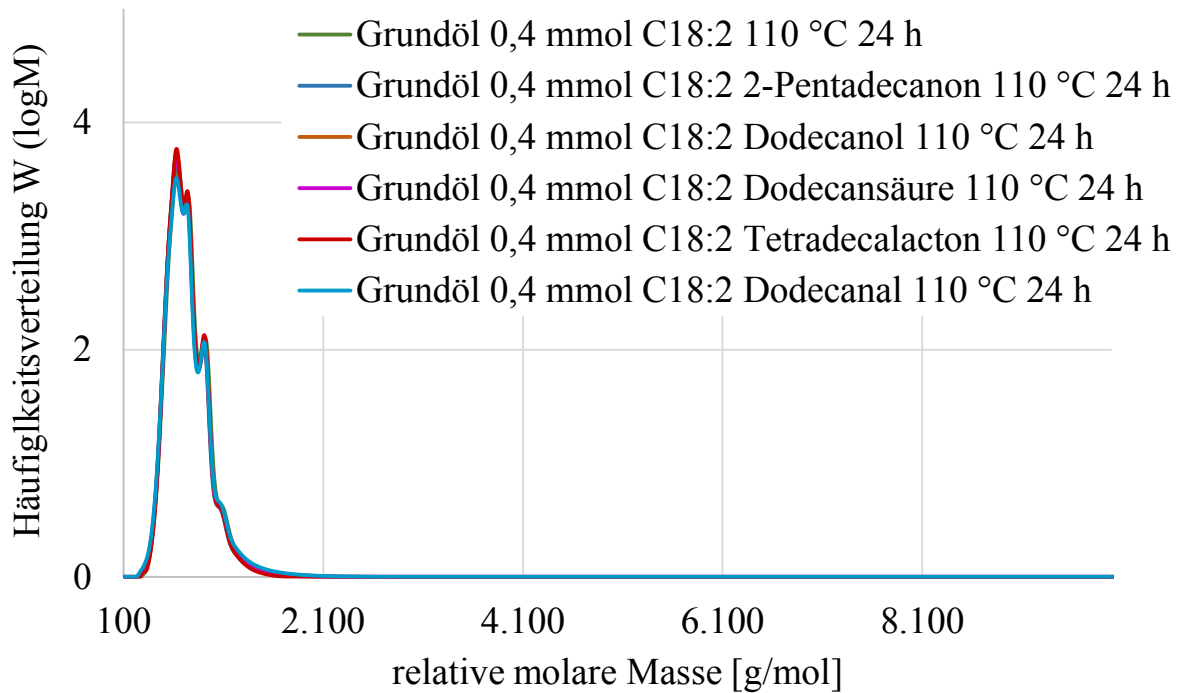


Abbildung 105: GPC-RI von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (110 °C, 24 h)

Für die Proben, die bei 170 °C über 24 Stunden gealtert wurden, kann in den FTIR-Spektren eine deutliche Ausprägung der Carbonyl-Bande gemessen werden (Abbildung 106). In Abbildung 107 ist der markierte Bereich aus Abbildung 106 vergrößert dargestellt.

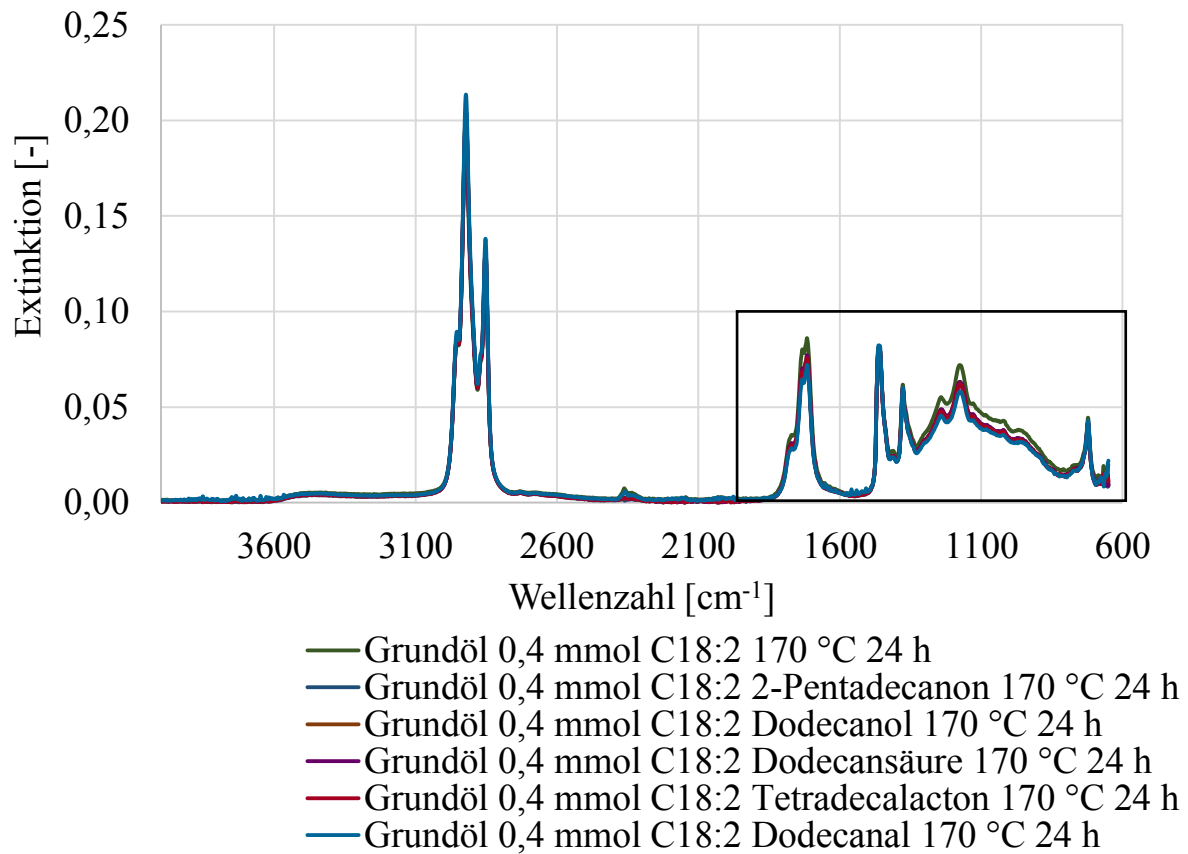


Abbildung 106: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (170 °C, 24 h)

Für die Probe, die mit 0,4 mmol C18:2 und ohne die RMS gealtert wurde, ist die Ausprägung der Carbonyl-Bande etwas stärker als für die restlichen Proben (Abbildung 107).

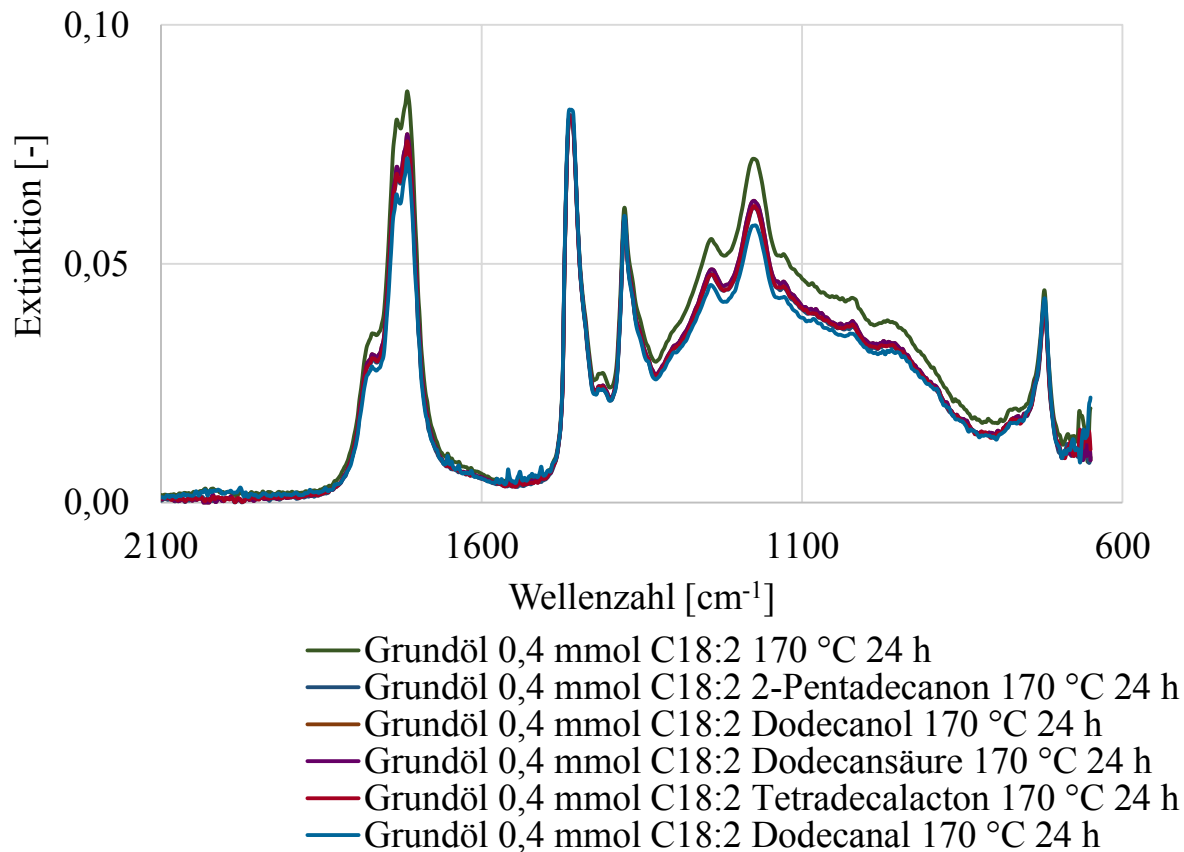


Abbildung 107: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (170 °C, 24 h, Zoom aus Abbildung 106)

Für die Untersuchungen mit GPC-RI für die bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Proben bestätigt sich das Bild aus den FTIR-Messungen. In Abbildung 108 sind die Chromatogramme dargestellt und in Abbildung 109 ist der Bereich der hochmolekularen Reaktionsprodukte vergrößert dargestellt. Auch bei diesen Messungen zeigt die Probe mit 0,4 mmol C18:2 und ohne die RMS die meisten hochmolekularen Reaktionsprodukte (Abbildung 109).

