



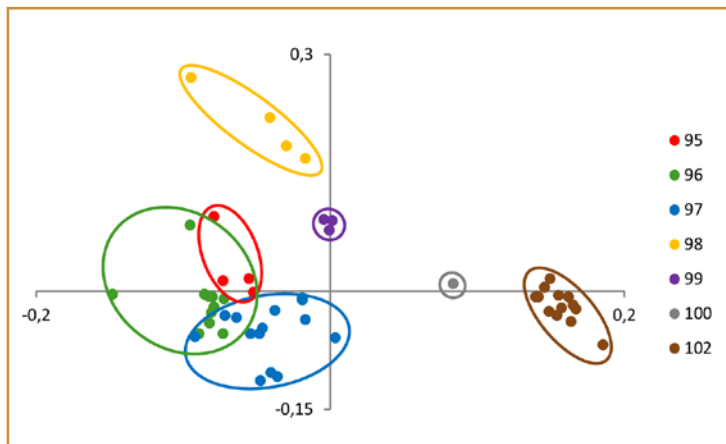
Automatisierte Prozessanalytik

Kraftstoffanalyse leicht gemacht

Auf der Suche nach einem Verfahren, mit dem sich die auf Zapfsäulen angegebene Oktanzahl (ROZ) von flüssigem Kraftstoff auf effiziente Weise bestimmen lässt, setzen Experten der Hochschule Niederrhein in Krefeld auf eine intelligent automatisierte NMR-Spektroskopie als innovative Methode zur Bestimmung der Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen.

Wer einen Fahrradreifen mithilfe einer klassischen Handluftpumpe befüllt, erfährt unmittelbar die Untrennbarkeit der physikalischen Größen Druck, Volumen und Temperatur: Infolge der Arbeit, die an der Pumpe verrichtet wird, verringert sich das Volumen des Pumpenzylinders. Die Kompression verkürzt den Weg, den die Luftteilchen im Innern des Zylinders zurücklegen können und erhöht umgekehrt proportional die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen bewegen, sowie den Druck, den sie ausüben, wenn sie auf die Zylinderwand treffen. Die Veränderung im Innern wird durch

eine Steigerung der Temperatur von außen spürbar. Würde nun der Luft unter Beibehaltung der instrumentellen Versuchsanordnung Benzin hinzugefügt, ließen sich unter Umständen auch chemische Veränderungen feststellen, und zwar dann, wenn sich die leicht entflammare Benzin-Luft-Mischung infolge der kompressionsbedingten Temperaturerhöhung unkontrolliert entzündet und explosionsartig expandiert. Geschieht dies im Verbrennungsraum eines Benzin- oder Ottomotors, führt das zu dem im Fachjargon als „Klopfen“ bezeichneten Prozess - der ist allerdings unerwünscht.



Ergebnisse der PCA unter Verwendung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 53 verschiedenen Kraftstoffproben mit ROZ 95 (rot), 96 (grün), 97 (blau), 98 (orange), 99 (violett), 100 (grau) und 102 (braun).

Klopfen – ein unerwünschtes Phänomen

Die unkontrollierte Verbrennung eines Benzin-Luft-Gemischs führt über kurz oder lang zu Schäden am Motor. Um das zu verhindern, erhalten flüssige Kraftstoffe chemische Zusätze, die deren Eigenschaftsprofil verbessern sollen. Die Additive haben unter anderem die Aufgabe, die Klopfneigung des Kraftstoffs zu reduzieren beziehungsweise dessen Klopfestigkeit zu erhöhen. Als ihr quantitatives Maß wird die Oktanzahl (OZ) angegeben, die Werte zwischen 0 und 100 aufweist.

Auf Zapfsäulen wird definitionsgemäß die sogenannte erforschte Oktanzahl (ROZ; R steht für Research) ausgewiesen. Sie gibt an, welcher prozentuale Volumenanteil von schwerer entzündlichem Isooktan (ROZ = 100) in einer Mischung mit leichter entzündlichem n-Heptan (ROZ = 0) enthalten sein muss, um die jeweilige Klopfestigkeit zu erreichen. Motoren mit niedrigem Verdichtungsverhältnis kommen mit einer Oktanzahl von 91 aus, fallen heute aber kaum mehr ins

Gewicht; Motoren mit einer höheren Verdichtung und damit höheren Leistung beziehungsweise einem höheren Wirkungsgrad erfordern ein Superbenzin mit einer ROZ von 95 oder 98, oder aber Premiumkraftstoffe, die durch Additive auch eine ROZ größer 100 erreichen.

