

# **TEXTE 76/02**

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,  
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 200 64 301  
UBA-FB 000373

## **Schnellanalyse von gebrauchten Kohlenwasserstoffen; insbesondere Altölen**

von

**Dr. Erwin Yacoub-George**

**Dr.-Ing. Hanns-Erik Endres**

Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration

## Kurzfassung

Nach einem Urteil des Europäischen Gerichtshofes vom 09.09.1999 muss in Zukunft in Deutschland die stoffliche Aufarbeitung von Altölen Vorrang vor der energetischen Verwertung haben. Vor diesem Hintergrund wurde in der vorliegenden Studie untersucht, ob es möglich ist, Altöle vor Ort, d. h. beim Altölerzeuger im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit zu klassifizieren und darauf aufbauend ein Konzept für ein einfaches vor Ort Testsystem zu entwickeln. Als Basis wurde ein modernes Aufarbeitungsverfahren ohne Säurebehandlung des Altöls mit mehrstufiger Destillation, Totalverdampfung und Bleicherderaffination bzw. Extraktion oder Hydrierung als Endbehandlung herangezogen. Zunächst wurde in einer Literatur- und Patentrecherche untersucht, welche Methoden zur Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen bekannt sind und welche sensorbasierten Methoden heute zur Erfassung der Motorölqualität in Fahrzeugen eingesetzt bzw. diskutiert werden. Anschließend wurden verschiedene sensorbasierte Messmethoden bzw. Analyseverfahren, die in der Ölanalytik eingesetzt werden, hinsichtlich ihrer Eignung zur Ermittlung der Qualität von Altölen im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit bzw. ihrer stofflichen Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden Messreihen an 9 Schmierölprodukten und 26 unterschiedlichen Altölen durchgeführt und ausgewertet, z. T. unter Hinzuziehung moderner Methoden der Signalverarbeitung.

In der wissenschaftlichen Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen und Patente, die sich mit der Untersuchung bzw. der Analyse von Altölen beschäftigen. Dabei stehen vor allem Fragen zur Beurteilung der Ölqualität im Vordergrund. Auch die Analyse spezieller Schad-/Störstoffe im Öl wird ausführlich beschrieben. Vor allem die Bestimmung des Gehaltes an PAH und PCB sowie der Halogengehalt und der Gehalt an Metallpartikeln sind Schwerpunktthemen in der Ölanalytik. Zur sensorbasierten Überwachung der Motorölqualität in Fahrzeugen findet sich eine Reihe von Ansätzen. Die meisten Sensoren bzw. Sensorsysteme arbeiten kapazitiv und nutzen die sich ändernden elektrischen Eigenschaften der Öle zur Analyse des Ölzustandes aus. Ansätze und Methoden zur Klassifizierung von Altölen im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit werden dagegen in der Literatur nicht diskutiert. Die Literaturrecherche zeigt weiterhin, dass mit den im praktischen Teil der Studie untersuchten Messmethoden und Analyseverfahren alle wesentliche Verfahren, die heute in der Ölanalytik diskutiert werden, erfasst sind.

Mit Hilfe von Messreihen an Realproben wurde im zweiten Teil der Studie zunächst untersucht, ob es möglich ist, Öle anhand der physikalischen Kenndaten Viskosität, Dichte, viskoelastische Eigenschaften, Leitfähigkeit und Dielektrizitätszahl im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit bzw. ihrer stofflichen Eigenschaften zu klassifizieren. Diese physikalischen Kenndaten werden mit einem am Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München entwickelten OFW-/IDK-Kombi-Eintauchsensor erfasst. Während mit dem IDK-Sensor komplette Impedanzspektren aufgenommen werden können, die vor allem Informationen über die elektrischen Eigenschaften der Probe enthalten, liefert der OFW-Sensor nur eindimensionale Messgrößen in Form des Frequenz- und Dämpfungssignals, die beide im wesentlichen mit den mechanischen Eigenschaften der Probe korreliert sind. Da die Viskosität und damit auch das OFW-Sensorsignal stark von der Temperatur abhängig ist, wurden die Proben vor jeder Messreihe temperiert. Die Funktionsfähigkeit des Sensorelements wurde durch regelmäßige Kontrollmessungen mit Toluol sichergestellt.