In den GC-MS und LC-QTOF Untersuchungen konnten für diese Proben keine neuen Reaktionsprodukte detektiert werden.

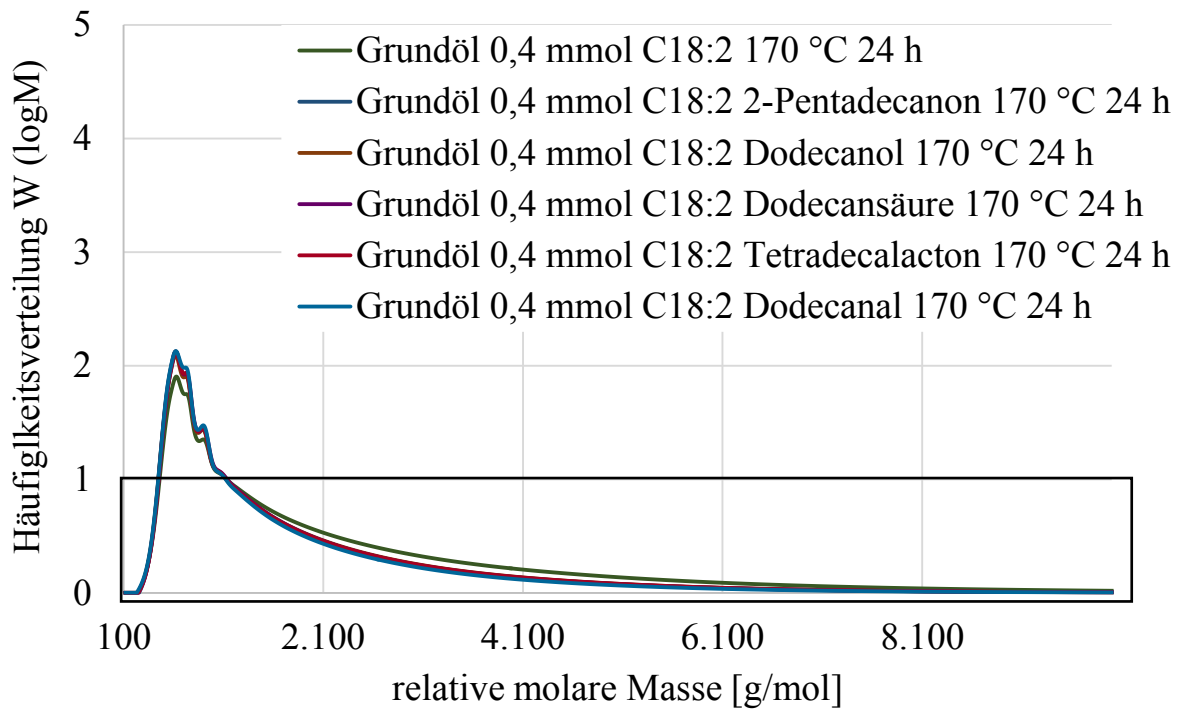


Abbildung 108: GPC-RI von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (170 °C, 24 h)

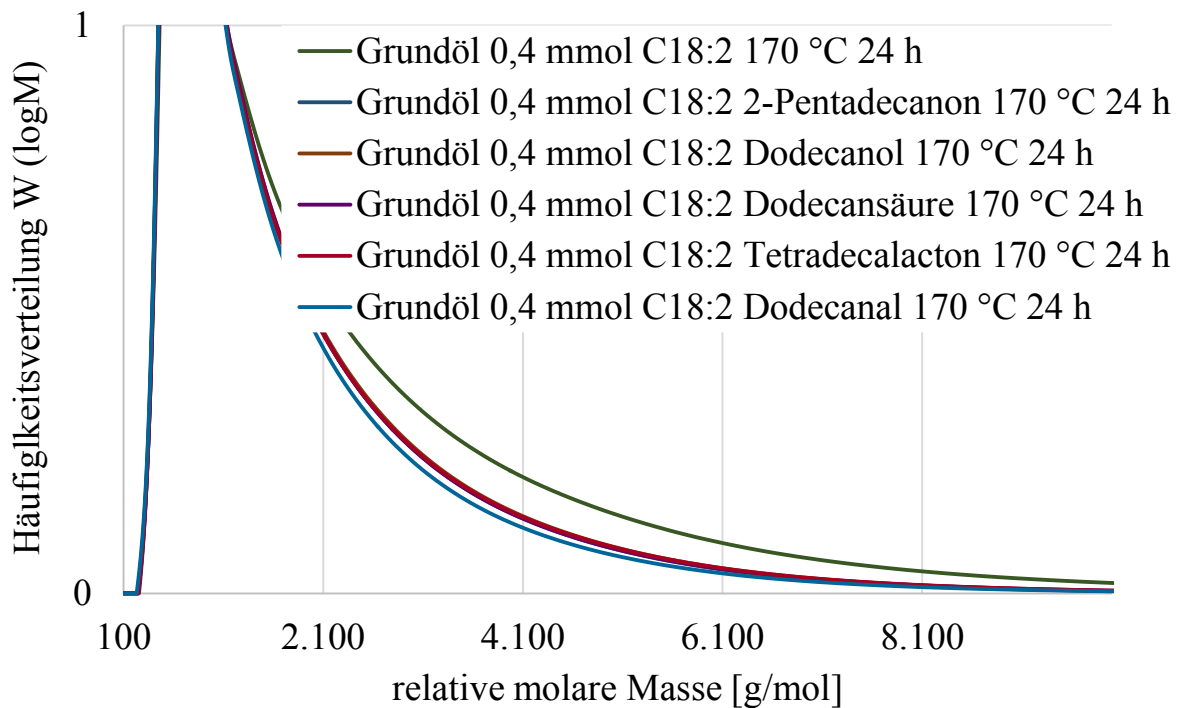


Abbildung 109: GPC-RI von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (170 °C, 24 h, vergrößerte Darstellung aus Abbildung 108)

5.7.3 Zusammenfassung des Kapitels

Zusammenfassend lässt sich für die Versuche mit den Reaktionsprodukten festhalten, dass keiner der verwendeten Stoffe einen signifikanten Einfluss auf die Grundöl-Alterung zeigt. Die Untersuchungen mit GC-MS und LC-QTOF zeigten keine neuen Reaktionsprodukte in den Massenspektren. Für die Proben mit 0,4 mmol einer RMS zeigen die Untersuchungen mit FTIR und GPC-RI keine auffälligen Ergebnisse in den Messungen. Lediglich die Chromatogramme der GPC-RI zeigen für eine Alterungstemperatur von 170 °C (Abbildung 85) einen geringen Anstieg der hochmolekularen Reaktionsprodukte im Vergleich zur reinen Grundöl-Probe. Die Probe mit 0,4 mmol C18:2 zeigt in den GPC-RI Untersuchungen für die 170 °C gealterten Proben den größten Anstieg im Chromatogramm. Für die Untersuchungen mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol der RMS im Grundöl konnte bei 110 °C Alterungstemperatur in den FTIR-Spektren eine leichte Ausprägung der Carbonyl-Bande gemessen werden. Diese Bande ist auf die Alterung des C18:2 zurückzuführen (Abbildung 104). In den GPC-RI Untersuchungen gab es keine Auffälligkeiten (Abbildung 105). Bei einer Alterungstemperatur von 170 °C konnten nach 24 Stunden im FTIR eine Ausprägung der Carbonyl-Bande (Abbildung 106) und im GPC-RI die Bildung hochmolekularer Reaktionsprodukte gemessen werden (Abbildung 108). Die Proben mit 0,4 mmol C18:2 und ohne RMS Zugabe zeigt hier sowohl die größte Ausprägung der Carbonyl-Bande als auch die meisten hochmolekularen Reaktionsprodukte (Abbildung 107 und Abbildung 109).

