

Aus dem Institut für Technologie und Biosystemtechnik

**Axel Munack
Jürgen Krahl (Eds.)**

**Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-
Kraftstoffsensors**

Manuskript, zu finden in www.fal.de

Published as: Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 257

**Braunschweig
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
2003**

Landbauforschung
Völkenrode
FAL Agricultural Research

**Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-
Kraftstoffsensors**

herausgegeben von
Axel Munack und Jürgen Krahl

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack

Beteiligte Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter:

Peer Bittner,

Hans Schönfeld,

Dipl.-Chem. Olaf Schröder,

Dipl.-Chem. Joanna Semmler,

Dipl.-Ing. Hermann Speckmann,

Dipl.-Chem. Hendrik Stein,

and. ing. Christian Timrott

sowie

Prof. Dr. habil. Jürgen Krahl, Steinbeis-Transferzentrum
Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Forschungsarbeiten wurden gefördert als Teilvorhaben des Projekts 00NR006, "Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zu Rapsmethyl-ester" der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) unter Beteiligung der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP), der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) und der Volkswagen AG.

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	3
1	Einleitung	4
2	Zielsetzung.....	5
2.1	Versuchsprogramm.....	6
3	Grundlagen der dielektrischen Messverfahren	7
3.1	Allgemeine Definitionen	7
3.2	Verfahren zur Messung der relativen Dielektrizitätskonstante	8
3.2.1	<i>Transmissionsmethoden</i>	9
3.2.2	<i>Reflexionsmethoden</i>	9
4	Beschreibung der verwendeten Sensoren für die Laborversuche	9
4.1	Der Agilent-Sensor HP 85070C	9
4.2	Die Messzelle Agilent 16452A.....	13
4.2.1	<i>Aufbau der Messzelle Agilent 16452A</i>	14
4.2.2	<i>Messungen mit der Messzelle Agilent 16452A</i>	15
4.2.3	<i>Kalibrierung und Bestimmung der Dielektrizitätskonstante</i>	21
4.3	Der Öl-Sensor	22
4.4	Der Holland-Sensor	25
5	Messergebnisse und Diskussion.....	26
5.1	Messung von DK/RME-Mischungen	26
5.2	Dielektrizitätszahl ϵ' bei DK_{50} , DK_{10} und Additivierung.....	32
5.3	Gealterte Kraftstoffe	40
5.4	Einfluss von Wasser und Ionen auf die Dielektrizitätszahl ϵ'	44
5.5	Dielektrizitätszahl verschiedener DK- und RME-Lose.....	50
6	Praxisbezogene Messungen.....	54
6.1	Prüfstand für Kraftstoffsensoren	54
6.2	Entwicklung eines Sensors	56
6.2.1	<i>Prinzipieller Aufbau des Sensors</i>	56
6.2.2	<i>Durchflusssensor (Referenzsensor)</i>	59
6.2.3	<i>Einschraubensensor</i>	62
6.3	Einsatz der Sensoren im praktischen Betrieb	63
6.4	Überprüfung der Sensordaten.....	72
7	Literaturverzeichnis	75

0 Zusammenfassung

Es wurden mit vier unterschiedlichen Sensoren in einem großen Frequenzspektrum bzw. im Zeitbereich die Dielektrizitätszahlen bzw. die Sensorausgangssignale von unterschiedlichen Kraftstoffmischungen bestimmt.

Dabei konnte kein Frequenzgang und keine zu bevorzugende Frequenz für eine Kraftstoffart festgestellt werden. Die Dielektrizitätszahl bzw. das Signal ändert sich nahezu linear mit der Kraftstoffzusammensetzung und ist temperaturabhängig.

Im Vergleich der Sensoren liefert die Agilent-Messzelle die genauesten Ergebnisse. Hier ist eine sehr gute lineare Veränderung der Dielektrizitätszahl über dem Mischungsverhältnis festzustellen. Auch zeigt sich hier der Einfluss der Temperatur. Mit den anderen Sensoren wird dieser lineare Trend bestätigt. Jedoch nimmt die Messgenauigkeit in der Folge Agilent-Messzelle, Öl-Sensor, Holland-Sensor und Agilent-Sensor ab. Alle Sensoren können jedoch aus verschiedenen Gründen, zumindest aber aufgrund ihres zu hohen Preises, nicht im realen Fahrzeugbetrieb eingesetzt werden.

Störungen bei der Bestimmung der Dielektrizitätszahl durch Wasser und Additive waren sehr gering. Auch unterschiedliche Kraftstoffqualitäten zeigten keinen wesentlichen Einfluss auf das Messergebnis. Dabei wurden Dieselkraftstoffe mit unterschiedlichem Schwefelgehalt, Sommer- und Winterqualitäten und Chargen von unterschiedlichen Herstellern untersucht, um ein möglichst praxisnahes Produktspektrum einzusetzen. Lediglich beim Einsatz von gealterten Kraftstoffen zeigten sich z.T. beträchtliche Abweichungen. Der Grund für diese Abweichungen ist jedoch wissenschaftlich nicht aufgeklärt. Hier wären weiterführende ergänzende Messungen notwendig. Insgesamt konnte das vorgesehene Messprogramm vollständig abgearbeitet werden.

In einem eingeschobenen Projektteil, der nicht mit öffentlichen Mitteln gefördert wurde, wurden praxisnahe Entwicklungen und Messungen durchgeführt.

Dazu wurde ein Prüfstand entwickelt, der die realen Bedingungen im Fahrzeug simuliert. Hier können unterschiedliche Kraftstoffe bei vorgegebenen Temperaturen bzw. Temperaturverläufen durch einem Kraftstoffkreislauf gepumpt werden. In diesen Kreislauf können an unterschiedlichen Stellen Kraftstoffsensoren eingebaut werden.

Des Weiteren wurde ein Praxissensor entwickelt. Dieser Sensor wurde als Durchflusssensor und als Einschraubsensor ausgelegt. Als erster Schritt wurden die Signalgrößen und die Temperaturabhängigkeit des Durchflusssensors bestimmt und so ein Referenzsensor geschaffen. Mit dem Referenzsensor, der in der Kraftstoffleitung eines Versuchsfahrzeuges eingesetzt wurde, und dem Einschraubsensor, der im Kraftstofffilter installiert war, sind umfangreiche Praxistests durchgeführt worden. Ein Vergleich der mittels Infrarotanalytik bestimmten Zusammensetzung von Proben aus dem Fahrzeugtank mit den vom Sensor ermittelten Werten ergibt eine gute Übereinstimmung.

Somit wurde ein Prototyp eines Kraftstoffsensors erfolgreich entwickelt und getestet. Damit konnte das Ziel des Projekteinschubs ebenfalls voll erreicht werden.

1 Einleitung

Verbrennungsmotoren werden heute überwiegend mit Benzin oder Dieselkraftstoff (DK) betrieben. Alternative Kraftstoffe, wie z. B. Rapsölmethylester (RME, Biodiesel) haben trotz zunehmenden Interesses der Öffentlichkeit erst einen relativ geringen Anteil am gesamten Kraftstoffverbrauch erlangt (Bockey 2002; AGQM 2001). Die einseitige Abhängigkeit von fossilen Energieträgern, die nur begrenzt verfügbar sind, birgt natürlich Risiken. Ihr Verbrauch muss durch erneuerbare Energien reduziert bzw. gestreckt werden. Rapsölmethylester kann dazu einen Beitrag leisten.

RME wird durch Umesterung aus Rapsöl hergestellt. Rapsöl besteht nahezu vollständig aus Triglyceriden, aus denen bei der Umesterung das Glycerin abgetrennt und durch Methanol ersetzt wird. Wichtige Argumente für eine Verwendung von RME sind die meist geringeren Schadstoffemissionen. Messungen an Dieselmotoren ergaben für viele Schadstoffe im Vergleich zu herkömmlichem Dieselkraftstoff ein überwiegend positives Ergebnis. Der Rußanteil vermindert sich um die Hälfte und die Partikelemissionen gehen im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff bei vielen Motoren um ca. 25% bis 35% zurück. Diesen Vorteilen steht allerdings ein Anstieg der Stickoxidemissionen durch Biodiesel entgegen (Krahl 2002; Schröder et al. 1999). Aufgrund der Schwefelfreiheit von Biodiesel können Abgasreinigungssysteme gut genutzt werden, sofern auch bei der Herstellung durch Prozessoptimierung der Phosphoranteil gering gehalten wird. Dadurch sinken die Emissionen oxidierbarer Komponenten erheblich, und auch der typische Biodieseleruch ist kaum noch wahrnehmbar.

Beim praktischen Einsatz von Biodiesel in Serienfahrzeugen sind die Herstellerfreigaben und deren Hinweise zu beachten, die einen Dauerbetrieb garantieren. In Fahrzeugen ohne Herstellerfreigabe sind Gummi- oder Kunststoffmaterialien bei längerem Gebrauch unbeständig. Abhilfe können hier z.B. Schläuche aus Fluorkautschuk schaffen.

Da Biodiesel ein gutes Solvens ist, können sich bei erstmaligem Betrieb die gegebenenfalls nach vielen tausend mit Dieselkraftstoff gefahrenen Kilometern abgelagerten Rückstände lösen und zu Filterverstopfungen führen. Bei niedrigen Außentemperaturen benötigt Biodiesel eine Winterisierung, die allerdings auch bei mineralischem Dieselkraftstoff nötig ist und in der RME-Norm (DIN 51606) berücksichtigt ist.

Dieselmotoren sind für den Betrieb mit fossilem Dieselkraftstoff optimiert. Für den optimalen Biodieselbetrieb müssen die Kennfelder der Motorelektronik an die physikalischen Unterschiede des Alternativkraftstoffs angepasst werden. Dies kann z.B. durch Variation der Einspritzmasse, des Einspritzzeitpunktes und des Einspritzverlauf realisiert werden. RME und DK können im Fahrzeugtank beliebig gemischt werden. Dies war und ist für die Markteinführung von RME von großem Vorteil, da der problemlose Wechsel zwischen Dieselkraftstoff und Biodiesel möglich ist. Fahrzeuge mit Herstellerfreigabe sind damit von der jeweiligen Verfügbarkeit von Reinkraftstoffen unabhängig. Allerdings stellt sich das Problem der Erkennung des aktuellen Kraftstoffes bzw. Kraftstoffgemisches. Die zukünftig noch weiter verschärften Abgasvorschriften werden sich nur einhalten lassen, wenn die Motoreinstellungen – insbesondere mit Blick auf die Stickoxidemissionen – auf den tatsächlich vorhandenen Kraftstoff optimiert sind.

An dieser Stelle setzt das vorliegende Projekt an, in dem Möglichkeiten zur Kraftstofferkennung mittels physikalischer Sensoren untersucht werden. Teilergebnisse wurden bereits publiziert (Munack und Krahl, 2002; Munack et al. 2002). Über eine Serienproduktion wird in Kürze berichtet (Munack et al. 2003). Ein Sensor zur Unterscheidung von Alkohol und Otto-kraftstoff wurde bereits bei Schmitz et al. (1990) beschrieben. Dieser inzwischen von der

Firma Ford Motor Company serienmäßig eingesetzte Sensor wurde auch hinsichtlich seiner Eignung als Biodieselsensor getestet (Tat et al. 2001).

2 Zielsetzung

Moderne Motoren erreichen ihr optimales Leistungs- und Emissionsniveau nur durch den Einsatz der elektronischen Kennfeldsteuerung. Diese ist für den Motorbetrieb mit Dieselkraftstoff ausgelegt und berücksichtigt somit nicht die spezifischen Eigenschaften von Rapsölmethylester. Zur optimierten Steuerung eines Motors, der sowohl mit DK als auch mit RME betrieben werden soll, muss hinsichtlich Einspritzmasse und Einspritzzeitpunkt der RME-Gehalt der jeweiligen Kraftstoffmischung bekannt sein. Zu diesem Zweck wird ein Sensor benötigt, der ein geeignetes Ausgangssignal zu Verfügung stellt. Ein solcher Sensor ist nur praxistauglich, wenn er zu moderaten Preisen herstellbar ist und während der gesamten Lebensdauer des Fahrzeugs einwandfrei funktioniert.

Im Rahmen des Forschungsprojekts werden vier Sensoren systematisch auf ihre Eignung zur Erkennung von RME/DK-Gemischen untersucht. Eine Bestimmung des RME-Gehaltes ist prinzipiell aufgrund der unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Kraftstoffe möglich. Der Schwerpunkt dieses Vorhabens liegt auf der Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von DK und RME.

Der für die Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten eigens beschaffte Messplatz besteht aus dem Netzwerkanalysator HP 8753ET mit dem Messkopf HP 8570C oder mit der Messzelle HP 16452A. Diese Anordnung wird als der *Agilent-Sensor* bzw. *Agilent-Messzelle* bezeichnet. Zusätzlich wurde von der Volkswagen AG ein *Öl-Sensor* geliefert. Aus einem Gemeinschaftsprojekt der FAL mit dem IMAG in Wageningen (Institute of Agricultural and Environmental Engineering B.V.) zur Bodenfeuchte- und Bodennährstoffbestimmung steht ferner ein Bodensensor zur Verfügung, der ergänzend (über den Projektantrag hinaus) untersucht wurde; er ist im Folgenden als *Holland-Sensor* bezeichnet.

Im Einzelnen messen alle Sensortypen den gleichen physikalischen Effekt, nämlich die Änderung der Permittivität bei sich ändernder Kraftstoffzusammensetzung. Für die Reinkraftstoffe ergeben sich aufgrund des unterschiedlichen chemischen Aufbaus (RME: polare Ester – DK: unpolare aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe) unterschiedliche Permittivitäten. Für Gemische wird eine Permittivität entsprechend der Kraftstoffanteile erwartet. Um den Toleranzbereich des dielektrischen Messverfahrens abschätzen zu können, soll gezielt der Einfluss verschiedenster Störparameter untersucht werden. Somit werden die drei eingesetzten Permittivitätssensoren in systematischen Versuchsreihen getestet. Im Ergebnis sollen die Vorgaben für einen serientauglichen Sensor herausgearbeitet und formuliert werden.

In Ergänzung der ursprünglichen Projektziele stellte es sich im Verlauf des Projektes als sinnvoll bzw. notwendig heraus, einen Prototyp eines preiswerten Biodieselsensors zu entwickeln. Dieser Sensor sollte auf seine Tauglichkeit sowohl in einem Prüfstand als auch im Fahrbetrieb getestet und im Laufe der Tests weiter verbessert werden.

Dieser im Projekt als nicht mit öffentlichen Mitteln finanzierte Teil wurde als Einschub in den Projektablauf eingegliedert. Das entsprechende Versuchsprogramm sowie die Ergebnisse sind in Kapitel 6 dieses Berichtes dargestellt.

2.1 Versuchsprogramm

Die Kenntnis der Dielektrizitätszahl verschiedener Kraftstoffe in Abhängigkeit von Temperatur und Mischungsverhältnis ist Grundlage für einen kapazitiven RME-Sensor. Für die Messungen wurde der in Tabelle 3.1 gezeigte Versuchsplan verwendet (entspricht der Tabelle 1 des Projektantrags).

Als Grundstoffe dienen am Markt befindliche Sommer- und Winterqualitäten. Es wurden auch DK gemäß der Norm Euro IV und sog. "Citydiesel", der einen besonders niedrigen Schwefel- und Aromatengehalt aufweist, auf mögliche Signalstörungen untersucht. Neben den Reinkraftstoffen wurden Mischungen von 33 und 66% RME in DK getestet. Für Sommer-DK und Sommer-RME sowie Winter-DK und Winter-RME wurde zusätzlich noch eine Mischungsmessung in 5%-Stufen durchgeführt, um den Mischungsbereich quasi kontinuierlich abzudecken. Die Kraftstoffgemische wurden volumetrisch angesetzt.

Alle Messungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von +5 °C bis 70 °C. Für Winterkraftstoffe wurde zusätzlich mit dem Öl-Sensor und dem Holland-Sensor bei -15 °C gemessen, um eine Vielzahl der im Fahrzeugtank real auftretenden Temperaturen zu berücksichtigen. Es wurden auch die Störeinflüsse von Wasser, Salzen, Additiven und Verunreinigungen untersucht. Der Einfluss von Additiven und Fremdstoffen auf die Permittivitätsmessungen ist entscheidend für die Zuverlässigkeit des RME-Sensors.

Durch die orientierenden Messungen konnten erste Ergebnisse unter extremen Bedingungen gewonnen werden. Exemplarisch wurden den Versuchsansätzen Wasser, NaCl und Leitfähigkeitsverbesserer (Costelan, BASF) beigemischt:

Bei der Untersuchung mit Additiven wurde dem Basiskraftstoff jeweils 10 ppm Additiv zugegeben. Ergänzend wurden auch die Auswirkungen von gealterten Kraftstoffen auf das Messsignal untersucht.

Tabelle 3.1: Versuchsplan

Mischungen	Verhältnisse [% RME]				Temperaturen [°C]				
	0	33	66	100	-15	5	25	50	70
Winter-DK mit Winter-RME	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sommer-DK mit Sommer-RME	+	+	+	+		+	+	+	+
DK (Euro IV) und RME	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Citydiesel mit RME	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DK und RME (mit Normschwankungen)	+			+	+	+	+	+	+
DK und RME (verunreinigt)	+			+	+	+	+	+	+
DK und RME (künstlich gealtert)	+			+	+	+	+	+	+
DK und RME (natürlich gealtert)	+			+	+	+	+	+	+
DK und RME (verschiedene Additive)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DK und RME (variierender Wassergehalt)	+	+	+	+	+	+	+	+	+

3 Grundlagen der dielektrischen Messverfahren

Die dielektrische Theorie ist für das Verständnis und die Deutung der Versuchsergebnisse von großer Bedeutung (Wijn und Dullenkopf 1967; Hass 1996; Atkins 1991).

3.1 Allgemeine Definitionen

Befindet sich eine (ruhende oder bewegte) elektrische Ladung in einem elektromagnetischen Feld, so lässt sich die auf sie ausgeübte Kraft \vec{F} folgendermaßen ausdrücken:

$$\vec{F} = Q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3-1)$$

\vec{F} : Kraftvektor

\vec{E} : Vektor der elektrischen Feldstärke

Q : Ladung

\vec{B} : Vektor der magnetischen Flussdichte

\vec{v} : Geschwindigkeitsvektor der Bewegung der elektrischen Ladung

Die elektrische Flussdichte \vec{D} ist proportional zur elektrischen Feldstärke \vec{E} . Die absolute Dielektrizitätskonstante ε ist der Proportionalitätsfaktor.

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (3-2)$$

Analog gilt für die magnetische Flussdichte \vec{B} :

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (3-3)$$

μ : Permeabilität

\vec{H} : magnetische Feldstärke

Die Permeabilität μ lässt sich in zwei Anteile, die magnetische Feldkonstante μ_0 und die relative Permeabilitätszahl μ_r , unterteilen:

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (3-4)$$

Im Vakuum ist der Wert der Permeabilität μ gleich der magnetischen Feldkonstante μ_0 . Die relative Permeabilitätszahl μ_r ist eine komplexe Größe und berücksichtigt die magnetischen Stoffeigenschaften des Dielektrikums.

$$\mu_r = \mu' - j \cdot \mu''$$

mit j: imaginäre Einheit

μ' : Realteil der relativen Permeabilitätszahl

μ'' : Imaginärteil der relativen Permeabilitätszahl

Der Realteil μ' ist der Speicheranteil und der Imaginärteil μ'' der Verlustanteil der relativen Permeabilitätszahl μ_r .

Analog gilt für die absolute Dielektrizitätskonstante ε :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad (3-6)$$

Im Vakuum hat die relative Dielektrizitätskonstante ε_r den Wert eins.

Die stoffspezifische relative Dielektrizitätskonstante ε_r ist eine komplexe Größe:

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad (3-7)$$

ε' : Dielektrizitätszahl

ε'' : Verlustzahl

Der Realteil ε' ist ein Maß für das Speichervermögen eines Dielektrikums, während der Imaginärteil ε'' (die Verlustzahl) den "Energieverlust" beschreibt. Der Quotient aus Verlustzahl und Dielektrizitätszahl ist als Verlustfaktor $\tan \delta$ definiert:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3-8)$$

Der Verlustwinkel δ ist die Phasenverschiebung zwischen der elektrischen Flussdichte und der elektrischen Feldstärke. Die relative Dielektrizitätskonstante ist frequenzabhängig. Ist die Frequenz f gleich der Relaxationsfrequenz f_R der Substanz, ist die Verlustzahl maximal, und die Dielektrizitätskonstante durchläuft einen Wendepunkt. Weitere wichtige Einflussgrößen auf die relative Dielektrizitätskonstante sind neben der Temperatur der Aggregatzustand, die Dichte und die Zusammensetzung des Dielektrikums. Bei der Zusammensetzung spielen insbesondere der Wasser- und der Ionengehalt eine entscheidende Rolle. Auf Grund der durch die aufgeführten Einflüsse veränderlichen Dielektrizitätskonstanten spricht man auch von Dielektrizitätszahlen.

3.2 Verfahren zur Messung der relativen Dielektrizitätskonstante

In der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Messung der relativen Dielektrizitätskonstante beschrieben. Prinzipiell wird zwischen zwei Messverfahren unterschieden. Bei Messung im *Zeitbereich* (Time Domain) wird der zu untersuchende Stoff durch einen Spannungssprung angeregt und die Relaxation des Stoffes gemessen. Die meisten Messverfahren arbeiten allerdings im *Frequenzbereich* (Frequency Domain), d. h. das zu untersuchende Material wird in ein breitbandiges elektromagnetisches Feld eingebracht, und die frequenzabhängige relative Dielektrizitätskonstante sowie die sich einstellende (für jedes System charakteristische) Resonanzfrequenz wird gemessen. Aus der Änderung der Dielektrizitätskonstanten bzw. der Resonanz gegenüber dem ungestörten Zustand des Feldes wird auf die dielektrischen Eigenschaften geschlossen. Zu den Messverfahren im Frequenzbereich gehören Leitungsmethoden. Bei den Leitungsmessverfahren ist der zu untersuchende Stoff Teil einer Hochfrequenzleitung, deren Leitungseigenschaften gemessen werden. Je nach Anwendung sind dies die Reflexions- und/oder die Transmissionseigenschaften. Als Hochfrequenzleitung werden Hohlleiter und Koaxialleitungen eingesetzt.

3.2.1 Transmissionsmethoden

Bei den Transmissionsmethoden wird die Probe als Vierpol beschaltet; d.h. sie wird über zwei Eingangsleitungen erregt, und mit zwei Leitungen am Ausgang wird ein Messsignal abgegriffen. Um Störungen zu vermeiden, muss die Probe genau in die Leitung eingepasst werden, und die Abmessungen der Probe sollen etwa ein Viertel der Wellenlänge in der Probe nicht überschreiten. Bei einer anderen Variante werden sowohl die transmittierte als auch die reflektierte Leistung gemessen und daraus auf die relative Dielektrizitätskonstante geschlossen. Die Transmissionsmethoden sind sehr genau, sofern die Probenabmessungen exakt eingehalten werden können.

3.2.2 Reflexionsmethoden

Bei den Reflexionsmethoden wird die Probe als Zweipol beschaltet; das Erregungssignal und das Messsignal durchlaufen also die gleiche Leitung. Es wird die von der Substanz reflektierte Leistung der elektromagnetischen Wellen gemessen. Ein spezielles Reflexionsverfahren stellt die Methode der offenen Koaxialleitung dar. Diese Methode basiert auf einer Koaxialleitung, deren "offenes" Ende, der Tastkopf, direkt in Kontakt mit der zu untersuchenden Substanz gebracht wird. Das andere Ende ist an einen Hochfrequenzgenerator und -analysator angeschlossen. Aus dem von der Probe reflektierten Signal werden die Dielektrizitätszahl und Verlustzahl bestimmt. Vorteil dieser Methode ist, dass lediglich eine ebene Probenoberfläche erforderlich ist, auf die der Tastkopf aufgesetzt oder in die er (bei Flüssigkeiten) eingetaucht wird. Aufgrund von einfacher Handhabbarkeit und Probenvorbereitung ist diese Methode für die Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstante gut geeignet.

4 Beschreibung der verwendeten Sensoren für die Laborversuche

In den Laborversuchen sollten die Möglichkeiten der Bestimmung von DK und Biodiesel mittels ihrer Dielektrizitätskonstanten getestet und eventuelle Störgrößen wie Temperatur, Verunreinigungen etc. ermittelt werden. Hierzu wurden vier unterschiedliche Sensortypen eingesetzt. Sie werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

4.1 Der Agilent-Sensor HP 85070C

Für die Untersuchungen bezüglich Dielektrizitätszahl und Betriebsverhalten eines dielektrischen Sensors wurde ein Messplatz der Firma Agilent (früher Hewlett Packard) verwendet. Die Hauptkomponenten dieses Systems sind der Netzwerkanalysator und der Agilent-Sensor HP 85070C, der das offene Ende der Koaxialleitung darstellt und als Messkopf auf die zu untersuchende Substanz aufgesetzt bzw. bei Flüssigkeiten eingetaucht wird. Der Netzwerkanalysator (HP 5753 ES) arbeitet in einem Frequenzbereich von 300 kHz bis 3 GHz. Der Messplatz ist in der Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

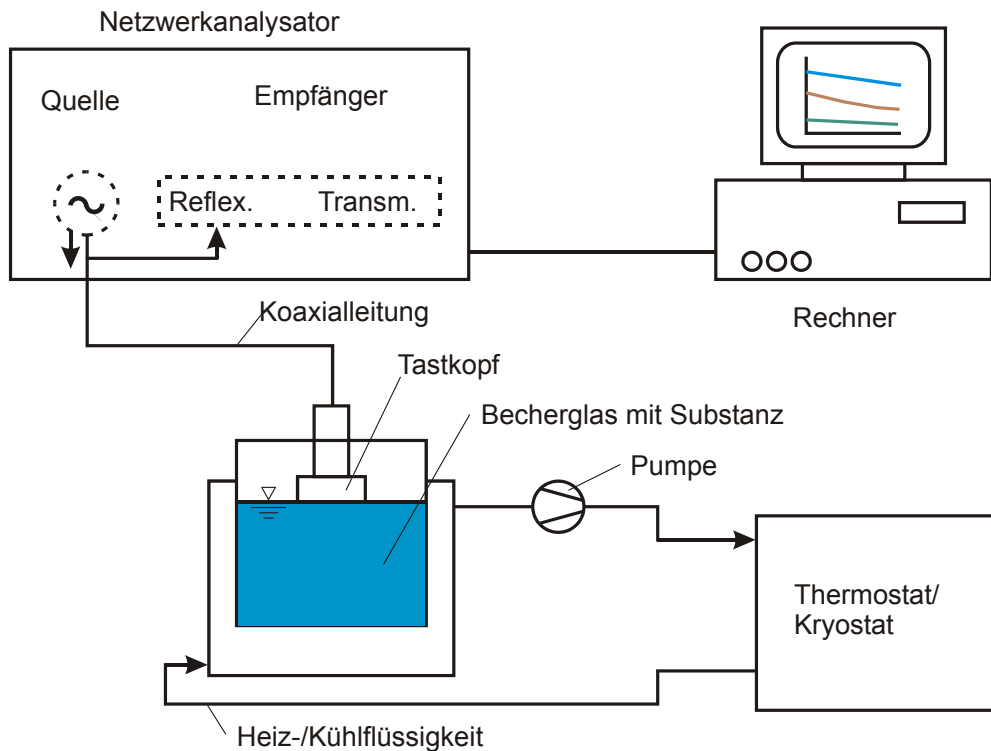


Abbildung 4.1: Messplatz mit dem Netzwerkanalysator

Der Agilent-Sensor HP 85070C (Tastkopf) basiert auf dem Prinzip der Reflexionsmethode (Boughriet et al. 1999). Mit der Auswertesoftware von Hewlett Packard konnte im Frequenzbereich von 0,2 bis 3 GHz die Dielektrizitätskonstanten bestimmt werden. Bei der Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstante wurde von der Annahme ausgegangen, dass die Probe ein halbumendlicher Raum ist. Folglich mussten Mindestabmessungen der Probe eingehalten werden. So durfte der Mindestdurchmesser der Probe nicht kleiner als der Messkopfdurchmesser von 19 mm sein.

Zur Kalibrierung des Systems mussten drei Schritte durchgeführt werden. Zuerst wurde ohne Probe, d. h. an Umgebungsluft gemessen ($\epsilon_r=1$). Dann wurde das offene Ende der Messleitung (Messkopf) mit einem Metallblock kurzgeschlossen, um das Übertragungsverhalten der Messleitung zu ermitteln. Die dritte Messung war in Wasser bei der gewünschten Temperatur durchzuführen ($\epsilon_r \approx 81$). Die genaue Dielektrizitätskonstante ist temperaturabhängig und wird nach Eingabe der Kalibriertemperatur vom Programm automatisch ermittelt. Wegen dieser Kalibrierung ist das Messverfahren nicht für Temperaturen unter 0 °C geeignet. Daher wurde nur in einem Temperaturbereich zwischen 5 °C und 70 °C gemessen wurde.

Bei den Messungen war der Messkopf in die temperierte Flüssigkeit eingetaucht.

In der Abbildung 4.2 sind die Dielektrizitätszahlen ϵ' verschiedener RME/DK-Gemische (Winterqualität) über der Frequenz dargestellt. Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl für reines RME bzw. reinen DK im Frequenzbereich von 0,2 bis 3,0 GHz.

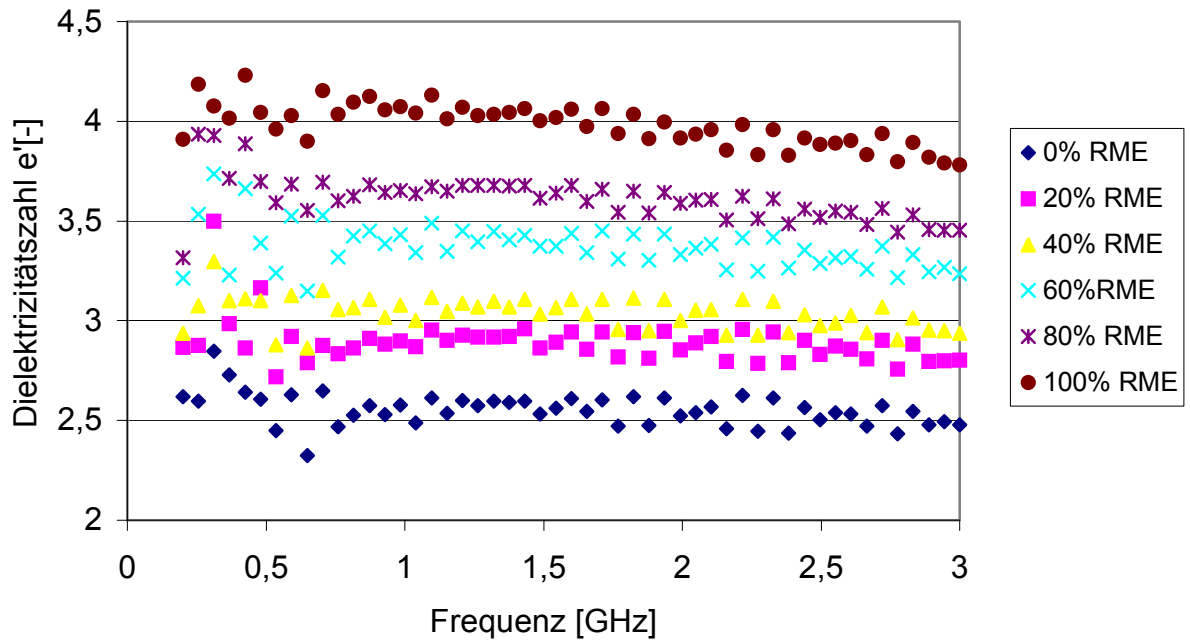


Abbildung 4.2: Frequenzabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl ϵ' von RME/DK-Gemischen (Winterqualität) bei 5 °C

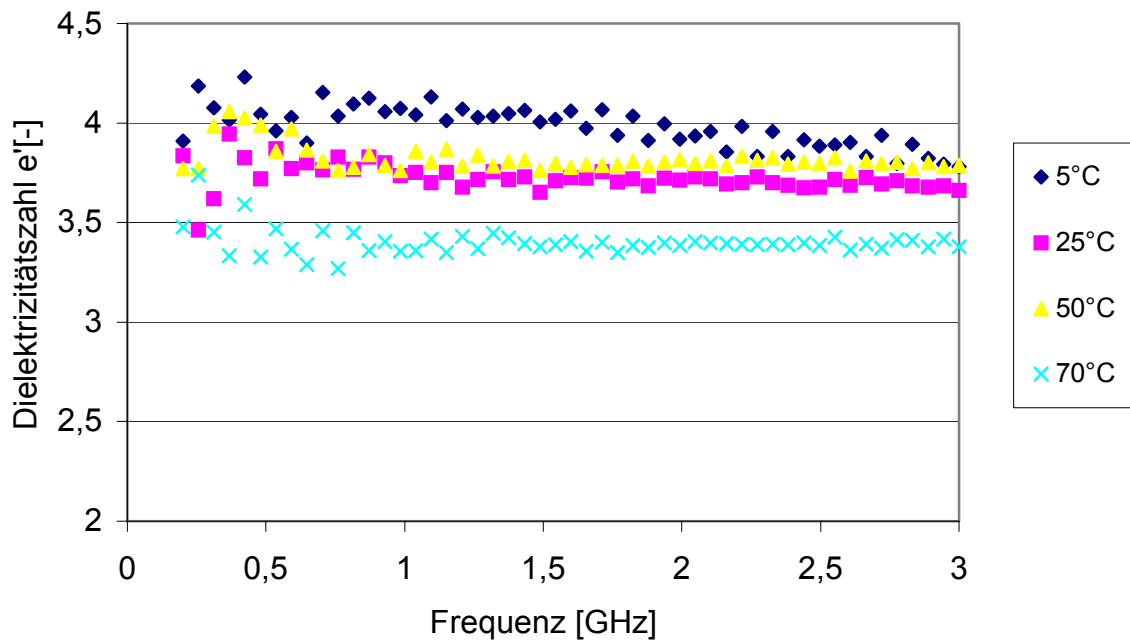


Abbildung 4.3: Frequenzabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl ϵ' bei verschiedenen Temperaturen für 100% RME (Winterqualität)

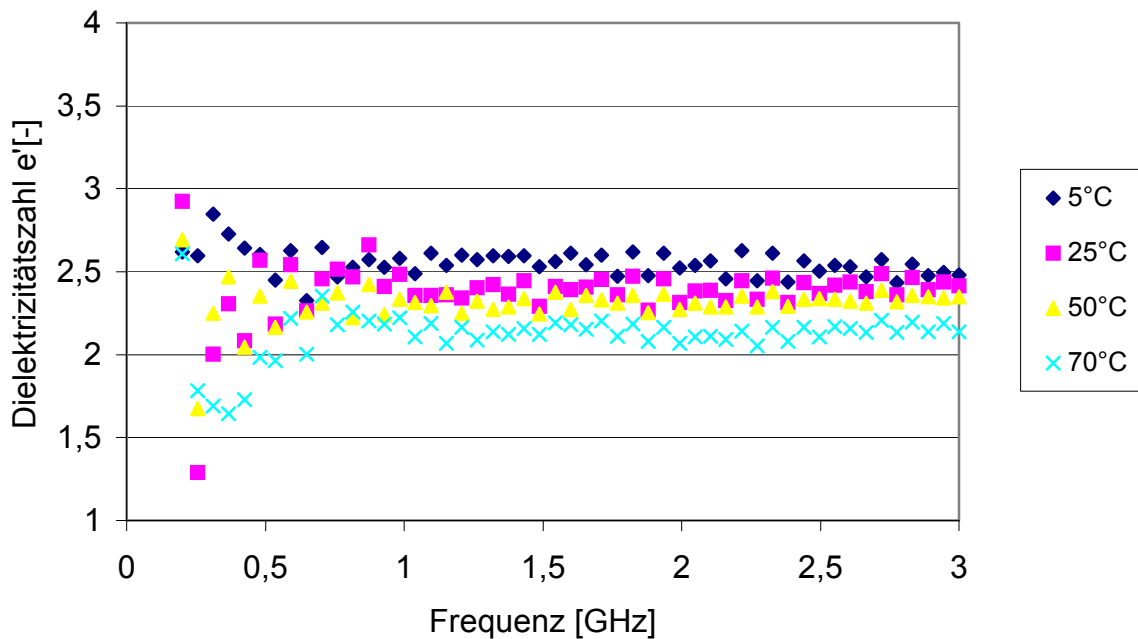


Abbildung 4.4: Frequenzabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl ϵ' bei verschiedenen Temperaturen für 100% DK (Winterqualität)

Es zeigt sich, dass über diesen Frequenzbereich bei allen Gemischen und Temperaturen das Sensorsignal nahezu konstant bleibt. Es treten jedoch Störungen des Signals auf. Diese sind besonders im Bereich unter 0,8 GHz so stark, dass eine genaue Messung in diesem Bereich nicht mehr möglich war. Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde daher im Ergebnisteil (Kapitel 5) der Wert von 2,0 GHz verwendet.

Im Laufe der aufwändigen Messreihe stellte sich heraus, dass der gewählte Messaufbau stör anfällig war. Schon das berührungslose Umfassen des Koaxialkabels des Sensors beeinflusste das Messergebnis geringfügig. Die Praxis, den Messkopf zu den temperierten Behältern zu bewegen, ergab Fehler im Bereich von bis zu 5%. Zusätzlich war die Kalibrierung eine starke Fehlerquelle, da hierzu der Metallkopf auf den Tastkopf geschraubt werden musste und ein berührungsloses Arbeiten nicht möglich war.

Zur Verbesserung der Messergebnisse wurde versucht, die Dielektrizitätskonstante von reinem DK und RME zu bestimmen, indem Anschlusskabel und Tastkopf unbeweglich in den Messaufbau eingesetzt und die Proben zum Tastkopf gebracht wurden. Am Ende der beiden Messungen wurde nochmals die Dielektrizitätskonstante von Luft bestimmt, die durch die Kalibrierung im gesamten Frequenzbereich 1 betragen sollte. Es zeigten sich jedoch auch hier schon Abweichungen vom definierten Wert. Durch Subtraktion dieser Differenz von den Dielektrizitätskonstanten von DK und RME konnte ein verbessertes Ergebnis erzielt werden (Abbildung 4.5). Auf eine Wiederholung der gesamten Messreihe mit diesem Verfahren wurde aufgrund der von anderen Sensoren vorliegenden Ergebnisse und des sehr hohen Messaufwandes verzichtet.