Die IR-Spektroskopie und die Cyclo-Voltammetrie sind wichtige Methoden in der Ölanalytik und wurden daher auf ihre Eignung zur Klassifizierung von Altölproben untersucht. IR-Spektren zu allen untersuchten Altölproben wurden von der Mineralölraffinerie Dollbergen bereitgestellt. Alle cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einer einfachen Platinelektrode und einem geeigneten Potentiostaten durchgeführt. Da visuelle Merkmale von Altölen wie Farbe, Zahl der Phasen etc. vor Ort leicht zu erfassen sind, wurde untersucht, ob sich solche Merkmale ebenfalls zur Klassifizierung heranziehen lassen.

Die Auswertung der OFW-Sensorsignale und der Cyclo-Voltagramme erfolgte graphisch durch die Auftragung der Messwerte in einem xy-Diagramm. Auch die Impedanzspektren wurden zunächst auf diese Weise ausgewertet. Zusätzlich wurden die Impedanzspektren, ebenso wie die IR-Spektren mit Hilfe der multivariaten Signalverarbeitung analysiert. Ferner wurde mittels multivariater Signalverarbeitung untersucht, ob die OFW-Messwerte zusammen mit visuellen Merkmalen eine Klassifizierung der Altölproben erlauben.

Die Messreihen zeigen, dass weder in den OFW-Sensordaten noch in den Impedanzspektren genügend Informationen stecken, um unterschiedliche Schmierölprodukte voneinander zu unterscheiden bzw. um Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit oder im Sinne ihrer stofflichen Zusammensetzung klassifizieren zu können. Die Cyclo-Voltammetrie ist aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Ölproben nicht ohne einen zusätzlichen Proben-

vorbereitungsschritt einsetzbar und scheidet damit ebenfalls zur Charakterisierung von Altölen vor Ort aus. Auch die visuellen Merkmale der Altölproben bergen zu wenig Informationen als dass sie, in Verknüpfung mit den OFW-Sensordaten, zur Klassifizierung der Altölproben im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit ausreichen.

Bei der Auswertung der IR-Spektren mit einem Verfahren der multivariaten Signalverarbeitung (PLS-Verfahren) zeigen sich Anhaltspunkte, dass mit der IR-Spektroskopie eine quasi-analoge Zuordnung der Altölproben im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit möglich ist. Dieser Befund ist plausibel, da IR-Spektren wesentlich mehr Informationen über die stoffliche Zusammensetzung einer Probe beinhalten als z. B. Impedanzspektren. Allerdings muss vermerkt werden, dass der empirisch gefundene Zusammenhang angesichts der Komplexität der Fragestellung, der begrenzten Zahl an untersuchten Altölproben und der begrenzten Zahl an Messungen pro Altölprobe zwar einen Hinweis auf die Richtung einer Problemlösung gibt, aber noch keineswegs als gesicherter Zusammenhang zu werten ist.

Die Auswertung der IR-Spektren zeigt weiter, dass mit einer einfachen IR-Durchflussmesszelle, die nur bei einigen charakteristischen Wellenzahlen misst, die gewonnenen Informationen nicht ausreichen, um Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit klassifizieren zu können. Damit scheidet eine einfache IR-Messzelle, die aus kostengünstigen Bauteilen aus dem Bereich der Consumer-Elektronik besteht, als technische Basis für ein vor Ort Testgerät aus. Aus technischer Sicht kann, aufbauend auf den Ergebnissen der vorliegenden Studie, das Problem daher am ehesten mit einem kleinen mobilen IR-Spektrometer in Kombination mit einer ATR-Messsonde und integrierter Signalverarbeitung gelöst werden. Die definierten wirtschaftlichen Anforderungen für ein vor Ort Testsystem (Preis < 200 Euro) sind mit einer solchen Lösung nicht zu erfüllen. Fasst man die Realisierung eines solchen Gerätes ins Auge, müssen die in der vorliegenden Studie gefundenen Ergebnisse bezüglich der Klassifizierungsfähigkeit der IR-Spektroskopie in jedem Fall noch statistisch abgesichert werden. Ferner ist es sinnvoll, im Vorfeld weitere Untersuchungen zur Eingrenzung der benötigten IR-Wellenlängen durchzuführen.