6 Diskussion der Ergebnisse

Die in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse sollen hier Kapitelübergreifend zusammengefasst und diskutiert werden. In Kapitel 5.1 wurde die Alterung von Grundöl ohne die Zugabe von Kraftstoffkomponenten dargestellt. Bei 110 °C Alterungstemperatur konnte nach 24 Stunden keine Alterung bei Grundöl festgestellt werden. Bei einer Alterungstemperatur von 170 °C wurde eine starke Alterung auch ohne die Zugabe von Kraftstoffbestandteilen festgestellt. Diese Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen von Singer et al. (2015) die ebenfalls eine Alterung von Grundöl ohne die Zugabe von Kraftstoffkomponenten bei einer Alterungstemperatur von 170 °C nachweisen konnte. In dieser Arbeit wurden aufbauend auf diese Ergebnisse die Destillate, die bei der Grundölalterung entstehen aufgefangen und untersucht. Es konnten verschiedene kurzkettige Reaktionsprodukte wie Ketone, Aldehyde, Alkane und Lactone nachgewiesen werden (Tabelle 14). Zusätzlich wurden über einen händischen Vergleich der gemessenen Massenspektren organische Säuren identifiziert (Abbildung 7 und Abbildung 8). In der Arbeit von Schumacher (2013) wurde ebenfalls reines Grundöl thermooxidativ belastet. In dem hier vorliegenden Abschlussbericht wurden die Proben bei einer konstanten Temperatur für 24 Stunden gealtert. In der Arbeit von Schumacher (2013) wurden die Proben an 5 Tagen jeweils 300 Minuten mit einem Temperaturprofil, das sich zwischen 130 °C und 200 °C bewegt hat, gealtert. Vergleicht man nun die Viskositäten der flüssigen Proben so erhält man für die hier untersuchten Proben bei einer konstanten Alterung mit 170 °C eine kinematische Viskosität von 375 mm²/s, in der Arbeit von Schumacher (2013, S. 93) ergibt sich ein Wert von 71 mm²/s. Dieser Vergleich lässt den Anschein zu, dass in den hier beschriebenen Versuchen andere Reaktionen stattgefunden haben müssen, da die Viskosität der bei Schumacher (2013) gealterten Probe nur etwa ein Fünftel so hoch ist, wie bei den hier untersuchten Proben. Schumacher (2013) hat für seine Versuche ein Grundöl bestehend aus 86,67 Gruppe III und 13,33 Gruppe IV (54,67 % Yubase 4 – Gruppe III, 32 % Yubase 6 – Gruppe III und 13,33 % PAO 6cst – Gruppe IV) Grundölen verwendet. Für die Versuche in diesem Bericht wurde ein Grundöl bestehend aus 53 % API Gruppe III und 47 % API Gruppe IV verwendet. Die Klasse III Grundöl lassen sich allgemein als stark wasserstoffbehandelte schwere paraffinhaltige Erdölestillate und die Klasse IV als Polyalphaolefine (PAO) bzw. synthetische Grundöl bezeichnen. Die verwendeten Grundöle lassen sich als gesättigte Kohlenwasserstoffe definieren, genauere Informationen sind allerdings

nicht bekannt. Da es sich bei Grundöl um ein Vielstoffgemisch handelt, dass die Untersuchung der Proben und den Versuch einer mechanistischen Aufklärung der Grundöl-Alterung extrem kompliziert macht, wurde auf Squalan als Modellsubstanz für Grundöl zurückgegriffen.

Die Alterung von Squalan-Proben konnte für thermooxidative Belastungen bei Temperaturen größer 150 °C bereits in der Arbeit von Dugmore (2011) und Dugmore und Stark (2014) festgestellt werden, die hier bestätigt werden konnte. Diese Alterung lässt sich auf die Stabilität der Isoalkane zurückführen, die bei 140 °C und Sauerstoffbeteiligung Reaktionen eingehen können (Breitmaier und Jung 2012). Der bei Breitmaier und Jung (2012) beschriebene Reaktionsmechanismus zeigt, dass Sauerstoffbiradikale die CH-Bindungen der tertiären C-Atome angreifen, die im weiteren Verlauf zu Peroxiden reagieren. In Abbildung 110 ist der in Breitmaier und Jung (2012) beschriebene Reaktionsweg der Autoxidation dargestellt. Überträgt man diese Erkenntnisse auf das Squalan, kommen sechs Reaktionsmöglichkeiten für den Sauerstoff in Betracht (Abbildung 111). Hierbei ist allerdings zu beachten, dass das dabei entstandene Produkt wohl auch hochreaktiv ist und damit auch weiter reagieren kann, bis es ein stabiles Endprodukt bildet.

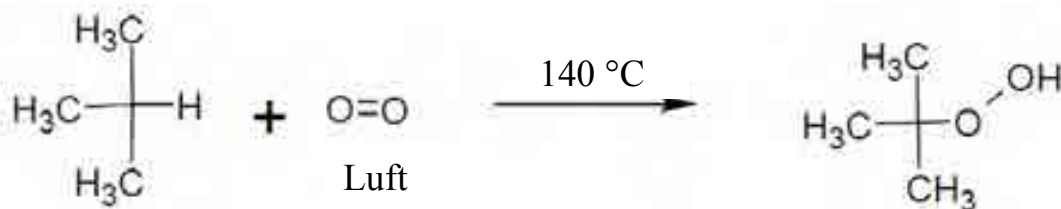


Abbildung 110: Autoxidation von verzweigten Alkanen durch Autoxidation (entnommen und nachgezeichnet aus Breitmaier und Jung (2012))

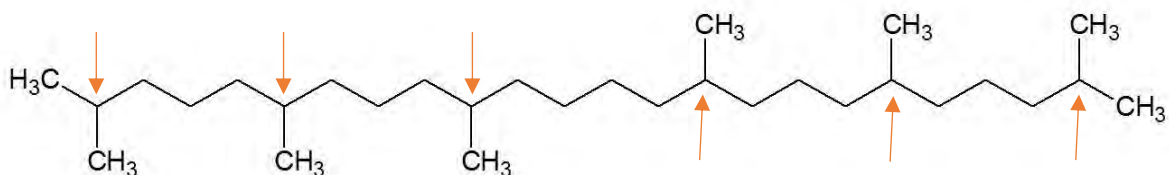


Abbildung 111: Potentielle Angriffsstellen für eine Autoxidationsreaktion bei Squalan in Anlehnung an den Reaktionsweg in Abbildung 110

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse und den unterschiedlichen Ergebnissen bei den Viskositätsmessungen zwischen diesem Abschlussbericht und der Arbeit von Schumacher (2013) wäre interessant zu wissen, ob bei den verwendeten Grundölgemischen ein Unterschied zwischen den Konzentrationen an Isoalkanen vorliegt, der die Unterschiede in den Viskositäten erklären könnte, oder ob der Alterungsablauf an sich (konstante Temperatur vs. Temperaturprofil) die Unterschiede bedingt. Auf Grundlage der hier vorliegenden Informationen lassen sich die Unterschiede wahrscheinlicher durch die unterschiedlichen Alterungsverfahren erklären, da die Grundölgemische in ihrer Zusammensetzung doch sehr ähnlich erscheinen. Die GC-MS, FTIR, GPC-RI und LC-QTOF Untersuchungen mit Grundöl oder Squalan zeigten für die bei 110 °C gealterten Proben keinen Einfluss auf die Qualität im Vergleich zu den ungealterten Proben. Bei einer Alterungstemperatur von 170 °C konnten in den FTIR Spektren eine Ausprägung der Carbonyl- und der Hydroxy-Bande gemessen werden (Abbildung 11 und Abbildung 25). Die Bildung dieser funktionellen Gruppen zeigt die stattfindende Autoxidation der Proben bei der thermooxidativen Belastung und deckt sich mit den Erkenntnissen von z. B. Schumacher (2013), Singer et al. (2014), Singer et al. (2015) oder Knorr et al. (2016). In den GPC-RI Untersuchungen der bei 170 °C gealterten Proben lassen sich, im Vergleich zu den ungealterten Proben, hochmolekulare Reaktionsprodukte messen. Diese Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen der Viskositätsmessungen, die einen Anstieg der Viskosität für Grundöl um 345 mm²/s und für Squalan um 516 mm²/s zeigten (Abbildung 30). In den GC-MS Untersuchungen wurden sowohl die gealterten Proben, wie auch das abgefangene Destillat nach 24 Stunden Alterung bei 170 °C untersucht. Bei den GC-MS Chromatogrammen der gealterten Proben lässt sich eine deutliche Abnahme für den Bereich des Grundöls in den Grafen erkennen (Abbildung 5 und Abbildung 19). Im Chromatogramm der Destillatanalyse (Abbildung 6) der reinen Grundöl-Probe lassen sich über den gesamten Retentionszeitbereich immer wiederkehrend Stoffgruppen der Reaktionsprodukte der Grundölalterung detektieren. Allgemein zusammengefasst handelt es sich in diesem Fall um Ketone mit 7 bis 16 Kohlenstoffatomen und Aldehyde mit 7 bis 9 Kohlenstoffatomen. Zusätzlich finden sich auch Alkane mit 12 bis 17 Kohlenstoffatomen, die als Bruchstücke der Grundöl Moleküle interpretiert werden können (Tabelle 16). Zusätzlich konnten anhand der händisch ausgewerteten Massenspektren noch organische Säuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen gefunden werden (Abbildung 7 und Abbildung 8). Diese Reaktionsprodukte decken sich zum großen Teil mit den Ergebnissen der Arbeit