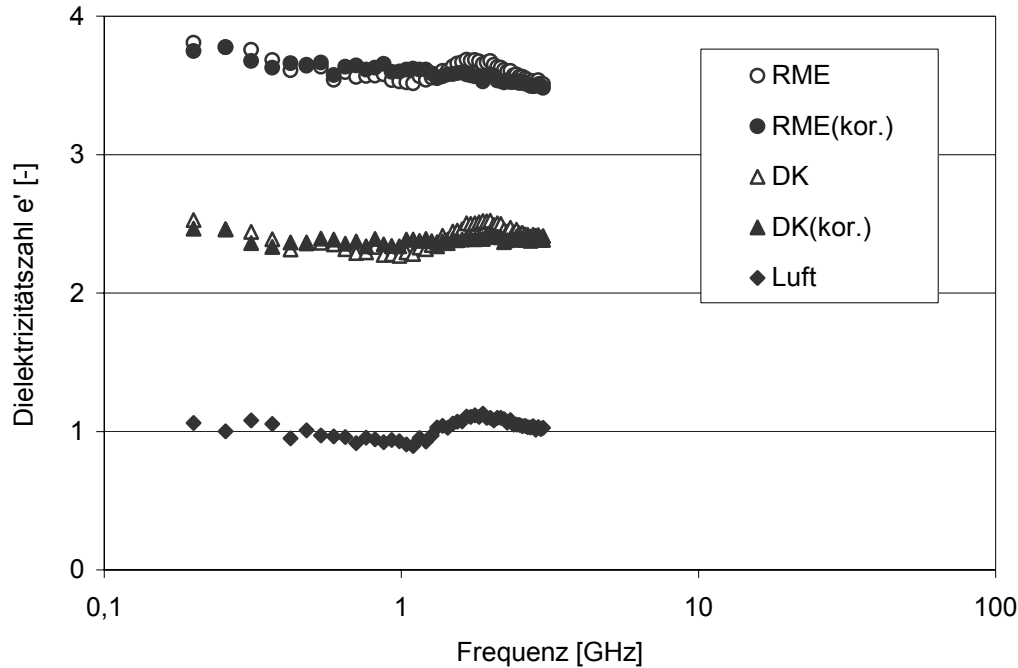


Abbildung 4.5: Gemessene und korrigierte Werte von DK, RME und Luft

Der Agilent-Sensor HP85070C ist für Praxismessungen nicht und für Labormessungen nur eingeschränkt tauglich. Da es jedoch der einzige Sensor ist, mit dem Messungen im GHz-Bereich möglich sind, wurde das Messprogramm auch mit diesem Sensor durchgeführt.

4.2 Die Messzelle Agilent 16452A

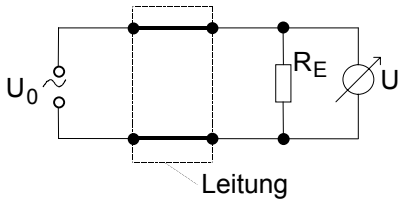
Die Messkopf HP 85070C hat eine sehr kleine Kapazität und ist somit auf hohe Frequenzen abgestimmt. Bei Frequenzen unter 800 MHz wird jedoch die Kapazität zu klein, und die Messungen werden ungenau (Abbildungen 4.2 bis 4.4). Daher muss in diesem Frequenzbereich eine andere Messzelle verwendet werden. Eine auf den Netzwerkanalysator abgestimmte Zelle war nicht erhältlich. Daher musste eine Messzelle eingesetzt werden, die nicht für das System ausgelegt war und für die kein Auswerteprogramm vorlag.

Die Wahl fiel auf die Messzelle Agilent 16452A. Sie wird ebenfalls mit dem Netzwerkanalysator HP 5753 ES betrieben. Im Folgenden werden Aufbau und Auswertung, die selbst entwickelt wurden, detailliert beschrieben.

Der Netzwerkanalysator erzeugt ein Ausgangssignal U_0 , das eine Spannung von 1V und eine Phasenverschiebung von $\delta = 0$ aufweist, wenn dieses über den internen Endwiderstand ($R_E = 50 \Omega$) abgegriffen wird (Abbildung 4.6). In komplexer Schreibweise wird das Spannungssignal als $1+0i$ V ausgedrückt. Bei einer Kalibrierung (z.B. bei Längsschluss der Messleitungen) wird das Messsignal, das durch Widerstand, Induktivität und Kapazität der Messleitung entsteht, gemessen und in allen folgenden Messungen von den erhaltenen Messsignalen subtrahiert. Damit ist das Ausgangssignal U_{Kal} nach der Kalibrierung als

$$U_{Kal} = Z_{Kal} \cdot U_0 = 1 + 0iV \quad (4-0)$$

festgesetzt.



R_E : Interner Widerstand
 U_0 : Ausgangsspannung
 U : Messspannung

Abbildung 4.6: Schaltbild des Netzwerkanalysators bei Längschluss

4.2.1 Aufbau der Messzelle Agilent 16452A

Abbildung 4.7 zeigt die verwendete Messzelle. Sie besteht aus zwei Kondensatorplatten, die mit einem Abstandshalter auf eine bestimmte Entfernung parallel zueinander ausgerichtet sind. Als Abstände können 0,5, 1 und 2 mm gewählt werden. Die Zelle ist mit einer durchgängigen Metallhülle versehen, so dass sie als abgeschirmter Plattenkondensator angesehen werden kann.

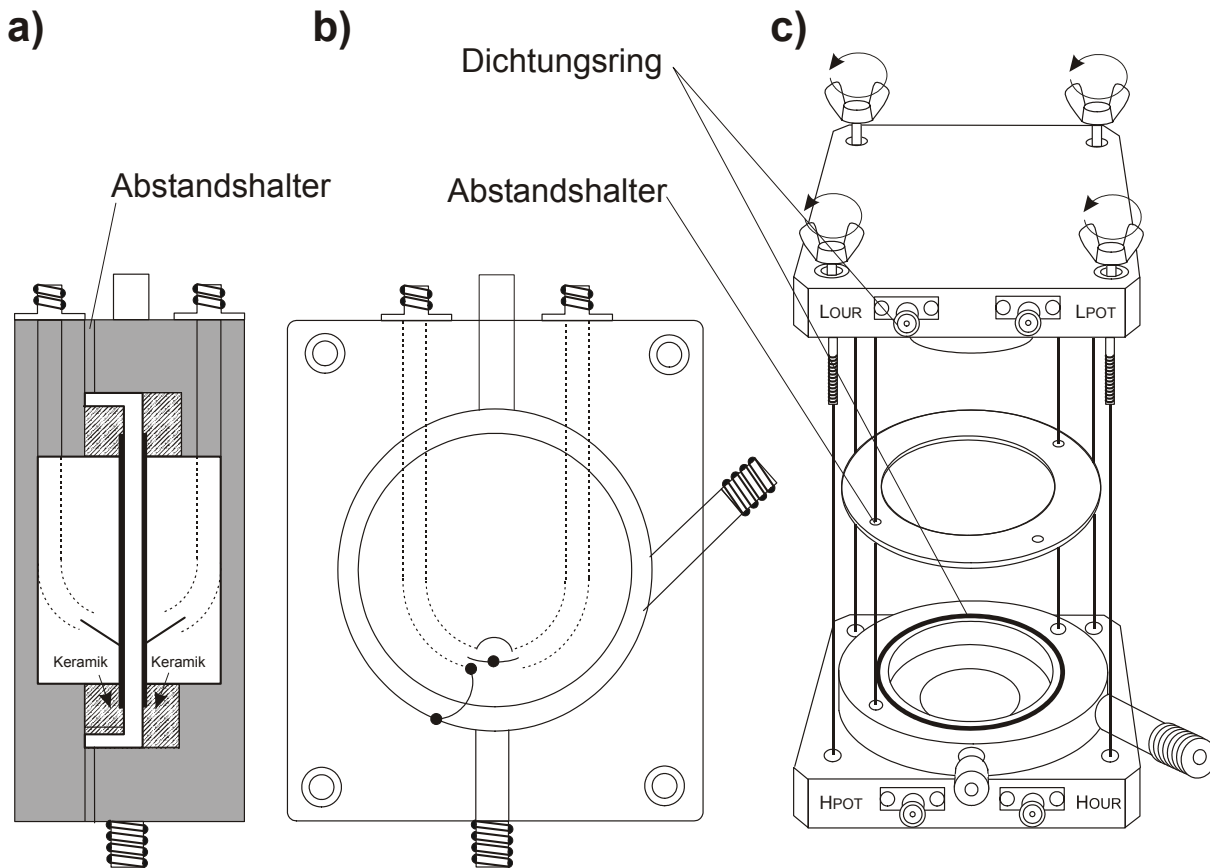


Abbildung 4.7: Messzelle; Längs- (a) und Querschnitt (b) sowie Explosionszeichnung (c),
 Abmessungen: 85 mm x 85 mm x 37 mm (H x B x T)

Die Zelle kann nun parallel oder in Reihe in die Messleitung eingepasst werden (Abbildung 4.8). Dabei übernimmt ein Leiter als Nullleiter gleichzeitig die Funktion der Abschirmung.

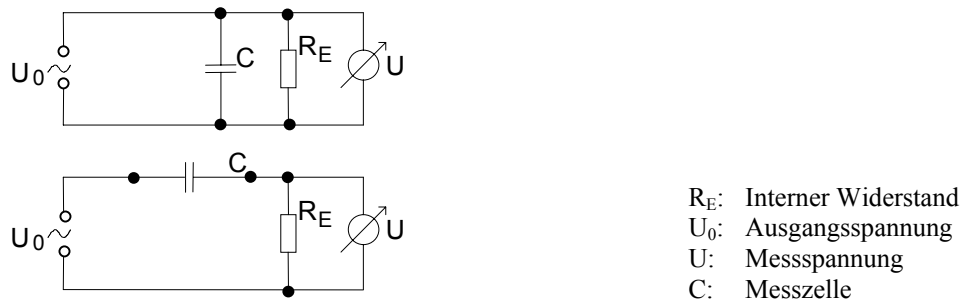


Abbildung 4.8: Beschaltung der Messzelle (oben Parallelschaltung, unten Reihenschaltung)

4.2.2 Messungen mit der Messzelle Agilent 16452A

Da die Messzelle auch ein Teil der Leitung ist, wird sie bei diesem Versuchsaufbau nicht aus der Kalibrierung herausgenommen. Die Kalibrierung erfolgt im Folgenden immer mit eingebauter, luftgefüllter Zelle. Die relative Dielektrizitätskonstante von Luft unterscheidet sich unwesentlich von der des Vakuums und beträgt 1. Das Spannungssignal ergibt sich dann bei den Messungen aus

$$U = \frac{Z}{Z_{Kal}} U_{Kal} \quad (4-1)$$

Dabei ist Z_{Kal} der komplexe Widerstand der Schaltung bei der Kalibrierung und Z der komplexe Widerstand bei der Messung.

4.2.2.1 Messungen mit Parallelschaltung

Wird ein Kondensator parallel zum Endwiderstand eingefügt, erniedrigt sich der Gesamtwiderstand der Schaltung nach

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_E} + i2\pi f C} \quad (4-2)$$

mit R_E : Endwiderstand
 C : Kapazität der Messzelle
 f : Frequenz der Wechselspannung.

Dabei ist Z um so geringer je höher die Frequenz ist. Bei den hier untersuchten Frequenzbereichen wird der Gesamtwiderstand aus Endwiderstand und Kondensator schnell sehr klein. Dadurch werden andere Widerstände relevant, die bei geringen Frequenzen (<1 kHz) im Vergleich zum Widerstand des Kondensators und zum Endwiderstand sehr klein sind und nicht berücksichtigt werden. Dazu gehören z.B. die Impedanz und Kapazität der Leitungen und die Streukapazitäten der Messzelle. Somit ist hier nicht mehr die Kapazität der Messzelle für das ermittelte Signal ausschlaggebend, sondern weitere Faktoren bestimmen die Eigenschaften der Anordnung, die mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht identifiziert werden kann-

ten. Eine Anpassung des theoretischen Messsignals durch Variation der Kapazität an das gemessene Signal (Abbildung 4.9) gelingt nicht.

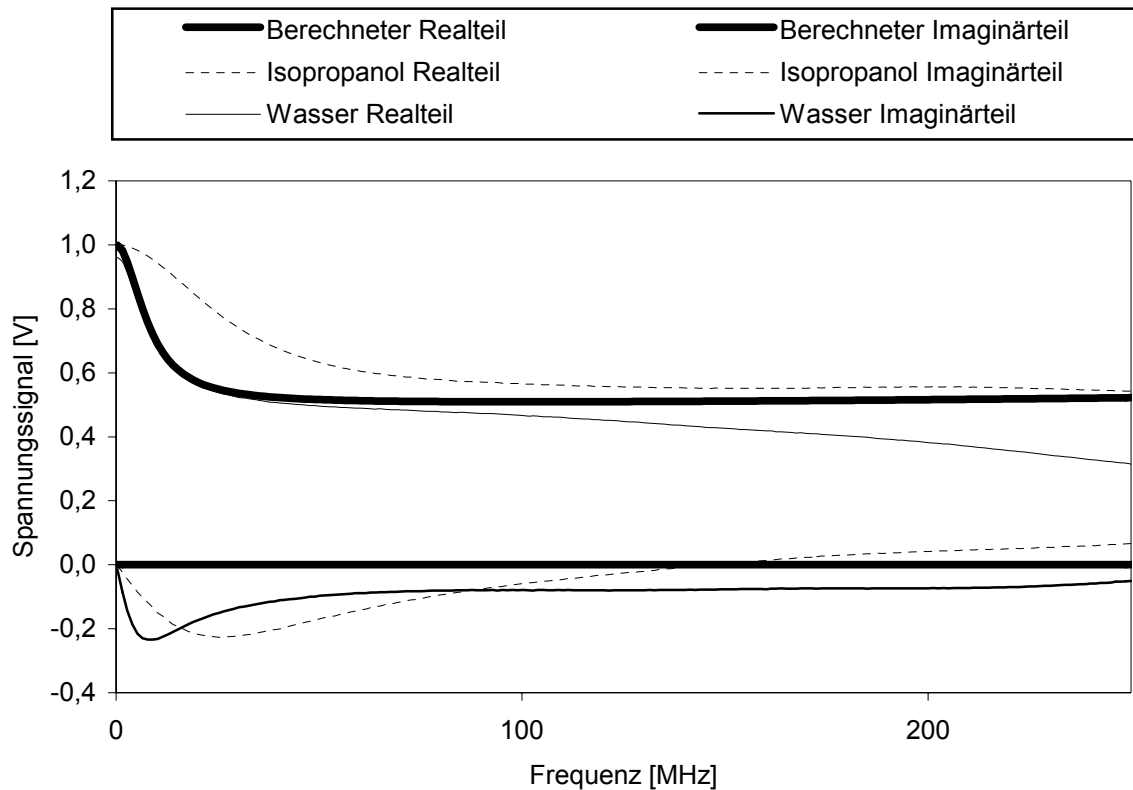
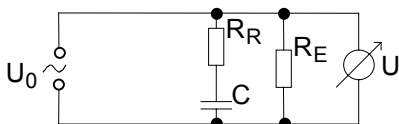


Abbildung 4.9: Berechnete und gemessene Spannungsverläufe

Abhilfe kann ein weiterer ohmscher Widerstand in Reihe zum Kondensator schaffen (Abbildung 4.10). Das erhaltene Signal nähert sich dem theoretischen besser an. Es ist jedoch auch damit nicht möglich, hier eine genaue Übereinstimmung der theoretischen und gemessenen Signale zu bekommen (Abbildung 4.11). Auch die Betrachtung weiterer Induktivitäten und Streukapazitäten durch Leitungen und Messzelle (vergleiche 4.2.2.2) verbessert die Anpassung nicht wesentlich. Eine Erklärung dafür ist, dass der eingefügte Widerstand nicht abgeschirmt ist und die (gebogenen) Leitungen weitere in einem einfachen Modell nicht berechenbare Induktivitäten in die Schaltung einbringen. Somit kann eine Bestimmung der Kapazität des Kondensators und daraus folgend eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Kondensatorfüllung nicht in Parallelschaltung erfolgen.



- R_R : Reihenwiderstand
- R_E : Interner Widerstand
- U_0 : Ausgangsspannung
- U : Messspannung
- C : Messzelle

Abbildung 4.10: Ersatzschaltbild der Messzelle in Parallelschaltung mit zusätzlichem Reihenwiderstand

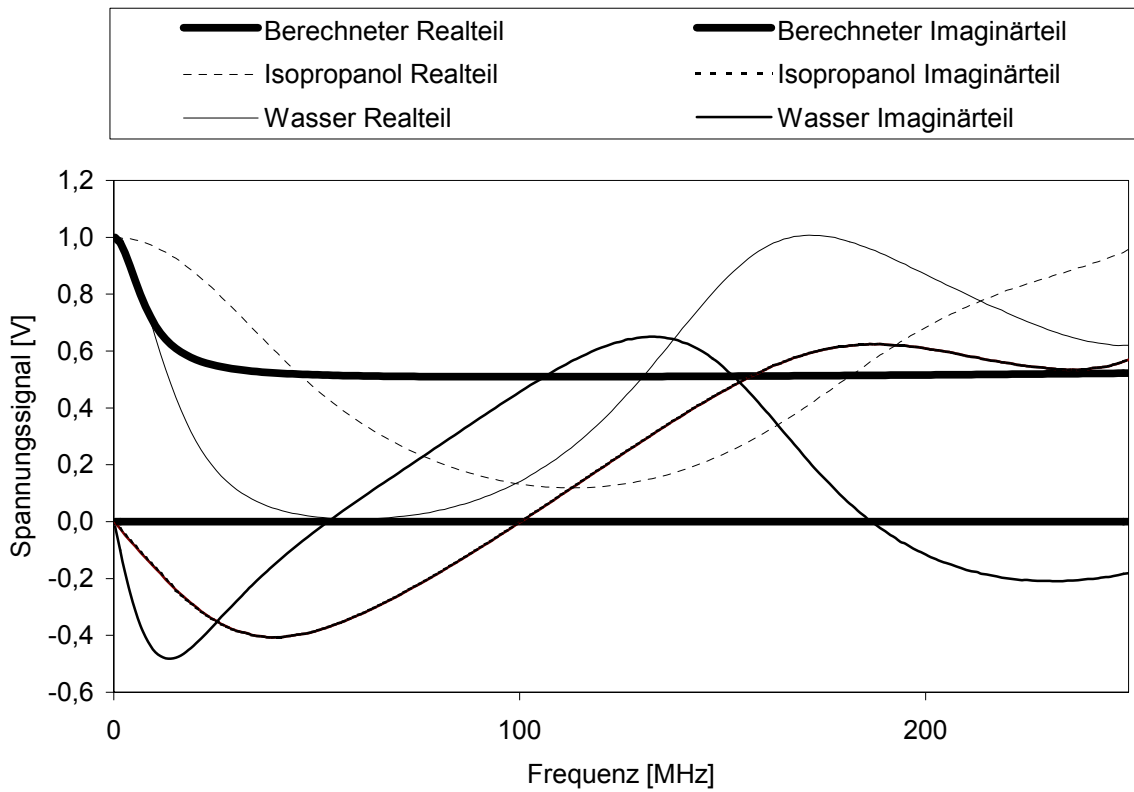


Abbildung 4.11: Berechnete und gemessene Spannungsverläufe mit Reihenwiderstand

4.2.2.2 Messungen mit Reihenschaltung

Auch bei der Reihenschaltung des Kondensators stimmt das ermittelte Signal nicht mit dem theoretisch berechneten überein, wenn man eine ideale Schaltung zu Grunde legt. Hier kann jedoch das Signal angepasst werden, wenn anstatt einer idealen Leitung eine reale Leitung angenommen wird und Streukapazitäten der Zelle sowie die Leitfähigkeit des Mediums (Verlustzahl ϵ'') in der Zelle mit berücksichtigt werden. Das Ersatzschaltbild für eine reale Leitung zeigt Abbildung 4.12. Die möglichen Streukapazitäten der Messzelle sind in Abbildung 4.13 dargestellt.



Abbildung 4.12: Ersatzschaltbild einer realen Leitung

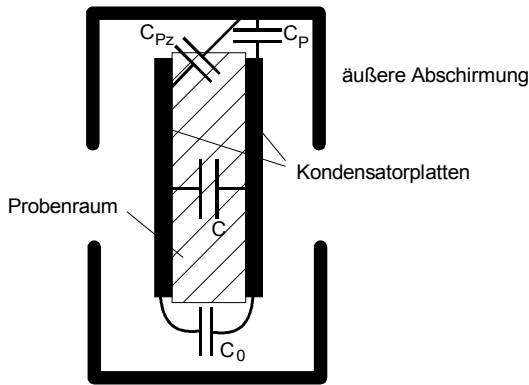
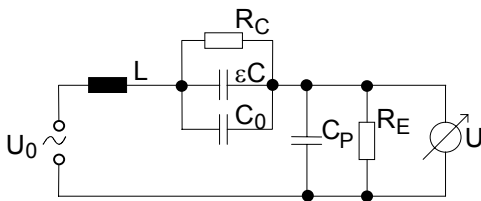


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung und Streukapazitäten der Messzelle

Theoretische Berechnungen zeigten, dass der Widerstand der Leitung R_L und die Streukapazität im Probenraum C_{Pz} vernachlässigt werden können. Die Kapazität der Leitung C_L kann mit der Kapazität der Zelle außerhalb des Probenraums C_P (parallel zum R_E) zu C_P zusammengefasst werden. Daraus ergibt sich das in Abbildung 4.14 dargestellte Ersatzschaltbild.



- R_E : Interner Widerstand
- R_C : ohmscher Widerstand des Mediums im Kondensator
- U_0 : Ausgangsspannung
- U : Messspannung
- C : Kapazität der Messzelle im Probenraum
- C_0 : Kapazität der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu C
- C_P : Kapazität der Leitung und der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu R_E
- L : Induktivität der Leitung

Abbildung 4.14: Ersatzschaltbild der realen Messzelle in Reihenschaltung

Damit ergibt sich für den Gesamtaufbau der Widerstand Z zu

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_E} + i2\pi f C_P} + i2\pi f L + \frac{1}{\frac{1}{R_C} + i2\pi f (C_0 + \epsilon C)} \quad (4-3)$$

- R_E : Interner Widerstand
- R_C : ohmscher Widerstand des Mediums im Kondensator
- C : Kapazität der Messzelle im Probenraum
- C_0 : Kapazität der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu C
- C_P : Kapazität der Leitung und der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu R_E
- L : Induktivität der Leitung
- f : Frequenz der Wechselspannung

Das Messsignal ergibt sich dann aus (4-1) und (4-3)

$$U = \frac{\frac{1}{\frac{1}{R_E} + i2\pi f C_P} + i2\pi f L + \frac{1}{i2\pi f (C_0 + C)}}{\frac{1}{\frac{1}{R_E} + i2\pi f C_P} + i2\pi f L + \frac{1}{\frac{1}{R_C} + i2\pi f (C_0 + \varepsilon C)}} U_{Kal} \quad (4-4)$$

Nach Separation von Realteil und Imaginärteil ergibt sich mit (4-0)

$$U_{Real} = \frac{\left(\frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2 \right)}{\omega^2 (C_0 + C)^2} \cdot \frac{a \cdot g - b \cdot d}{g^2 + d^2} U_{Kal} \quad (4-5)$$

$$U_{Imag} = \frac{\left(\frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2 \right)}{\omega^2 (C_0 + C)^2} \cdot \frac{a \cdot d - b \cdot g}{g^2 + d^2} U_{Kal} \quad (4-6)$$

mit

$$\omega = 2\pi f, \quad a = \frac{\omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2}{R_E}, \quad g = \frac{\frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2}{R_E} + \frac{\frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2}{R_C},$$

$$b = -\omega C_P \omega^2 (C_0 + C)^2 + \omega L \omega^2 (C_0 + C)^2 \left(\frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2 \right) - \omega (C_0 + C) \left(\frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2 \right) \text{ und}$$

$$d = -\omega C_P \left(\frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2 \right) + \omega L \left(\frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2 \right) \left(\frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2 \right) - \omega (C_0 + \varepsilon C) \left(\frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2 \right)$$

- R_E: Interner Widerstand
- R_C: ohmscher Widerstand des Mediums im Kondensator
- U₀: Ausgangsspannung
- U: Messspannung
- U_{Real}: Realteil der Messspannung
- U_{Imag}: Imaginärteil der Messspannung
- C: Kapazität der Messzelle im Probenraum
- C₀: Kapazität der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu C
- C_P: Kapazität der Leitung und der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu R_E
- L: Induktivität der Leitung
- f: Frequenz der Wechselspannung

Damit ist eine ausreichende Anpassung des berechneten Signals an das Messsignal möglich. Es wurden noch weitere Berechnungen anderer Ersatzschaltbilder durchgeführt. Oben wurde aber nur die bestmögliche Anpassung ausführlich beschrieben. Die Abbildungen 4.15 und 4.16 zeigen die Anpassung von C , C_0 , L und R_C mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms. C_P blieb bei diesen Abbildungen aufgrund des höheren Rechenaufwandes unberücksichtigt.

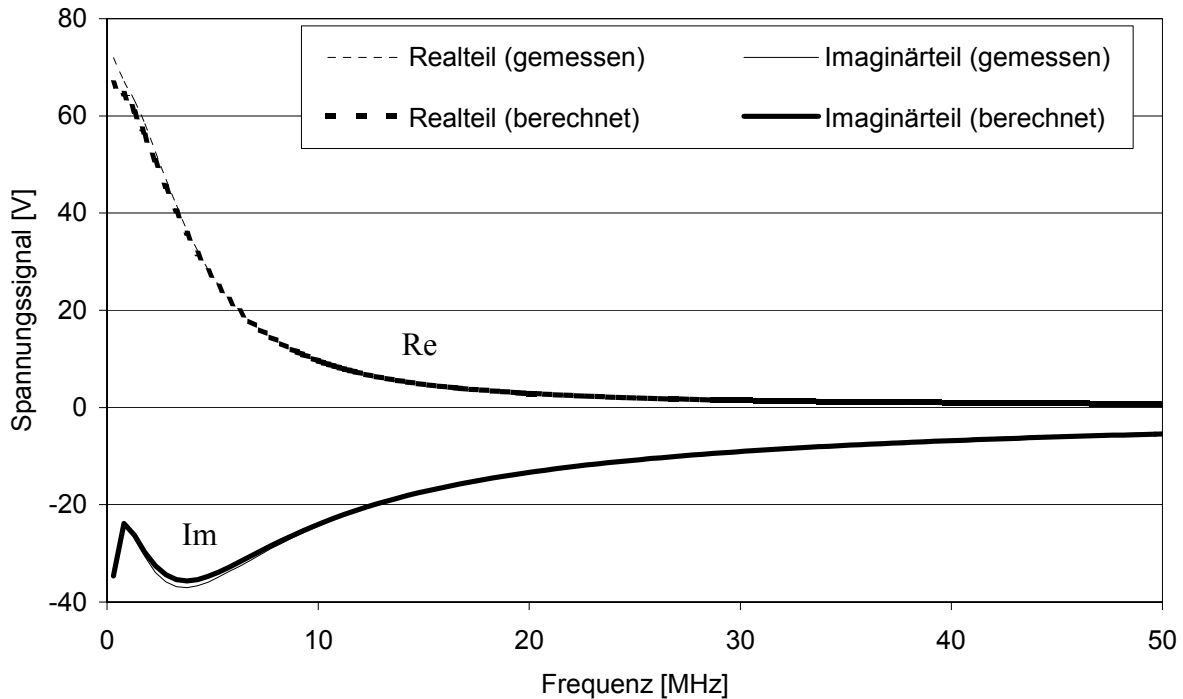


Abbildung 4.15: Anpassung des berechneten Signals an das Messsignal für Wasser

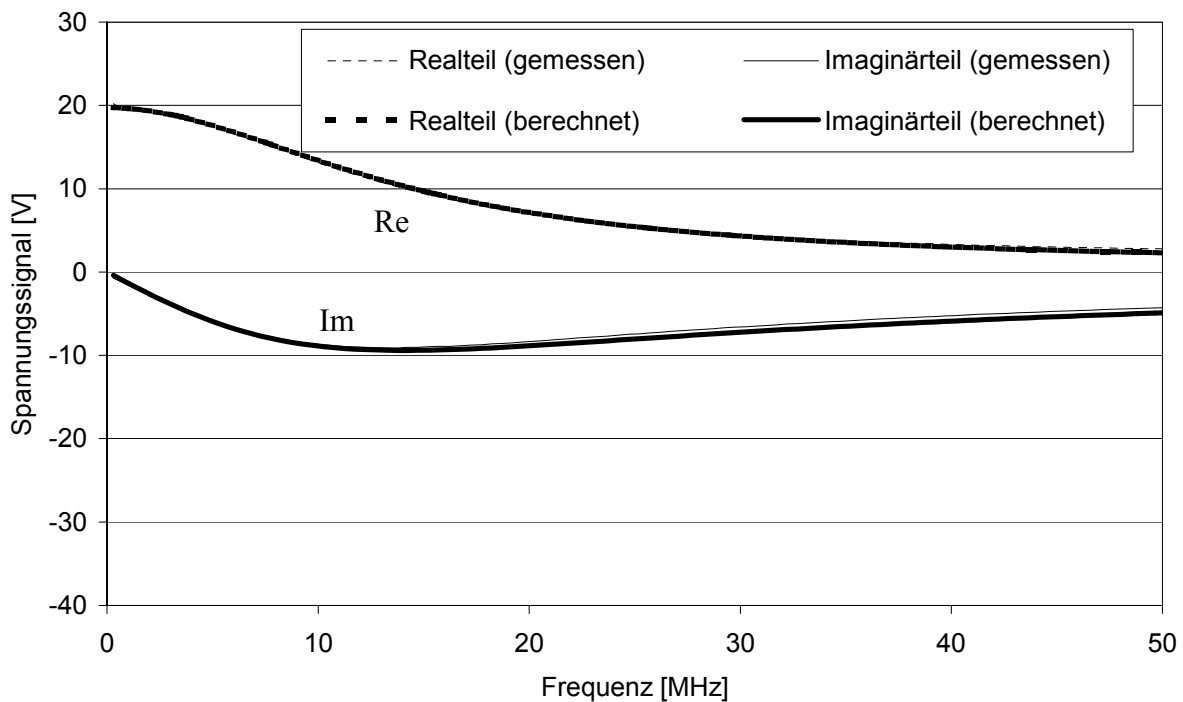


Abbildung 4.16: Anpassung des berechneten Signals an das Messsignal für Isopropanol

4.2.3 Kalibrierung und Bestimmung der Dielektrizitätskonstante

Die Kalibrierung erfolgt über den gesamten Frequenzbereich von 0,3 bis 250 MHz mit 100 Datenpunkten. Derselbe Frequenzbereich muss dann auch bei der Messung benutzt werden. Eine interne Kalibrierung, bei der der Realteil auf 1 V und der Imaginärteil auf 0 V gesetzt werden, erfolgt mit der luftgefüllten Messzelle. Danach wird Wasser bzw. Isopropanol in die Zelle gefüllt und das Messsignal aufgenommen.

Die Größen C , C_0 , C_P , L , $\epsilon_{\text{Isopropanol}}$, $R_{C,\text{Wasser}}$ und $R_{C,\text{Isopropanol}}$ werden so angepasst, dass die aus (4-5) und (4-6) berechneten Signale mit den gemessenen Signalen übereinstimmen. Dies wird mit Hilfe eines Programms numerisch errechnet, indem der Fehler

$$F = (\text{Re}(U_{W,\text{ber}} - U_{W,\text{mes}}))^2 + (\text{Im}(U_{W,\text{ber}} - U_{W,\text{mes}}))^2 + (\text{Re}(U_{I,\text{ber}} - U_{I,\text{mes}}))^2 + (\text{Im}(U_{I,\text{ber}} - U_{I,\text{mes}}))^2 \quad (4-7)$$

mit Index

- w: Wasser
- i: Isopropanol
- ber: berechneter Wert
- mes: gemessener Wert

minimiert wird.

Die Dielektrizitätszahl von Wasser ist für einen großen Temperaturbereich in der Literatur dokumentiert und wird für die jeweilige Temperatur eingesetzt. Für Isopropanol wurden hingegen keine verlässlichen Angaben gefunden, die für die hier verwendeten Temperaturen gültig sind. Die gefundenen Literaturwerte liegen zwischen 19 und 22 (D'Ans und Lax 1949, D'Ans und Lax 1992; Weast 1972; Boughriet et al. 1999). Daher wird die Dielektrizitätszahl angepasst und dient als eine Kontrolle für die Güte der Identifikation der Parameter. Ein Wert, der von 20 um mehr als 5 abweicht, zeigt eindeutig eine fehlerhafte Kalibrierung an.

Die Messung von Proben mit unbekannter Dielektrizitätskonstante erfolgt analog zur Kalibrierung. Hier sind jedoch nur ϵ_{Probe} und $R_{C,\text{Probe}}$ unbekannt. Alle anderen Größen werden aus dem Ergebnis der Kalibrierung genommen. Der zu minimierende Fehler ergibt sich dann aus

$$F = (\text{Re}(U_{P,\text{ber}} - U_{P,\text{mes}}))^2 + (\text{Im}(U_{P,\text{ber}} - U_{P,\text{mes}}))^2 \quad (4-8)$$

mit Index

- p: Probe
- ber: berechneter Wert
- mes: gemessener Wert.

Die Kalibrierung und Auswertungen einiger DK/RME-Mischungen wurden auch mit kleineren Frequenzbereichen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei dieser Zelle vor allem die niedrigen Frequenzen wichtig für die Genauigkeit der Versuche sind. Bei allen hier aufgeführten Ergebnissen wird daher immer der gesamte Frequenzbereich der Auswertung zu Grunde gelegt.

4.3 Der Öl-Sensor

Der dritte Sensor, der hinsichtlich der Eignung zur Detektion des Mischungsverhältnisses von RME und Dieselmotorkraftstoff untersucht wurde, war ein von der Volkswagen AG bereitgestellter Prototyp eines Motorölsensors. Ursprünglich war dieser Sensor konzipiert worden, um den Verschleiß des Motoröles in Verbrennungsmotoren anzuzeigen. Der Sensor ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

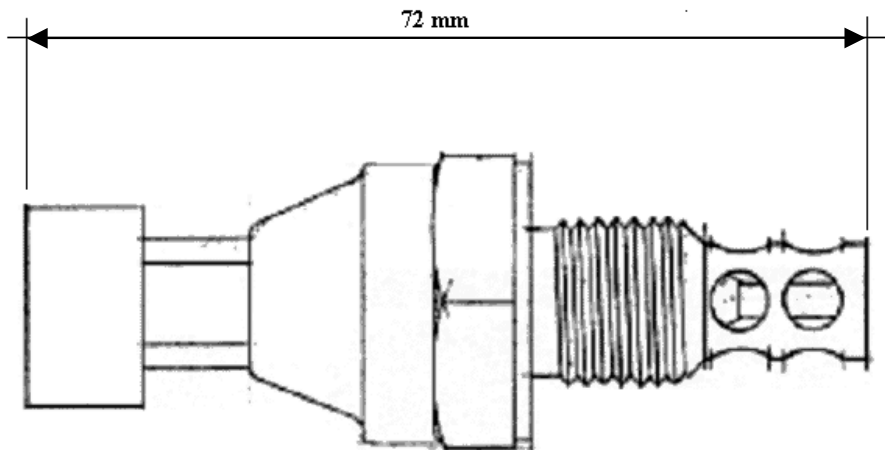


Abbildung 4.17: Der Öl-Sensor

Der Sensor ist als Einschraubteil ausgeführt. Kopf, Gewinde und Sensorhülse sowie die Mittelelektrode sind aus Edelstahl gefertigt. Der hintere Teil, das Steckergehäuse, besteht aus Kunststoff. Beide Hälften sind durch eine Vergussmasse untrennbar verbunden. Der Öl-Sensor arbeitet mit der Grundfrequenz von 14,54 kHz und mit einer Versorgungsspannung von 5 Volt. Die eigentliche Messzelle wird aus dem coaxialen System der Mittelelektrode und dem mehrfach gelochten Außenmantel gebildet. Die Mittelelektrode ist nicht ganz bis zu dem ebenfalls gelochten Boden geführt und hat somit zu allen Seiten gleichen Abstand. Bei dieser Anordnung deutet alles auf eine Kapazitätsmessung im Zeitbereich hin, wobei das Medium (RME, DK) das Dielektrikum bildet. Für die Untersuchungen mit dem Öl-Sensor wurde ein Prinzipprüfstand entwickelt. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus dem Netzgerät, dem Öl-Sensor, den zu untersuchenden Proben und dem Kryostaten. Während der Messung wird der Sensor direkt in Kontakt mit der zu untersuchenden Substanz gebracht, indem er in die Flüssigkeit eingetaucht wird. Vor der eigentlichen Messung findet keine Kalibrierung statt. Diese ist auch nicht vorgesehen, da der Sensor ein fertig aufbereitetes Ausgangssignal im Bereich $0 < U_{\text{mess}} < 5\text{V}$ liefert. Das Auswerteprinzip des periodischen nicht sinusförmigen Sensorsignals (vgl. Abbildung 4.18) ist nicht bekannt.

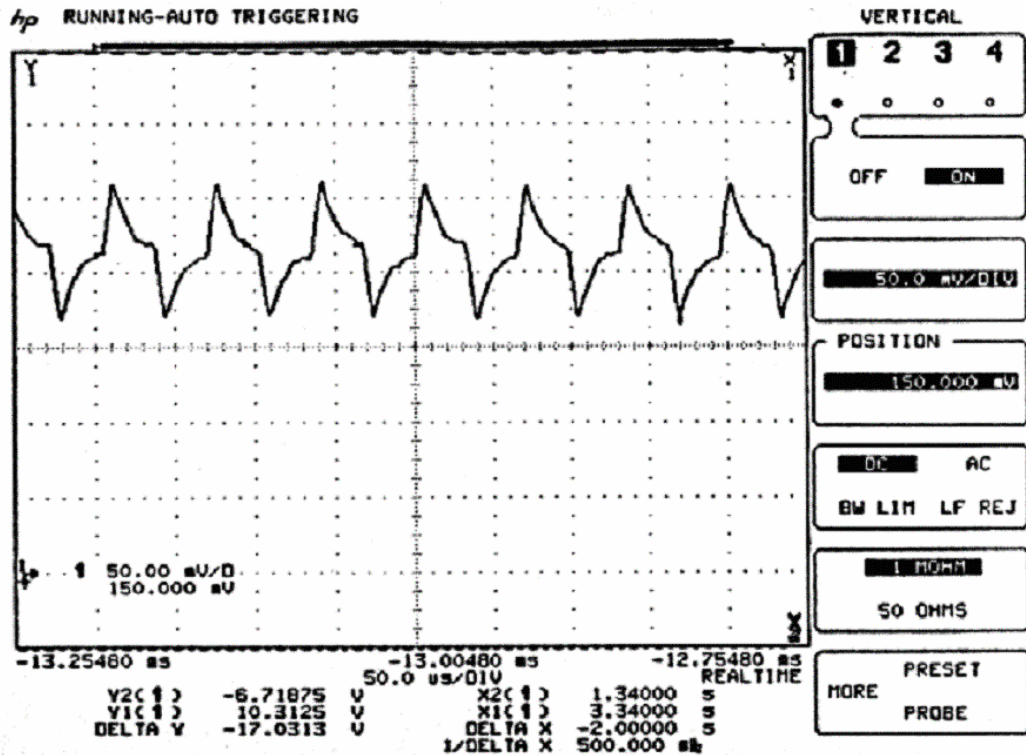


Abbildung 4.18: Zeitverlauf des Signals an der Mittelelektrode

Man kann jedoch davon ausgehen, dass eine Auswertung im Zeitbereich erfolgt, da unterschiedliche Phasen (Erregung, Messung, Normierung) erkennbar sind. Eine genaue Auswertung und Deutung des Messsignals erweist sich als schwierig, da die Kapazität der erforderlichen Messleitung bereits erheblich größer ist als diejenige des Messgutes, so dass jede externe Messung zu einer erheblichen Verfälschung des Signalverlaufs und damit des angezeigten Wertes führt.