Verbesserung der Klopfestigkeit

Aufgrund experimenteller Untersuchungen weiß man, dass kurzkettige n-Alkane höhere Oktanzahlen aufweisen als länger-kettige. Pentan (C_5H_{12}) etwa hat eine ROZ von 61,8, Hexan (C_6H_{14}) hingegen nur 24,8. Besonders klopfest sind auch molekular weitverzweigte Kohlenwasserstoffe wie Isopentan (ROZ = 92,3) oder aromatische Verbindungen wie Benzol, die allerdings ihrer kanzerogenen Wirkung wegen nur limitiert verwendet werden dürfen.

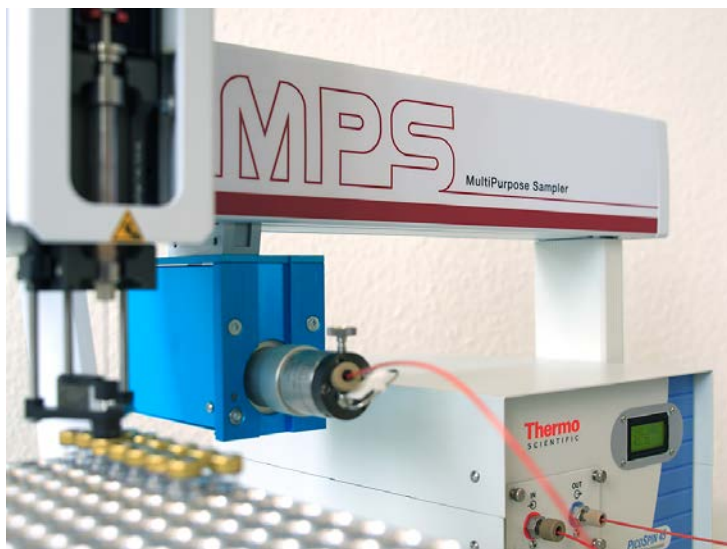
Früher wurde Ottokraftstoff als Antiklopfmittel Bleitetraethyl zugesetzt. Wegen giftiger Emissionen ist verbleites Benzin jedoch vom Markt verschwunden. Um die Klopfestigkeit zu erhöhen, werden die heutigen Ottokraftstoffe mit Methyl-*tert*-butylether (MTBE) oder Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) additiviert. Diese Zusätze sind zwar auch nicht unbedenklich, wohl aber als das kleinere Übel zu bewerten.

Bestimmung der Oktanzahl notwendig

Um den hohen technischen Anforderungen zu genügen, werden Ottokraftstoffe einer umfangreichen Qualitätskontrolle unterzogen. Ein wichtiger Fokus liegt auf der Bestimmung der bei ihrer Herstellung zugesetzten Additive, also jener Stoffe, die das Eigenschaftsprofil des Kraftstoffs beeinflussen und die den Motor zudem vor Korrosion schützen sollen. Die Bestimmung der Oktanzahl geschieht heute üblicherweise mithilfe eines oder mehrerer Vergleichskraftstoffe, die im Prüflabor angesetzt werden. Die Messung wiederum erfolgt unter Einsatz eines 4-Takt-CFR-Ottomotors, der über einen Zylinder verfügt, dessen Kompression variabel einstellbar ist. Das Kürzel CFR leitet sich her vom Cooperative Fuel Research Committee, das für das zugrunde liegende Prüfverfahren und die Entwicklung des dazugehörigen Motors verantwortlich zeichnet.