von Schumacher (2013) der diese Reaktionsprodukte ebenfalls in seiner Arbeit gefunden hat. Für die Probe mit Squalan die bei 170 °C für 24 Stunden gealtert wurde, konnten Keton, organische Säuren und Alkanbruchstücke detektiert werden. Alle detektierten leichtflüchtigen Bestandteile der Squalanalterung scheinen Bruchstücke der Squalanmoleküle zu sein. Dies bestätigt die oben aufgestellte These, dass die Isoalkane ab 140 °C Teil von Autoxidationsreaktionen sind. Zusätzlich zu den bisher diskutierten Reaktionsprodukten, die bereits aus anderen Arbeiten bekannt sind, konnten in diesen Proben auch Lactone nachgewiesen werden. Die Stoffgruppe der Lactone, oder auch Furanone, wie sie in der Arbeit von Schumacher (2013) bezeichnet werden, konnten bisher nur in der Beteiligung mit Biodiesel als Reaktionsprodukte identifiziert werden. Der Bildungsmechanismus der Lactone im Beisein von Biodiesel wurde von Fankel et al. (1988) und Takeoka et al. (1996) bereits dokumentiert. Schumacher (2013) konnte Lactone in der flüssigen Phase seiner Proben mit FAME ebenfalls nachweisen. In der hier vorliegenden Arbeit konnten die Lactone auch ohne die Beteiligung von FAME nachgewiesen werden (Tabelle 16 und Tabelle 22). Nach Breitmaier und Jung (2012) werden Lactone durch intramolekulare Dehydratisierung von Hydroxycarbonsäuren gebildet. Der Bildungsmechanismus ist in Abbildung 112 in Anlehnung an die Darstellung von Breitmaier und Jung (2005) für eine organische Säure dargestellt.

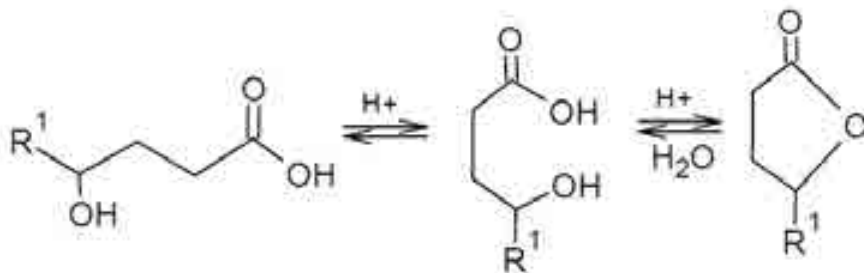


Abbildung 112 Bildungsmechanismus von Lactonen in Anlehnung an Breitmaier und Jung (2005)

Wie dieser Bildungsmechanismus in Beteiligung von FAME genau abläuft, konnte bisher in der Literatur noch nicht aufgeklärt werden (Schumacher 2013). Bei den hier vorliegenden Ergebnissen wäre es möglich, dass die in Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellten organischen Säuren erneut oxidiert wurden und sich durch dabei entstandenen Hydroxycarbonsäuren Lactone gebildet haben. Für die hier vorliegenden Versuche konnte dieser Reaktionsweg nicht vollständig bestätigt werden, da die in der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte nicht identifiziert werden konnten. Es wäre denkbar, dass die Bildung der Lactone schneller abläuft als die Bildung der Hydroxycarbonsäuren und diese deswegen

nicht nachgewiesen wurden. Eine zweite Möglichkeit, warum vermeintlich gebildete Hydroxycarbonsäuren nicht identifiziert werden konnten ist die große Dichte an detektierten Molekülen. Die Hydroxycarbonsäuren konnten aufgrund von Überlagerungen mit anderen Molekülen nicht detektiert worden sein. Es wurde durch Anpassung der GC Trennmethode versucht, diese selektiv zu analysieren, allerdings war dies nicht erfolgreich. Bei den Untersuchungen mit Grundöl oder Squalan und 20 % RME oder C18:2 ist bei den Proben, die bei 110 °C gealtert wurden, eine Phasentrennung nach einer Alterungsdauer von 24 Stunden aufgetreten (Abbildung 37). Bei der Analyse dieser Untersuchungen mit GC-MS konnten Reaktionsprodukte, die sowohl von der reinen FAME Alterung bekannt sind (Besser et al. 2017) aber auch Reaktionsprodukte die bei der Grundöl oder Squalan-Alterung bei 170 °C detektiert werden konnten, identifiziert werden (Abbildung 38 bis Abbildung 41 und Tabelle 24 bis Tabelle 30). Die Proben mit reinem Grundöl oder Squalan zeigten bei den Untersuchungen mit 110 °C allerdings keine Alterung. Das hier beobachtete Phänomen wurde bereits in der Arbeit von Dugmore (2011) diskutiert. Dugmore (2011) konnte feststellen, dass ein Modellgemisch aus einzelnen FAME und Squalan bereits bei niedrigeren Temperaturen altert, als es Squalan allein machen würde. Dugmore (2011) konnte diese Beobachtungen darauf zurückführen, dass die einzelnen FAME Radikale bilden und diese Radikale ebenfalls zu einer Alterung des Squalan führen. Hier würden die FAME die Alterung des Squalan induzieren. Diese Beobachtung konnte in dieser Arbeit sowohl für die Squalan-Probe mit 20 % C18:2 wie auch bei der Probe mit Grundöl und 20 % C18:2 ebenso wie bei den Proben mit Squalan 20 % RME bestätigt werden. Bei den Messungen der bei 170°C über 24 Stunden gealterten Proben mit der LC-QTOF ist auffällig, dass keine extrem hochmolekularen Reaktionsprodukte detektiert werden konnten. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Untersuchungen der GPC-RI Messungen widersprechen sich diese, da in den GPC-RI Untersuchungen hochmolekulare Reaktionsprodukte detektiert werden konnten. Es gibt zwei mögliche Gründe, dass die hochmolekularen Reaktionsprodukte nicht mit der QTOF gemessen werden konnten. Zum einen wäre es denkbar, dass die Reaktionsprodukte trotz der schonenden Ionisierung durch die APCI-Quelle nicht stabile Ionen bilden konnten und diese dann nur als kurz-kettige Bruchstücke detektiert wurden. Als zweite mögliche Erklärung, warum keine langkettigen Reaktionsprodukte bestimmt werden konnten, wäre die Polarität der gebildeten Alterungsprodukte. Wenn die hochmolekularen Reaktionsprodukte zu unpolar für eine Untersuchung sind, würde die APCI Quelle diese nicht ionisieren und es wäre keine Bestimmung

möglich. Dies würde zur Folge haben, dass die in diesem Bericht gealterten und gemessenen Proben einen eher unpolaren Ölschlamm gebildet haben. Um die Zusammensetzung des Ölschlammes noch weiter zu untersuchen, wurden NMR Messungen an der TU in München durchgeführt. In den NMR Untersuchungen zeigt sich ein komplett anders Bild, als aufgrund der Arbeit von Schumacher (2013) erwartet worden wäre. Die NMR Messungen zeigen fast keine sauerstoffhaltigen Verbindungen. Diese Ergebnisse lassen zwei mögliche Schlussfolgerungen für die Alterung zu. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass der Sauerstoff in der Reaktion nur eine Initialisierung der Reaktion hervorruft, die Reaktionsprodukte selbst aber zu instabil sind und bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C zerfallen bzw. weiter reagieren können oder ausdampfen. Die Destillat-Untersuchungen der bei 170 °C gealterten Proben zeigen kurzkettige Reaktionsprodukte mit Sauerstoff, die aus dem Reaktionsgemisch ausgedampft sind. Die sauerstoffhaltigen Moleküle würden demzufolge als kurzkettige Reaktionsprodukte ausdampfen und im Sumpf würde nur ein geringer Anteil von sauerstoffhaltigen Molekülen verbleiben. Dies würde zum einen die NMR Ergebnisse erklären und zum anderen zeigen, warum mit der APCI-Quelle keine hochmolekularen Reaktionsprodukte gemessen werden konnten. Ein weiterer Punkt der hier betrachtet werden muss, sind die FTIR-Spektren der bei 170 °C gealterten Proben. Es wurde in diesen Spektren eine schwach ausgeprägte Hydroxyl-Bande und eine stark ausgeprägte Carbonyl-Bande gemessen. Diese Ergebnisse widersprechen den Beobachtungen der QTOF- bzw. NMR-Messungen. In den QTOF-Messungen wurden nur Moleküle > 200 m/z gemessen um Verunreinigungen auszuklammern. Sollte die Carbonyl-Banden von kurzkettigen Reaktionsprodukten, die in der Probe verblieben sind, stammen, wären diese zwar in der QTOF nicht gemessen worden, hätten aber in den GC-MS Messungen detektiert werden müssen. Zudem wären die funktionellen Gruppen auch in den NMR Ergebnissen sichtbar gewesen. Ein Versuch diese Erscheinungen zu erklären, wäre eine genaue Betrachtung der FTIR Messungen und der Intensitäten der jeweiligen Banden. In Abbildung 113 ist das FTIR Spektrum von einem ungealterten C18:2 dargestellt. Die Summenformel für C18:2 lautet $C_{19}H_{36}O_2$. Ein Flächenvergleich für das Spektrum ergibt einen Anteil von 22 % für die CH_2 - und CH_3 -Steckschwingungen und 12 % bei der Carbonyl-Bande. Betrachtet man nun, dass es nur eine Carbonyl-Bindung allerdings 34 CH-Bindungen im Molekül gibt, ist der Anteil am Signale nur noch 0,61 % für eine Schwingung. Daraus folgt, dass für die Carbonyl-

Bindung mit etwa 20-facher Intensität im Vergleich zur CH-Bindung detektiert wird.