Bei der Messung zeigen sich ein linearer Anstieg über den RME-Anteil und reproduzierbare Werte. Jedoch liegt bei tiefen Temperaturen und hohem RME-Anteil die gemessene Stoffeigenschaft außerhalb des Bereiches, für den der Sensor ausgelegt wurde. Daraus ergibt sich in diesem Gemischbereich ein unveränderliches Signal, das der maximalen Ausgangsspannung entspricht.

Eine Messung, bei der der Öl-Sensor für längere Zeit in der gleichen Probe belassen wurde, zeigte eine kontinuierliche Abnahme des Messwertes (Abbildung 4.19). Dies führte zu der Vermutung, dass sich das Betriebsverhalten des Sensors durch eigene Wärmeentwicklung ändert. Daher wurden weitere Messungen durchgeführt, bei denen der Sensor bereits 2 Stunden vor der eigentlichen Messung eingeschaltet wurde; ein solches Ergebnis zeigt Abbildung 4.20.

Wie die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen, ist nach etwa 2,5 Stunden in beiden Fällen das Messsignal um ca. 0,03 V kleiner. Darum ist davon auszugehen, dass die Betriebsdauer des Sensors sich nicht auf die kontinuierliche Abnahme der Messwerte auswirkt.

Es wurde jedoch festgestellt, dass das *Netzgerät* eine verfälschende Rolle spielte, da dessen Spannung mit der Zeit geringfügig abnahm. Diese mangelnde Spannungskonstanz des Netzgeräts war letztlich die Ursache der zeitlich kontinuierlichen Abnahme des Messsignals und trug somit auch zu Abweichungen bei den Messergebnissen bei. Allerdings ist hier auf die hohe Auflösung der Ordinatenachsen der Abbildungen 4.19 und 4.20 hinzuweisen. Die Abweichung durch diesen Fehler beträgt etwas über 1 % bei der Berechnung der Gemisch-

zusammensetzung. Bei weiteren Messungen wurde auf eine regelmäßige Überprüfung der Ausgangsspannung des Netzgerätes besonders geachtet. Für den Einsatz im Kraftfahrzeug ist auf eine konstante Spannungsversorgung, unabhängig von Schwankungen des Bordnetzes, besonderer Wert zu legen.

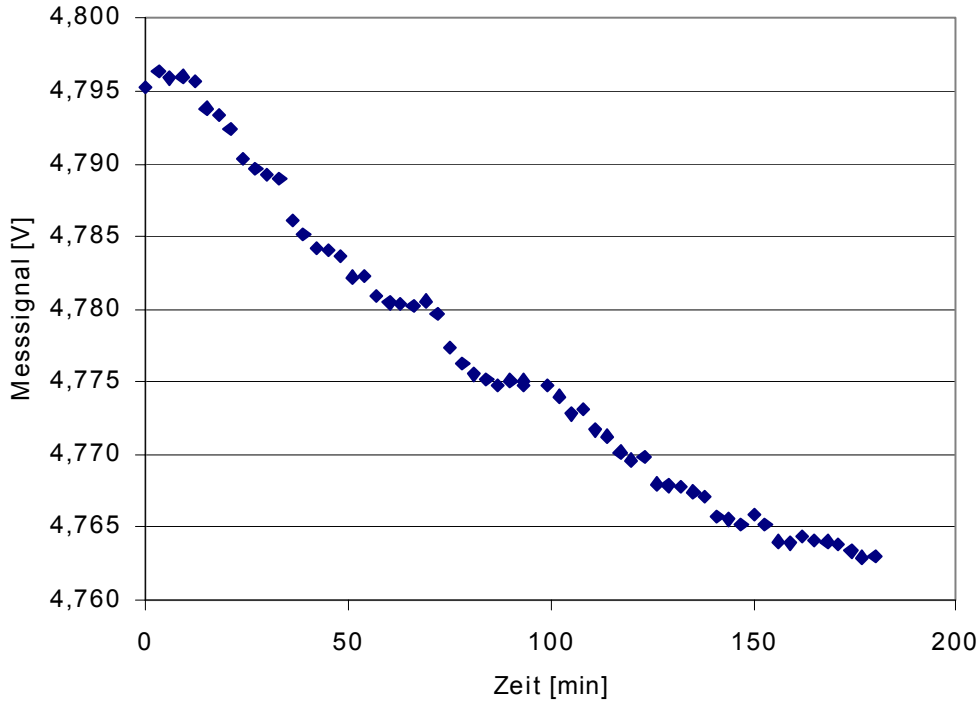


Abbildung 4.19: Gemessenes Signal in Volt für RME bei 25 °C eines zur Zeit t = 0 eingeschalteten Öl-Sensors

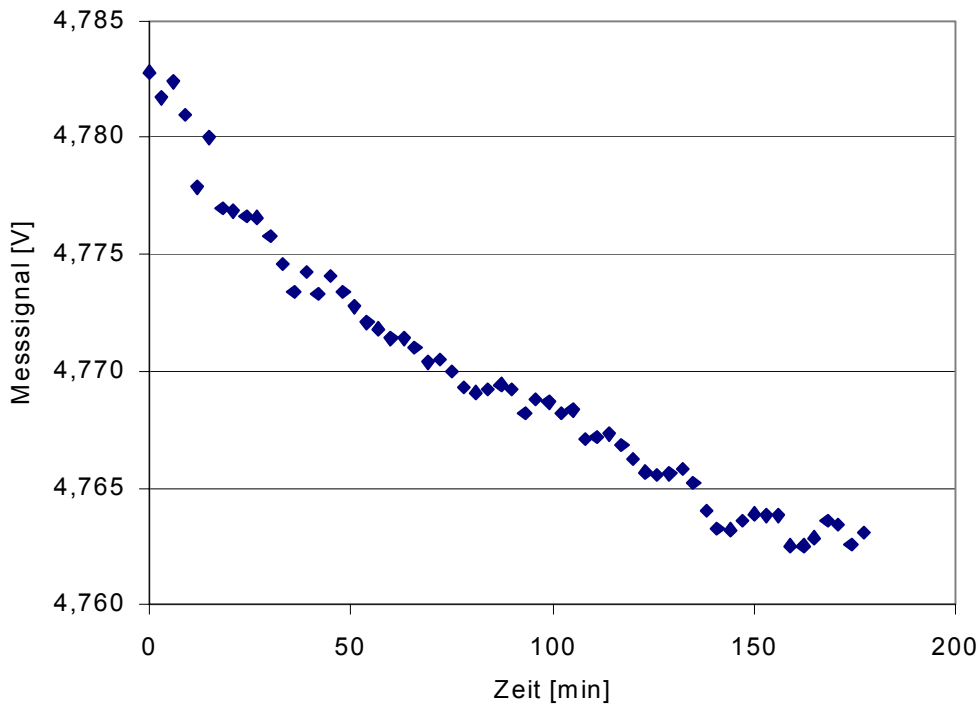


Abbildung 4.20: Gemessenes Signal in Volt für RME bei 5 °C eines 2 Stunden vor der Messung in Betrieb genommenen Öl-Sensors

4.4 Der Holland-Sensor

Der vierte benutzte Sensor gehört zu den sog. Frequency Domain (FD)-Sensoren, die entwickelt wurden, um über die relative Dielektrizitätszahl des Bodens den Bodenwassergehalt zu bestimmen (Paul 2000; Hilhorst 1997). Bei den Sensoren wirkt die Kombination aus Boden und Elektroden als Kondensator, der mit einer hochfrequenten Schwingung beaufschlagt wird. Der im Rahmen des Projekts verwendete Holland-Sensor ist fest auf 20 MHz eingestellt. Mit diesem Sensor, der die Probe als Dielektrikum zwischen den Elektroden hat, kann durch Messung der komplexen Impedanz der Realteil von ϵ_r bestimmt werden. In der Abbildung 4.21 ist der Holland-Sensor dargestellt.

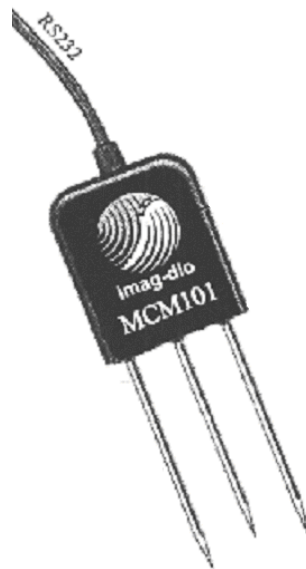


Abbildung 4.21: Der Holland-Sensor

Dieser Sensor besteht aus einem Elektronikkopf, in dem mit ASICs (Application Specified Integrated Circuits) eine Signalwandlung durchgeführt wird, sowie drei Elektroden mit spitz zulaufenden Stäben von ca. 60 mm Länge. Die Anordnung der im Durchmesser 3 mm starken Stäbe mit ca. 15 mm Abstand entspricht ungefähr dem Prinzip einer koaxialen Transmissionsleitung. Die ASICs sind mit Hartpolyurethan vergossen. Innerhalb der kundenspezifischen Schaltung wird mit einem Vektor-Voltmeter die übertragene Spannung der Elektroden gemessen. Eine Signalwandlung formt den Messwert in einen seriellen Datensatz mit RS 232-Format um, der dann von einem Mikroprozessor oder einem PC direkt ausgewertet werden kann.

Prinzipiell liefert der Sensor den Realteil von ϵ_r und die Leitfähigkeit – letztere allerdings in einem Bereich, der für Messungen in Öl ungeeignet ist.

Bei dem Sensor ergab sich das Problem, dass die Vergussmasse gegen RME nicht beständig war. Deshalb wurde eine ca. 10 mm dicke PVC-Scheibe mit drei Bohrungen über die Sensorelektroden geschoben. Der Sensor wurden dann bis zur Hälfte dieser Scheibe in die Probe eingetaucht. Da durch diesen Aufbau die Elektroden nicht vollständig von der Probe umgeben waren, setzen sich die ermittelten Ergebnisse aus der Dielektrizitätskonstante der Probe und den Dielektrizitätskonstanten von Luft und PVC zusammen. Eine Umrechnung des Ergebnisses auf die tatsächliche Dielektrizitätskonstante erfolgte nicht, da für die im Rahmen des Projektes durchgeführten Messungen die Bestimmung der relativen Änderung der Signale ausreichend erschien.

5 Messergebnisse und Diskussion

Die hier beschriebenen Messungen am Prinzipprüfstand sollen grundlegende Fragen zum dielektrischen Verhalten von DK/RME-Kraftstoffgemischen klären. Die Schwerpunkte der Untersuchungen waren:

- die Dielektrizitätszahl von Kraftstoffgemischen,
- der Einfluss von Verunreinigungen und Additiven,
- der Einfluss der Temperatur,
- das Betriebsverhalten der dielektrischen Sensoren.

Die verwendeten Sensoren wurden im vorangegangenen Kapitel beschrieben; sie werden im Folgenden als

- Agilent-Messzelle,
- Agilent-Sensor,
- Öl-Sensor und
- Holland-Sensor

bezeichnet. Aufgrund der Bauart der Sensoren konnte nicht immer das gesamte Messprogramm mit jedem Sensor durchgeführt werden. Insbesondere bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt eignen sich die Agilent-Systeme nicht, da sie mit Wasser kalibriert werden. Weil die Verlustzahl e'' bei allen Messungen vernachlässigbar klein war, wird sie nicht weiter dargestellt und diskutiert.

5.1 Messung von DK/RME-Mischungen

Es wurden Gemische von DK und RME (Sommer- und Winterqualität) in 10%-igen bzw. 5%-igen Abstufungen hergestellt und jeweils die Dielektrizitätszahlen bestimmt. Der verwendete DK war handelsüblicher DK aus dem Jahr 2000, d.h. mit einem Schwefelgehalt von maximal 350 ppm. Er wird im Folgenden als DK₃₅₀ beschrieben.

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen die mit der Agilent-Messzelle ermittelten Dielektrizitätszahlen.

Es zeigt sich, dass die Messwerte einen stetigen Anstieg über dem Mischungsverhältnis aufweisen. So ist eine Anpassung einer linearen Ausgleichsgeraden sehr gut möglich. Deren Verlauf und Bestimmtheitsmaß R^2 sind in den Abbildungen mit dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Messwerte der reinen Kraftstoffe immer oberhalb dieser Trendlinie liegen, während die Messwerte der Gemische im Bereich von 30 % bis 70 % RME unterhalb dieser Trendlinie liegen. Daraus ergibt sich, dass eine Anpassung mit einer Parabel bessere Ergebnisse liefert. Jedoch ist der Effekt der Nichtlinearität so klein, dass er bei der Bestimmung der Gemischzusammensetzung eine Abweichung von 2% nicht überschreitet und dass auch nicht ausgeschlossen werden kann, dass er auf Fehler bei der Probenherstellung bzw. bei der Messung zurückzuführen ist. Daher wird nicht weiter auf diesen Effekt eingegangen.

Der Unterschied zwischen Sommer- und Winterqualität ist sehr gering und kann durch die Genauigkeit der Messung bedingt sein (vgl. Abbildungen 5.9 bis 5.11).

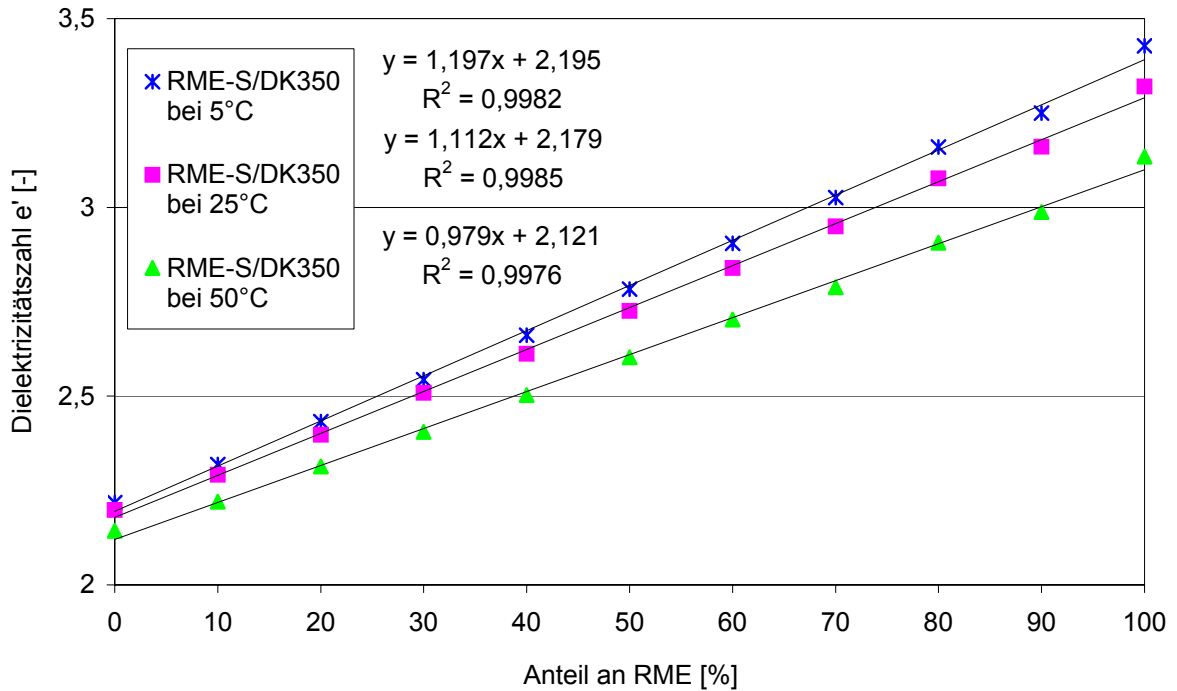


Abbildung 5.1: Dielektrizitätszahl ϵ' für RME_{Sommerqualität} / DK₃₅₀-Gemische (Agilent-Messzelle)

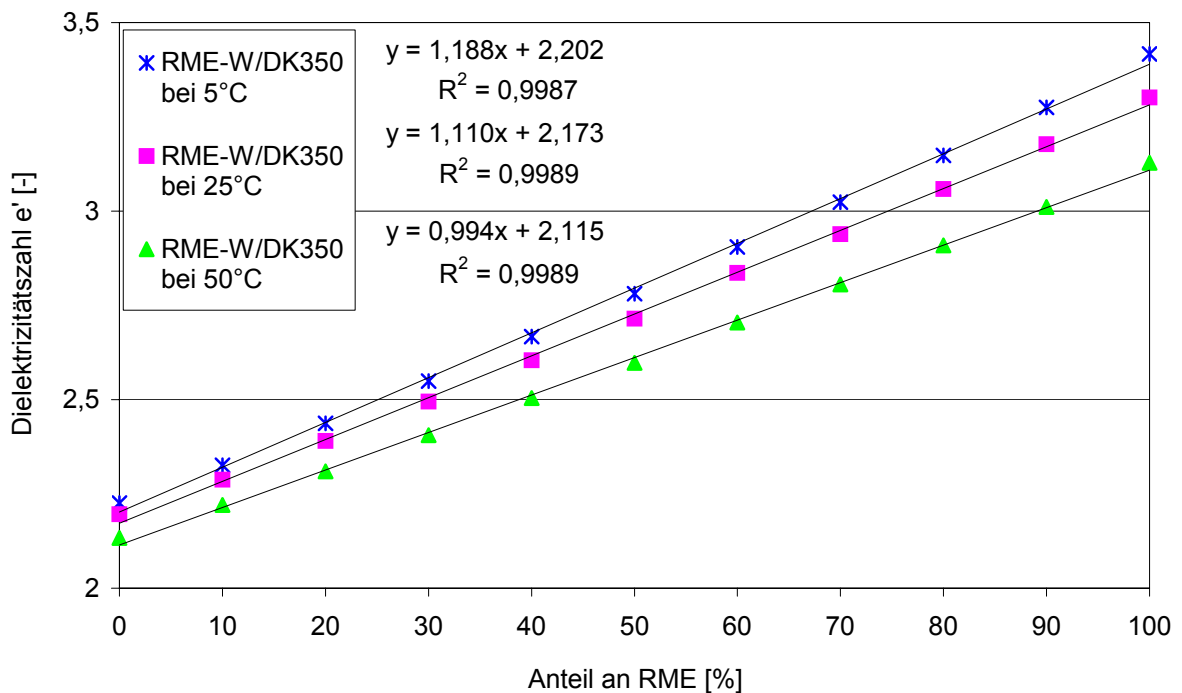


Abbildung 5.2: Dielektrizitätszahl ϵ' für RME_{Winterqualität} / DK₃₅₀-Gemische (Agilent-Messzelle)

Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die mit dem Agilent-Sensor bestimmten Dielektrizitätszahlen bei 25 °C und 50 °C.

Bei 50 °C liegen die Dielektrizitätszahlen für die Sommerqualitäten bis zur Konzentration von 20% RME um bis zu 0,2 höher. Bei höherem RME-Anteil sind die Dielektrizitätszahlen jedoch unter denen der Winterqualität. Es ist außerdem zu sehen, dass im vorliegenden Fall eine Unterscheidung zwischen RME/DK-Gemischen (Sommerqualität) von 20% bis 60% RME-

Anteil nicht möglich ist. Die Messwerte der Dielektrizitätszahl ϵ' bleiben bei diesen Konzentrationen fast konstant. Erst bei RME-Gehalten von über etwa 70% steigen die Werte wieder an. Der größte Unterschied zwischen Sommer- und Winterqualitäten ergab sich jedoch bei 25 °C (Abbildung 5.4). Hierbei liegen alle Messwerte für Mischungen in Sommerqualität über den entsprechenden Gemischen für Winterqualität. Die Dielektrizitätszahl für die Winterqualität zeigt bei beiden Temperaturen ein monoton mit dem RME-Gehalt ansteigendes Verhalten, so dass eine Detektion von Gemischen aufgrund der Messwerte möglich ist.

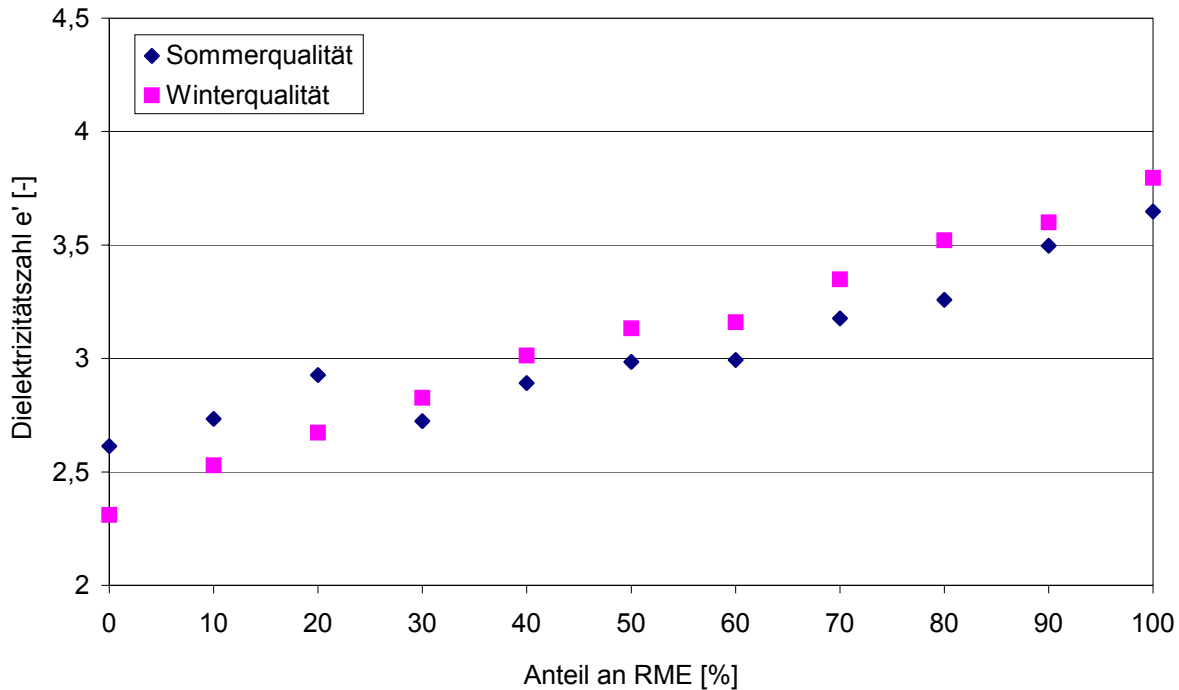


Abbildung 5.3: Messergebnisse zur Dielektrizitätszahl ϵ' bei 2 GHz für RME/DK₃₅₀-Gemische bei 50°C (Agilent-Sensor, vgl. erläuternden Text)

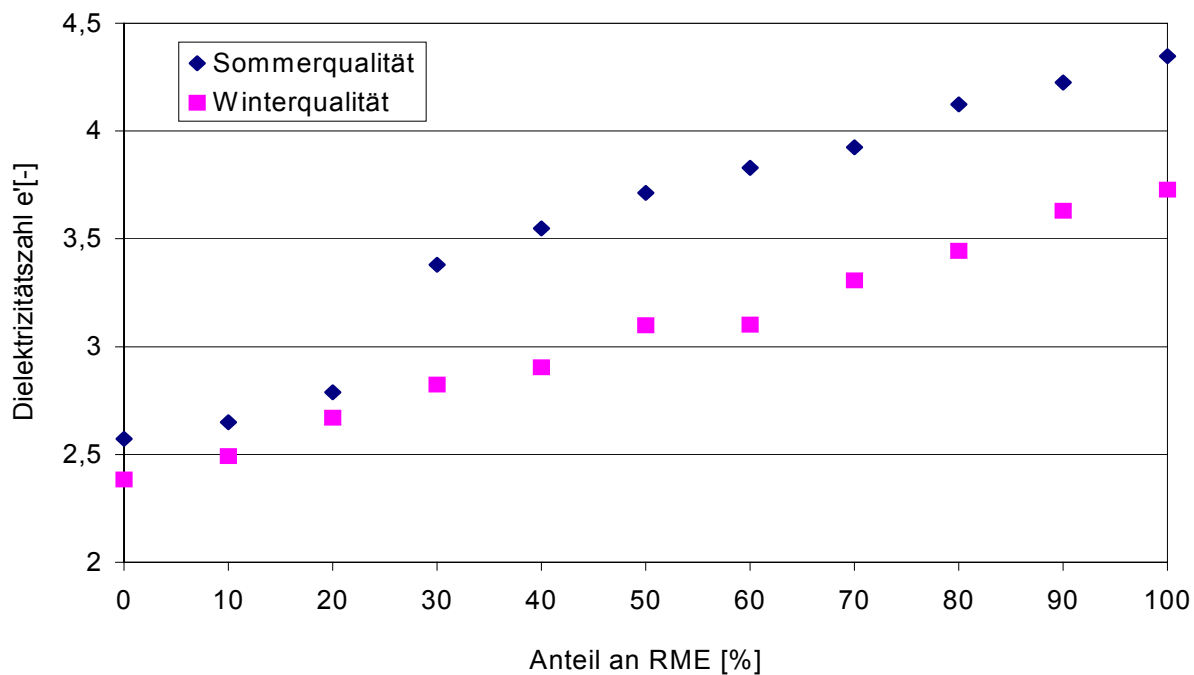


Abbildung 5.4: Messergebnisse zur Dielektrizitätszahl ϵ' bei 2 GHz für RME/DK₃₅₀-Gemische bei 25°C (Agilent-Sensor, vgl. erläuternden Text)

Die Ergebnisse zeigen, wie empfindlich der Sensor auf Änderungen der Umgebungsbedingungen reagiert. Die Sprünge entstanden durch einen zeitlichen Abstand der Messungen (der Kryostat konnte nicht alle Proben gleichzeitig temperieren) und damit einhergehend durch eine Änderung in der Führung des Koaxialkabels.

Die Messungen lassen sich daher nicht absolut interpretieren, sondern geben im Fall der Sommerqualität die Ergebnisse zweier Messreihen mit unterschiedlichen Umgebungsbedingungen an.

Die Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen die Messergebnisse für Kraftstoffmischungen aus RME und DK₃₅₀ bei Sommer- bzw. bei Winterqualität für den Öl-Sensor.

Beide Diagramme zeigen einen ähnlichen Verlauf. Es lässt sich erkennen, dass bei steigendem RME-Gehalt in der Mischung der Messwert fast linear zunimmt. Bei Konzentrationen von über 80% RME in Sommerqualität und den Temperaturen von 5 °C, 25 °C und 50 °C erreicht das Messsignal einen Sättigungswert; bei höheren Konzentrationen an RME ergeben sich keine Veränderungen am Messsignal mehr, da der Messwert sich bereits am höchsten Signalwert befindet (Abbildung 5.5). Es ist deswegen unmöglich, bei diesen Temperaturen eine Detektion im Bereich von 80% bis 100% RME vorzunehmen. Lediglich bei 70 °C wird der maximale Messwert erst mit 100% RME erreicht, so dass hier volle Linearität über den gesamten Mischungsbereich vorliegt.

Bei RME/DK-Gemischen in Winterqualität wird die gleiche Tendenz bei -15 °C schon ab ca. 75% RME sichtbar, während die Ergebnisse für die höheren Temperaturen weitgehend denjenigen mit Sommerqualität entsprechen (Abbildung 5.6).

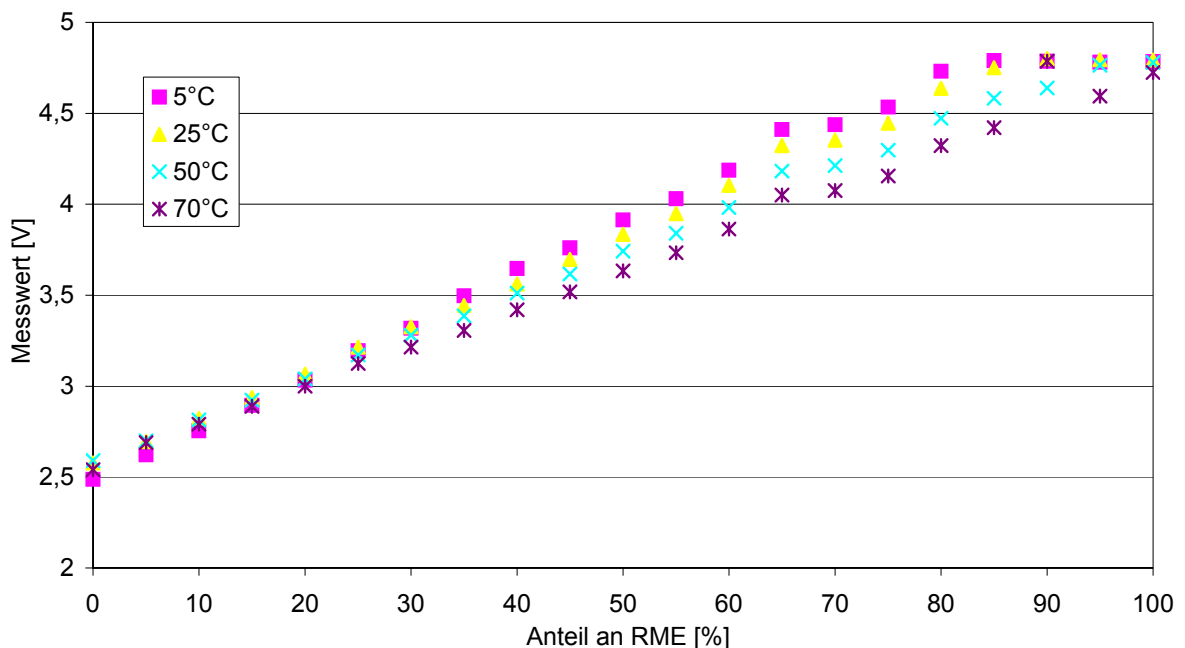


Abbildung 5.5: Gemessenes Signal in Volt bei RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

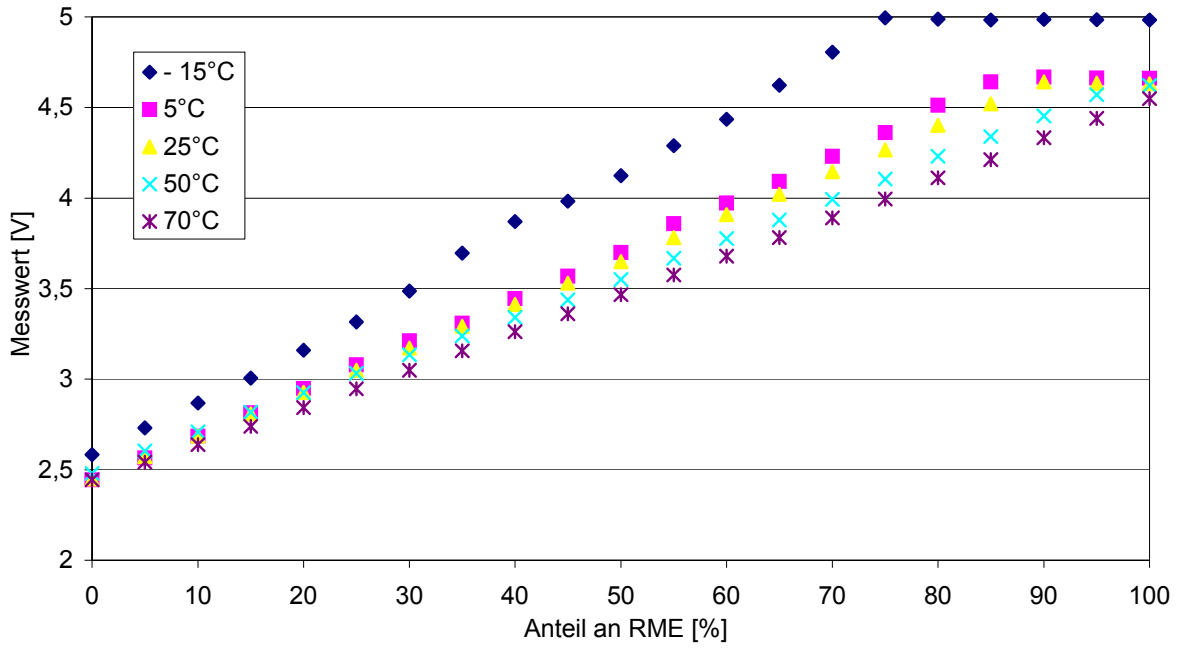


Abbildung 5.6: Gemessenes Signal in Volt bei RME_{Winterqualität}/DK₃₅₀-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

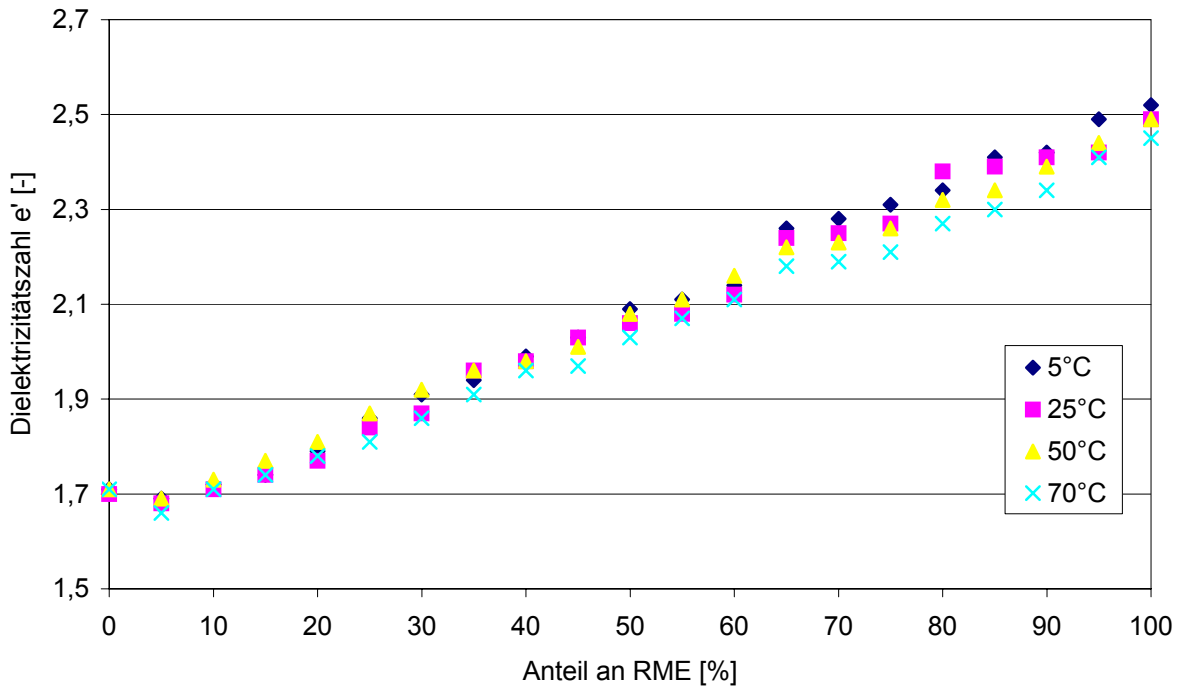


Abbildung 5.7: Dielektrizitätszahl e' von RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

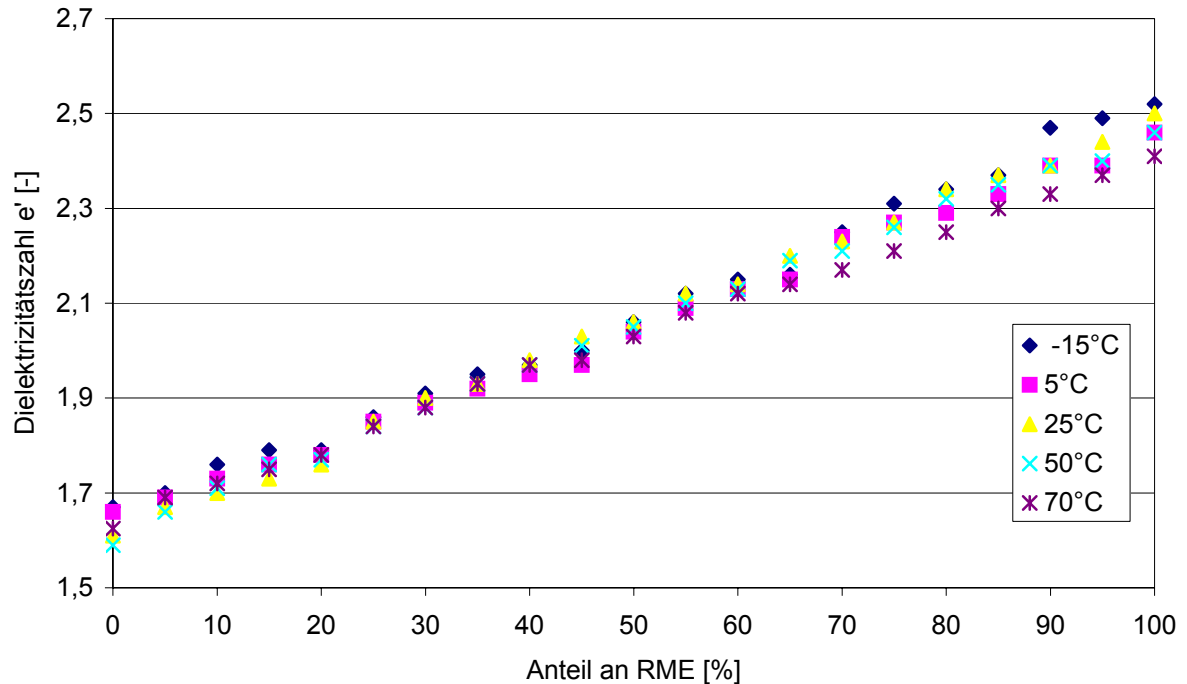


Abbildung 5.8: Dielektrizitätszahl e' von RME_{Winterqualität}/DK₃₅₀-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen, dass die mit dem Holland-Sensor ermittelten Dielektrizitätszahlen e' sowohl für RME/DK-Gemische in Winter- als auch in Sommerqualität nahezu die gleichen Werte aufweisen. Die Dielektrizitätszahl e' steigt fast linear mit zunehmendem RME-Anteil. Der Temperatureinfluss auf das Ergebnis ist gering und nur bei Mischungen über 60% RME erkennbar. Die Ursache dieser geringen Temperaturabhängigkeit ist nicht ersichtlich. Allerdings zeigten die Versuche mit dem in der FAL entworfenen Biodiesel-Sensor, dass bestimmte Kunststoff-Materialien einen Temperaturgang aufweisen, der dem von DK und RME entgegen wirkt und somit eine interne Kompensation des Temperaturgangs der beiden Kraftstoffe bewirkt. Durch den Messaufbau sind die angegebenen Werte der Dielektrizitätszahlen geringer als bei den Agilent-Aufbauten und spiegeln nicht die realen Werte wider.