NMR-Analyse als attraktive Alternative

Ungeachtet ihrer Resultate erweisen sich momentane Standardanalyseverfahren zur Bestimmung von MTBE und ETBE in der Praxis als langsam und wenig effizient. Das zu ändern, haben sich Professor Martin Jäger und sein Team der organischen Spurenanalytik im Fachbereich Chemie der Hochschule Niederrhein in Krefeld zum Ziel gesetzt. In Zusammenarbeit mit Partnern aus der Industrie, namentlich den Analysegeräteherstellern GERSTEL und Thermo Fisher Scientific, hat sich der Wissenschaftler gemeinsam mit Robin Legner, Melanie Voigt und Joachim Horst aus seinem Arbeitskreis



MultiPurposeSampler (GERSTEL-MPS) mit einem Niederfeld- $^1\text{H-NMR}$ (Thermo Fisher Scientific) zur automatisierten Vorbereitung und Aufgabe von Kraftstoffproben zur Bestimmung der Research-Oktanzahl (ROZ).

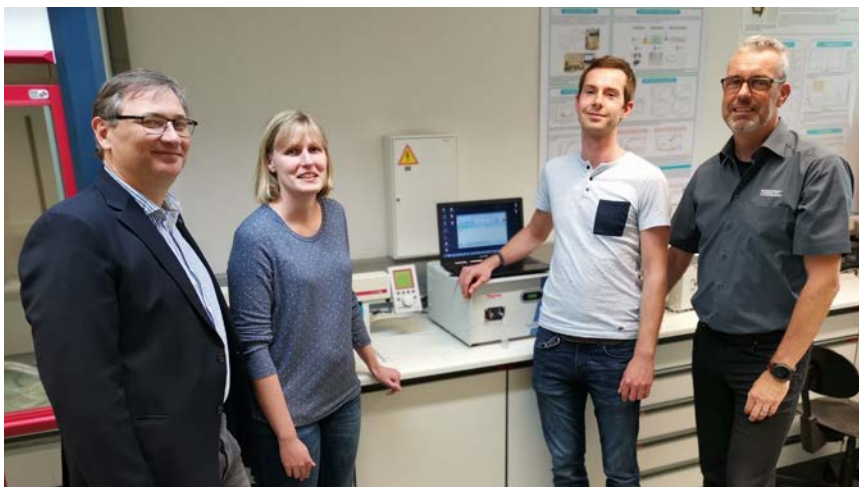


Um die Klopfestigkeit zu erhöhen, werden die heutigen Ottokraftstoffe mit MTBE oder ETBE additiviert. Als quantitatives Maß dient die erforschte Oktanzahl (ROZ). Superbenzine erfordern eine ROZ von 95 oder darüber.

im Rahmen eines Forschungsvorhabens auf die Suche nach einer effizienten Analysenlösung gemacht. Fündig wurden die Experten für instrumentelle Analytik im Einsatz der Niederfeld- ^1H -NMR-Spektroskopie (45 MHz Protonen-Larmor-Frequenz) in Verbindung mit einem online gekoppelten, vollständig automatisierten Probenhandling und einer speziellen Software für die multivariate Auswertung der ermittelten Spektraldaten.

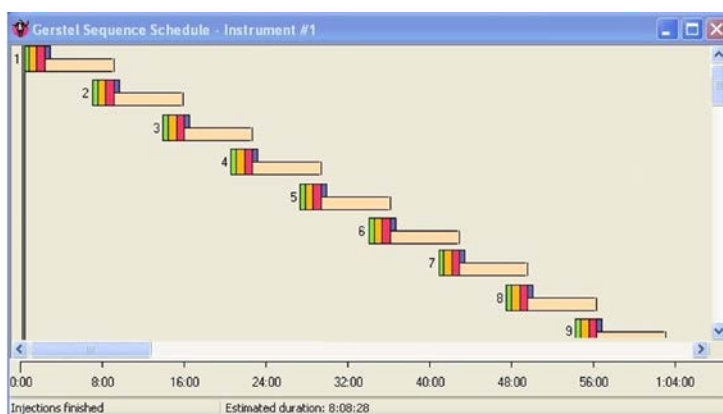
Hohe Effizienz durch Automatisierung

„Aufgrund ihrer molekularen Eigenschaften erweist sich der Einsatz der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) als bestens geeignet zur Strukturaufklärung und zum Nachweis von MTBE und ETBE in der Benzinmatrix“, berichtet Robin Legner und erläutert den Mehrwert: „Der Vorteil von Niederfeld-NMR-Geräten liegt in der Verwendung von Permanentmagneten. Dadurch sind sie billiger als Hochfeldspektrometer, außerdem kleiner, leichter, kompakter und sogar transportabel.“ Diese Eigenschaften prädestinierten sie für Anwendungen, bei denen Empfindlichkeit und Auflösung untergeordnete Rollen spielen, etwa Treibstoff- und Speiseölcharakterisierung oder Prozessanalytik, erklärt der Wissenschaftler.