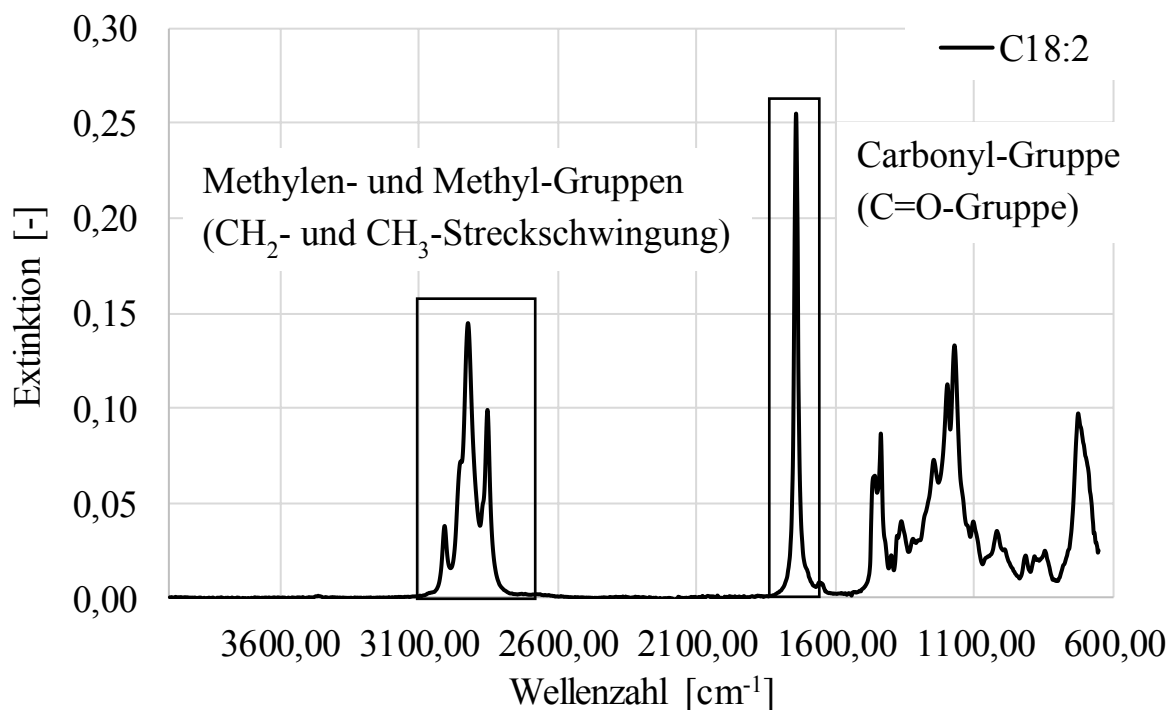


Abbildung 113 FTIR Spektrum von C18:2 (ungealtert)

Vergleicht man nun diese Ergebnisse mit der Grundöl Probe die bei 170 °C 24 Stunden gealtert wurde (Abbildung 11), macht die Carbonyl-Bande 11 % und die CH₂- und CH₃-Streckschwingungen 30 % des Gesamtchromatogramms aus. Betrachtet man nun die 20-fache Signalintensität der Carbonyl-Bande bei dieser Messung, ist die Menge an sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten nicht mehr so groß, wie es die FTIR Messung vielleicht vermuten lassen würde. Dies könnte vielleicht die schlechte Ionisierbarkeit der Proben in APCI-Quelle und das Fehlen der Schwingungen in den NMR Spektren sein. Um diese Vermutung zu bestätigen müssen allerdings noch weitaus ausführlichere Untersuchungen der angewendeten Analyseverfahren stattfinden. Hierfür wäre eine sehr feine Auftrennung der Probe vor den Analysen notwendig. Im Rahmen des Abschlussberichts konnten diese gegensätzlichen Untersuchungen nicht zu einem schlüssigen Ergebnis gebracht werden.

In den Versuchsreihen konnten die Modelldieselmotoren MDK und HDK bei einer Alterungstemperatur von 110 °C keinen Einfluss zeigen. Bei einer Alterungstemperatur von 110 °C konnte nur noch ein Teil der Kraftstoffe in der Probe nachgewiesen werden. Hier ist von einem Ausdampfen der Kraftstoffbestandteile auszugehen. Das abgefangene Destillat wurde nicht wie für

den Rancimat üblich in Wasser gelöst, sondern ohne Lösemittel im Glasgefäß aufgefangen. Da für die 110 °C Proben keine Destillate aufgefangen werden konnten wäre es denkbar, dass die Kraftstoffbestandteile reagiert haben und als kurzkettigere Bestandteile nicht im Destillat aufgefangen werden konnten. Bei einer Alterung mit 170 °C zeigten die Modelldieselmotorenkraftstoffe keinen signifikanten Einfluss auf die Grundölalterung. Es wurden keine extremen Alterungserscheinungen bestimmt. Dies lässt sich auf die oben beschriebene Reaktion der reinen Grundölprobe zurückführen. Es macht den Anschein, dass die Reaktion der Grundölmoleküle bereits den größten Teil der Eigenschaftsänderungen bestimmt und damit die Kraftstoffbestandteile, keinen merklichen Einfluss auf die Alterung nehmen. Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wurden noch Versuche mit den einzelnen Modellsstoffen des MDK durchgeführt, um festzustellen ob diese einen Einfluss auf das Grundöl zeigen. Es konnte in allen Versuchen ein leichter Einfluss der Modellsstoffen auf das Grundöl gemessen werden, allerdings ist dieser nicht so intensiv ausgefallen, wie es bei Betrachtung der Ergebnisse von Schumacher (2013) zu erwarten gewesen wäre. Hierfür könnten die unterschiedlichen Alterungsverfahren eine Rolle spielen (Temperaturprofil vs. Konstante Alterungstemperatur). Es muss allerdings beachtet werden, dass die bei Schumacher (2013) verwendete maximale Alterungstemperatur von 200 °C ein Ausdampfen der Reaktionsprodukte als mögliche Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse ausschließt, da diese dann bei beiden Arbeiten stattfinden müsste. Die eingesetzten Reaktionsprodukte der Grundöl-Kraftstoff-Alterung zeigten keinen Einfluss auf die Grundölalterung. Hier wurde keine Beschleunigung der Alterung detektiert. Für die Alterungstemperatur von 110 °C zeigte sich keine bemerkenswerte Änderung der Grundölszusammensetzung nach 24 Stunden Alterung. Es scheint, dass bei 110 °C noch keine passenden Reaktionsbedingungen in der Laboralterung geschaffen werden konnten, um eine beschleunigte Alterung hervorzurufen. Bei der Alterungstemperatur von 170 °C zeigten die Ergebnisse ein sehr ähnliches Bild wie die reine Grundölalterung. Hier könnten die 170 °C Alterungstemperatur der Grund sein. Es macht den Anschein, dass bei dieser Alterungstemperatur, die auf Hotspots im Motorraum übertragen werden kann, die Reaktionsbedingungen für eine Polymerisierung soweit gegeben sind, dass die Reaktionsprodukte hier keinen signifikanten Einfluss auf die Grundölalterung nehmen können.

7 Schlussfolgerung

Aus den hier gezeigten Ergebnissen lässt sich ein klarer Unterschied zu vorangegangenen Untersuchungen darstellen. Aufbauend auf den Versuchen von Schumacher (2013) wurde unter Berücksichtigung der aus der Literatur bekannten Erkenntnisse versucht, die bei der Schlammbildung im Motoröl ablaufenden Prozesse weiterführend und tiefergehend zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen aber in einem klaren Gegensatz zur Arbeit von Schumacher (2013), da gerade für die Modellsubstanzversuche in diesem Projekt keine signifikanten Einflüsse gezeigt werden konnten. Schumacher (2013) konnte durch die Zugabe von Aromaten als Kraftstoffbestandteile in das Motoröl eine starke Schlammbildung hervorrufen. Dies konnte in dieser Arbeit nicht wiederholt werden. Alle Proben dieser Arbeit zeigten bei einer Alterungstemperatur von 170 °C einen starken Anstieg der Viskosität, aber kein Ausfallen von Ölschlamm. Um diese Diskrepanz genauer zu betrachten, ist ein Vergleich der Alterungsverfahren sinnvoll. Schumacher (2013) hat in seiner Arbeit ein Temperaturprofil das zwischen 140 °C und 200 °C schwankte verwendet, während in dieser Arbeit bei einer konstanten Temperatur von 110 °C und 170 °C gealtert wurde. Gerade die Alterungstemperatur von 170 °C wurde von Singer et al. (2014) als mittlere Alterungstemperatur aus der Arbeit von Schumacher (2013) bestimmt. Die unterschiedlichen Ergebnisse der verschiedenen Alterungsverfahren zeigt, dass noch mehr Untersuchungen zum Alterungsverfahren im Labormaßstab nötig sind, um das Alterungsverfahren von Motoröl mit Kraftstoffen im Labormaßstab besser nachstellen zu können. Des Weiteren sollte der Einfluss von mechanischer Belastung auf das Motoröl, den Eintrag von Abrieb aus dem Motor selbst und der Einfluss von Blowby-Gasen mit untersucht werden. Es sollte ein Verfahren entwickelt werden, das möglichst nahe am Motor angelehnt ist. Zusätzlich müssten allerdings die Modellsubstanzversuche weiterverfolgt werden, um zu komplizierte Reaktionsgemische zu vermeiden und die Analyse der Proben nicht unmöglich zu machen. Ebenfalls wurde in dieser Arbeit ein ambivalentes Verhalten der gebildeten Reaktionsprodukte zu den bisherigen Erkenntnissen gefunden. Bisher wurde angenommen, dass die gebildeten Oligomere immer stark sauerstoffhaltig sein müssen, da ihre Bildung auf autoxidation beruht. In der Arbeit von Dugmore (2011) konnte bereits ein erster Ansatz gezeigt werden, dass vielleicht nur wenige Radikalstarter, wie z.B. Sauerstoff, bei passenden Rahmenbedingungen eine Alterung hervorrufen können. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen vermuten, dass