Im Vergleich der Sensoren liefert die Agilent-Messzelle die genauesten Ergebnisse. Hier ist eine sehr gute lineare Veränderung der Dielektrizitätszahl über dem Mischungsverhältnis festzustellen. Auch zeigt sich hier der Einfluss der Temperatur. Mit den anderen Sensoren wird dieser lineare Trend bestätigt. Jedoch nimmt die Messgenauigkeit in der Folge Öl-Sensor, Holland-Sensor und Agilent-Sensor ab.

5.2 Dielektrizitätszahl e' bei DK_{50} , DK_{10} und Additivierung

In Zukunft ist mit neuen fossilen Kraftstoffen zu rechnen, die einen sehr geringen Schwefelgehalt und wenig Aromaten enthalten. Solche Kraftstoffe sind z.B. der im Oktober 2001 eingeführte DK mit maximal 50 ppm Schwefelanteil (Euro-DK) und ein DK mit maximal 10 ppm Schwefelanteil (City-DK). Sie werden im Folgenden mit DK_{50} und DK_{10} bezeichnet.

Ebenfalls werden Additive zur Winterisierung bzw. zur Verbesserung des Abbrands von Partikelfiltern eingesetzt. Als Additive wurden Leitfähigkeitsverbesserer (Costelan bzw. BASF-Additiv) verwendet. Mit diesen Additiven können bestehende Aufladungen organischer Flüssigkeiten abgebaut und deren Neuentstehung meist verhindert werden.

Der Einfluss dieser Kraftstoffe bzw. Additive wird in den Abbildungen 5.9 bis 5.22 bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Es wurden jeweils die reinen Kraftstoffe und Mischungen von 33% und 66% gemessen.

Bei der Agilent-Messzelle zeigt sich kein Einfluss von DK_{50} und DK_{10} und der Additive auf die Dielektrizitätskonstante. Die Messpunkte liegen so dicht, dass sie in den Abbildungen 5.9 bis 5.11 nicht auseinander gehalten werden können, und passen sich gut in die 10% Mischungen von DK_{350} und RME (Winter- und Sommerqualität) ein.

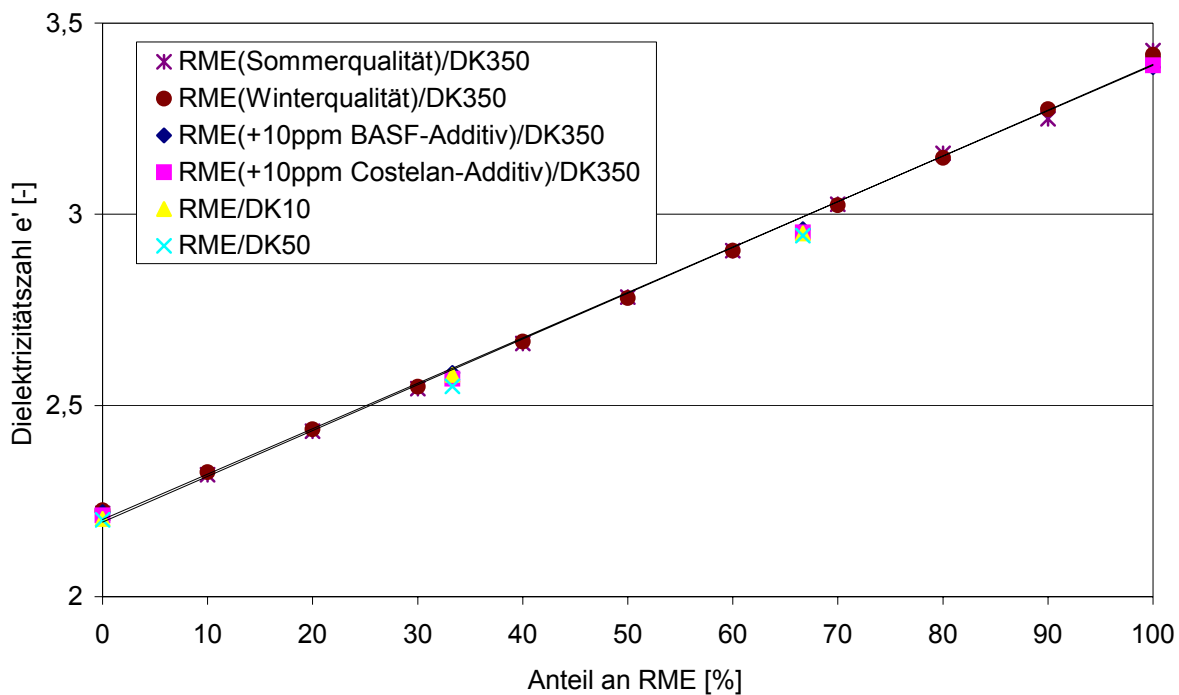


Abbildung 5.9: Mischungen von DK_{10} und DK_{50} mit RME sowie Mischungen mit additiviertem RME. Zum Vergleich Mischungen von DK_{350} mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 5°C (Agilent-Messzelle).

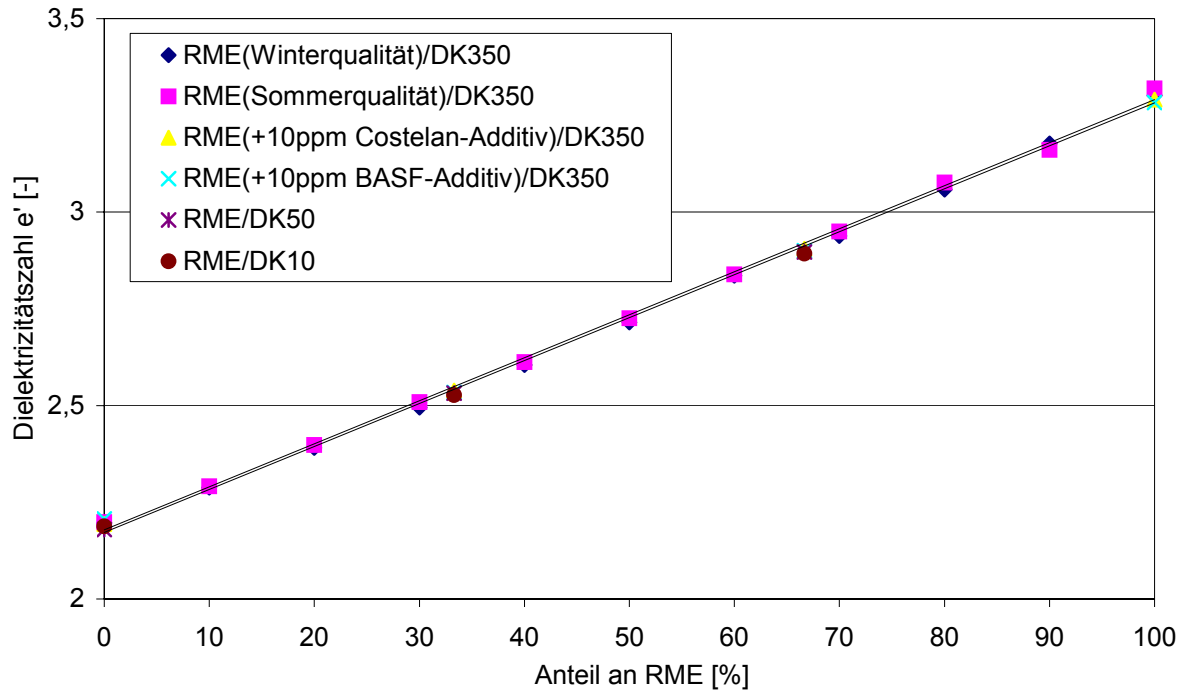


Abbildung 5.10: Mischungen von DK₁₀ und DK₅₀ mit RME sowie Mischungen mit additiviertem RME. Zum Vergleich Mischungen von DK₃₅₀ mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 25°C (Agilent-Messzelle)

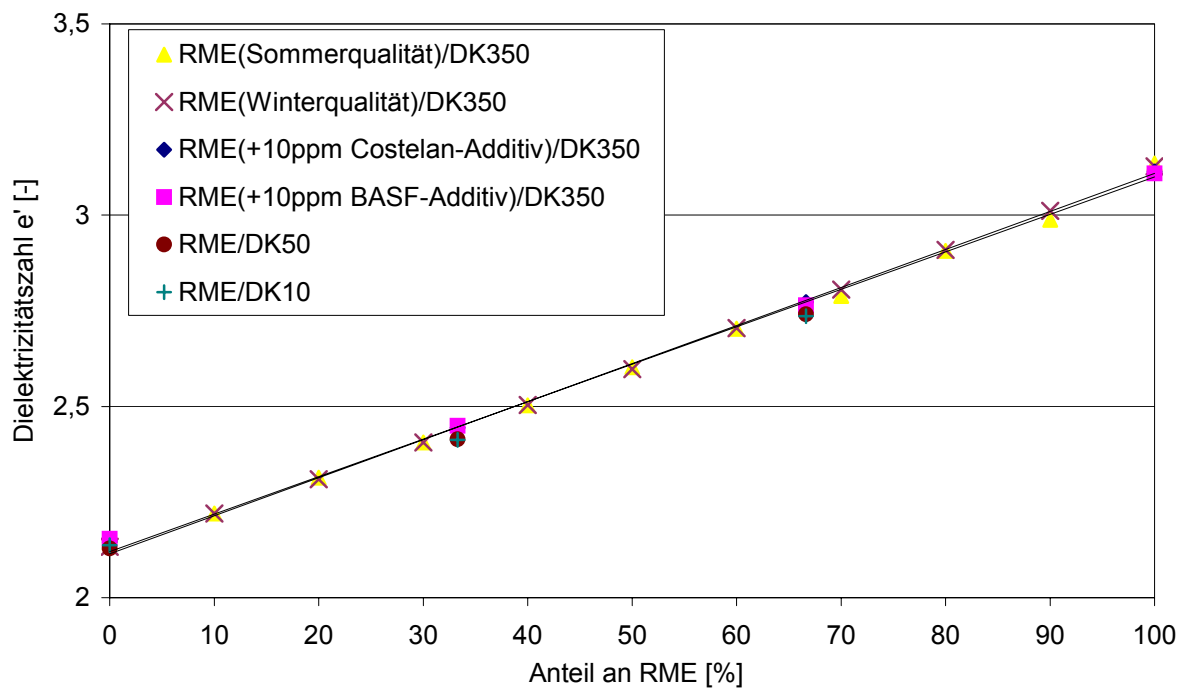


Abbildung 5.11: Mischungen von DK₁₀ und DK₅₀ mit RME sowie Mischungen mit additiviertem RME. Zum Vergleich Mischungen von DK₃₅₀ mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 50°C (Agilent-Messzelle).

Die Agilent-Sensor-Ergebnisse für DK₁₀- und DK₅₀-Mischungen sind in den Abbildungen 5.12 und 5.13 zusammengestellt.

Bei 5 °C und 25 °C sind die Dielektrizitätszahlen ϵ' für reinen DK₁₀ durchschnittlich um 0,2 kleiner als für reinen DK₅₀. Bei 50 °C gibt es praktisch keinen Unterschied. Bei 70 °C liegen die gemessenen Werte für DK₁₀ dagegen um 0,3 über denjenigen für DK₅₀. Diese Abweichungen liegen jedoch in den Genauigkeitsgrenzen des Messverfahrens.

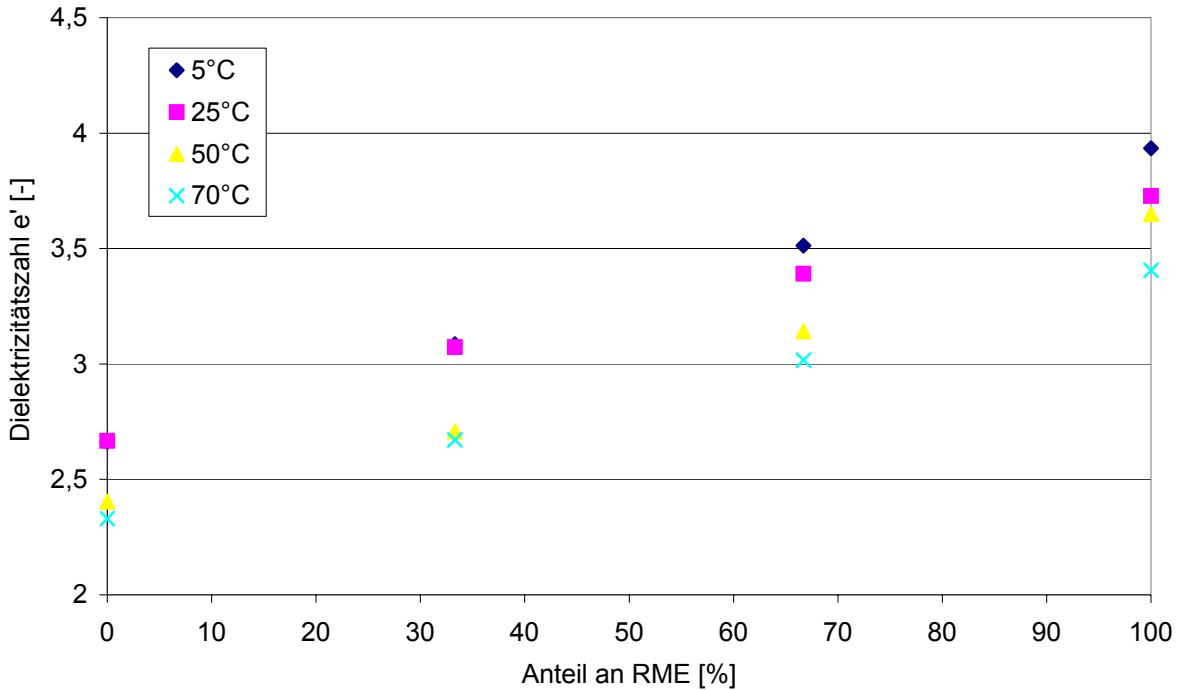


Abbildung 5.12: Dielektrizitätszahl ϵ' bei 2 GHz für RME_{Winterqualität}/DK₅₀-Gemischen und verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

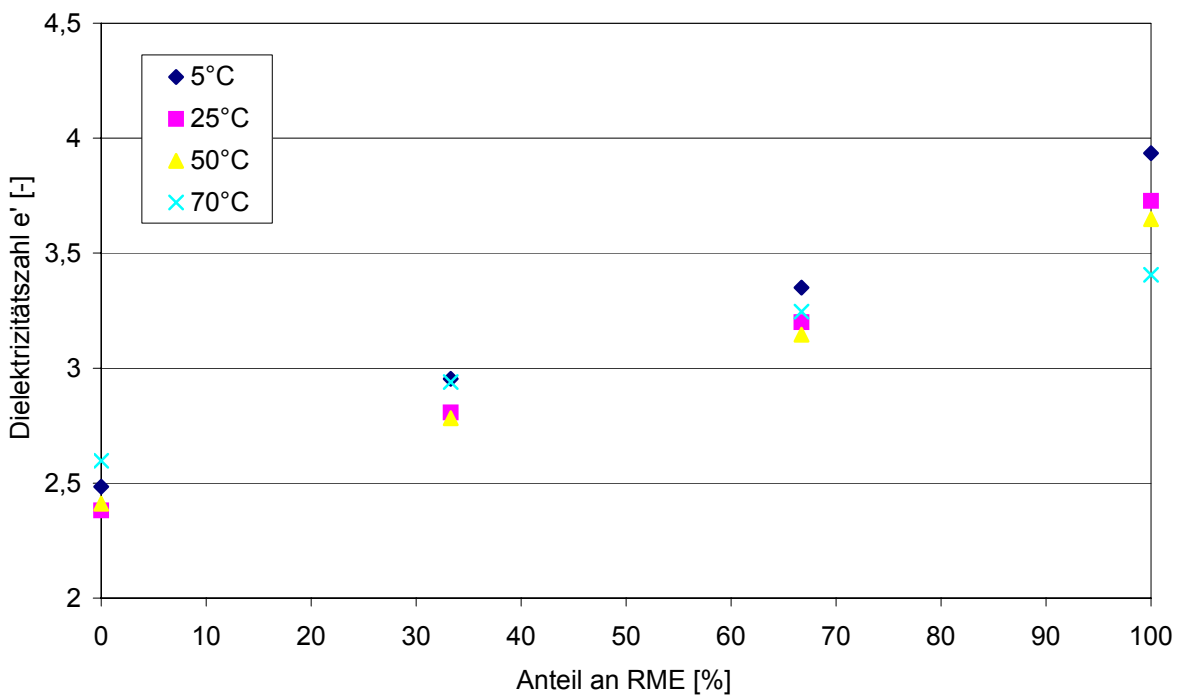


Abbildung 5.13: Dielektrizitätszahl ϵ' bei 2 GHz für RME_{Winterqualität}/DK₁₀-Gemischen und verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

Es wurden mit dem Agilent-Sensor auch die Dielektrizitätszahlen für RME/DK-Gemische mit Additiven im Temperaturbereich zwischen 25° und 70°C bestimmt. Wie in den Abbildungen 5.14 und 5.15 zu erkennen ist, zeigen die dielektrischen Eigenschaften dieser Mischungen bei den Temperaturen von 50 °C und 70 °C vergleichbares Verhalten. Bei 25 °C liegen die Messwerte bei Zugabe von Costelan für den gesamten Mischungsbereich deutlich (um 0,4 bis 0,5) über den Werten, die mit den höheren Temperaturen gemessen wurden. Zugabe von BASF-Additiv bewirkt bei DK einen geringen Abfall von ϵ' bei 25 °C gegenüber den Messwerten bei höheren Temperaturen, bei RME hingegen einen Anstieg um 0,3. Dazwischen ergibt sich eine in guter Näherung linear verlaufende Interpolationskurve.

Die große Änderung bei Costelan muss jedoch auf Messfehler zurückzuführen sein. Die anderen drei Sensoren zeigen diese Änderung der Dielektrizitätszahl nicht an. Daher wird hier ein ähnlicher Effekt wie derjenige bei den Messungen zu Abb. 5.4 vermutet. Wichtig ist jedoch, dass bei allen diesen Messungen keine signifikante Änderung der Dielektrizitätszahl über den gemessenen Frequenzbereich auftritt. Es ergeben sich somit keine Frequenzen, die zur Ermittlung von Additiven oder zur Unterdrückung von Einflüssen der Additive besonders geeignet sind.

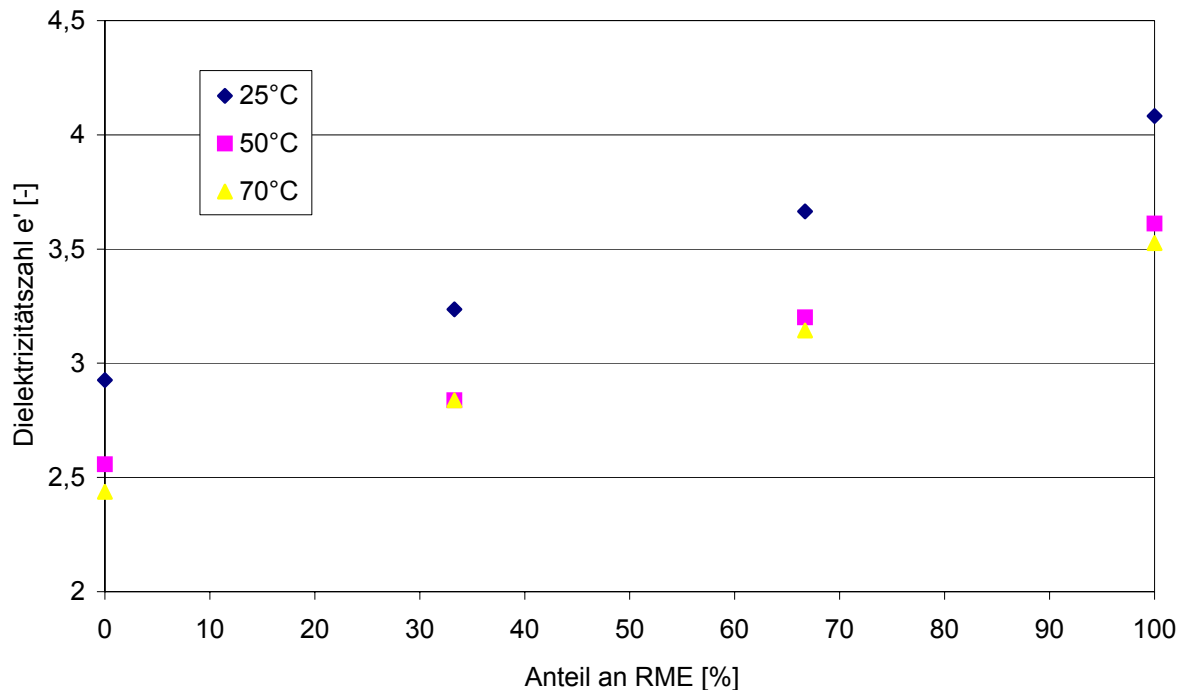


Abbildung 5.14: Dielektrizitätszahl ϵ' bei 2 GHz für RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemischen mit 10 ppm Costelan-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

Der Öl-Sensor zeigt ebenfalls den typischen Verlauf des Messsignals. Bei Gemischen von RME mit DK₁₀ und DK₅₀ (Abbildungen 5.16 und 5.17) und bei RME/DK-Gemischen mit einem Additiv ist das Messsignal etwa gleich dem der unadditivierten Mischung (vgl. Abbildung 5.6).

Aus den gezeigten Diagrammen lässt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den Messwerten mit DK₅₀ und DK₁₀ feststellen. Die Abhängigkeit des Messsignals von der Temperatur ist bei 66% RME am größten. Bei dieser Konzentration beträgt die Änderung ca. 0,5 V bei Durchlaufen des Temperaturbereichs von -15 °C bis 70 °C. Bei 100% RME geht das Messsignal wieder in die Sättigung, so dass die Unterschiede verschwinden. Bei reinem DK₅₀ (0% RME) ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu erkennen (Abbildung 5.17).

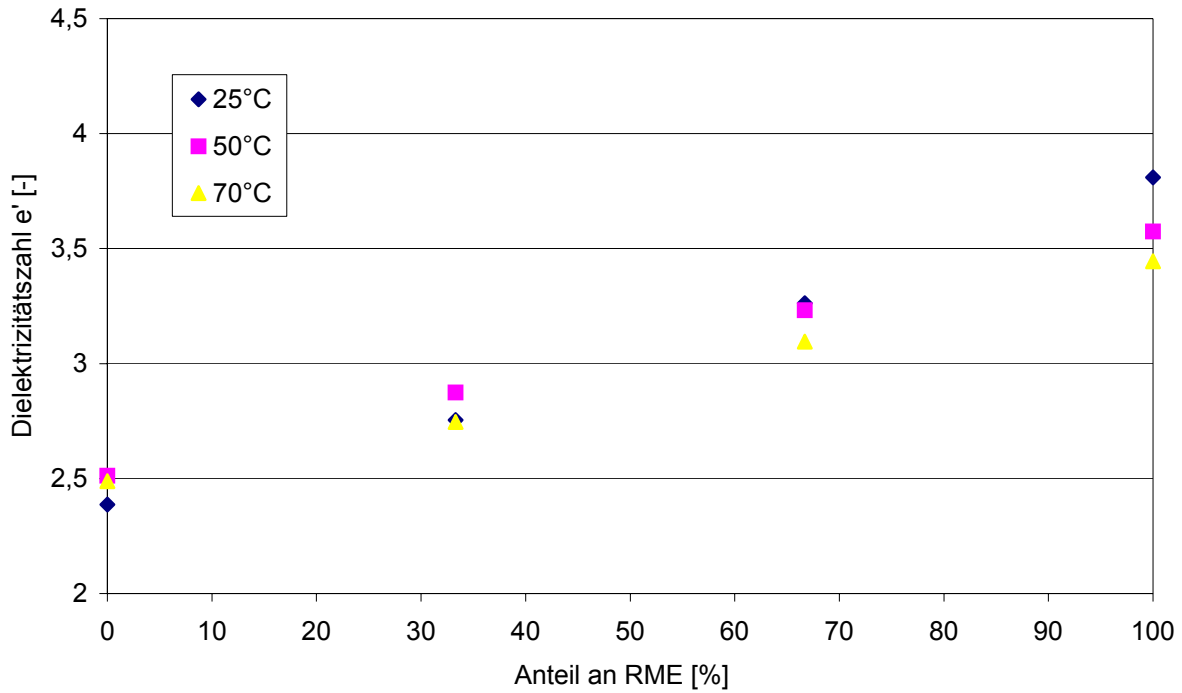


Abbildung 5.15: Dielektrizitätszahl e' bei 2 GHz für RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemischen mit 10 ppm BASF-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

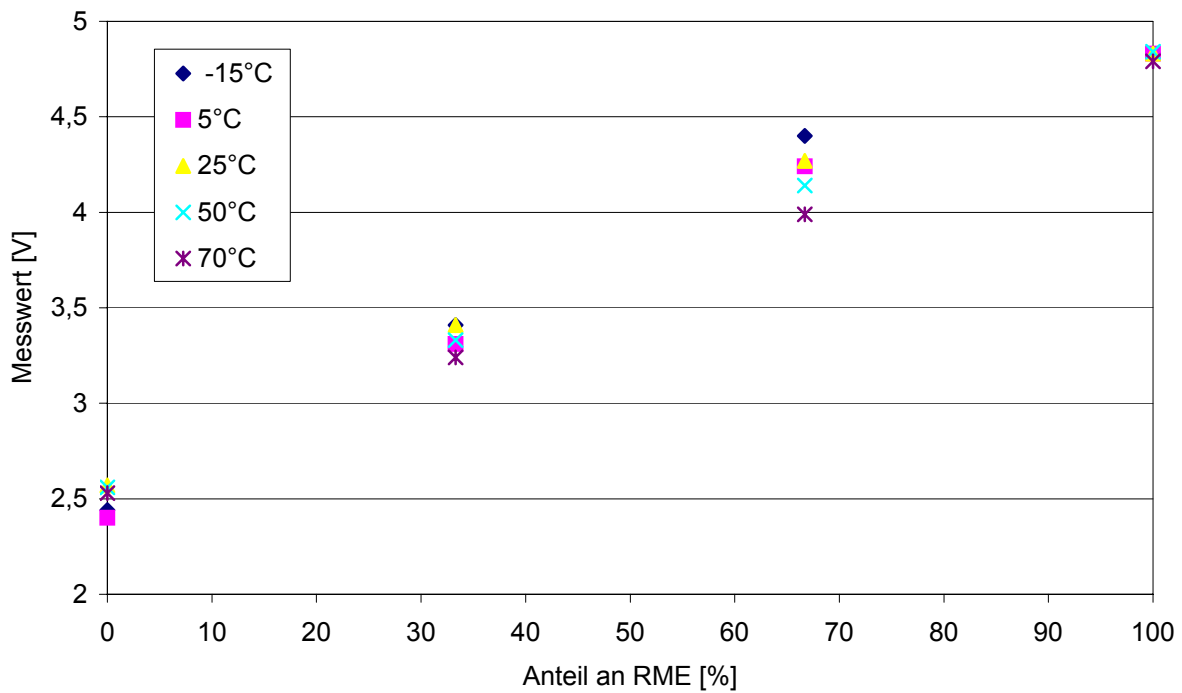


Abbildung 5.16: Gemessenes Signal von Gemischen aus DK₁₀ und RME_{Winterqualität} bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

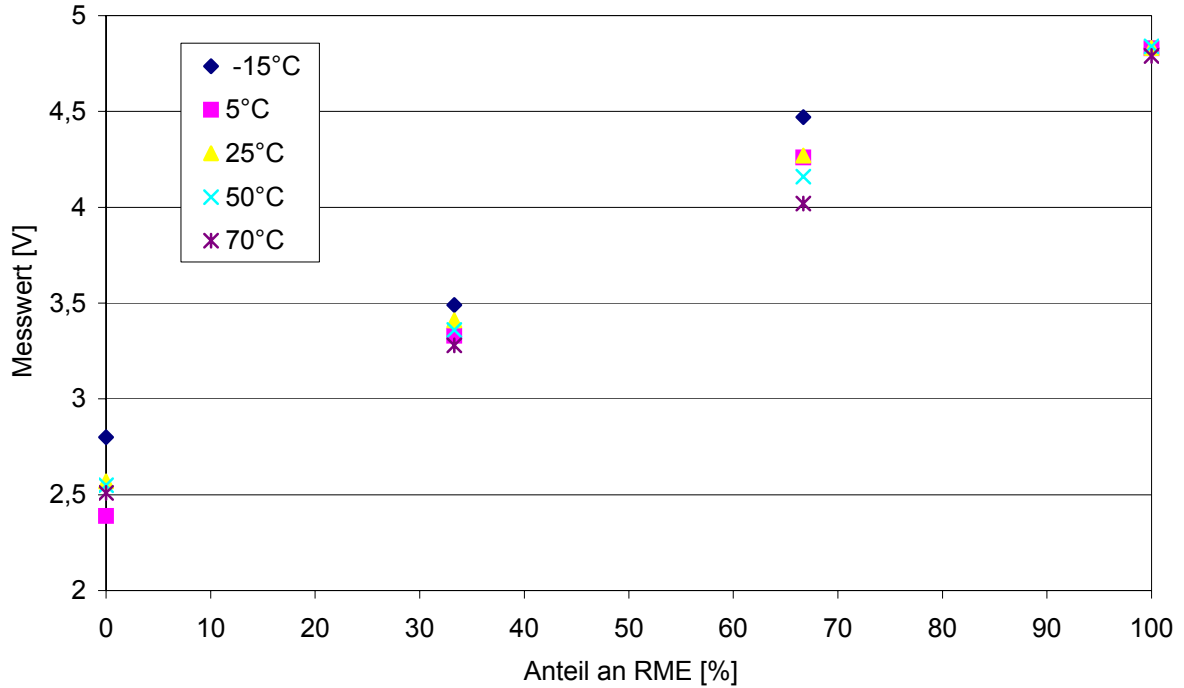


Abbildung 5.17: Gemessenes Signal von Gemischen aus DK₅₀ und RME_{Winterqualität} bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

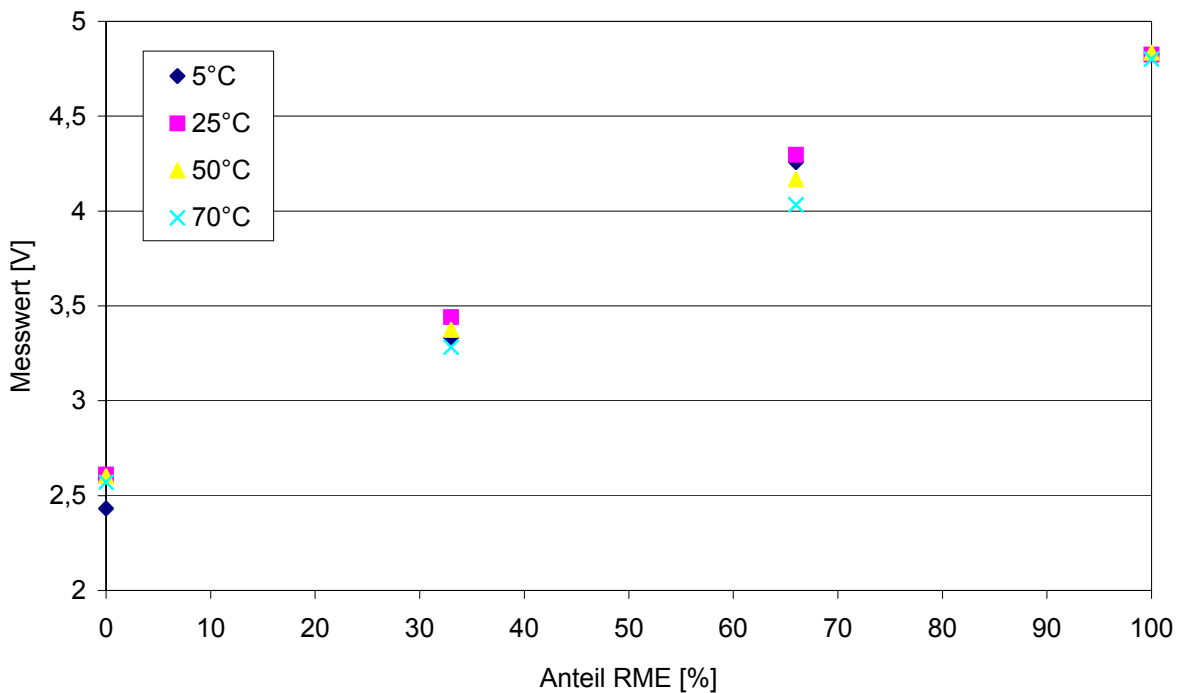


Abbildung 5.18: Gemessenes Signal bei RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemischen mit 10 ppm Costelan-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

Die Ergebnisse des Holland-Sensors für Mischungen von RME mit DK₁₀ und DK₅₀ sind in den Abbildungen 5.19 und 5.20 gezeigt. Die erhaltenen Messwerte sind für beide Gemische gleich, und die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl ϵ' ist in den beiden Fällen nicht stark ausgeprägt.

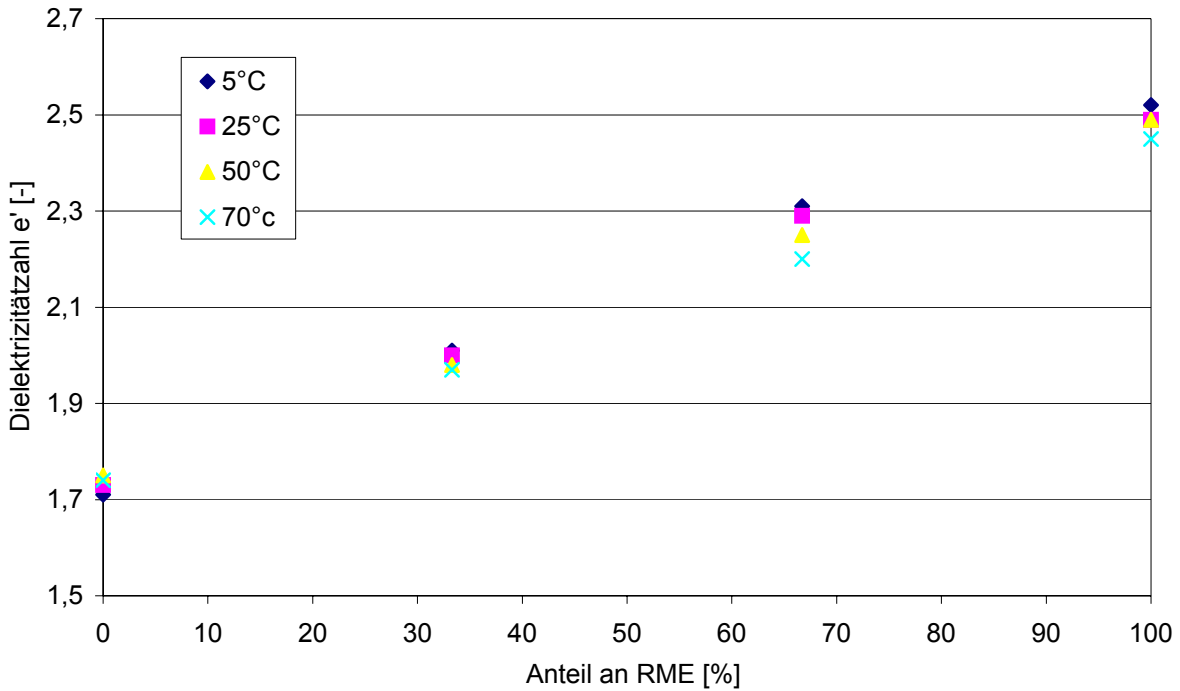


Abbildung 5.19: Dielektrizitätszahl ϵ' von Gemischen aus DK₁₀ und RME_{Winterqualität} bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

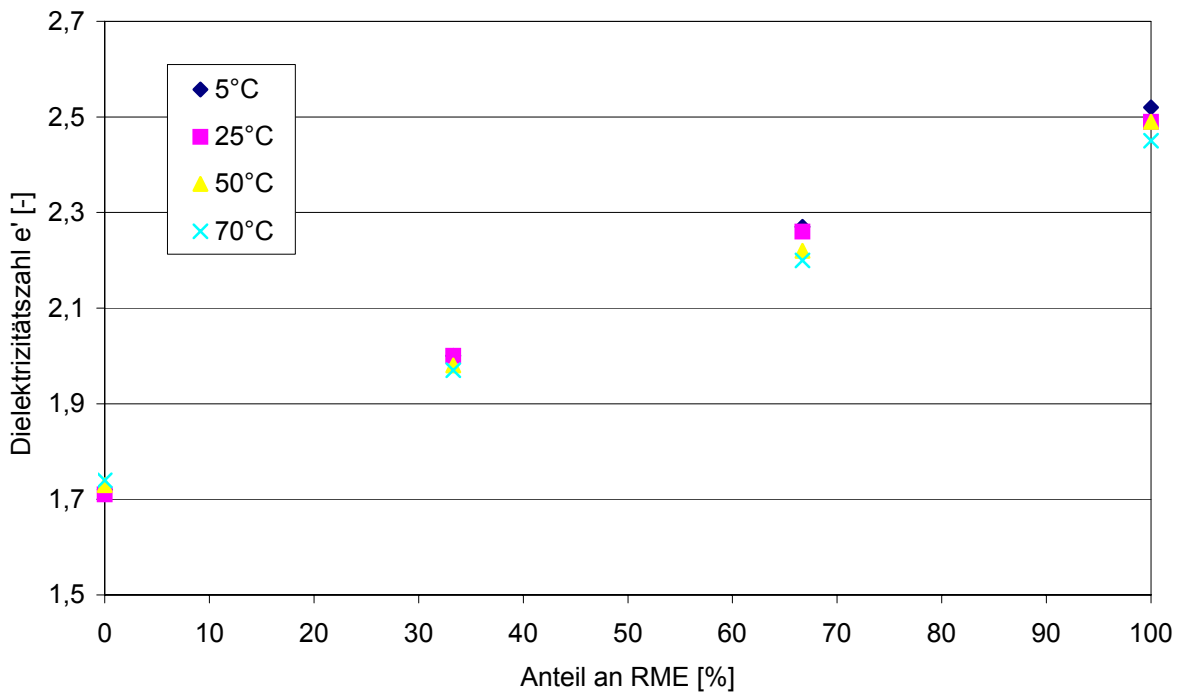


Abbildung 5.20: Dielektrizitätszahl ϵ' von Gemischen aus DK₅₀ und RME_{Winterqualität} bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

In den Abbildungen 5.21 und 5.22 ist anhand des Holland-Sensors der Einfluss von Additiven zu erkennen. Für RME/DK-Gemische mit Additiven sind die Werte um ca. 0,1 größer im Vergleich zu den Reinkraftstoffmischungen (vgl. dazu Abbildung 5.8). Der geringe Anstieg der Dielektrizitätszahl bestätigt die Annahme, dass keine oder allenfalls geringe Wechselwirkungen durch Additive (Costelan, BASF) auftreten.