Arbeiten bei der Automatisierung der NMR-Analytik zusammen: (v. l.) Professor Martin Jäger, Melanie Voigt, Robin Legner und Jan Garbe-Immel, stellvertretender Vertriebsleiter von GERSTEL.

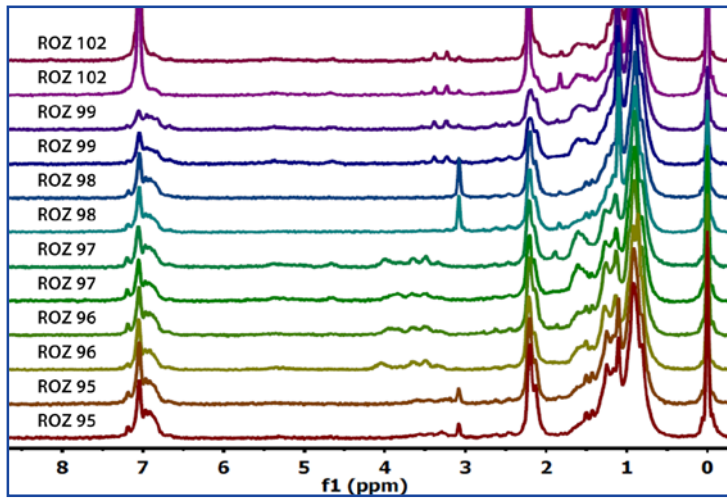
Der Einsatz der Niederfeld- ^1H -NMR-Spektroskopie stand daher für das Forscherteam außer Frage – und damit auch die Zusammenarbeit mit der Firma Thermo Fisher Scientific, dem Hersteller des verwendeten ^1H -NMR-Benchtop-Spektrometers „picoSpin 45“; ausgestattet ist das Gerät mit einer Durchflusszelle, was für einen kontinuierlichen Analysenprozess und damit dessen Automatisierung von grundlegender Bedeutung ist. Professor Jäger und seinen Arbeitskreis beschäftigte überdies die Frage, wie sich ihr Verfahren derart automatisieren lasse, dass sich der angestrebte hohe Probendurchsatz gewährleisten lasse. An dieser Stelle kam GERSTEL als Experte für die automatisierte Probenvorbereitung und Probenaufgabe ins Spiel.



Grafische Darstellung des automatisierten ROZ-Bestimmungs-Workflows im Scheduler der GERSTEL-MAESTRO-Steuersoftware. Nach Zugabe von TMS als Referenzsubstanz (grün) wird die Probe gemischt (gelb) und anschließend injiziert (rot). Während der Messung (hellorange) wird die Spritze gespült (blau).

Nach Vorgabe der Wissenschaftler der Hochschule Niederrhein implementierten die Software-Experten von GERSTEL das ^1H -NMR-Benchtop-Spektrometer picoSpin 45 in den Arbeitsablauf des MultiPurposeSamplers (GERSTEL-MPS).

Der MPS übernimmt in Gänze die Probenvorbereitung – einschließlich des Mischens von Benzinproben und der NMR-Referenzverbindungen (Tetramethylsilan, TMS) – und die Probenaufgabe mittels eines geeigneten Ventils über Standard-LC-Kapillaren. Somit beschickt er die Durchflusszelle des Spektrometers mit Probe, entfernt abschließend die analysierte Probe wieder und spült die Kapillarverbindungen sowie die Durchflusszelle mit dem in der MPS-Spülstation bevorrateten Methanol. Damit ist die Gerätekombination für die Aufnahme der nächsten Probe vorbereitet.



Niedrigfeld-¹H-NMR-Spektren (45 MHz, T = 42 ° C) von reinen Kraftstoffen mit unterschiedlichen ROZ.