die gebildeten Reaktionsprodukte vielleicht doch nicht so viel Sauerstoff und damit keine so hohe Polarität aufweisen, wie bisher vermutet. Um diese Frage zu klären wäre es nötig einen im Motor gebildeten Ölschlamm genau zu analysieren und zu versuchen, dessen Bildungsweg nachzuvollziehen. Hierfür müsste ein definierter Ölschlamm in einem Testmotor erzeugt und dann in verschiedenen Trennschritten die einzelnen Bestandteile separiert und analysiert werden.

In den hier untersuchten Proben konnte der Biodiesel als eine der treibenden Kräfte für die Ölschlamm-Bildung identifiziert werden. Neben diesen schon bekannten Erkenntnissen konnte durch die Betrachtung des Squalan der Einfluss von Isoalkanen auf die Schlamm-Bildung gezeigt werden. Es wäre zu untersuchen, ob bestimmte synthetisch hergestellte Alkanmoleküle, die in einem Gemisch die passende Viskosität aufweisen, den Einfluss der FAME reduzieren können, da sie weniger angreifbare Stellen für eine Radikalreaktion aufweisen.

8 Literaturverzeichnis

AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS: AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS. Online verfügbar unter https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, zuletzt geprüft am 18.11.2018.

Bartz, Wilfried J. (2010): Einführung in die Tribologie und Schmierungstechnik. Tribologie - Schmierstoffe - Anwendungen ; mit 142 Tabellen. Renningen: expert-Verl.

Behr, Arno; Gomes-Jelonek, Jessica; Witte, Henning (2012): Katalysatorrecycling in der homogenkatalysierten Kreuzmetathese von Ölsäuremethylester und 4-Octen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84 (12), S. 2174–2181.

Belitz, Hans-Dieter; Grosch, Werner; Schieberle, Peter (2008): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Mit 634 Tabellen. 6., vollst. überarb. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (Springer-Lehrbuch).

Besser, Charlotte; Pizarova, Lucia; Frauscher, Marcella; Hunger, Hannes; Litzow, Ulrike; Orfaniotis, Alexander; Dörr, Nicole (2017): Oxidation products of biodiesel in diesel fuel generated by artificial alteration and identified by mass spectrometry. In: *Fuel* 206, S. 524–533. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.038.

Breitmaier, Eberhard; Jung, Günther (2012): Organische Chemie. Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe, Syntheseplanung, Nachhaltigkeit ; 145 Tabellen. 7., vollst. überarb. und erw. Aufl. Stuttgart: Thieme. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1055/b-002-44908>.

DIN EN 590: DIN EN 590 Kraftstoffe - Dieselmkraftstoffe Anforderungen und Prüfverfahren; EN 590:2013+A1:2017, zuletzt geprüft am 23.08.2018.

Dugmore, T. (2011): The Autoxidation of Biodiesel and its Effects on Engine Lubricants. Thesis. Unter Mitarbeit von Thomas Iain James Dugmore. University of York (2011).

Dugmore, Thomas I.J.; Stark, Moray S. (2014): Effect of biodiesel on the autoxidation of lubricant base fluids. In: *Fuel* 124, S. 91–96. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.039.

Fang, H. L.; McCormick, R. L. (2006): Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. Unter Mitarbeit von Fang Howard und McCormick

Robert. In.: Powertrain & Fluid Systems Conference and Exhibition, OCT. 16, 2006: SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States (SAE Technical Paper Series).

Frankel, E. N.; Neff, W. E.; Selke, E.; Brooks, D. D. (1988): Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: X. Volatile thermal decomposition products of methyl linolenate dimers. In: *Lipids* 23 (4), S. 295–298, zuletzt geprüft am 30.08.2018.

Friebolin, Horst; Thiele, Christina Marie (2013): Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung. 5., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://lib.mylibrary.com?id=446987>.

Götz, K.; Zickmann, S.; Fey, B.; Bünger, J.; Stapf, W.; Fan, Z. et al. (2016): Abschlussbericht zum Projektvorhaben Diesel R33. 1., Aufl. Göttingen, Niedersachs: Cuvillier, E (Fuels Joint Research Group - Interdisziplinäre Kraftstoffforschung für die Mobilität der Zukunft, 15).

Kerkering, S. (2014): Chemische Analyse von Blends aus Biodiesel und Heizöl und der Einfluss ihrer Zusammensetzung auf die Stabilität. Unter Mitarbeit von Stefanie Kerkering, zuletzt geprüft am 23.08.2018.

Knorr, M.; Singer, A.; Krahl, J. (2016a): Base Oil Aging with Contemporary Biofuels. In: *ATZextra Worldw* 21 (S11), S. 50–55. DOI: 10.1007/s40111-015-0513-4.

Knorr, Markus; Krahl, Jürgen; und 21 weitere Autoren (2016b): Forschung für zukünftige Mobilität. 7. Biokraftstoffsymposium am 26. und 27. Februar 2015. 1st ed. Göttingen: Cuvillier Verlag (Fuels Joint Research Group - Interdisziplinäre Kraftstoffforschung für die Mobilität der Zukunft, v.14). Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5023319>.

Knorr, Markus; Krahl, Jürgen; und 28 weitere Autoren (2015): Kraftstoffe von heute und morgen. Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium. Göttingen: Cuvillier Verlag (Fuels Joint Research Group - Interdisziplinäre Kraftstoffforschung für die Mobilität der Zukunft, v. 11).

Koch, M. (2009): Entwicklung einer Methode zur Motorölalterungsuntersuchungen bei Diesel-PKW. Thesis. Unter Mitarbeit von Melissa Koch. Leuphana Universität Lüneburg.

Krahl, Jürgen; Munack, Axel; Pabst, Christoph; Eilts, Peter; Bünger, Jürgen (2013): Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese. Abschlussbericht zum Projekt. 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier (Fuels Joint Research Group, 3).

Krahl, Jürgen; Zimon, Anja; Schröder, Olaf; Fey, Barbara; Bockey, Dieter (2012): Diesel regenerativ. [Abschlussbericht zum Projekt]. 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier (Fuels Joint Research Group, Bd. 2).

Mäder, A.; Fleischmann, A.; Fang, Ye; Ruck, W.; Krahl, J. (2012): Influences of the chemical structure of entrainers on the activity coefficients in presence of biodiesel. In: *Journal of Physics: Conference Series* 364, S. 12010. DOI: 10.1088/1742-6596/364/1/012010.

Mäder, A.; Zimon, A.; Fleischmann, A.; Munack, A.; Ruck, W.; Krahl, J. (2014): Influences of entrainers to engine oil to improve the drag-out of biodiesel – Experiments and simulations. In: *Fuel* 117, S. 488–498. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.039.

Mortier, Roy M.; Fox, Malcolm F.; Orszulik, Stefan T. (2010): Chemistry and Technology of Lubricants. Dordrecht: Springer Netherlands.

Pretsch, Ernö; Bühlmann, Philippe; Badertscher, Martin (2010): Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, zuletzt geprüft am 30.08.2018.

Schumacher, M. (2013): Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Dieselund Biodieselskomponenten auf den Mechanismus der Ölschlamm-Bildung im Motorenöl. Thesis. Unter Mitarbeit von Stefan Schumacher. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Singer, A.; Schröder, O.; Pabst, C.; Munack, A.; Bünger, J.; Ruck, W.; Krahl, J. (2015): Aging studies of biodiesel and HVO and their testing as neat fuel and blends for exhaust emissions in heavy-duty engines and passenger cars. In: *Fuel* 153, S. 595–603. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.03.050.

Singer, Anja; Ruck, Wolfgang; Krahl, Juergen (2014): Influence of Different Biogenic Fuels on Base Oil Aging. In: SAE 2014 International Powertrain, Fuels & Lubricants Meeting, OCT. 20, 2014: SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States (SAE Technical Paper Series).

Takeoka, G.; Perrino, C.; Buttery, J. (1996): Volatile Constituents of used frying oils. In: *Journal of agricultural and food chemistry* 44 (3), S. 654–660, zuletzt geprüft am 23.08.2018.

Triebisch, Paul (2016): Kraftstoffeintrag ins Motoröl von aufgeladenen, direkteinspritzenden Ottomotoren. 1. Auflage. Herzogenrath: Shaker (Fortschritte in der Maschinenkonstruktion, 2016,2).