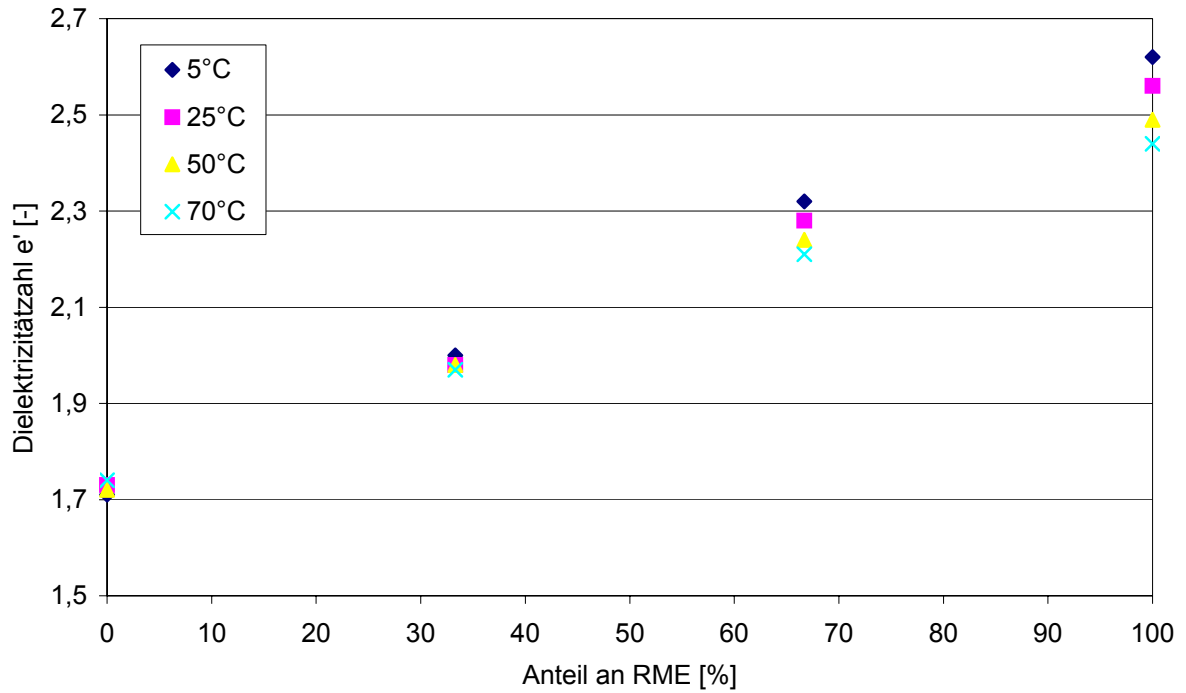


Abbildung 5.21: Dielektrizitätszahl ϵ' von RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemischen mit 10 ppm Costelan-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

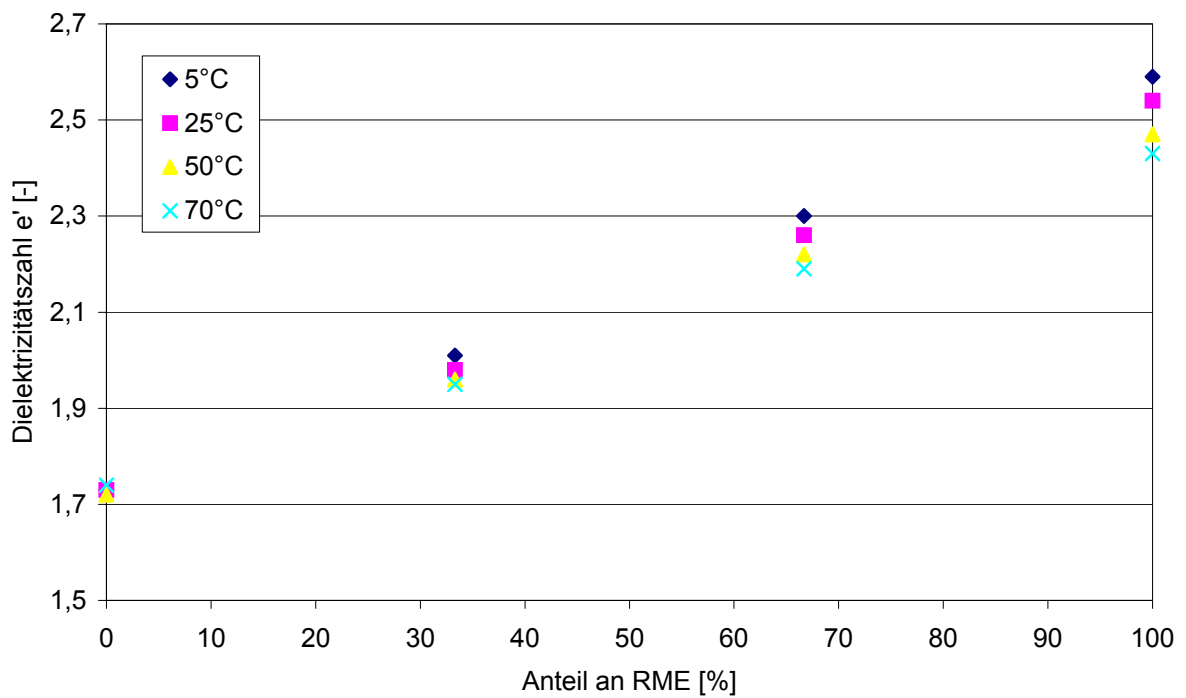


Abbildung 5.22: Dielektrizitätszahl ϵ' von RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemischen mit 10 ppm BASF-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

5.3 gealterte Kraftstoffe

Um Veränderungen der Dielektrizitätskonstante bei der Alterung von Kraftstoffen bestimmen zu können, wurden künstlich und natürlich gealterte Kraftstoffe sowie Kraftstoffgemische verwendet.

Die künstliche Alterung wurde in einer Einspritz-Versuchsanlage unter Common-Rail-Bedingungen von der IAV in Gifhorn durchgeführt. Dabei wurde reines RME und eine Mischung aus je 50% RME und DK 24 Stunden im Kreislauf gepumpt. Die Alterung fand bei Raumtemperatur (Abbildung 5.23) und bei 80 °C (Abbildung 5.24) statt. Nach 1, 12 und 24 Stunden wurde je eine Probe genommen und die Dielektrizitätszahl bestimmt. Als Ausgangswerte wurden die Dielektrizitätszahlen aus Kapitel 5.1 herangezogen.

Es zeigt sich, dass bei den RME/DK-Mischungen die Werte der Dielektrizitätszahl nach einer Stunde bei 5 °C und 25 °C deutlich höher sind als die Referenzwerte. Bei 25 °C tritt diese Abweichung nicht in diesem Ausmaß auf. Auch stimmt damit die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nicht mit dem zuvor ermittelten Verlauf überein. Mit der Zeit gleichen sich Werte den Referenzwerten wieder an. Bei reinem RME ist dieses Verhalten in weniger starker Ausprägung bei der Kaltalterung zu erkennen, bei der Alterung bei 80 °C ist kein Effekt mehr zu beobachten.

Dieses Verhalten der Dielektrizitätszahl bei der künstlichen Alterung ist noch nicht verstanden. Um Fehler bei der Versuchsdurchführung auszuschließen, wurde RME noch einmal in dem zwischenzeitlich entwickelten Sensorprüfstand der FAL künstlich gealtert. Dabei variierte die Temperatur des Kraftstoffs im Prüfstand zwischen 0 und 80°C. Die Messung erfolgte nur bei 25°C. Es zeigt sich, dass die Dielektrizitätszahl weitgehend konstant bleibt und sich nach 24 Stunden leicht erhöht. Dabei entspricht die Variation der Werte etwa 7% des Unterschiedes von RME und DK.

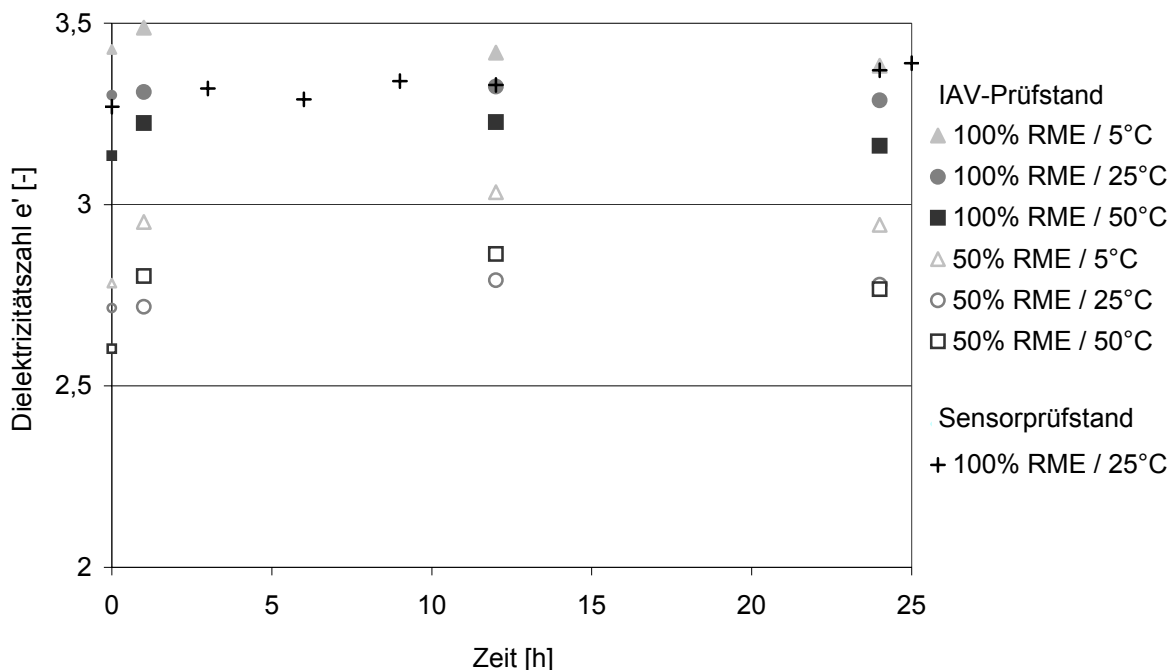


Abbildung 5.23: Künstliche Alterung bei Raumtemperatur von 100% RME bzw. einer 50%igen RME/DK-Mischung (Agilent-Messzelle)

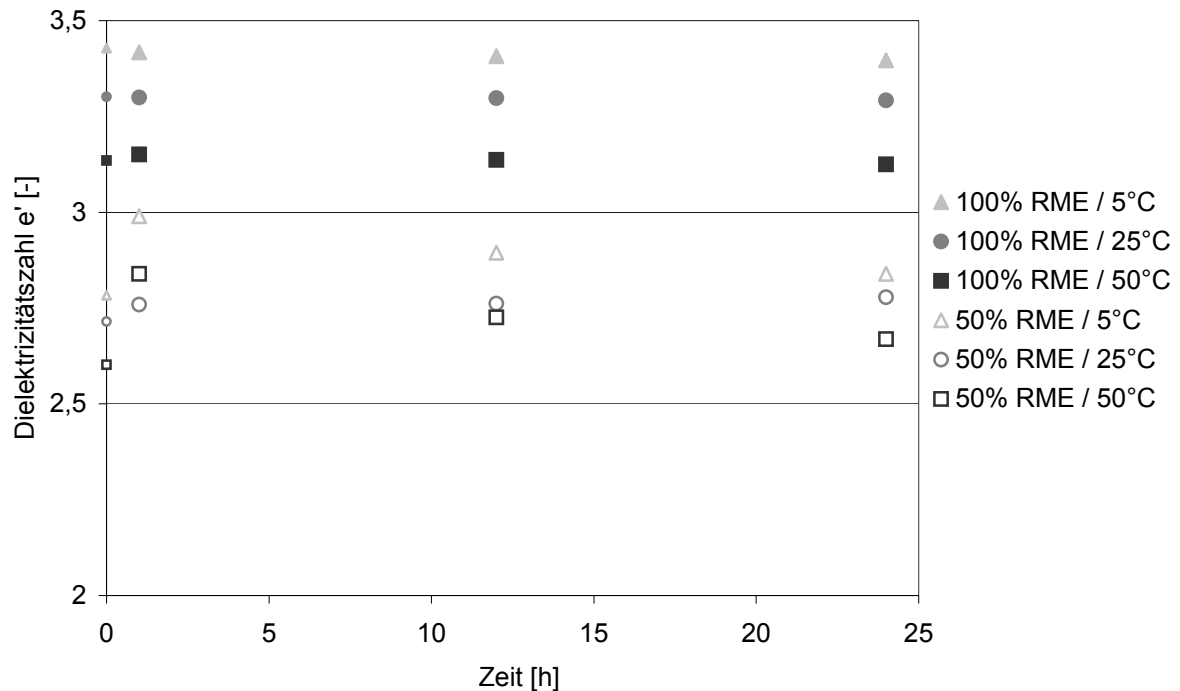


Abbildung 5.24: Künstliche Alterung im Sensorprüfstand und im IAV-Prüfstand bei 80 °C von 100% RME bzw. einer 50%igen RME/DK-Mischung (Agilent-Messzelle)

Um Änderungen der Dielektrizitätszahl bei der natürlichen Alterung festzustellen, wurde RME aus dem Jahr 1996 untersucht. Der RME lagerte in einem zuerst vollen, ab ca. 1998 fast leeren 220 Liter-Kraftstofffass. Die mit den verschiedenen Sensoren ermittelten Dielektrizitätszahlen sind in den Abbildungen 5.25 bis 5.28 dargestellt. In Abbildung 5.25 sind zusätzlich die Ausgleichsgeraden aus den Abbildungen 5.1 und 5.2 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich bei reinem gealtertem RME die Werte der Dielektrizitätszahlen nicht von dem nicht gealterten RME unterscheiden. Der verwendete DK zeigt jedoch eine deutlich höhere Dielektrizitätszahl. Die Mischungen dieser beiden Kraftstoffe ergeben einen linearen Verlauf über dem Mischungsverhältnis. Wieso der reine DK eine höhere Dielektrizitätszahl aufweist, ist unklar. Es kann nur vermutet werden, dass die verwendete Charge des DK mit RME vermischt war. Da nicht mehr genügend natürlich gealterter RME zur Verfügung stand, konnte der Versuch mit diesen Chargen nicht wiederholt werden.

Um diesen Versuch noch einmal zu überprüfen, wurden die Dielektrizitätszahlen von drei reinen Kraftstoffen, die natürlich gealtert waren, bei 25°C bestimmt. Dabei handelte es sich um Dieselkraftstoff mit 290 ppm Schwefelgehalt aus 6/2001 (1,5 Jahre im Kraftstofffass gealtert), RME aus 2/2000 (3 Jahre im Kunststoffkanister gealtert) und einer RME-Probe, die mindestens 3 Jahre in einer Glasflasche gealtert war. Die ermittelten Werte stimmen in diesem Fall mit den Werten der nicht gealterten Kraftstoffen überein. Es ist daher davon auszugehen, dass im ersten Versuch der DK verunreinigt war. Jedoch zeigt der erste Versuch, dass auch bei gealterten Kraftstoffen ein linearer Anstieg der Dielektrizitätszahl über dem Mischungsverhältnis vorhanden ist.

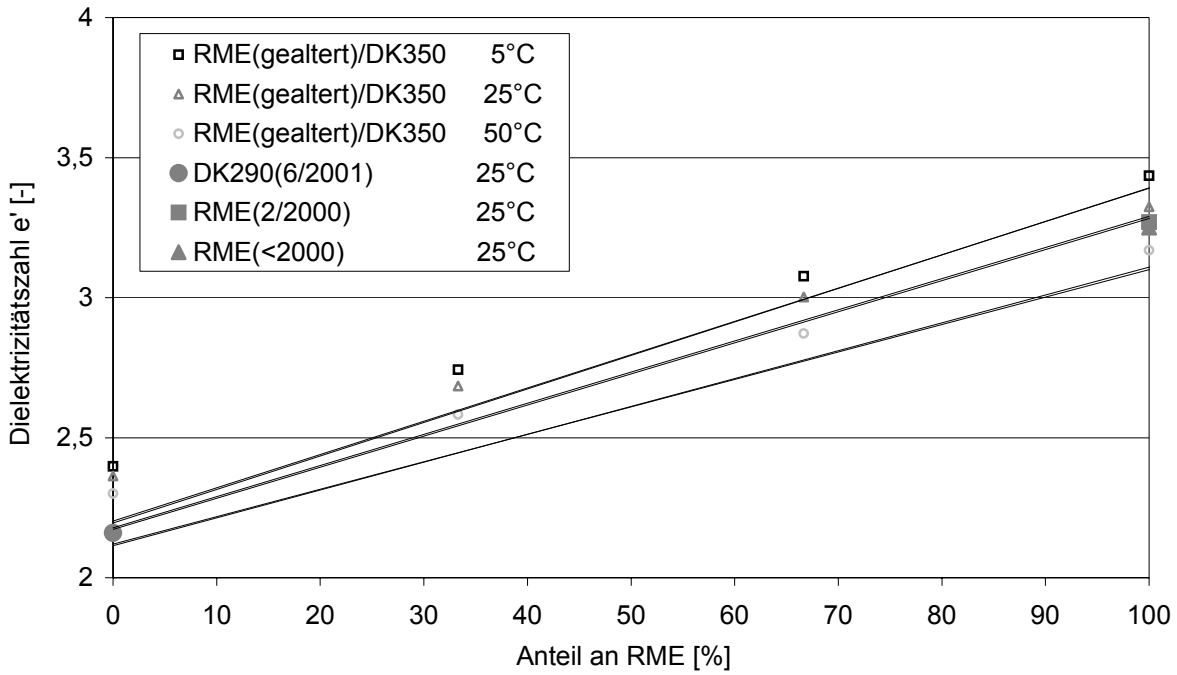


Abbildung 5.25: Dielektrizitätszahl ϵ' von natürlich gealtertem RME, DK bzw. RME/DK-Mischungen zusammen mit den Ausgleichsgeraden aus den Abbildungen 5.1 und 5.2 (Agilent-Messzelle)

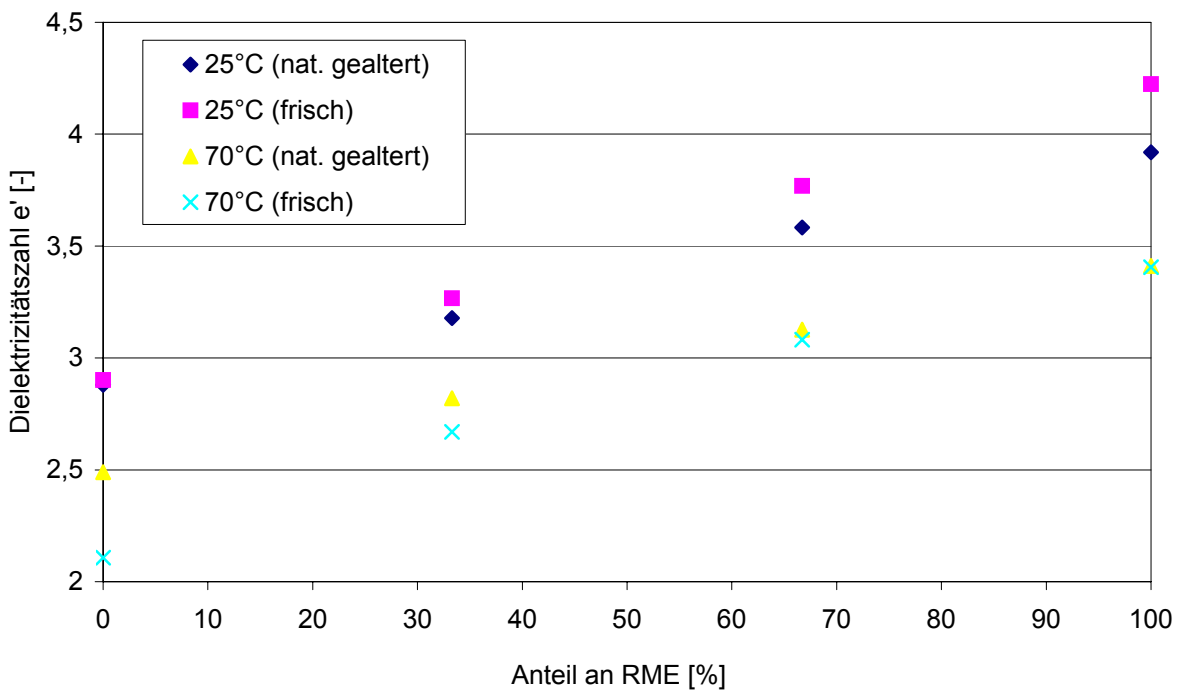


Abbildung 5.26: Dielektrizitätszahl ϵ' bei 2 GHz von Gemischen aus natürlich gealtertem und frischem RME mit DK bei verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

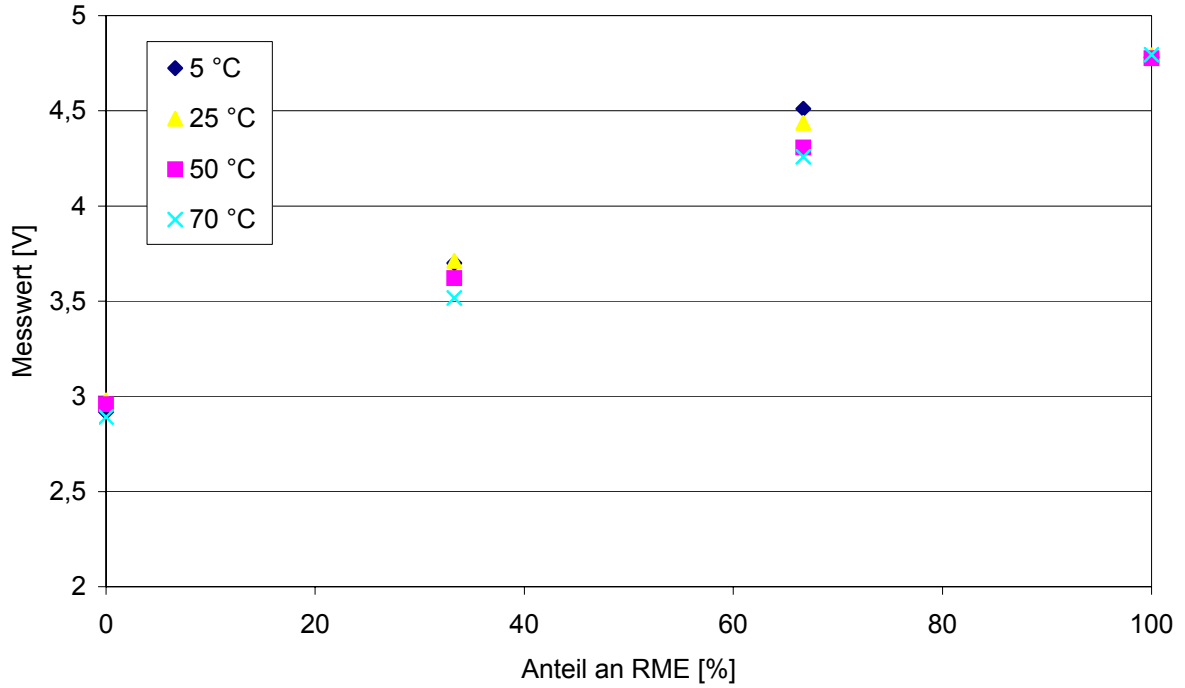


Abbildung 5.27: Gemessenes Signal bei Gemischen aus natürlich gealtertem RME mit DK bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

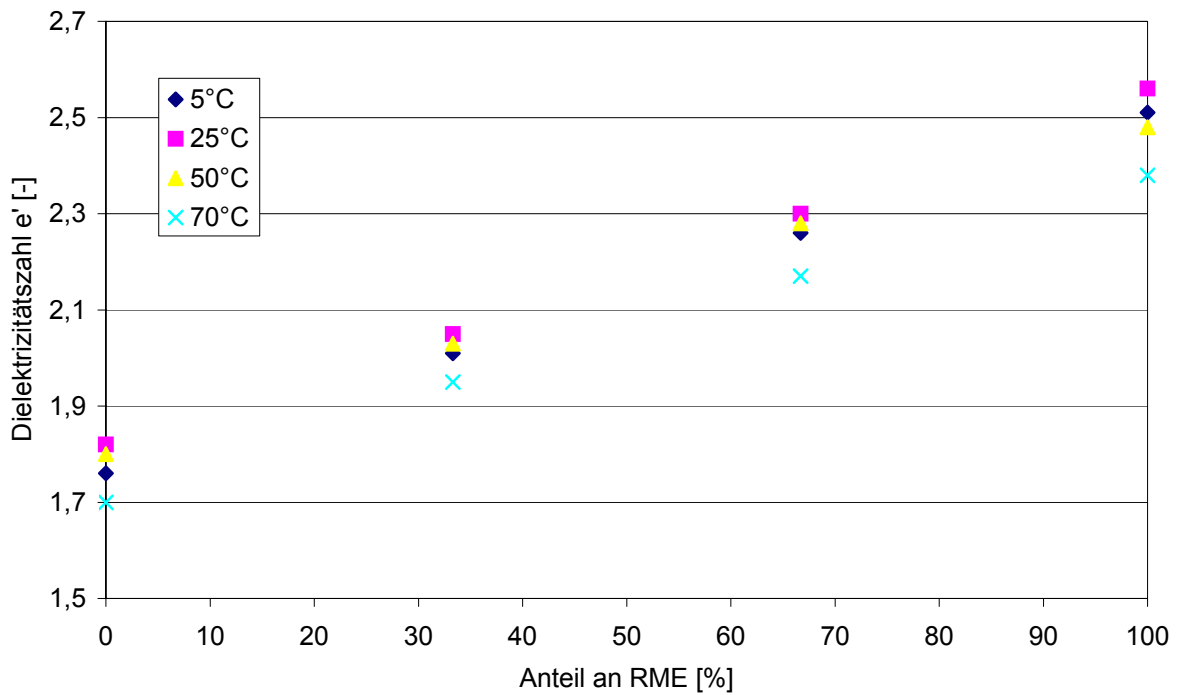


Abbildung 5.28: Dielektrizitätszahl e' von Gemischen aus natürlich gealtertem RME mit DK bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

5.4 Einfluss von Wasser und Ionen auf die Dielektrizitätszahl ϵ'

Der Einfluss von Wasser (Abbildungen 5.29 bis 5.31) und von Wasser mit Natriumchlorid (Abbildungen 5.32 bis 5.34) ist wie im Kapitel 5.2 für die Agilent-Messzelle im Vergleich zu den 10%-Mischungen von DK₃₅₀ und RME dargestellt.

Die Dielektrizitätszahl nimmt zwar mit steigendem Wassergehalt eher zu, der Effekt ist jedoch bei den unterschiedlichen Gemischen und Temperaturen unterschiedlich stark ausgeprägt und nicht immer konstant. Maximal wird eine Erhöhung von 0,03 beobachtet. Würde sich die Dielektrizitätszahl additiv aus den beiden Komponenten Kraftstoffgemisch und Wasser zusammensetzen, müsste bei 3000 ppm eine Erhöhung der Dielektrizitätszahl um 0,24 auftreten. Diese Erhöhung wird hier nicht gemessen, da das Wasser wohl nicht frei in der Mischung vorliegt und somit nicht die dielektrischen Eigenschaften des polaren Wassermoleküls im Reinwasser aufweist.

Bisher zeigt sich klar, dass kein erkennbarer Einfluss von Wasser bis 3‰ vorhanden ist. Der daraus resultierende Fehler bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses liegt deutlich unter 5%.

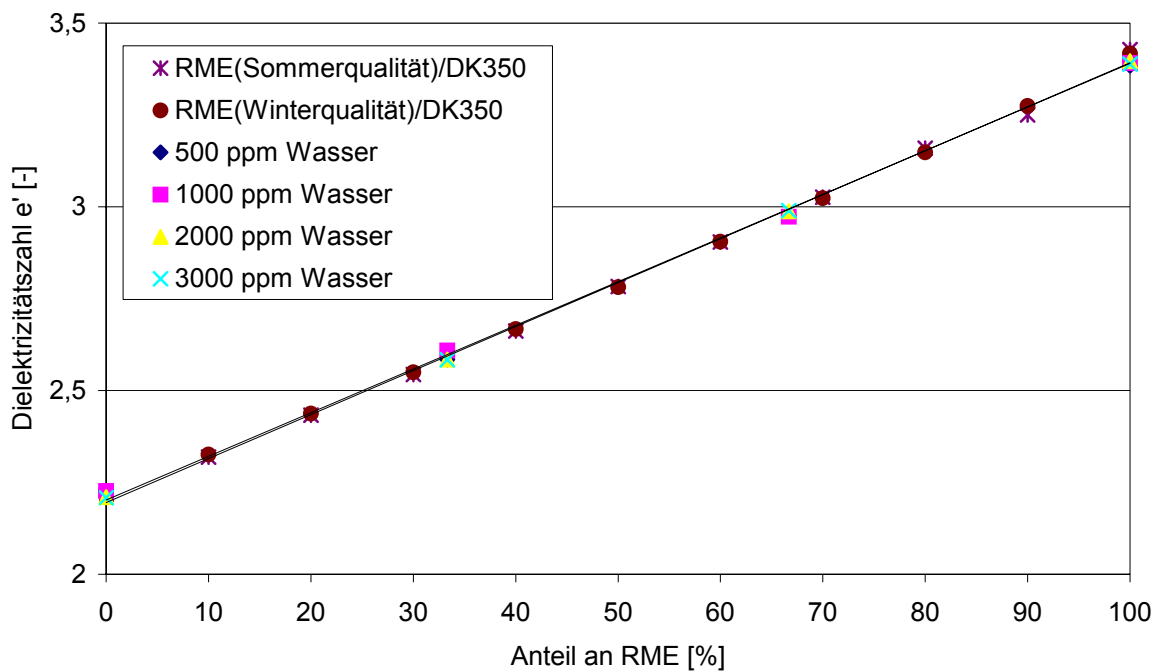


Abbildung 5.29: Dielektrizitätszahl ϵ' für Mischungen von DK₃₅₀ und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten; zum Vergleich Mischungen von DK₃₅₀ mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 5°C (Agilent-Messzelle).

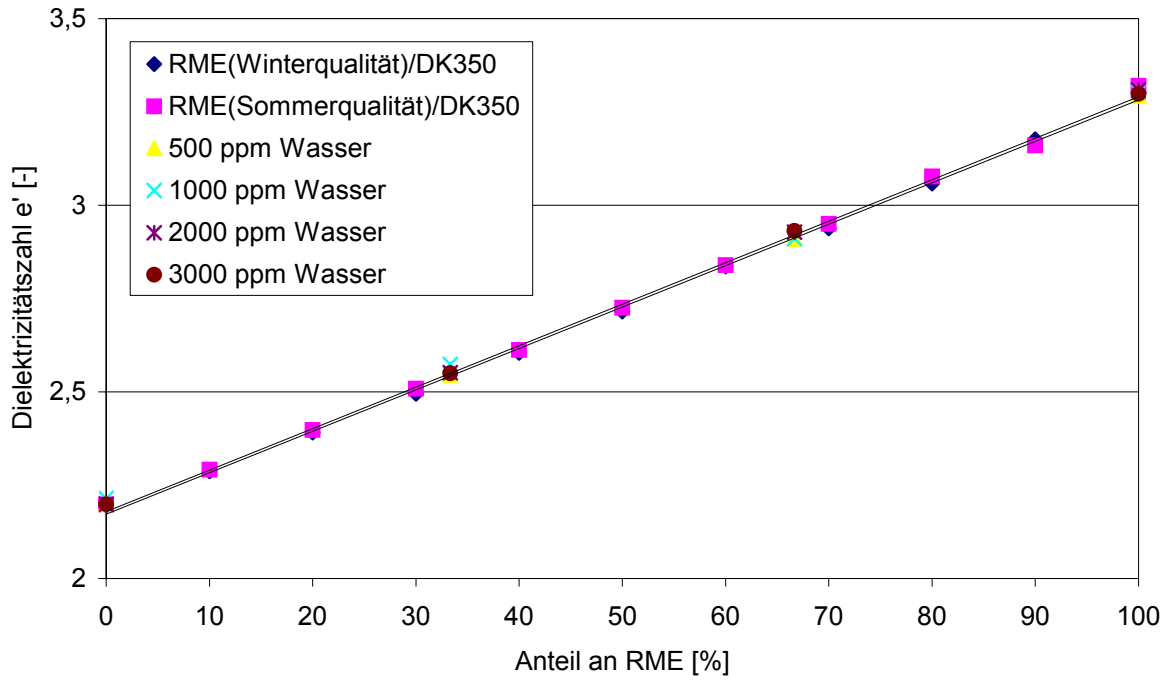


Abbildung 5.30: Dielektrizitätszahl ϵ' für Mischungen von DK_{350} und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten; zum Vergleich Mischungen von DK_{350} mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 25°C (Agilent-Messzelle).

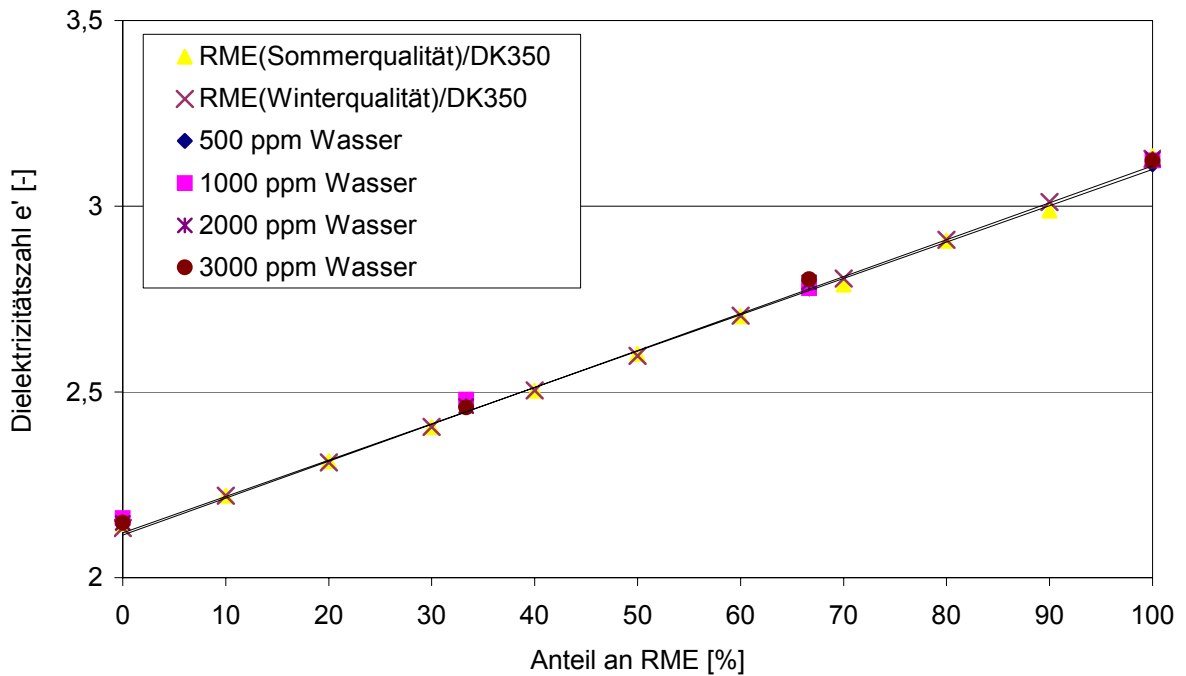


Abbildung 5.31: Dielektrizitätszahl ϵ' für Mischungen von DK_{350} und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten; zum Vergleich Mischungen von DK_{350} mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 50°C (Agilent-Messzelle).

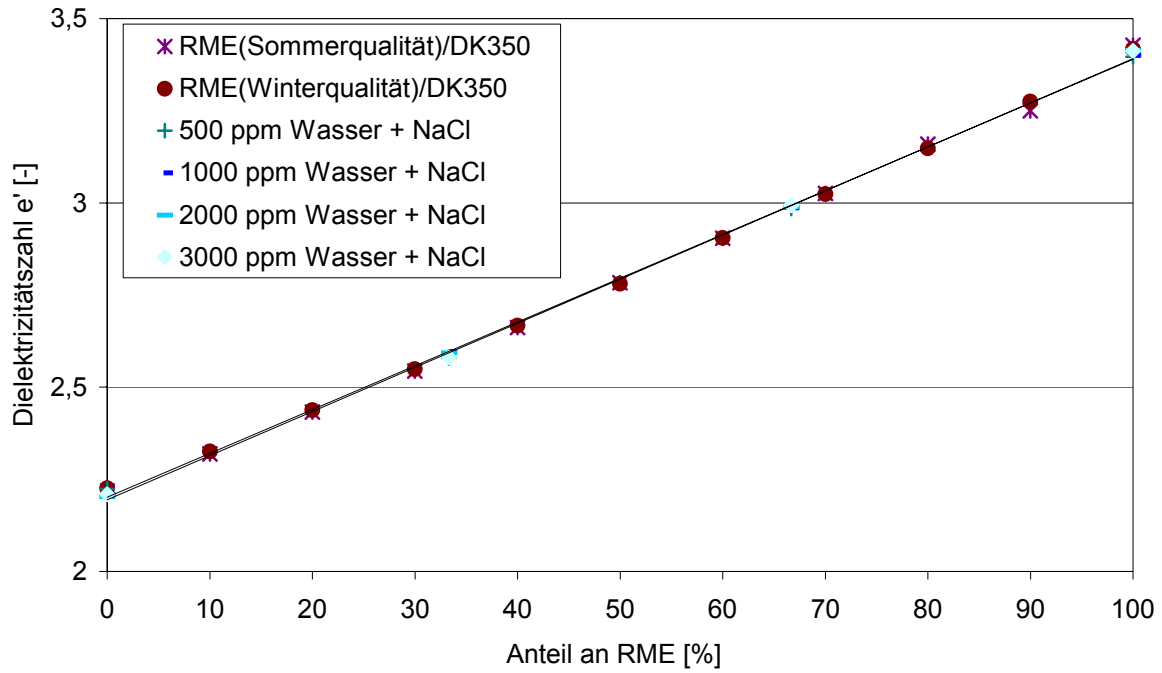


Abbildung 5.32: Dielektrizitätszahl e' für Mischungen von DK_{350} und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten und Kochsalz; zum Vergleich Mischungen von DK_{350} mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 5°C (Agilent-Messzelle).