MAESTRO-Software steuert Analyse und Spektraldatenerfassung

Den GERSTEL-Experten gelang es in Kooperation mit den Kollegen von Thermo Fisher Scientific, die Softwaresteuerung des Spektrometers in die des MPS (GERSTEL-MAESTRO) zu implementieren. Das Resultat war eine MAESTRO-basierte Plattform, mit der sich das gesamte Analysensystem einfach, intuitiv, komfortabel und sicher steuern lässt – einschließlich der NMR-Spektraldatenerfassung, wie Robin Legner sagt. Die Analyse verlief im PrepAhead-Modus, sprich Probenvorbereitung und Probenaufgabe waren zeitlich verschachtelt. Die ermittelten Spektraldaten wurden von der MAESTRO-Steuerungssoftware an eine spektrale Auswertungssoftware (MestReNova 9.0.1) gesendet und mittels Principal Component Analysis (PCA) und Partial Least

Squares Regression (PLS oder PLS-R) ausgewertet (PCA und PLS wurden mittels Matlab R 2016b [MathWorks, Inc., Natick, USA] erstellt).

Robin Legner und Kollegen untersuchten mit der automatisierten NMR-Analyse 53 Benzinproben unterschiedlicher ROZ-Gehalte. Die Analyse einer Probe war nach etwa sechs Minuten abgeschlossen: „Die Automatisierung des Systems ermöglicht es“, berichten die Experten, „mehr als 240 Proben innerhalb von 24 Stunden zu analysieren und auszuwerten.“ In den von ihrem automatisierten NMR-System aufgezeichneten Spektren zeigten sich bei 7 ppm eindeutige Signale von Benzol, Toluol und Xylol, den typischen Bestandteilen von Benzin. Die Spektren von Superbenzin mit einem ROZ von 95 und 98 wiesen ein starkes MTBE-Signal bei 3,2 ppm auf, Benzinspektren von ROZ 99 und ROZ 102 zeigten ein Quadruplett rund um 3,3 ppm, das von ETBE her stammte. Die Resonanzen von aliphatischen Protonen der CH₃-, CH₂- und CH-Gruppen wurden zwischen 0,6 ppm und 2,3 ppm gefunden. Vor allem bei Benzinen mit niedrigeren ROZ wurden Signale von Ethanol bei 1,2 und 4,2 ppm beobachtet.

Hauptkomponentenanalyse und Partial Least Squares Regression runden das System ab

Wie die Experten berichten, war es zum Teil nicht möglich, verschiedene Benzinproben visuell anhand ihrer Spektren zu klassifizieren, also auf ihre Oktanzahl zu schließen, weshalb eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) der gesamten Benzinproben durchgeführt wurde. Robin Legner: „Mittels PCA konnten wir vier ROZ-Bereiche klar unterscheiden. Eine sehr gute Trennung wurde erreicht für ROZ 102 und ROZ 98. In geringem Maße wurden ROZ-99-Benzine ebenso getrennt gefunden. Die Spektren mit niedrigerer ROZ hatten zu ähnliche oder zu wenig diskriminierende Merkmale, d. h. ihr Ethanolgehalt variierte zwischen 0 und 10 Volumenprozent. Deshalb konnten Proben mit ROZ 95, 96 und 97 nicht deutlich voneinander getrennt werden.“ Allerdings ginge die multivariate Partial Least Squares Regression (PLS oder PLS-R) und qualitative Analysen wie die PCA über univariate Kalibrierungsmodelle hinaus und seien deshalb für die quantitative Analyse komplexer Spektren geeignet, betont Professor Jäger. Multikomponentensysteme mit variierenden Konzentrationen verschiedener Komponenten könnten damit untersucht und Oktanzahlen mit hoher Präzision vorhergesagt werden. Für derartige Untersuchungen übertrifft das hier eingesetzte NMR-Verfahren laut den Experten der Hochschule Niederrhein in Kombination mit multivariater Datenanalyse übliche chromatographische Methoden um ein Vielfaches an Analysengeschwindigkeit. Die Kombination von MPS und NMR liefere dem Anwender eine vollautomatisierte und hochdurchsatzfähige Lösung.



Robin Legner: „Die Automatisierung des NMR-Systems ermöglicht es, mehr als 240 Proben in 24 Stunden zu analysieren und auszuwerten.“