Tschöke, Helmut; Mollenhauer, Klaus; Maier, Rudolf (2018): Handbuch Dieselmotoren. 4. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg (Springer Reference Technik).

Verordnung (EU) 2017/1151, 07.07.2017: Verordnung (EU) 2017/ 1151, zuletzt geprüft am 23.08.2018.

I. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: LC-QTOF TIC von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl.....	21
Abbildung 2: LC-QTOF BPC von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl.....	22
Abbildung 3: QTOF Massenspektrum der ungealterten Grundölprobe und Lösemittel.....	22
Abbildung 4: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Grundöl.....	24
Abbildung 5: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl.....	25
Abbildung 6: GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Grundöl (170 °C; 24 Stunden).....	26
Abbildung 7: GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Grundöl (170 °C; 24 Stunden; Zoom aus Abbildung 6).....	27
Abbildung 8: GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Grundöl (170 °C; 24 Stunden; Zoom aus Abbildung 6).....	27
Abbildung 9: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl.....	30
Abbildung 10: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl (Zoom Fingerprintbereich).....	30
Abbildung 11: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl.....	32
Abbildung 12: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl (Zoom Fingerprintbereich).....	32
Abbildung 13: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem Grundöl.....	33
Abbildung 14: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl.....	34
Abbildung 15: Viskositätsmessung von ungealtertem Grundöl im Vergleich mit gealtertem Grundöl.....	35
Abbildung 16: QTOF Massenspektrum der bei 110 °C 24 Stunden gealterten Grundölprobe.....	36
Abbildung 17: Massenspektrum der bei 170 °C 24 Stunden gealterten Grundölprobe.....	37
Abbildung 18: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Squalan im Vergleich mit ungealtertem Grundöl.....	41
Abbildung 19: GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Squalan im Vergleich mit gealtertem Squalan.....	42

Abbildung 20: QTOF-Massenspektrum der bei 170 °C 24 Stunden gealterten Squalanprobe.....	44
Abbildung 21: QTOF-Massenspektrum der ungealterten Squalanprobe, gealtertem Squalan bei 110 °C über 24 Stunden und Lösemittel	45
Abbildung 22: GC-MS Chromatogramm der Destillatuntersuchung von gealtertem Squalan (170 °C; 24 Stunden).....	46
Abbildung 23: IR-Spektrum von ungealtertem Squalan im Vergleich mit ungealtertem Grundöl.....	48
Abbildung 24: links: IR-Spektrum von ungealtertem Grundöl und Squalan CH ₂ - und CH ₃ -Streckschwingungen; rechts: Fingerprintbereich von ungealtertem Grundöl und Squalan.....	48
Abbildung 25: IR-Spektrum von ungealtertem und gealtertem Squalan im Vergleich	49
Abbildung 26: IR-Spektrum von gealtertem Squalan im Vergleich mit gealtertem Grundöl (170 °C 24 Stunden)	50
Abbildung 27: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem Squalan	51
Abbildung 28: Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Squalan im Vergleich mit ungealtertem und gealtertem Grundöl	52
Abbildung 29: Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Squalan im Vergleich mit ungealtertem und gealtertem Grundöl (hochmolekulare Reaktionsprodukte)	52
Abbildung 30: Viskositätsmessung von ungealtertem Squalan im Vergleich mit gealtertem Squalan	53
Abbildung 31: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2, ungealtert.....	56
Abbildung 32: GC-MS Chromatogramm von Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2, ungealtert	56
Abbildung 33: IR-Spektrum von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2, ungealtert	57
Abbildung 34: IR-Spektrum von Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2, ungealtert	58
Abbildung 35: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2, ungealtert.....	58
Abbildung 36: GPC-RI Chromatogramm von Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2, ungealtert	59
Abbildung 37: Phasentrennung der Proben mit 20 % FAME gealtert bei 110 °C	60

Abbildung 38: GC-MS-Chromatogramm von Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (obere Phase).....	61
Abbildung 39: GC-MS Chromatogramm von Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (obere Phase)	62
Abbildung 40: GC-MS-Chromatogramm von Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (untere Phase).....	65
Abbildung 41: GC-MS Chromatogramm von Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (untere Phase)	65
Abbildung 42: IR-Spektrum von Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden	75
Abbildung 43: IR-Spektrum von Squalan mit 20 % RME oder 20 % C18:2 gealtert bei 110 °C für 24 Stunden	76
Abbildung 44: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 (110 °C, 24 h)	77
Abbildung 45: GPC-RI Chromatogramm von Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2 (110 °C, 24 h)	78
Abbildung 46:GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und gealtertem Grundöl mit 20 % RME (170 °C, 24 h)	79
Abbildung 47:GC-MS Chromatogramm von ungealtertem Squalan mit 20 % RME und gealtertem Squalan mit 20 % RME	81
Abbildung 48: IR-Spektrum von ungealtertem und gealtertem Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 (170 °C für 24 h)	84
Abbildung 49: IR-Spektrum von ungealtertem und gealtertem Squalan, Squalan mit RME und Squalan mit C18:2 (170 °C für 24 h)	85
Abbildung 50: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2	86
Abbildung 51: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Grundöl, Grundöl mit 20 % RME und Grundöl mit 20 % C18:2 (Zoom)	87
Abbildung 52: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2	88
Abbildung 53: GPC-RI Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem Squalan, Squalan mit 20 % RME und Squalan mit 20 % C18:2 (Zoom)	89
Abbildung 54: Eingruppierung der Wasserstoff Atome für die ¹ H-NMR Messung von Squalan	93
Abbildung 55: Eingruppierung der Wasserstoff Atome für die ¹ H-NMR Messung von C18:2	93
Abbildung 56: ¹³ C-NMR Spektrum von Grundöl gealtert bei 170 °C.....	96

Abbildung 57: ^{13}C -NMR Spektrum von Squalan gealtert bei 170 °C	97
Abbildung 58: ^{13}C -NMR Spektrum von Squalan gealtert bei 170 °C	98
Abbildung 59: ^1H NMR Spektrum von ungealtertem Squalan mit 20 % C18:2	99
Abbildung 60: ^{13}C -NMR Spektrum von ungealtertem Squalan mit 20 % C18:2	99
Abbildung 61: ^1H -NMR Spektrum von der unteren Phase von Grundöl mit 20 % C18:2 (110 °C 24 h)	100
Abbildung 62: ^{13}C -NMR Spektrum von der unteren Phase von Grundöl mit 20 % C18:2 (110 °C 24 h)	101
Abbildung 63: ^1H -NMR Spektrum von Grundöl mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h)	102
Abbildung 64: ^{13}C NMR Spektrum von Grundöl mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h)	102
Abbildung 65: ^1H -NMR Spektrum von Squalan mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h)	103
Abbildung 66: ^{13}C NMR Spektrum von Squalan mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h)	103
Abbildung 67: ^{13}C NMR Spektrum von Squalan mit 20 % C18:2 (170 °C 24 h; Zoom aus Abbildung 66).....	104
Abbildung 68: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealtert	105
Abbildung 69: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealtert (Zoom aus Abbildung 68)	106
Abbildung 70: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % HDK und Grundöl 5 % MDK ungealtert.....	107
Abbildung 71: GC-FID Chromatogramm von Grundöl mit 5 % MDK ungealtert (Zoom 2 Minuten bis 12 Minuten).....	107
Abbildung 72: GC-MS Chromatogramm von Grundöl mit 20 % RME, Grundöl mit 20 % RME und 5 % HDK und Grundöl mit 20 % RME und 5 % MDK ungealtert	108
Abbildung 73: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % HDK ungealtert und gealtert bei 110 °C für 24 Stunden.....	109
Abbildung 74: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % HDK ungealtert und gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (Zoom 2 Minuten bis 17 Minuten)	110
Abbildung 75: GC-MS Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % MDK ungealtert und gealtert bei 110 °C für 24 Stunden.....	110

Abbildung 76: GC-FID Chromatogramm von Grundöl, Grundöl mit 5 % MDK ungealtert und gealtert bei 110 °C für 24 Stunden (Zoom 2 Minuten bis 12 Minuten).....	111
Abbildung 77: Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealterte und gealtert bei 170 °C für 24 Stunden.....	113
Abbildung 78: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % HDK ungealterte und gealtert bei 170 °C für 24 Stunden (Zoom aus Abbildung 78 im Bereich 2 Minuten bis 17 Minuten).....	114
Abbildung 79: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % MDK ungealterte und gealtert bei 170 °C für 24 Stunden.....	114
Abbildung 80: GC-MS Chromatogramm von Grundöl und Grundöl mit 5 % MDK ungealterte und gealtert bei 170 °C für 24 Stunden (Zoom aus Abbildung 65 im Bereich 2 Minuten bis 17 Minuten).....	115
Abbildung 81: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanz (110 °C 24 h).....	119
Abbildung 82: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (110 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 81).....	120
Abbildung 83 IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanz (110 °C 24 h).....	120
Abbildung 84 IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanz (110 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 83).....	121
Abbildung 85: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h).....	122
Abbildung 86: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 85 Teil 1).....	122
Abbildung 87: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 73 Teil 2).....	123
Abbildung 88: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h).....	123
Abbildung 89: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 88 Teil 1).....	124
Abbildung 90: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 88 Teil 2).....	124
Abbildung 91: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (110 °C 24 h).....	125
Abbildung 92: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und einer 0,4 mmol Modellsubstanz (110 °C 24 h).....	126