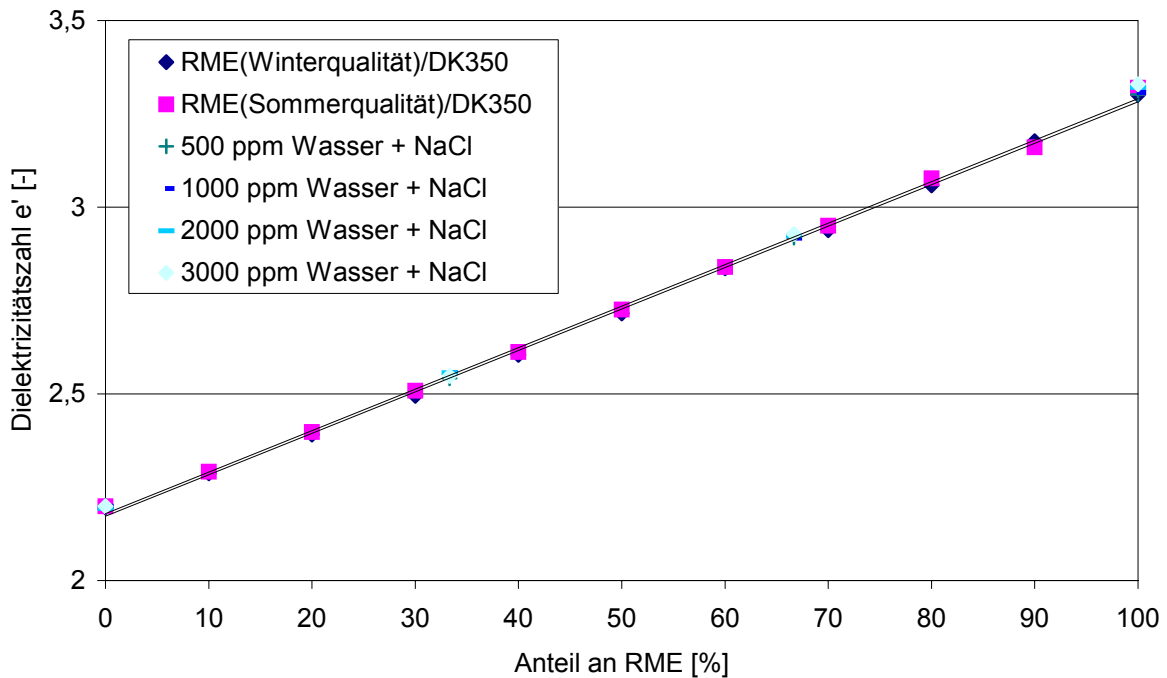


Abbildung 5.33: Dielektrizitätszahl e' für Mischungen von DK_{350} und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten und Kochsalz; zum Vergleich Mischungen von DK_{350} mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 25°C (Agilent-Messzelle).

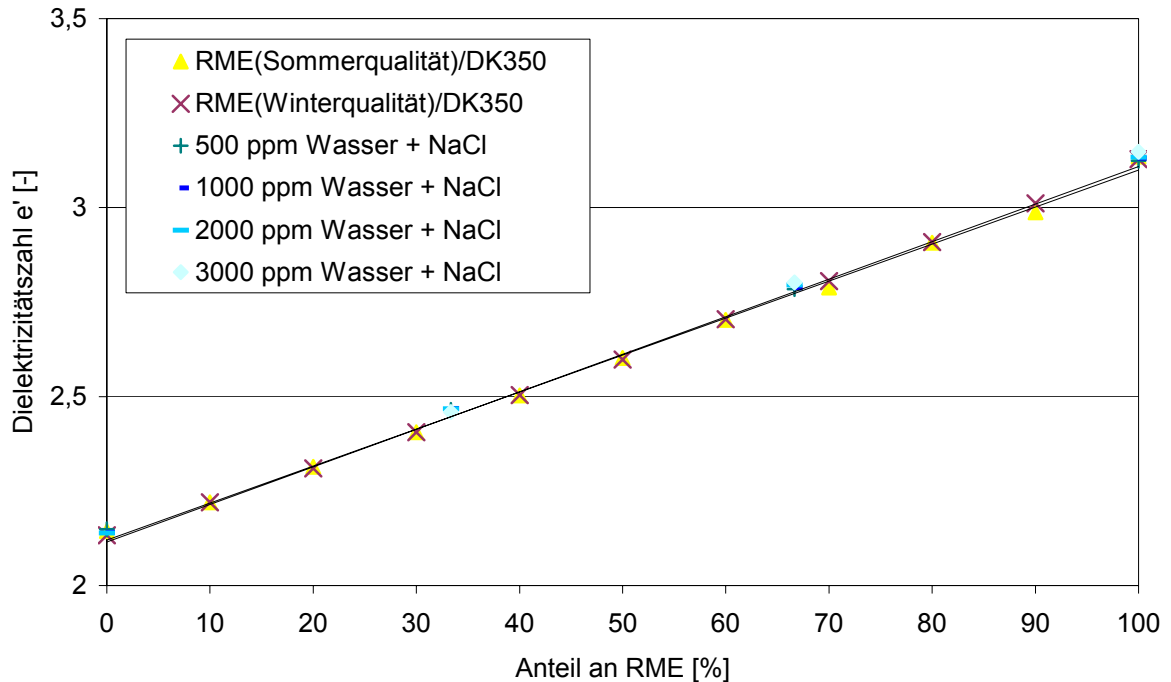


Abbildung 5.34: Dielektrizitätszahl e' für Mischungen von DK_{350} und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten und Kochsalz; zum Vergleich Mischungen von DK_{350} mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 50°C (Agilent-Messzelle).

Des Weiteren wurde mit Wasser gesättigter RME untersucht. Dazu wurden je 80 ml Wasser und Biodiesel in einer 250 mL Glasflasche gemischt. Als Referenz wurde eine Glasflasche mit reinem RME befüllt. Wasser und RME haben eine große Mischungslücke. Daher wurden die Flaschen mehrmals täglich geschüttelt und so die Flüssigkeiten gut vermischt. Danach wurden die Glasflaschen vier Wochen ruhig stehen gelassen, damit sich die wässrige und die RME-Phase trennen.

Es zeigt sich, dass sich die Dielektrizitätszahl nicht von der Referenzprobe unterscheidet (Dielektrizitätszahl je 3,38). Werden die Phasen jedoch wieder aufgeschüttelt und nur so lange stehen gelassen bis sich eindeutig zwei Phasen gebildet haben (ca. 5 bis 10 Minuten), ergibt sich für die Dielektrizitätszahl ein Wert von 13 bis 18. Hier zeigt sich, dass Wasser noch unter diesen Bedingungen in der RME-Phase emulgiert ist. Dies kann dann die Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung verfälschen.

Der Agilent-Sensor weist so hohe Standardabweichungen auf, dass die Veränderungen, die durch erhöhten Wassergehalt maximal entstehen könnten, nicht sicher zu erkennen wären. Bei dieser Versuchsreihe (Abbildung 5.35) zeigt sich jedoch, dass sich die Dielektrizitätszahl mit zunehmendem Wassergehalt nicht beeinflussen lässt. Auch wenn zusätzlich eine Kochsalzlösung (das RME/DK/Wasser-Gemisch wird mit NaCl gesättigt) eingesetzt wird, bleiben die Ergebnisse ähnlich (Abbildung 5.36). Messungen unter den restlichen Temperaturen 5°C , 50°C und 70°C ergaben ebenfalls nur sehr geringe Abweichungen der Messergebnisse; sie sind deshalb hier nicht gezeigt.

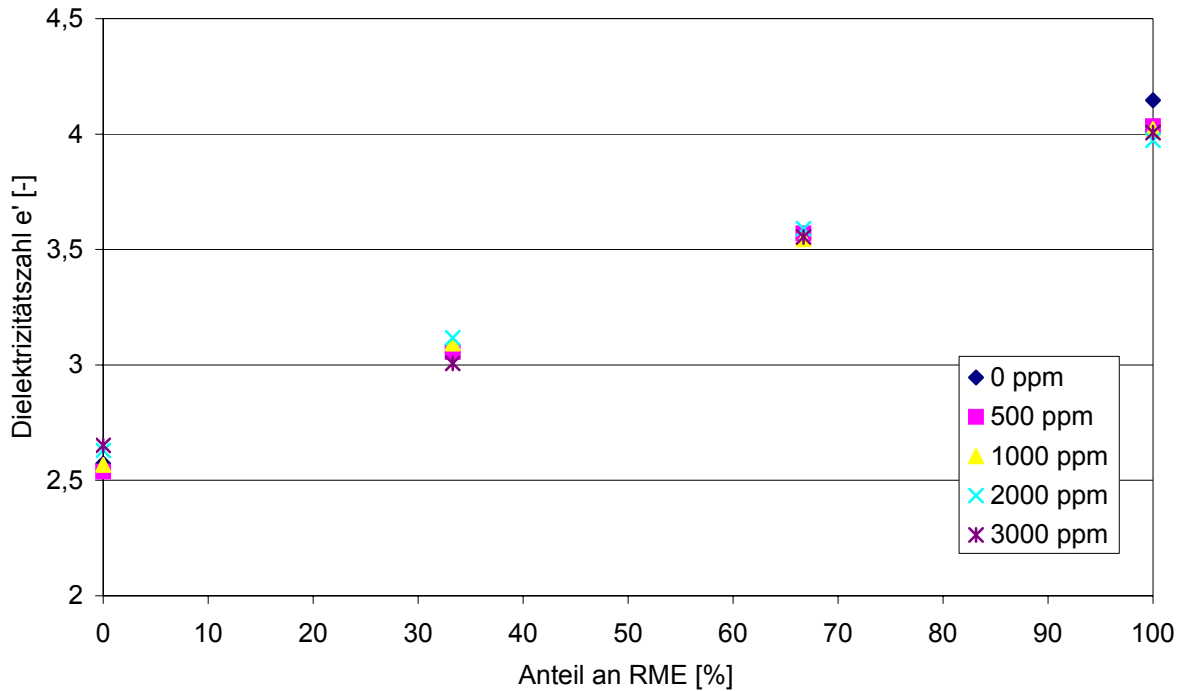


Abbildung 5.35: Dielektrizitätszahl e' bei 2 GHz für RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemische mit unterschiedlichen Wassergehalten bei 25 °C (Agilent-Sensor)

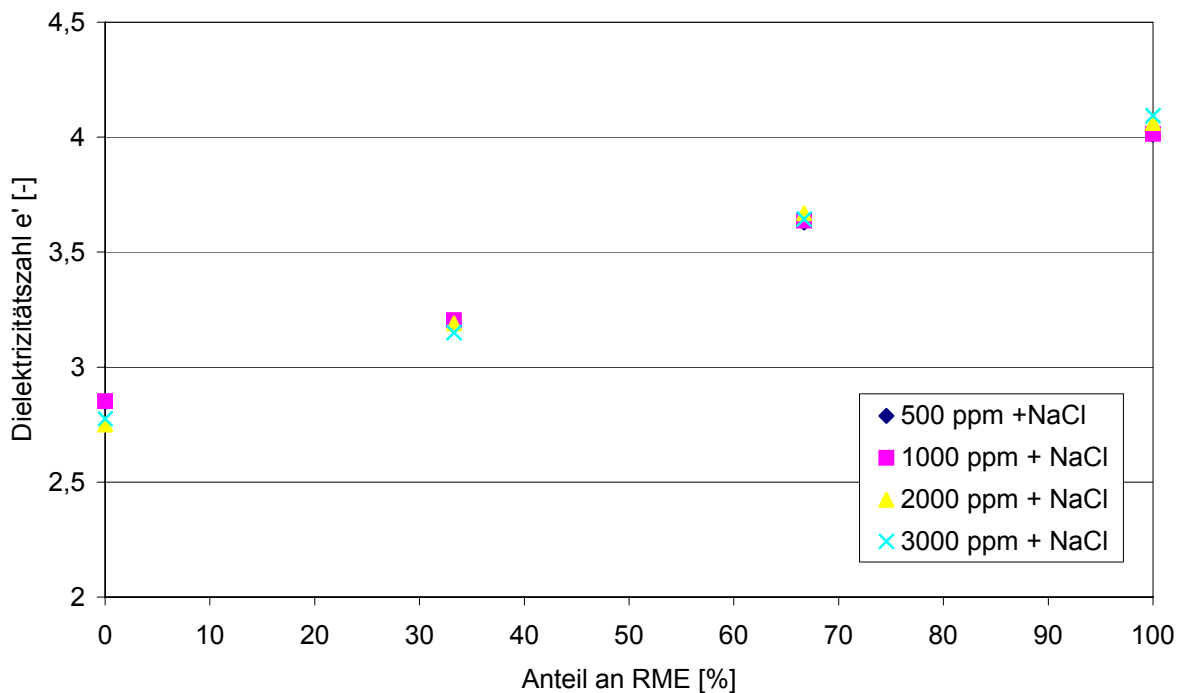


Abbildung 5.36: Dielektrizitätszahl e' bei 2 GHz für RME_{Sommerqualität}/DK₃₅₀-Gemische mit unterschiedlichen Wassergehalten und NaCl bei 25 °C (Agilent-Sensor)

Für den Öl-Sensor sind die Ergebnisse der Messungen in den Abbildungen 5.37 bis 5.39 dargestellt. Die erhaltenen Werte verlaufen fast linear bei allen Temperaturen. Es kann zusammenfassend gesagt werden, dass weder Wasser noch Kochsalz einen wesentlichen Einfluss auf das Messsignal haben.

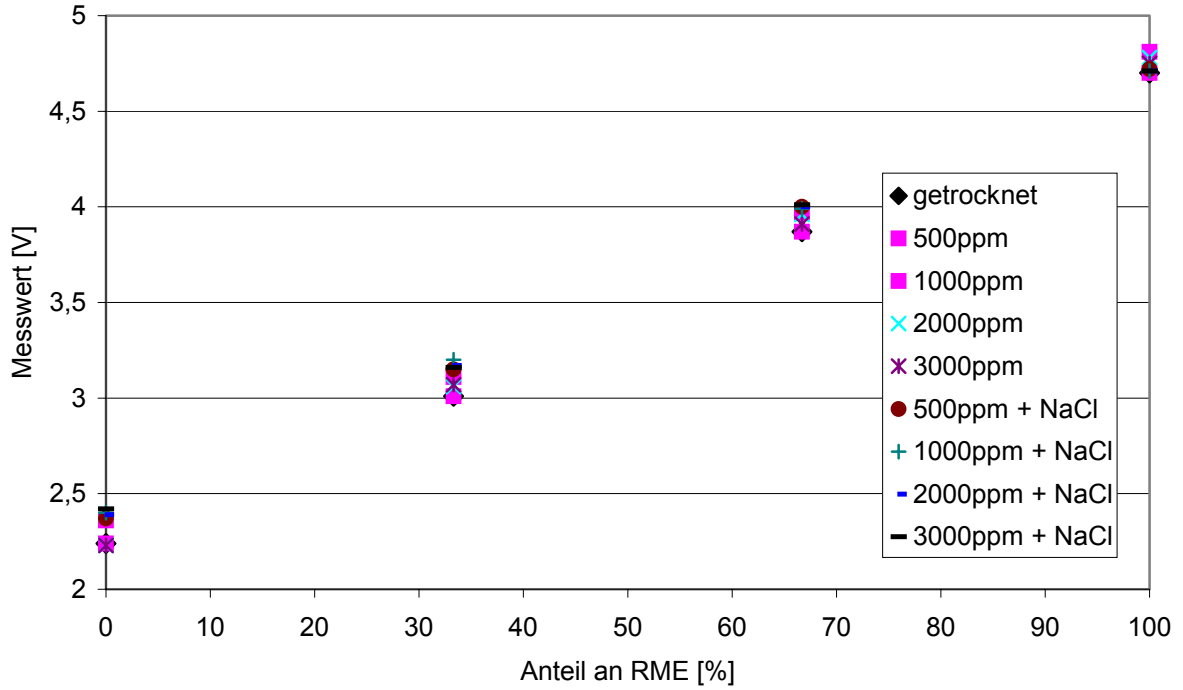


Abbildung 5.37: Gemessenes Signal bei $RME_{Sommerqualität}/DK_{350}$ -Gemischen mit unterschiedlichen Wassergehalten und NaCl bei 25 °C (Öl-Sensor)

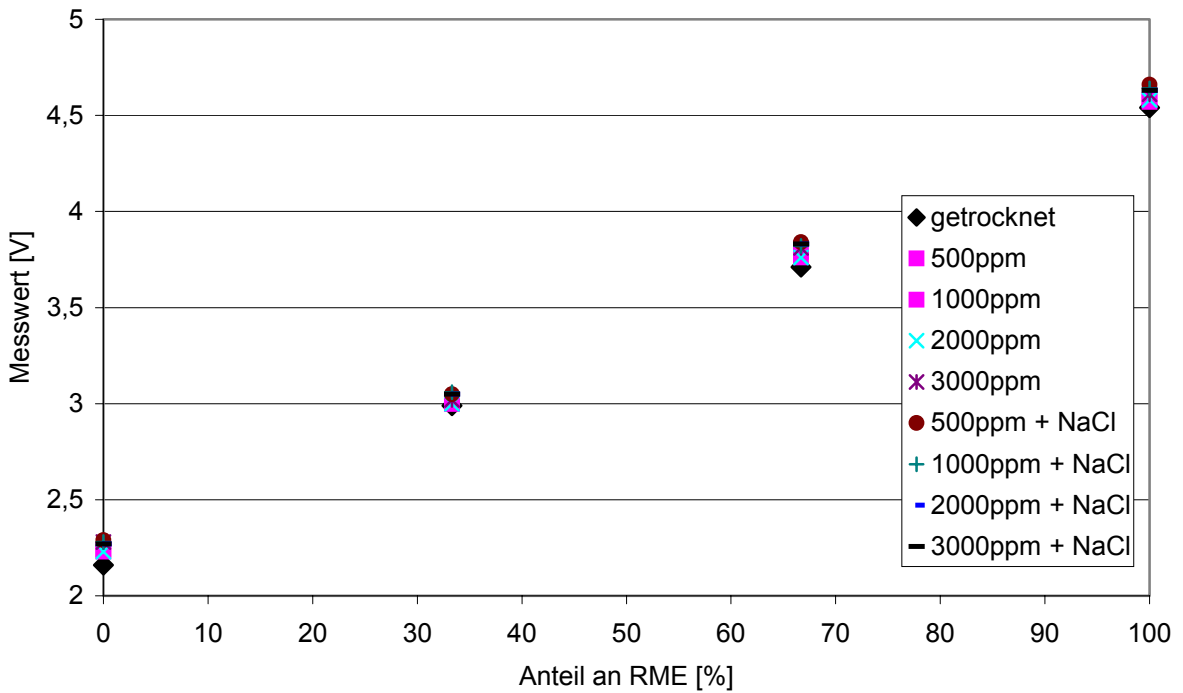


Abbildung 5.38: Gemessenes Signal bei $RME_{Sommerqualität}/DK_{350}$ -Gemischen mit unterschiedlichen Wassergehalten und NaCl bei 50 °C (Öl-Sensor)

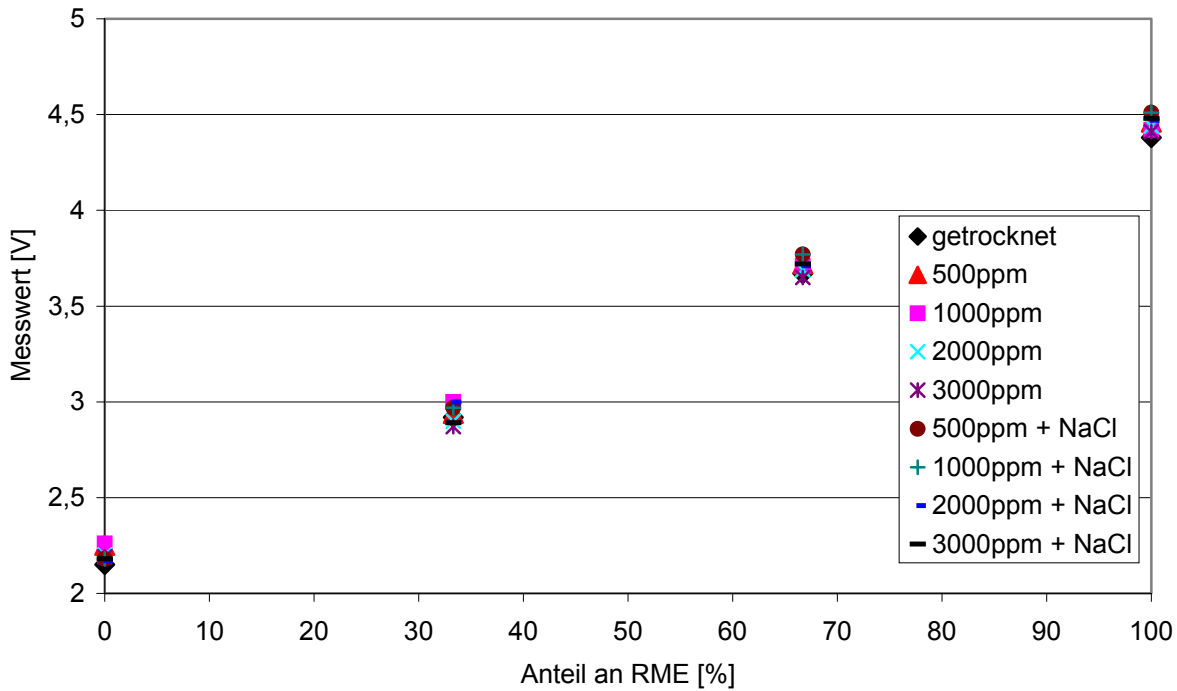


Abbildung 5.39: Gemessenes Signal bei $RME_{\text{Sommerqualität}}/DK_{350}$ -Gemischen mit unterschiedlichen Wassergehalten und NaCl bei 70 °C (Öl-Sensor)

5.5 Dielektrizitätszahl verschiedener DK- und RME-Lose

Für diesen Versuch wurden von der Oelmühle Leer zwölf verschiedene Musterproben zur Verfügung gestellt, die bei einer Feldüberwachung gewonnen wurden. Nicht alle Proben genügen den Anforderungen der E DIN 51606. Die Dieselkraftstoffproben stammen von verschiedenen Tankstellen aus der Region Braunschweig. Mit diesem Versuch sollten eventuelle Einflüsse der Kraftstoffqualität auf die Dielektrizitätszahl aufgezeigt werden.

In den Abbildungen 5.40 und 5.41 sind die mit der Agilent-Messzelle gemessenen Dielektrizitätszahlen verschiedener Dieselkraftstoff- und RME-Qualitäten aufgezeigt. Die Standardabweichung der Dielektrizitätszahlen bei verschiedenen Losen von RME bzw. Dieselkraftstoff liegt unter 0,5% bezogen auf den Absolutwert und 2% bezogen auf die Differenz der Dielektrizitätszahlen von RME und Dieselkraftstoff. Die maximale Abweichung bei RME (5°C) zwischen dem Maximalwert (Sorte J) und dem Minimalwert (Sorte F) liegt bei 5% der mittleren Differenz zwischen RME und Dieselkraftstoff. Damit liegt kein signifikanter Einfluss der marktüblichen Qualitäten auf das Messsignal vor.

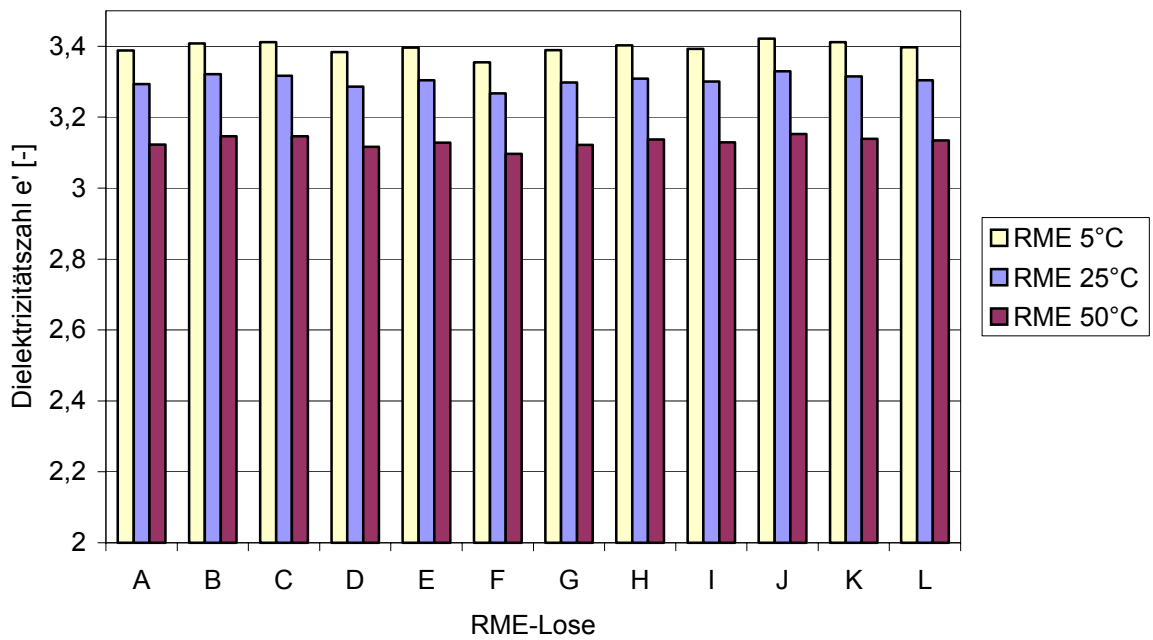


Abbildung 5.40: Dielektrizitätszahl ϵ' von verschiedenen Losen von RME (Sommerqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Agilent-Messzelle)

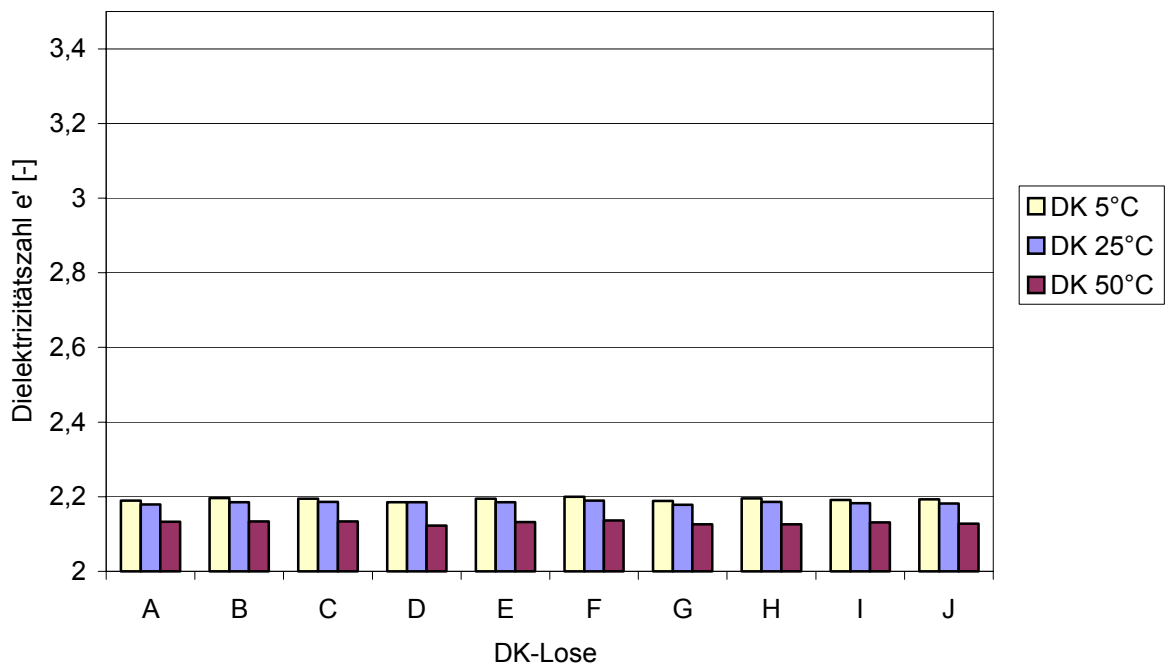


Abbildung 5.41: Dielektrizitätszahl ϵ' von verschiedenen Losen von DK (Winterqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Agilent-Messzelle)

Der Agilent-Sensor zeigt aufgrund der bereits beschriebenen Umgebungseffekte deutlich stärkere Streuungen; daher sind die Ergebnisse hier nicht aufgeführt. Wichtig ist jedoch, dass sich in dem großen Frequenzbereich des Sensors die jeweiligen Dielektrizitätszahlen nicht signifikant ändern.

Mit dem Öl-Sensor wurden ebenso wie mit den anderen Sensoren Dieselkraftstoff und Biodiesel von verschiedenen Bezugsquellen gemessen (Abbildungen 5.42 und 5.43). Das Messsignal für alle untersuchten Proben von RME beträgt ca. 4,8 V bei allen gemessenen Temperaturen (Sensorsignal in Sättigung). Für DK-Proben sind innerhalb einer Temperatur nur sehr geringe Unterschiede zu erkennen. Bei verschiedenen Temperaturen sind größere Abweichungen unter den Messwerten festzustellen als bei Biodiesel, was daran liegt, dass bei Biodiesel die Messwerte bereits im Sättigungsbereich des Sensorsignals liegen.

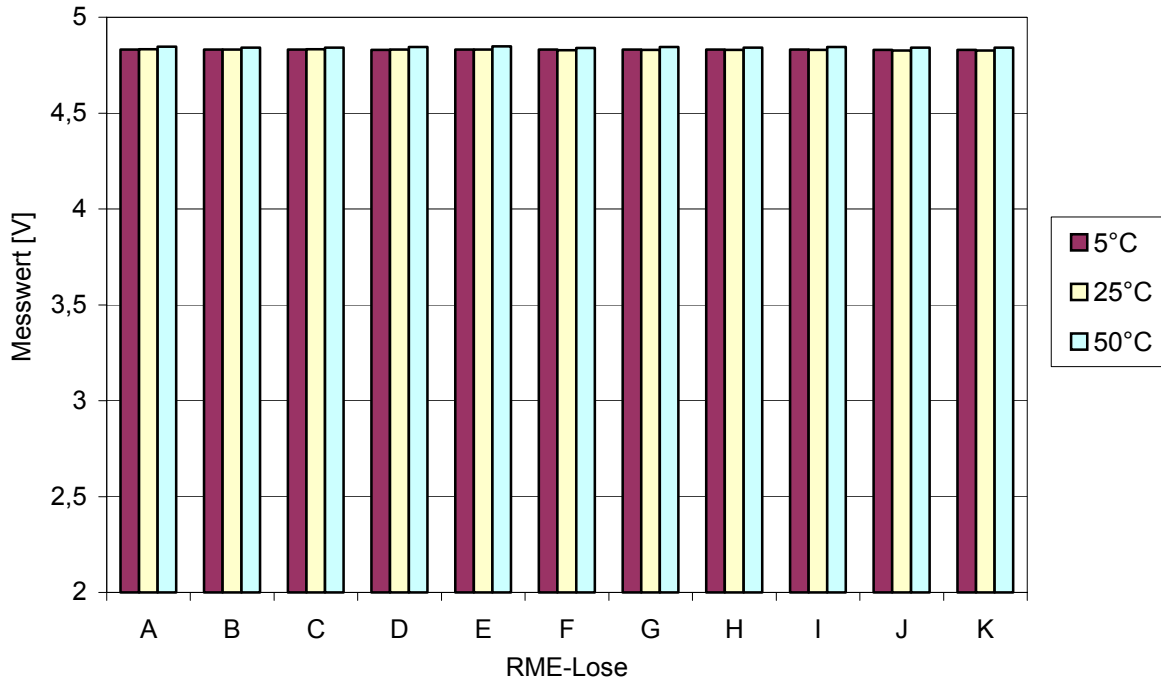


Abbildung 5.42: Gemessenes Signal bei verschiedenen Losen von RME (Sommerqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Öl-Sensor)

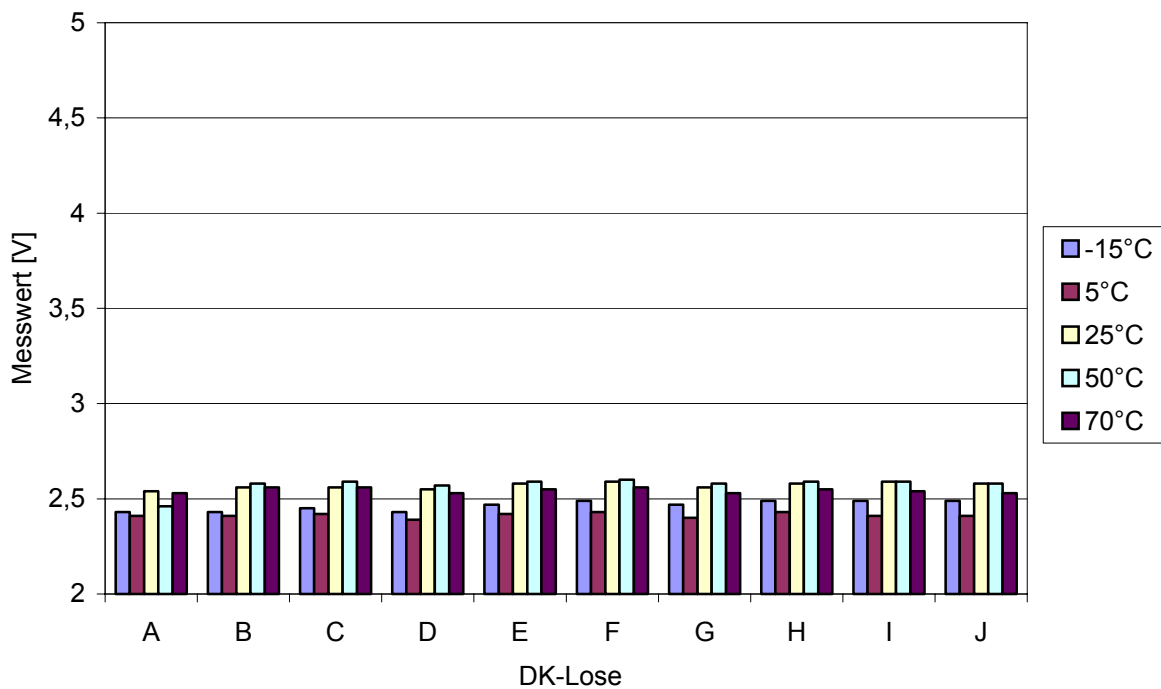


Abbildung 5.43: Gemessenes Signal bei verschiedenen Losen von DK (Winterqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Öl-Sensor)

Die mit dem Holland-Sensor ermittelten Werte für Biodiesel und Dieselkraftstoff unterschiedlicher Lose sind in den Abbildungen 5.44 und 5.45 dargestellt. Es ist deutlich aus der Abbildung 5.46 zu erkennen, dass die Dielektrizitätszahlen ϵ' für verschiedene Biodieselp Proben ähnlich sind. Die Werte von ϵ' innerhalb einer Temperatur weichen nur bis zu 0,1 voneinander ab.

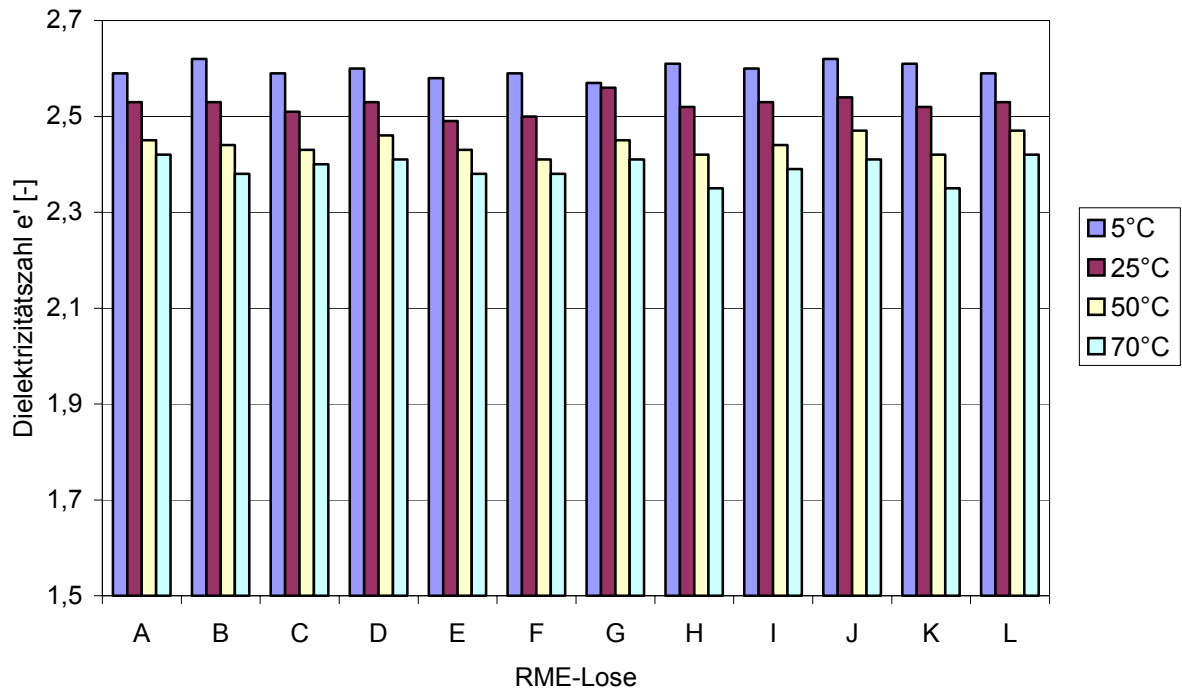


Abbildung 5.44: Dielektrizitätszahl ϵ' von verschiedenen Losen von RME (Sommerqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Holland-Sensor)

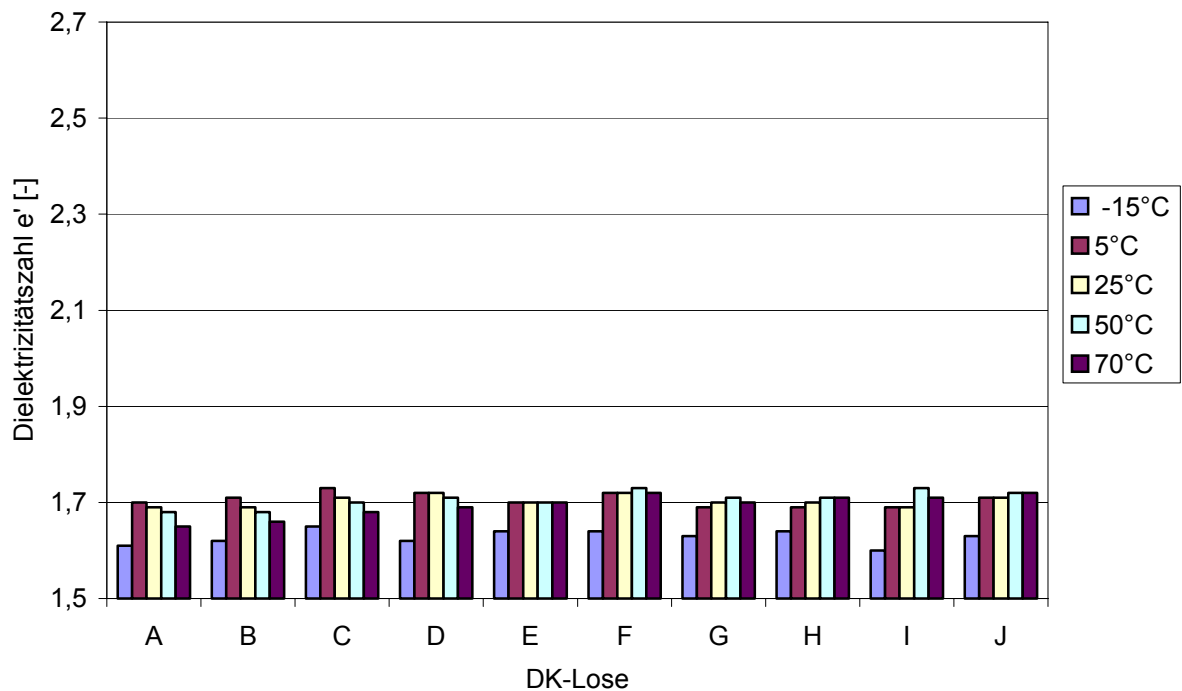


Abbildung 5.45: Dielektrizitätszahl ϵ' von verschiedenen Losen von DK (Winterqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Holland-Sensor)

Zusammenfassend kann für verschiedene Kraftstoff-Qualitäten gesagt werden, dass sie sich nicht wesentlich in ihrer jeweiligen Dielektrizitätszahl unterscheiden. Dies wird am besten mit der Agilent-Messzelle gezeigt. Durch Öl- und Holland-Sensor wird dies auch für tiefere Temperaturen bestätigt. Der Agilent-Sensor weist auch hier sehr starke Streuungen auf, jedoch konnte mit ihm gezeigt werden, dass sich die Dielektrizitätszahlen in seinem großen Frequenzbereich nicht ändern.

6 Praxisbezogene Messungen

Die in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Dielektrizitätszahl zur Messung der Kraftstoffzusammensetzung gut geeignet ist. Daher sollte in einem weiteren Schritt sowohl ein Prüfstand aufgebaut werden, der die realen Bedingungen im Fahrzeug simuliert, als auch ein Sensor entwickelt werden, der unter diesen Bedingungen möglichst exakte Messergebnisse liefert und von den Kosten her für einen serienmäßigen Einbau in Kraftfahrzeuge geeignet ist. Im Folgenden werden Prüfstand und Sensor beschrieben. Dabei wurde der Sensor in verschiedenen Formen ausgeführt. Den Abschluss der Entwicklungsarbeiten im Rahmen dieses Projekts bildet der Test des Sensors im Fahrzeug.

6.1 Prüfstand für Kraftstoffsensoren

Um Arbeiten an praxistauglichen Kraftstoffsensoren durchzuführen, wurde ein Prüfstand aufgebaut, mit dem die Bedingungen im realen Fahrbetrieb simuliert werden können. Dazu war vor allem die Temperaturabhängigkeit der Messverfahren zu untersuchen. In Abbildung 6.1 sind die wesentlichen Komponenten dieses Standes schematisch dargestellt. Mit Hilfe eines Thermostaten werden die in den Experimenten gewünschten Temperaturen eingestellt. Der Thermostat ist mit einer Heizung und Kühlung versehen und hält den am Regler eingestellten Sollwert der Temperatur selbsttätig ein. Der Sollwert lässt sich als elektrisches Signal vorgeben. Über eine Kühlmittelpumpe wird die Kühl- bzw. Heizflüssigkeit des Thermostaten durch einen Wärmetauscher umgepumpt. Dieser übergibt die Wärme an den zu untersuchenden Kraftstoff. Der Kraftstoff wird mit der Kraftstoffpumpe aus einem Vorratsbehälter über den Wärmetauscher zu den im Test befindlichen Sensoren und dann zurück in den Vorratsbehälter gepumpt. In Abbildung 6.1 wird exemplarisch ein Durchflusssensor sowie ein Einschraubsensor am Prüfbehälter gezeigt. Zusätzlich befindet sich in der Darstellung im Kraftstoffkreis ein Referenzsensor. Auf das Messsignal dieses Sensors werden die Messwerte der Prüflinge bezogen. Auf den Referenzsensor wird später noch einmal eingegangen.

Der Prüfstand wird von einem PC aus gesteuert, wobei ein selbst entwickeltes Programm zum Einsatz kommt. Dieses ermöglicht die Ausgabe von Sollwertprofilen für den Temperaturverlauf der Prüfstandsversuche. Es speichert die gemessenen Daten und stellt diese online auf dem Bildschirm da. Eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) bildet die Schnittstelle zwischen PC und Prüfstand. Die aufgenommenen Daten werden später mit Hilfe geeigneter Standardprogramme weiterverarbeitet und ausgewertet.

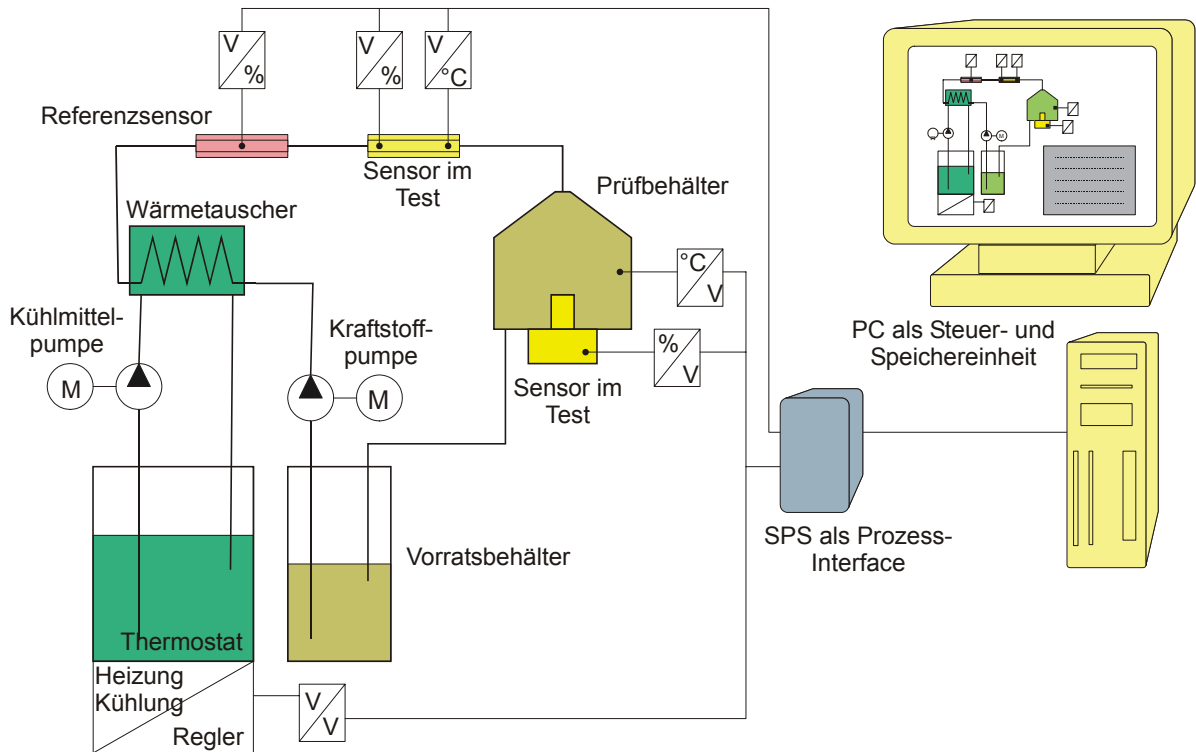


Abbildung 6.1: Schema des Prüfstandes für Kraftstoffsensoren

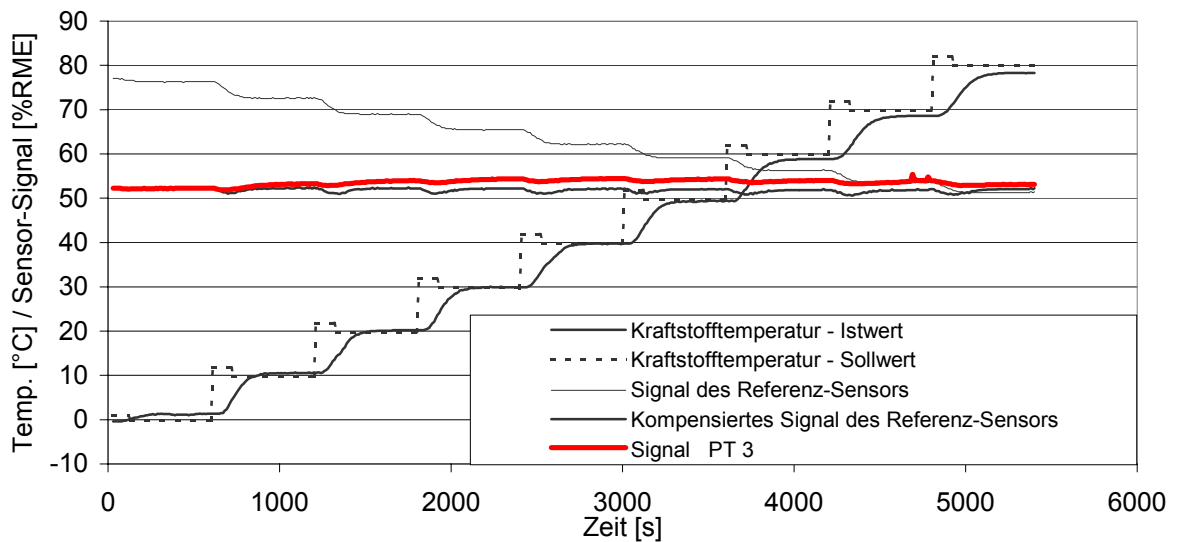


Abbildung 6.2: Zeitliche Verläufe der Messsignale bei einem Prüfstandsversuch

In Abbildung 6.2 wird der zeitliche Verlauf eines Prüfstandsversuches gezeigt, in dem das Temperaturverhalten eines Prototypen mit elektronischer Temperaturkompensation bei einer Kraftstoffmischung von 52 % RME und 48 % DK gemessen wurde. Die Abbildung gibt neben den Verläufen der Sollwert- und Istwertkurven der Kraftstofftemperatur die Signalverläufe der Kraftstoffsensoren wieder. Die im Signalverlauf des Prüflings (Signal PT 3) zu erkennenden Einbuchtungen während der Temperaturänderungen ergeben sich aus dem unter-

schiedlichen zeitlich dynamischen Verhalten des eigentlichen Konzentrationssensorelementes und des Temperatursensors – die Kompensationsschaltung arbeitet während der Zeit der schnellen Temperaturänderung fehlerhaft, da ihr erst verzögert das exakte Temperatursignal angeboten wird. Ebenfalls zeigt das Diagramm den Verlauf des Signals des Referenzsensors, bei dem deutlich das Temperaturverhalten mit einem negativen Temperaturkoeffizienten zu sehen ist. Dieses Signal wird mit Hilfe der Software im Steuerrechner kompensiert, wobei die Temperatur des Kraftstoffes mittels der Temperaturmessstelle im Prüfbehälter gemessen wird. Auch hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei dem Prüfling, was ebenfalls auf Unterschiede im Zeitverhalten zwischen Temperatursignal und Konzentrationssignal zurückzuführen ist.

6.2 Entwicklung eines Sensors

Zeitgleich mit dem Aufbau des Prüfstandes wurde ein Sensor zur Erkennung von Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff entwickelt. Die einzelnen Phasen der Entwicklung werden hier nicht dokumentiert, da sich der im Endergebnis entstandene Sensor nur jeweils in Einzelheiten von den Vorläufern unterscheidet.

Als Endergebnis wurden zwei Typen von Sensoren gebaut, deren Elektronik gleich ist, die sich aber in ihrer Form unterscheiden. Der erste Sensortyp ist ein Einschraubsensor, dessen Messkopf im Kraftstofffilter integriert werden kann. Der zweite ist als Durchflusssensor ausgelegt. Dieser Sensor wurde auch genauestens getestet und kalibriert und dient als Referenzsensor.

6.2.1 Prinzipieller Aufbau des Sensors

Bei dem hier entwickelten Sensor ist der Probenraum ein Kondensator, der mit Messflüssigkeit gefüllt ist. Bei konstanter Geometrie ändert sich die Kapazität dieses Kondensators im gleichen Verhältnis wie die Dielektrizitätszahl der Flüssigkeit; aus der Kapazitätsmessung lässt sich also auf die Dielektrizitätszahl der Flüssigkeit schließen.

Aufgrund der vorgegebenen kleinen Bauform des Sensorelements sowie der zur guten Durchströmung des Sensors auch bei hoher Viskosität der Flüssigkeit (bei tiefen Temperaturen des Kraftstoffs) erforderlichen Flüssigkeitsmindestquerschnitte ergibt sich eine Kapazität des Sensorelements von $C_S \approx \epsilon_r \cdot 2 \text{ pF}$. Die nachgeschaltete Messschaltung muss also in der Lage sein, Kapazitäten von 4 pF bis 9 pF linear zu messen. Die Linearität ist erforderlich, damit auch Gemische von RME und DK detektiert werden können. Eine Kapazität von über 160 pF (im Falle von H₂O) muss die Schaltung ebenfalls sicher verkraften können und durch einen außerhalb des linearen Bereichs liegenden Ausgangssignalwert anzeigen. Das Sensorelement ist als Zylinderkondensator ausgeführt, so dass außen eine Abschirmung mit Massepotenzial vorliegt. Die Innenelektrode des Zylinderkondensators weist maximal Versorgungsspannung auf. Da die Messung kapazitiv erfolgt, sind isolierende Oberflächenbeschichtungen auf den Elektroden möglich. Ein elektrisch leitender Kontakt zwischen Elektroden und Flüssigkeit kann auf diese Weise vermieden werden, wenn dies für erforderlich gehalten wird.

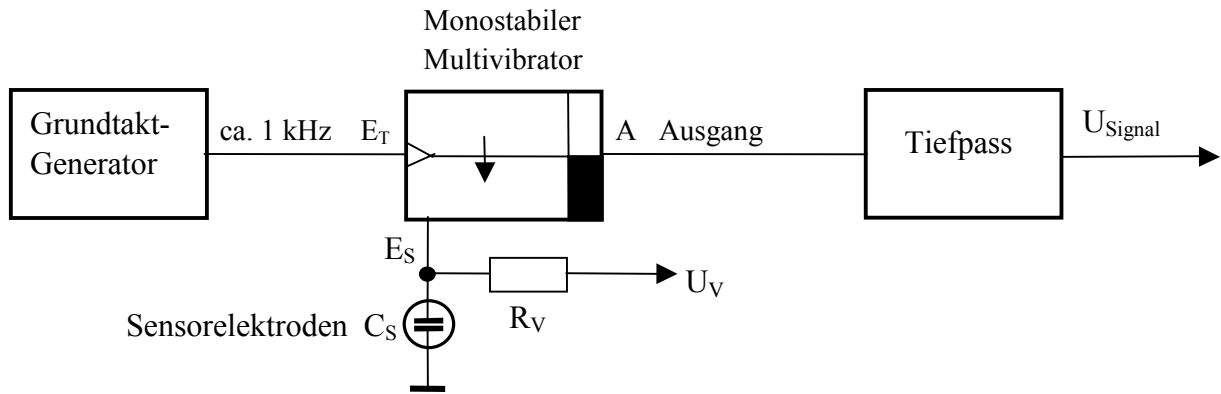


Abbildung 6.3: Grundprinzip der Messanordnung und deren wesentliche Elemente

Das Grundprinzip zur Messung der sehr geringen Sensorkapazität besteht in der Verwendung eines monostabilen Multivibrators (vgl. Abb. 6.3). Der Sensorelektroden-Eingang E_S befindet sich im Ruhezustand auf 0 V (Massepotenzial), d.h. die innere Sensorelektrode ist über den Eingang E_S niederohmig auf Massepotenzial gelegt. Beide Elektroden sind in diesem Zustand spannungsfrei. Zu Beginn jedes Grundtakts (ca. 1 kHz; aus Generator, der auf Eingang E_T des Multivibrators geführt ist) wird der Eingang E_S auf hochohmig geschaltet und damit ein Ladevorgang des Sensor-Kondensators C_S über den Vorwiderstand R_V gestartet, der an die Versorgungsspannung U_V der Schaltung angeschlossen ist. Gleichzeitig erhält der Ausgang A Versorgungsspannungspotenzial („high“). Der Ladevorgang wird abgebrochen, wenn die Spannung an der Sensor-Innenelektrode und damit am Signaleingang E_S einen Wert von 63,2% von U_V erreicht hat. Diese Spannung wird im Folgenden als Schwellenspannung bezeichnet. Gleichzeitig mit dem Abbruch des Ladevorgangs geht der Ausgang A wieder auf 0 V und die Sensor-Innenelektrode wird über E_S wieder niederohmig auf Massepotenzial gelegt, der Sensorkondensator wird also entladen. Damit ergibt sich eine Länge des Ausgangspulses von $t_S = R_V \cdot C_S$, also ein linearer Zusammenhang zwischen der Sensorkapazität und der Pulsdauer, wie folgende Rechnung zeigt:

$$\text{Ladespannung an } E_S: \quad E_S(t) = U_V \cdot (1 - e^{-t/R_V C_S}) \quad (6-1)$$

Abbruch der Aufladung bei Erreichen der Schwellenspannung zum Zeitpunkt t_S ; es gilt also

$$E_S(t_S) = 0,632 \cdot U_V : \quad (6-2)$$

$$0,632 = 1 - e^{-t_S/R_V C_S} \quad (6-3)$$

$$e^{-t_S/R_V C_S} = 0,368 \quad (6-4)$$

$$t_S = R_V C_S \cdot (-\ln 0,368) = R_V C_S \quad (6-5)$$

Anmerkung: Auch bei anderen Schwellenspannungen als $U_V \cdot 0,632$ ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen t_S und $R_V \cdot C_S$. Allerdings gilt dann ein anderer Proportionalitätsfaktor als eins.

Die prinzipiellen Verläufe der Spannungen E_S und A sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Bei dem verwendeten Grundtakt von ca. 1 kHz beträgt der darin gezeigte Zeitausschnitt (normierte Zeit von 0 bis 5) folglich ca. 1,25 ms.

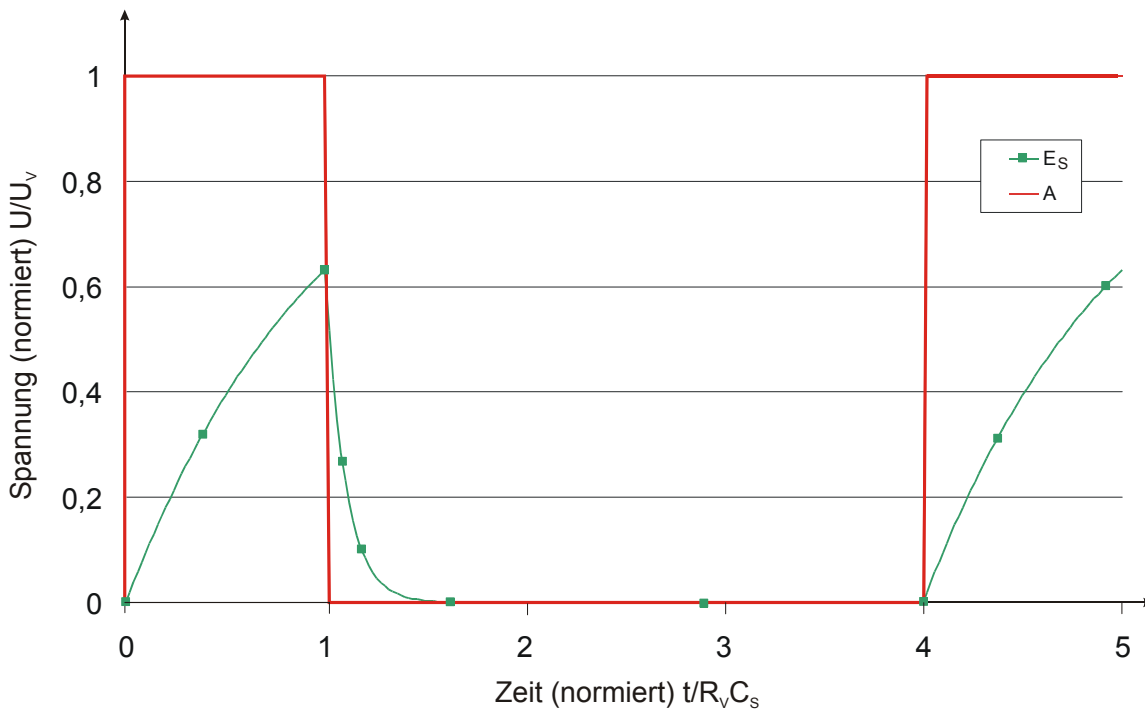


Abbildung 6.4: Normierte Spannungsverläufe am Sensor-Kondensator (E_s) und am Ausgang des monostabilen Multivibrators (A)

Durch Tiefpassfilterung entsteht aus dem gepulsten Ausgangssignal des monostabilen Multivibrators eine linear mit der Kapazität C_s des Sensors veränderliche Spannung U_{Signal} , die lediglich noch in den gewünschten Spannungsbereich zu transformieren ist (Verstärkung, Offset-Korrektur).

Die Schaltung gemäß Abbildung 6.3 gestattet es, auf zweifache Weise Wasser zu detektieren.

- (1) H_2O besitzt, wie oben ausgeführt, eine sehr hohe Dielektrizitätszahl. Damit wird im Falle nicht elektrisch leitender Elektrodenoberflächen der vom monostabilen Multivibrator erzeugte Puls länger als die eingestellte Dauer des Grundtaktes, so dass der Ausgang A dauerhaft auf „high“ gehalten wird.
- (2) Im Falle leitfähiger Elektroden bewirkt die elektrische Leitfähigkeit des Wassers einen Kurzschluss der Elektroden. In diesem Falle wird die Schwellenspannung nie erreicht, so dass der Ausgang A ebenfalls dauerhaft auf „high“ gesetzt bleibt.

RME ist hygroskopisch, d.h. dass eine geringe Menge an Wasser ohne Phasentrennung eingelagert werden kann. Dieses Wasser führt nicht zu einer Veränderung der Sensoranzeige (vgl. Kap. 5.4).

Der Sensor besitzt zusammenfassend die folgenden *kennzeichnenden Eigenschaften*:

➤ Grundprinzip

Die Messungen zur Unterscheidung von Biodiesel und Dieselkraftstoff beruhen auf den unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen dieser Flüssigkeiten. Biodiesel und Dieselkraftstoff sind in

beliebigem Verhältnis mischbar; die Dielektrizitätszahl der Gemische zeigt einen linearen Verlauf über dem Mischungsverhältnis.

➤ Elektronische Realisierung

Es wird ein monostabiler Multivibrator eingesetzt, dessen Taktlänge von der Kapazität eines in der Flüssigkeit befindlichen Zylinderkondensators bestimmt wird. Die Kapazität ist eine lineare Funktion der Dielektrizitätszahl der Flüssigkeit und kann folglich zu deren Bestimmung genutzt werden.

Lediglich vier wesentliche Elemente sind zur Realisierung der Hauptfunktion erforderlich:

- Kondensator; Elektrodenaufbau in zylindrischer Bauform,
- Taktgenerator ($f \approx 1$ kHz) (CMOS-IC für Uhren mit Quarzoszillator),
- Monostabiler Multivibrator (CMOS-IC),
- Tiefpass (RC-Kombination).

➤ Eigenschaften

- Elektroden und nachgeschaltete mikroelektronische Komponenten sind besonders einfach aufgebaut.
- Es wird lediglich ein einziger (analoger) Signalausgang benötigt.
- Prinzipiell liegt lineares Verhalten der Signalausgangsspannung in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl der Flüssigkeit zwischen den Sensorelektroden vor. Taktrate und Ausgangsspannungstransformation sind jedoch so eingestellt, dass dieses lineare Verhalten nur im Bereich der Reinkraftstoffe RME und DK wirksam wird; H₂O führt zu einem Ausgangssignal „am Anschlag“.
- Wasser kann sowohl durch seine hohe Dielektrizitätszahl als auch durch seine elektrische Leitfähigkeit detektiert werden.
- Es sind keine hohen Frequenzen erforderlich; damit sollte sich die Elektronik EMV-unkritisch verhalten.
- Durch die äußere auf Massepotenzial liegende Elektrode ist eine Abschirmung des Sensorelements sichergestellt; der Sensor weist damit prinzipiell gute Eigenschaften gegen elektrische Störungen auf.

➤ Konstruktive Gestaltung, Erweiterung des Anwendungsbereichs und Patentierung

Die BERU AG, Ludwigsburg, hat die Entwicklungen bereits in der Anfangsphase begleitet. Aus diesem Hause wurde auch eine besonders einfache konstruktive Gestaltung der Elektroden in Form von in Kunststoff gelagerten gebogenen Blechen als Stanzteile für die Serienfertigung vorgeschlagen. Daher wurde im Hause BERU der Patentanspruch ausgearbeitet, und am 13. Dezember 2002 erfolgte die Anmeldung mit dem Titel „Verfahren und Schaltungsanordnung zum Erfassen und/oder Bestimmen der Beschaffenheit eines Mediums“. Als Erfinder wurden die Herren Bantzhaff, Marto (BERU AG), Krahl (STZ Coburg) und Munack (FAL) benannt (Patentanmeldung P 103 31 577).

6.2.2 Durchflusssensor (Referenzsensor)

Bei dem Referenzsensor handelt es sich um einen selbst entwickelten Prototypen eines Durchflusssensors, der zur Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung die dielektrischen Eigenschaften der Kraftstoffmischung misst. Abbildung 6.3 zeigt eine Skizze dieses Sensors, der aus einer Innenelektrode, einer Außenelektrode und einer elektronischen Schaltung besteht.

Der zu messende Kraftstoff durchströmt diesen Sensor zwischen Innen- und Außenelektrode. Für diesen Sensor wurden mittels umfangreicher Prüfstandsversuche die Kenndaten für die Temperaturkompensation ermittelt. Abbildung 6.4 zeigt das resultierende Temperaturverhalten mit und ohne Kompensation bei unterschiedlichen Kraftstoffmischungen. Für einen Temperaturbereich von 0 bis 78 °C liegt die maximale Abweichung des angezeigten Signals innerhalb von $\pm 1,5\%$ RME. Schränkt man den Temperaturbereich auf 0 bis 70 °C ein, so reduziert sich die Abweichung auf $\pm 0,75\%$ RME.

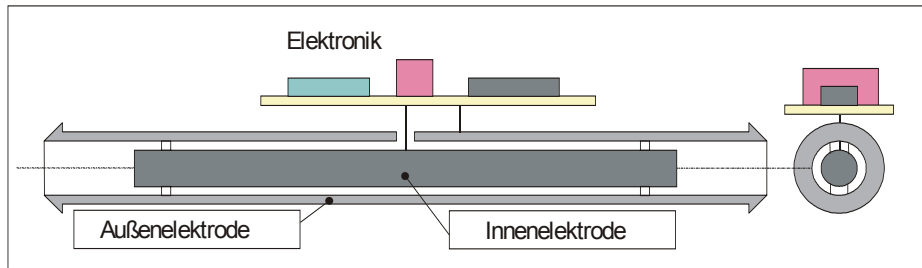


Abbildung 6.3: Skizze eines Durchflusssensors (Referenzsensor)

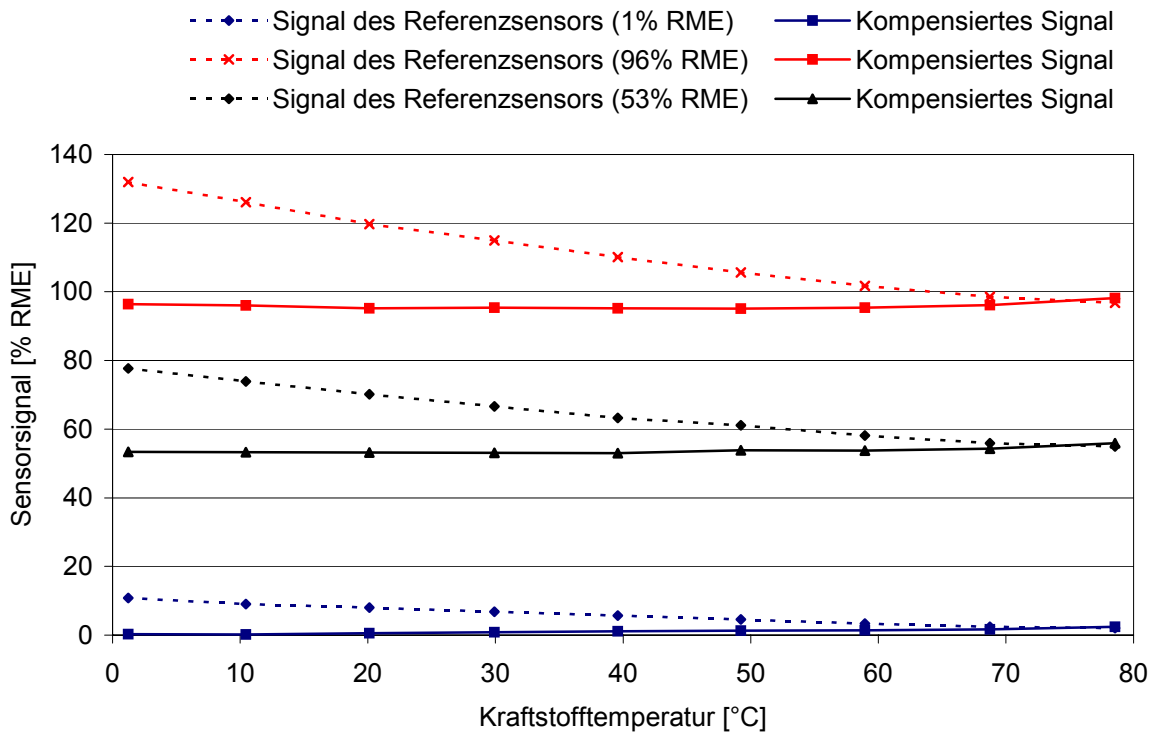


Abbildung 6.4: Temperaturverhalten des Referenzsensors

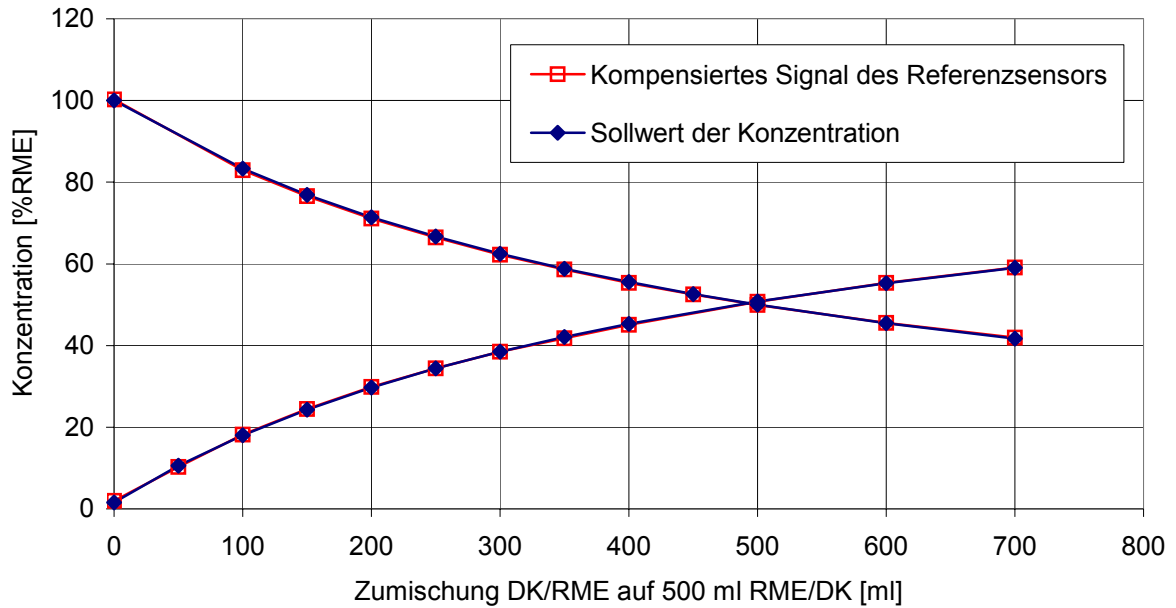


Abbildung 6.5: Angezeigte und Sollkonzentration als Funktion der Zumischung von RME/DK

In weiteren Versuchen wurde die Linearität des Sensors in Bezug auf die Kraftstoffzusammensetzung überprüft. Abbildung 6.5 zeigt die gemessenen Konzentrationen und die Sollkonzentrationen über der Zumischung von RME zu Dieseldieselkraftstoff bzw. Dieseldieselkraftstoff zu RME. Die Kurven sind nahezu deckungsgleich. Abbildung 6.6 gibt den Verlauf der angezeigten Konzentration über der Sollkonzentration sowie die Abweichung zwischen Soll- und gemessener Konzentration wieder; auch hier sind nur geringe Abweichungen ($< \pm 0,5\%$ RME) festzustellen.

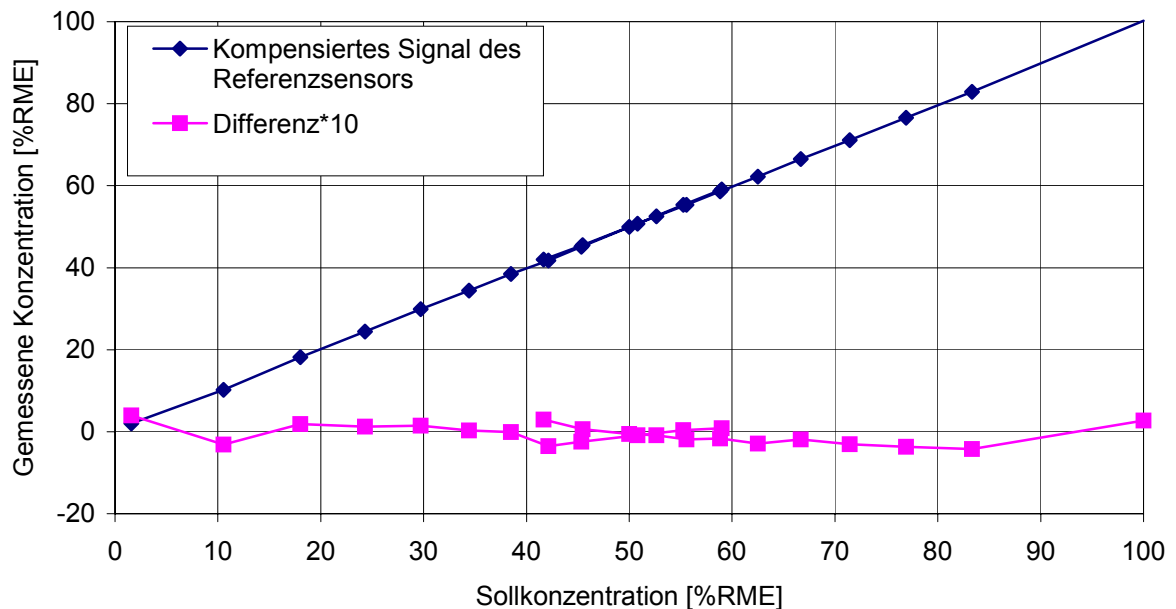


Abbildung 6.6: Angezeigte Konzentration als Funktion der Sollkonzentration

6.2.3 Einschraubsensor

Der Einschraubsensor ist elektrisch wie der Durchflusssensor aufgebaut. Er besteht aus einer Außenelektrode (Abb. 6.7), die mit einem Gewinde versehen ist, damit er von unten in ein Filtergehäuse eingeschraubt werden kann. Diese Außenelektrode ist am rechten Ende zu einem Gehäuse erweitert, das zur Aufnahme der Elektronik dient und die gleichzeitig eine Dichtfläche zum Filtergehäuse bildet. Die Innenelektrode ist in eine Bohrung des Gehäuses mit einer isolierenden Vergussmasse eingeklebt, die die Abdichtung zwischen Kraftstoff und Elektronik bildet. Die Querbohrung in der Außenelektrode sichert den Durchfluss des Kraftstoffes durch den Sensor.

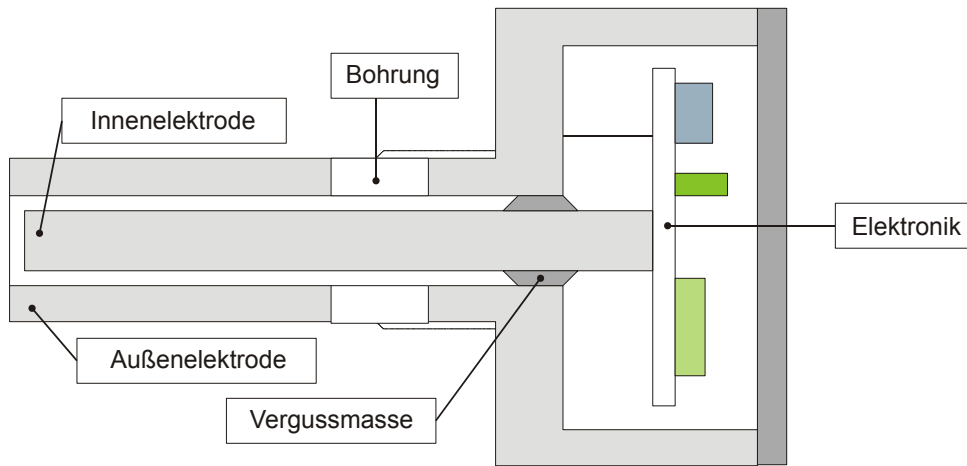


Abbildung 6.7: Skizze eines Einschraubensors

Für diesen Sensor wurden ebenfalls in Prüfstandsversuchen die Kenndaten für die Temperaturkompensation ermittelt. Abbildung 6.8 zeigt das Temperaturverhalten mit softwareseitiger Kompensation und ohne Kompensation. Die Toleranzen liegen für diesen Sensor etwas höher als bei dem Referenzsensor und betragen über einen Temperaturbereich von 0 bis 65 °C etwa $\pm 3\%$ RME.