Abbildung 93: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h).....	127
Abbildung 94: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 93).....	127
Abbildung 95: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h)	128
Abbildung 96: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 95).....	128
Abbildung 97: kinematische Viskosität von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen.....	129
Abbildung 98: kinematische Viskosität von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanzen	130
Abbildung 99: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol RMS (110 °C 24 h) .	134
Abbildung 100: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (110 °C 24 h).....	135
Abbildung 101: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol RMS (170 °C 24 h)	135
Abbildung 102: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol RMS (170 °C 24 h)	136
Abbildung 103: GPC-RI Chromatogramm von Grundöl mit 0,4 mmol Modellsubstanzen (170 °C 24 h, Zoom aus Abbildung 103).....	137
Abbildung 104: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (110 °C, 24 h).....	138
Abbildung 105: GPC-RI von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (110 °C, 24 h).....	139
Abbildung 106: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (170 °C, 24 h).....	140
Abbildung 107: IR-Spektrum von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (170 °C, 24 h, Zoom aus Abbildung 106)	141
Abbildung 108: GPC-RI von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (170 °C, 24 h).....	142
Abbildung 109: GPC-RI von Grundöl mit 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol RMS (170 °C, 24 h, vergrößerte Darstellung aus Abbildung 108)	142
Abbildung 110: Autoxidation von verzweigten Alkanen durch Autoxidation (entnommen und nachgezeichnet aus Breitmaier und Jung (2012)).....	145
Abbildung 111: Potentielle Angriffsstellen für eine Autoxidationsreaktion bei Squalan in Anlehnung an den Reaktionsweg in Abbildung 110	145

Abbildung 112 Bildungsmechanismus von Lactonen in Anlehnung an Breitmaier und Jung (2005).....	147
Abbildung 113 FTIR Spektrum von C18:2 (ungealtert).....	150

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eingesetztes Grundöl	8
Tabelle 2: Eingesetzte Kraftstoffe.....	8
Tabelle 3: Übersicht Modellsubstanzen.....	9
Tabelle 4: Energieaufwand für die Dissoziation eines H-Atoms (Belitz et al. 2008)	10
Tabelle 5: Zusammensetzung des Modelldieselmotorkraftstoffs (MDK).....	10
Tabelle 6: Verwendete Reaktionsmodellsubstanzen (RMS)	11
Tabelle 7: Versuchsreihen mit Kraftstoffen.....	12
Tabelle 8: Versuchsreihen mit Modellsubstanzen	13
Tabelle 9: Versuchsreihen Reaktionsmodellsubstanzen	14
Tabelle 10: Parameter der GC-FID Messungen.....	17
Tabelle 11: Temperaturprofil der GC-FID Messungen	17
Tabelle 12: Parameter der GC-MS Messungen	18
Tabelle 13: Temperaturprofil der GC-MS Messung.....	18
Tabelle 14: Parameter der Trennmethode für das LC-System der LC-QTOF ...	19
Tabelle 15: Parameter der Ionenquelle und der Q-TOF	20
Tabelle 16: Identifizierte Reaktionsprodukte aus dem Destillat der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Grundölprobe aus Abbildung 6 (Teil 1).....	28
Tabelle 16: Identifizierte Reaktionsprodukte aus dem Destillat der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Grundölprobe aus Abbildung 6 (Teil 2).....	29
Tabelle 17: Gemessenes m/z und Summenformelvorschlag für das Massenspektrum Grundöl 110 °C 24 Stunden gealtert (Abbildung 16).....	36
Tabelle 18: Gemessenes m/z und Summenformelvorschlag für das Massenspektrum Grundöl 170 °C 24 Stunden gealtert (Abbildung 17).....	38
Tabelle 19: Identifizierte Moleküle der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Squalan-Probe aus Abbildung 19.....	42
Tabelle 20: m/z der Massenpeaks von nicht identifizierten Reaktionsprodukte der GC-MS Messung von Squalan (170 °C, 24 h, Abbildung 19).....	43
Tabelle 21: Gemessenes m/z und Summenformelvorschlag für das Massenspektrum Squalan 170 °C 24 Stunden gealtert (Abbildung 20)	44
Tabelle 22: Identifizierte Reaktionsprodukte des Destillats der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Squalan-Probe aus Abbildung 22 (Teil 1).....	46
Tabelle 22: Identifizierte Reaktionsprodukte des Destillats der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Squalan-Probe aus Abbildung 22 (Teil 2).....	47
Tabelle 23: Gemessene m/z der Detektierte FAME Moleküle	59

Tabelle 24: detektierte Reaktionsprodukte im Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (110°C, 24h, obere Phase, Teil 1)	62
Tabelle 24: detektierte Reaktionsprodukte im Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (110°C, 24h, obere Phase, Teil 2)	63
Tabelle 25: detektierte Reaktionsprodukte im Squalan mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (110°C, 24h, obere Phase).....	64
Tabelle 26: Reaktionsprodukte der unteren Phase für die Grundöl-Proben	66
Tabelle 27: Reaktionsprodukte der unteren Phase der Squalan-Proben	67
Tabelle 28: Detektierter FAME-Rest in der untern Phase	68
Tabelle 29: Reaktionsprodukte des Squalan in der unteren Phase	68
Tabelle 30: Reaktionsprodukte die nur in der Probe mit Grundöl und 20 % RME gealtert bei 110 °C für 24h detektiert wurden.....	69
Tabelle 31: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (RME 110 °C, 24 h).....	70
Tabelle 32: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Grundöl 20 % RME 110 °C, 24 h, obere Phase)	71
Tabelle 33: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Squalan 20 % RME 110 °C, 24 h, obere Phase)	71
Tabelle 34: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Grundöl 20 % C18:2 110 °C, 24 h, obere Phase)	72
Tabelle 35: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Squalan 20 % C18:2 110 °C, 24 h, obere Phase)	72
Tabelle 36: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (C18:2 110 °C, 24 h)	73
Tabelle 37: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Squalan mit 20 % C18:2 110 °C, 24 h)	73
Tabelle 38: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Grundöl mit 20 % C18:2 110 °C, 24 h)	74
Tabelle 39: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Squalan mit 20 % RME 110 °C, 24 h)	74
Tabelle 40: Detektierte Moleküle in der LC-QTOF (Grundöl mit 20 % RME 110 °C, 24 h)	75
Tabelle 41: detektierte Reaktionsprodukte im Grundöl mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (170°C, 24h)	80
Tabelle 42: detektierte Reaktionsprodukte im Squalan mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (170°C, 24h)	81
Tabelle 43: zusätzlich zu den in Tabelle 16 detektierten Moleküle im Destillat der Grundöl-Probe mit 20 % RME bzw. 20 % C18:2 (170 °C, 24 h).....	82

Tabelle 44: m/z von Grundöl 20 % RME 170 °C 24h zusätzlich zu den m/z aus Tabelle 18 gemessen	83
Tabelle 45: m/z von Grundöl 20 % C18:2 170 °C 24h zusätzlich zu den m/z aus Tabelle 18 gemessen	83
Tabelle 46: m/z von Squalan 20 % RME 170 °C 24h zusätzlich zu den m/z aus Tabelle 21 gemessen	84
Tabelle 47: m/z von Squalan 20 % C18:2 170 °C 24h zusätzlich zu den m/z aus Tabelle 21 gemessen	84
Tabelle 48 Flächenvergleich hochmolekularer Reaktionsprodukte aus Abbildung 50	86
Tabelle 49 Flächenvergleich hochmolekularer Reaktionsprodukte aus Abbildung 53	88
Tabelle 50: Zuordnung der chemischen Verschiebungen für ¹ H-NMR Messungen von Squalan (AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS)	93
Tabelle 51: Zuordnung der chemischen Verschiebungen für ¹ H-NMR Messungen von C18:2 (AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS)	94
Tabelle 52: Zuordnung der chemischen Verbindungen für ¹³ C-NMR Messungen von ungealtertem C18:2 (AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS)	94
Tabelle 53: Zuordnung der chemischen Verbindungen für ¹ H-NMR Messungen von Grundöl im Vergleich zu Oktatriakontan.....	95
Tabelle 54: Zuordnung der chemischen Verbindungen für ¹ H-NMR Messungen von ungealtertem und gealtertem Grundöl oder Squalan im Vergleich	95
Tabelle 55: Identifizierte Reaktionsprodukte der bei 170 °C über 24 Stunden gealterten Grundöl Probe mit 5 % HDK oder 5 % MDK	115
Tabelle 56 Probenzusammensetzung mit 0,4 mmol Modellsubstanzen	118
Tabelle 57: kinematische Viskosität der Proben mit Grundöl und 0,4 mmol Modellsubstanz.....	129
Tabelle 58: kinematische Viskosität der Proben mit Grundöl und 0,4 mmol C18:2 und 0,4 mmol Modellsubstanz	131



Herausgeber:

UNION ZUR FÖRDERUNG VON
OEL- UND PROTEINPFLANZEN E. V. (UFOP)

Claire-Waldoff-Straße 7 · 10117 Berlin

info@ufop.de · www.ufop.de

Bildnachweis Titel: u3d/Shutterstock.com