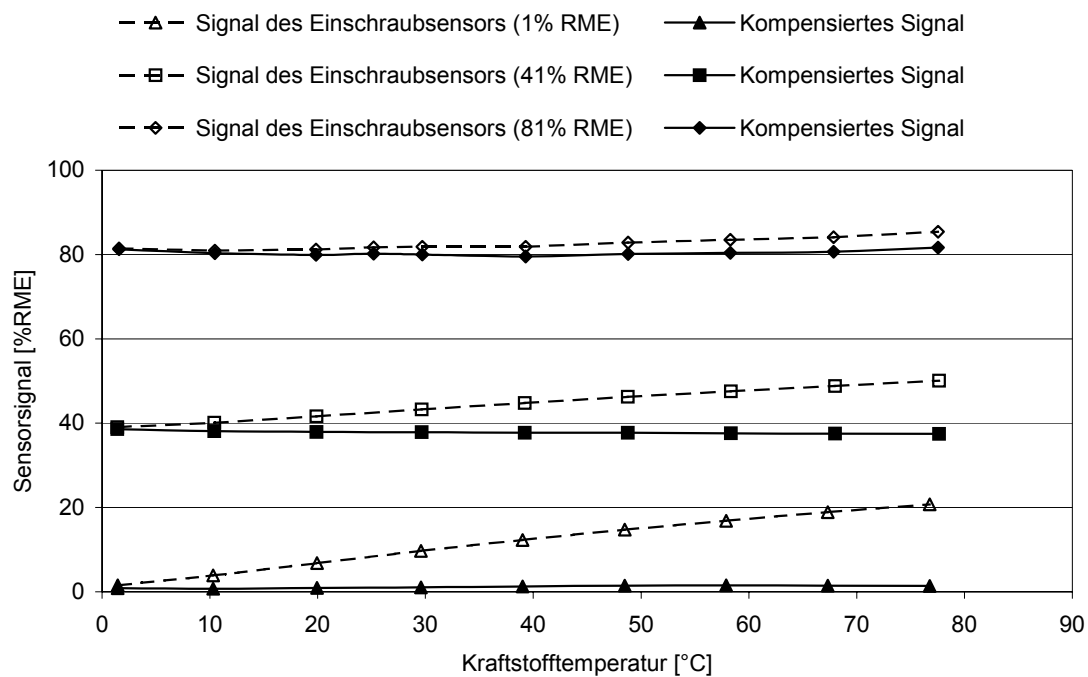


Abbildung 6.8: Temperaturverhalten des Einschraubensensors

Aufgrund des Aufbaus zeigt dieser Sensor ein anderes Temperaturverhalten als der Referenzsensor; die Durchführung der Innenelektrode ist wesentlich dicker (4 mm) und bildet mit der Vergussmasse und der Bohrung einen Kondensator, der das Temperaturverhalten des Kraftstoffes „überkompensiert“. Es zeigt sich für geringe RME-Konzentrationen ein positiver Einfluss, der bei hohen Konzentrationen nahezu verschwindet. Hinsichtlich der Linearität ergeben sich gleiche Bedingungen wie bei dem Referenzsensor. Zu beachten ist jedoch, dass dieser Einschraubensensor im Filtergehäuse wesentlich verzögerter auf Änderungen in der Kraftstoffzusammensetzung anspricht, da die Durchmischung im Filter langsamer vonstatten geht.

6.3 Einsatz der Sensoren im praktischen Betrieb

Im Verlauf der Jahre 2002 und 2003 wurden die Sensoren im praktischen Betrieb in einem von der Volkswagen AG bereitgestellten Versuchsfahrzeug Audi A4 1,9 TDI eingesetzt. Die Gesamtfahrleistung im Versuchszeitraum betrug ca. 50.000 km. Zur Aufnahme der Messdaten wurde das in Abbildung 6.9 gezeigte Datenerfassungssystem eingesetzt. Es besteht aus einem Notebook zur Aufnahme, Speicherung und Weitergabe der Daten. An das Notebook ist eine von der Firma DATA TRANSLATION erworbene USB-Box DT 9801 angeschlossen. Diese Box stellt acht Differenzeingänge zur Aufnahme der analogen Messsignale zur Verfügung. Von dieser Firma stammt auch die Software zur Steuerung der USB-Box und zur Abspeicherung der Daten. Das Programm erlaubt eine online-Darstellung der einlaufenden elektrischen Daten und die Ausgabe für die weitere Verarbeitung.

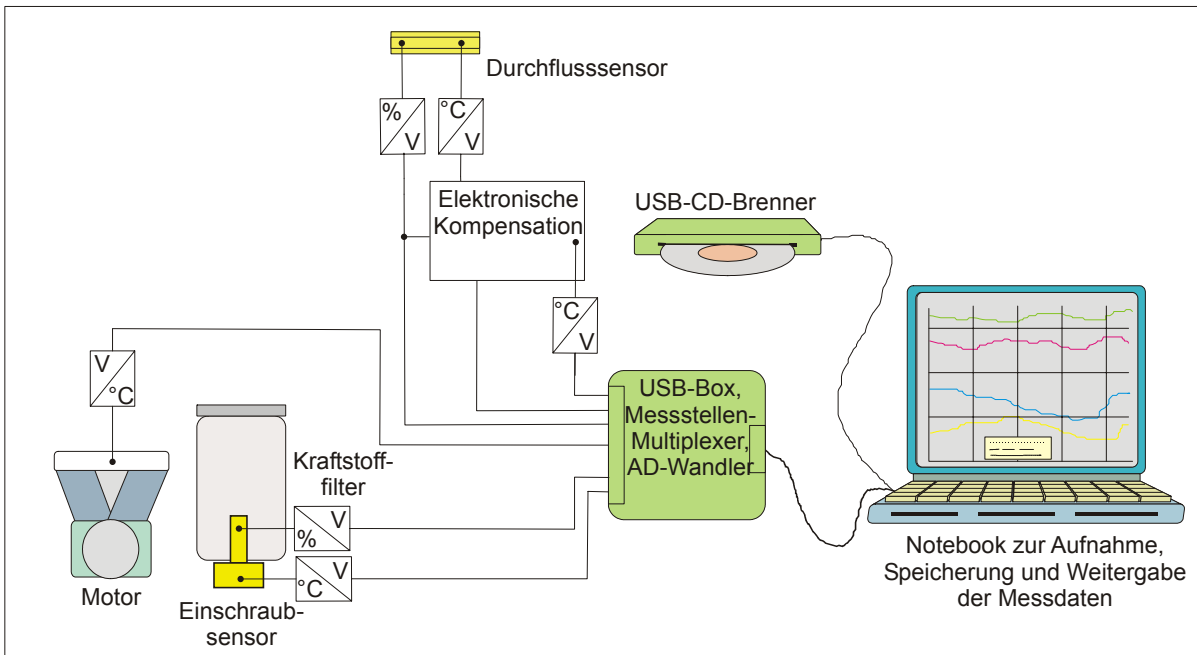


Abbildung 6.9: Skizze der Messeinrichtung im Versuchsfahrzeug

In der ersten Versuchsphase von Juni 2002 bis Oktober 2002 wurde die Einrichtung nur mit dem Einschraubsensor im Kraftstofffilter betrieben. Hier wurde die Kraftstoffkonzentration und die Temperatur im Filter gemessen. In einem zweiten Zeitraum von Dezember 2003 bis März 2003 wurde das Messsystem um den Durchflusssensor erweitert. Jetzt konnten zusätzlich ein zweiter Messwert der Konzentration (als Rohwert und in kompensierter Form über eine elektronische Kompensationsschaltung), sowie die Temperatur im Motorraum und in der elektronischen Messeinrichtung aufgezeichnet werden.

Die vom Notebook aufgezeichneten Daten werden mit Hilfe eines CD-Brenners stationären Rechnern zur Verfügung gestellt. Die weitere Auswertung erfolgt mit einem eigens für dieses Projekt entwickelten Programm, welches eine Umrechnung in physikalische Werte durchführt, die Verdichtung und schnelle Sichtung der Daten ermöglicht und diese in geeigneter Form für die Weiterverarbeitung mit Standardprogrammen wie Microsoft-Excel bereitstellt.

Die Abbildungen 6.10 bis 6.12 zeigen in einer Zusammenfassung den zeitlichen Verlauf der Messsignale in mehreren Fahrten. Enthalten sind der mit dem Einschraubsensor gemessene Temperaturverlauf, der Verlauf der unkompensierten RME-Konzentration sowie der Verlauf der softwareseitig kompensierten Konzentration. Die senkrechten Striche trennen die einzelnen Fahrtabschnitte. Dabei ist in Abbildung 6.10 nur eine Auswahl einiger Fahrten dargestellt. Ab dem zweiten Fahrtabschnitt wurde mehrmals DK getankt. Dabei fiel das Sensorsignal auf ca. 5 % RME. Danach wurde fünfmal hintereinander RME getankt. Dabei stieg das Signal stufenweise auf 100 % RME an.

Im letzten Abschnitt in Abbildung 6.10 steigt das Sensorsignal kurzzeitig von 5 % auf 20 % an. Diese Schwankung entsteht durch die Temperaturkompensation, da der Temperatursensor kurzzeitig einen Temperaturabfall anzeigt. Das unkompensierte Signal zeigt diesen Ausschlag nicht.

In Abbildung 6.10 bei 28000 s und 37000 s bzw. in Abbildung 6.11 bei 30000 s und 62000 s ist jeweils ein Tankvorgang zu sehen. Wird DK getankt, fällt das Sensorsignal nur langsam ab. Bei der Betankung mit RME ändert sich das Signal jedoch sofort. Dies könnte von der

unterschiedlichen Dichte der Kraftstoffe herrühren. RME hat eine größere Dichte und somit kann ein Gemisch mit höherem RME-Anteil ein Gemisch mit niedrigerem RME-Anteil leichter aus dem tiefliegenden Probenraum im Kraftstofffilter verdrängen als andersherum.

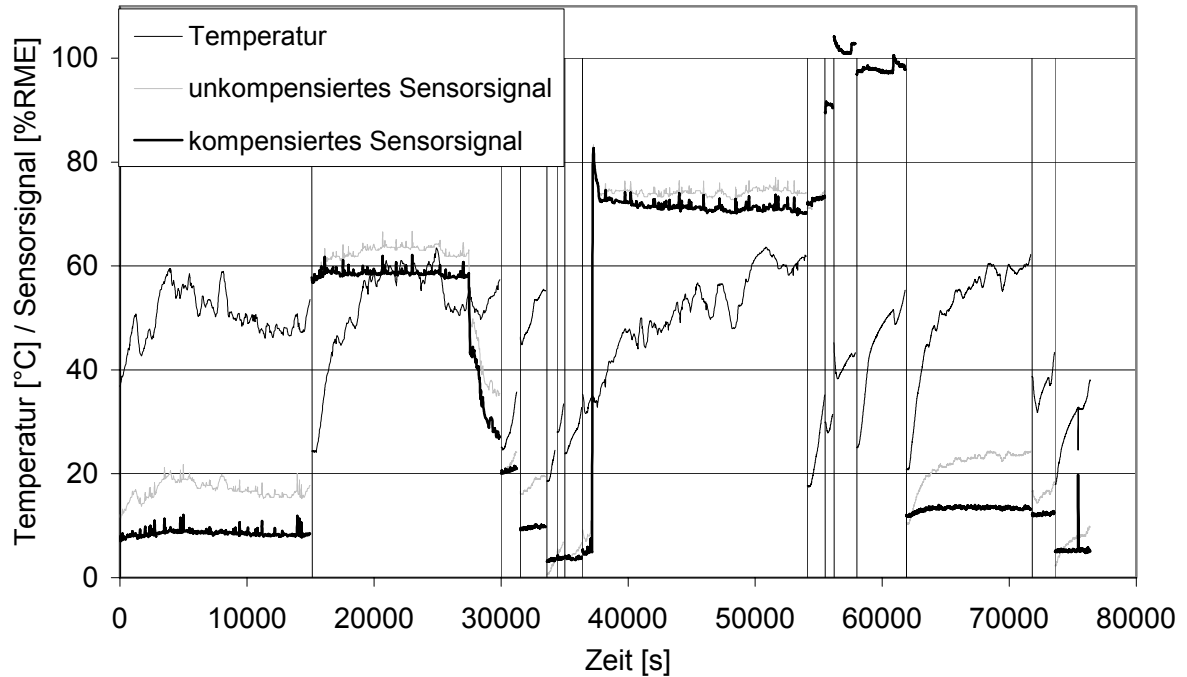


Abbildung 6.10: Messdaten über den Zeitraum vom 07.06.2002 bis zum 12.09.2002

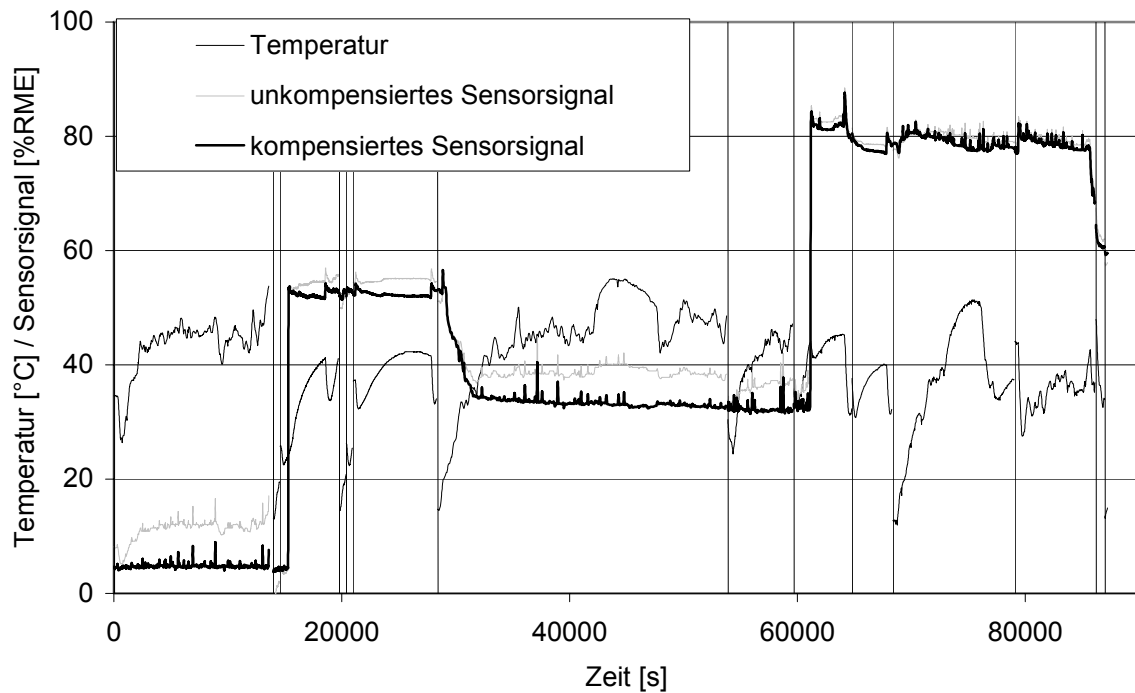


Abbildung 6.11: Messdaten über den Zeitraum vom 22.09.2002 bis zum 08.10.2002

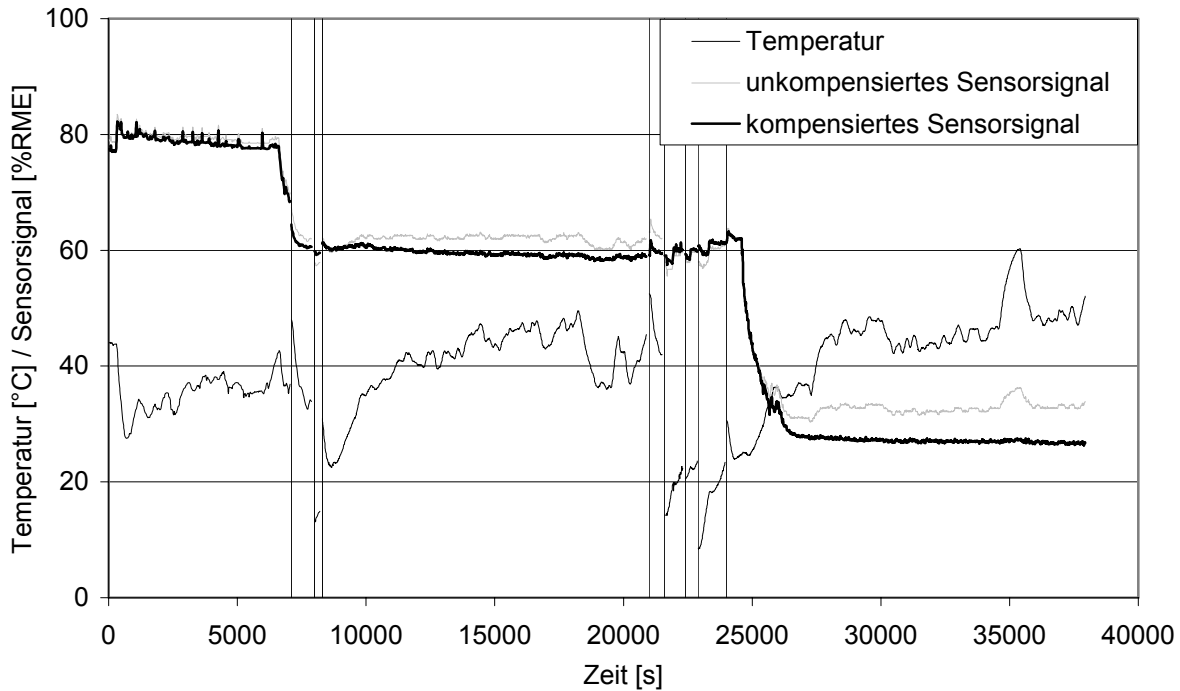


Abbildung 6.12: Messdaten über den Zeitraum vom 08.10.2002 bis zum 17.10.2002

Im weiteren Verlauf wurden sowohl Einschraubsensor als auch Durchflusssensor zur Ermittlung des RME-Anteils im Kraftstoff eingesetzt. Dabei wurden sechs verschiedene Signale aufgezeichnet:

1. Unkompensiertes Signal der RME-Konzentration vom Durchflusssensor
2. Kompensiertes Signal der RME-Konzentration vom Durchflusssensor
3. Unkompensiertes Signal der RME-Konzentration vom Einschraubsensor
4. Temperatur in der Elektronik (USB-Box)
5. Temperatur im Motorraum
6. Temperatur am Einschraubsensor im Kraftstofffilter

In Abbildung 6.13 sind exemplarisch die Temperaturverläufe an den verschiedenen Messstellen dargestellt. Wie dargestellt liegt sie typischerweise zwischen 0 °C (Außentemperatur) und 60°C. Bei extremeren Witterungsverhältnissen sind aber auch niedrigere bzw. höhere Temperaturwerte möglich. Die Elektronik ist selbst noch eine Wärmequelle, und somit kann ihre Temperatur oberhalb der Motorraumtemperatur liegen.

In den weiteren Abbildungen 6.14 bis 6.16 sind dann nur noch die softwareseitig kompensierten Messsignale des Einschraubensors und das elektronisch kompensierte Signal des Durchflusssensors sowie die Temperatur in der Elektronik in weiteren Testfahrten abgebildet. Das Temperatursignal des Durchflusssensors konnte bei der eingesetzten Kompensationschaltung nicht abgegriffen werden.

In Abbildung 6.14 sieht man, dass beim Tanken vom RME beide Sensoren das gleiche Ansprechverhalten haben; wird jedoch DK getankt, stellt sich nur beim Durchflusssensor sofort das neue Gemischverhältnis ein. Beim Einschraubsensor dauert der Austauschvorgang der Gemische aufgrund der Einbauposition länger.

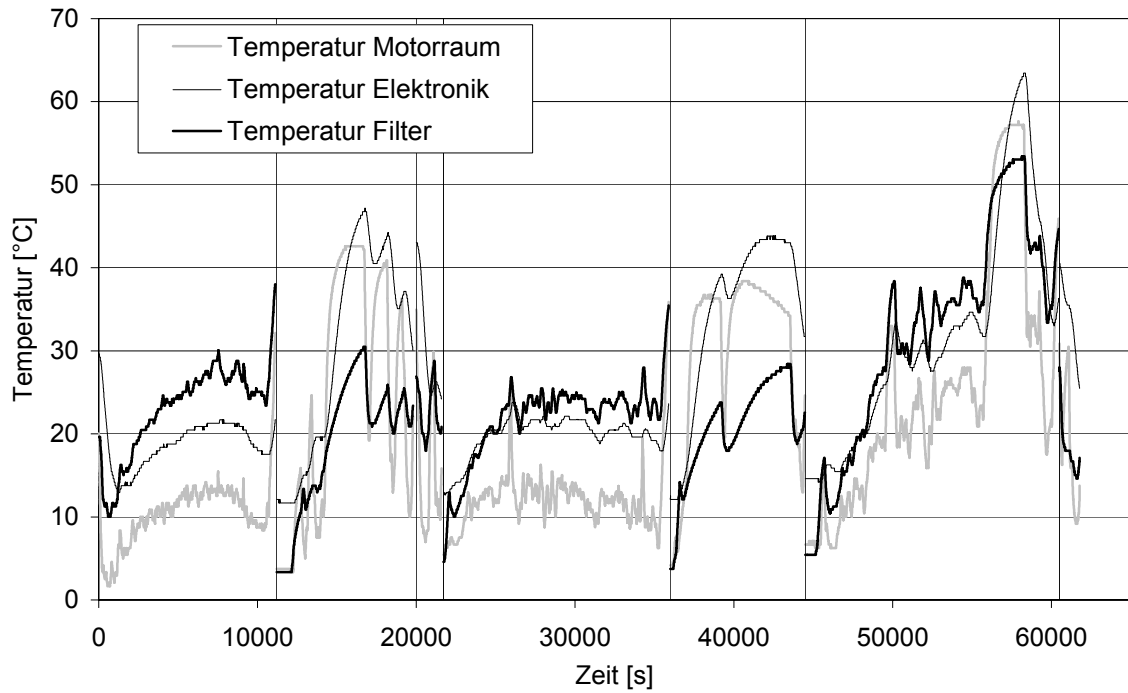


Abbildung 6.13: Temperaturverläufe an verschiedenen Messstellen

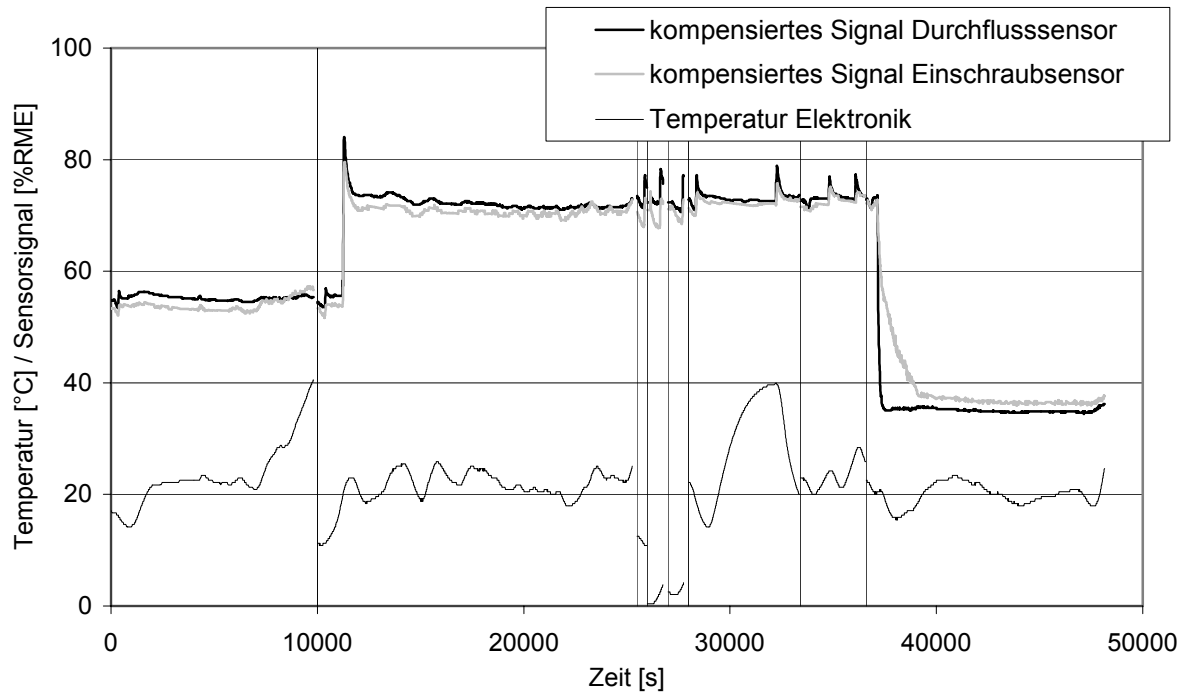


Abbildung 6.14: Messdaten über den Zeitraum vom 04.12.2002 bis zum 19.12.2002

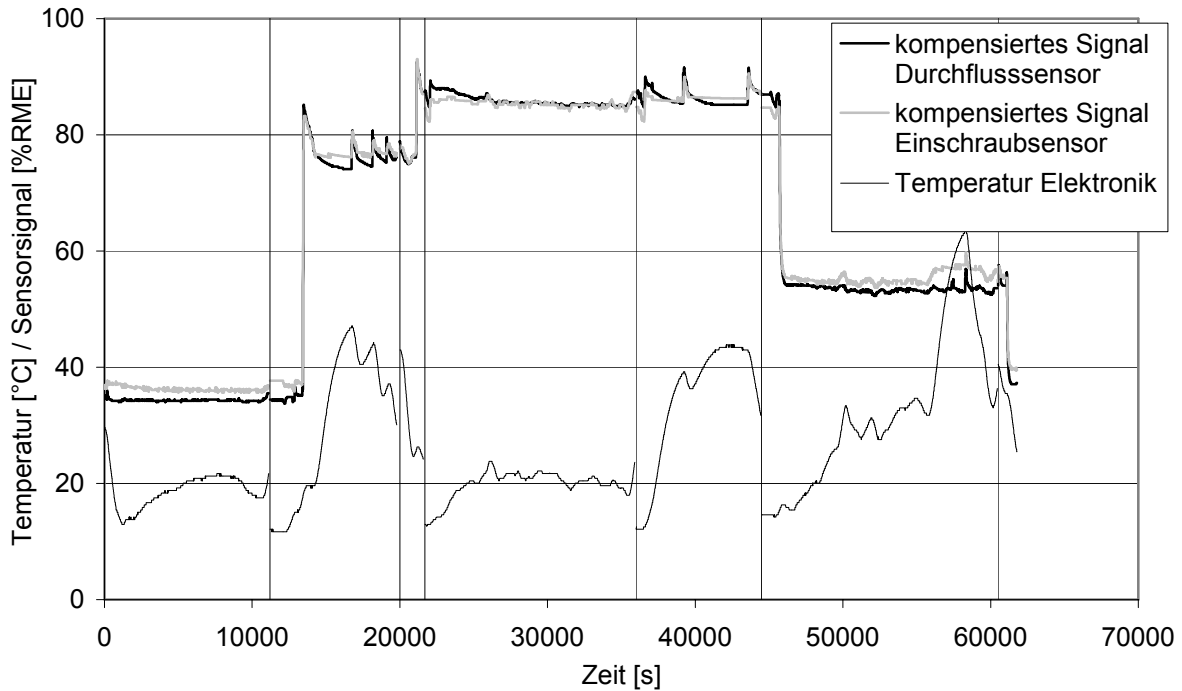


Abbildung 6.15: Messdaten über den Zeitraum vom 20.12.2002 bis zum 29.12.2002

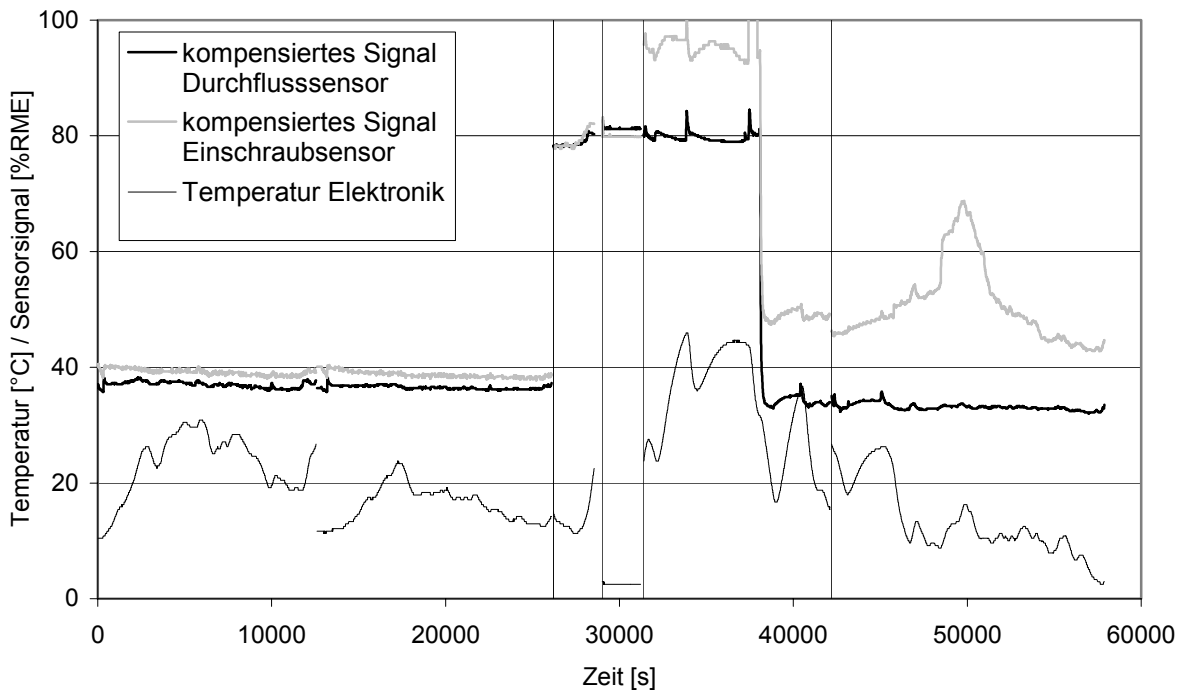


Abbildung 6.16: Messdaten über den Zeitraum vom 01.01.2003 bis zum 10.01.2003

Ein Vergleich der in Abbildung 6.14 und Abbildung 6.15 angezeigten kompensierten Messsignale von dem Durchflusssensor und dem Einschraubsensor ergibt eine gute Übereinstimmung sowohl in der absoluten Höhe als auch im zeitlichen Verlauf. Dieses Verhalten setzt sich auch in Abbildung 6.16 fort. Hier ist jedoch ab dem fünften Fahrabschnitt (2. rechte Hälfte in der Abbildung) eine deutliche Abweichung der Signale festzustellen, was auf einen Aus-

fall des Einschraubensensors ab diesem Zeitpunkt hinweist. Aus diesem Grunde sind in den Darstellungen der folgenden Zeiträume die Messsignale des Einschraubensensors weggelassen.

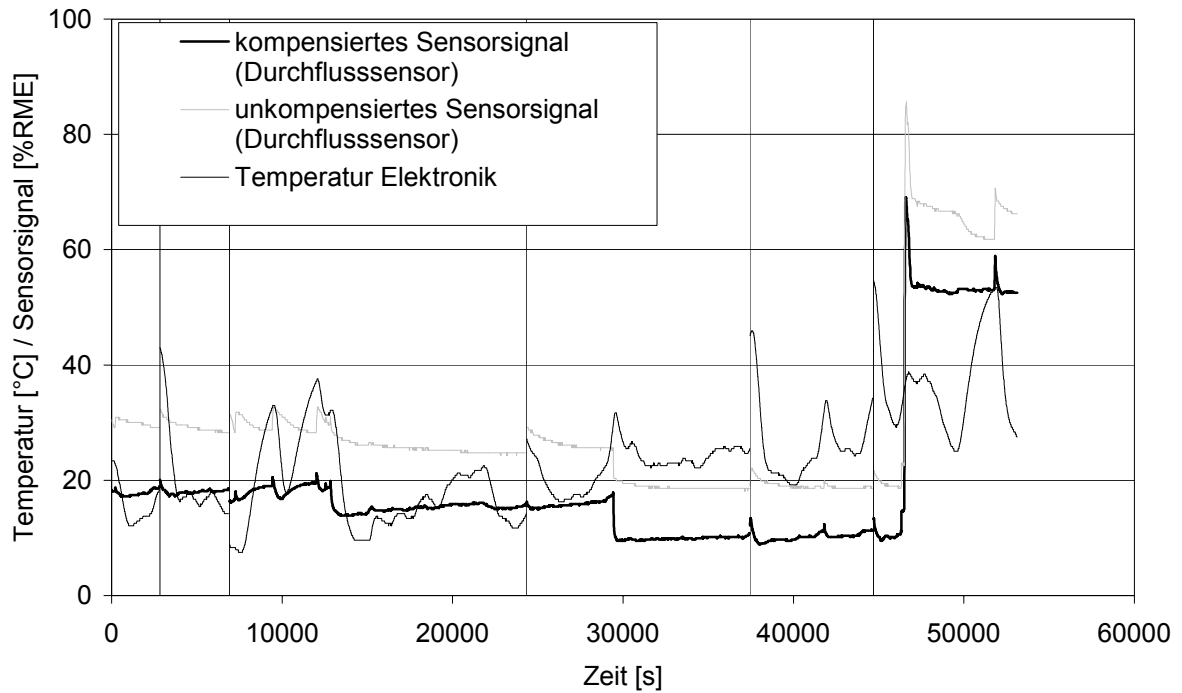


Abbildung 6.17: Messdaten über den Zeitraum vom 10.01.2003 bis zum 17.01.2003

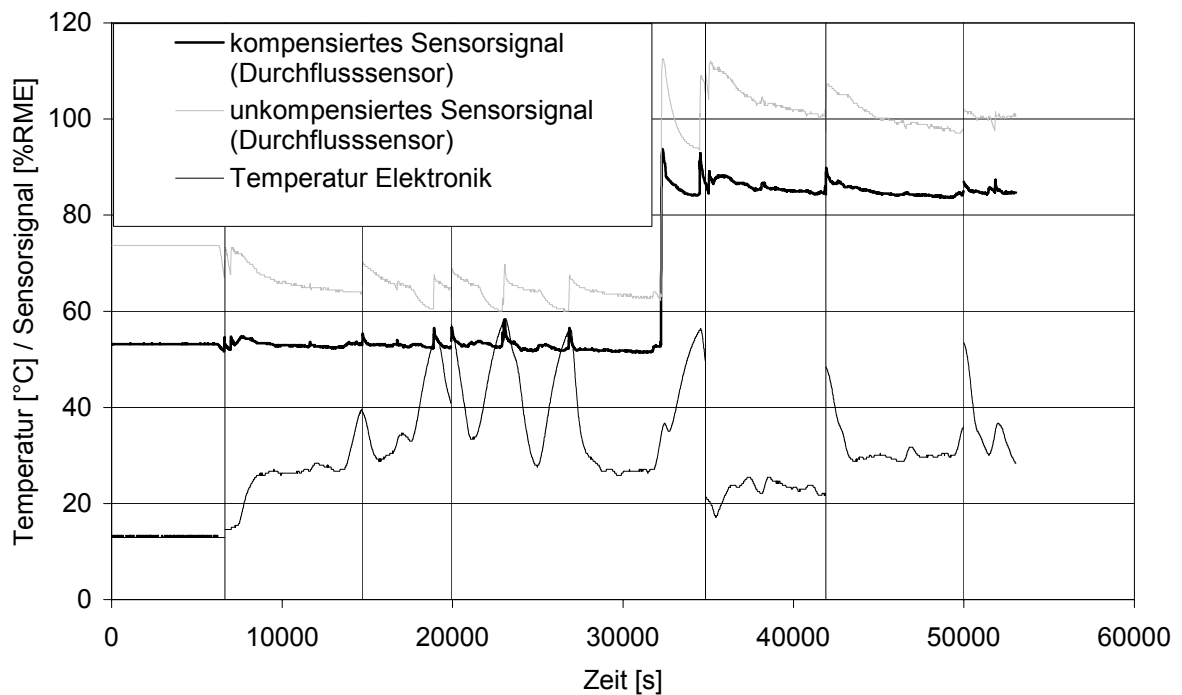


Abbildung 6.18: Messdaten über den Zeitraum vom 20.01.2003 bis zum 22.01.2003

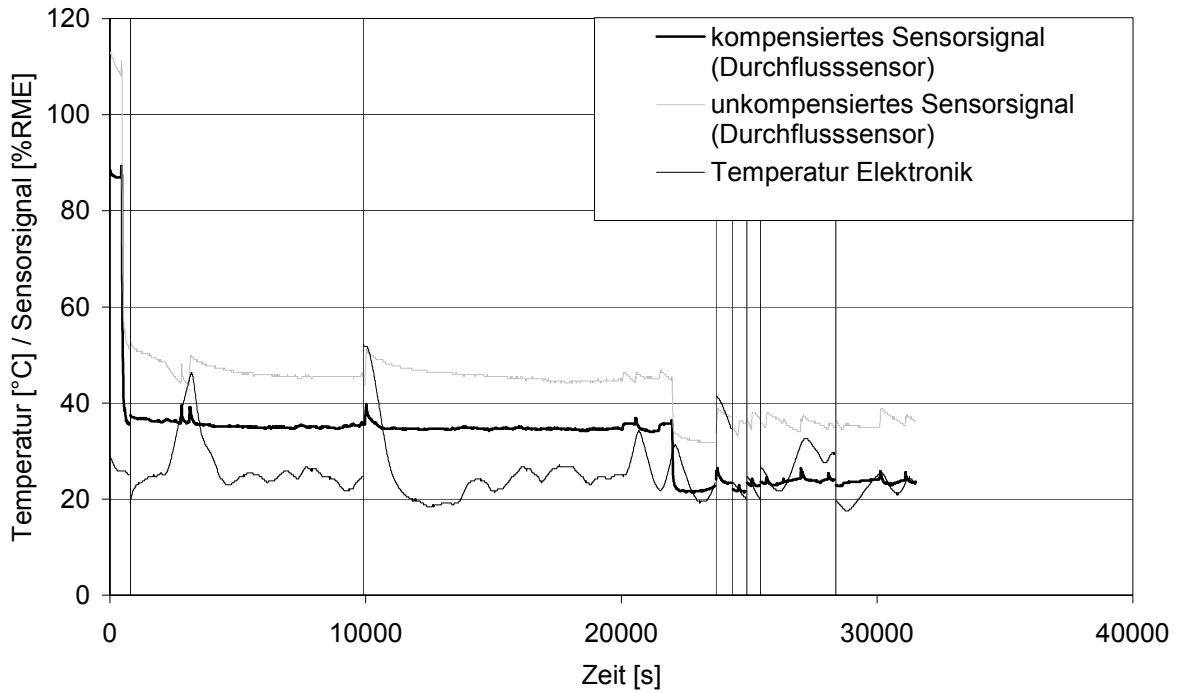


Abbildung 6.19: Messdaten über den Zeitraum vom 23.01.2003 bis zum 31.01.2003

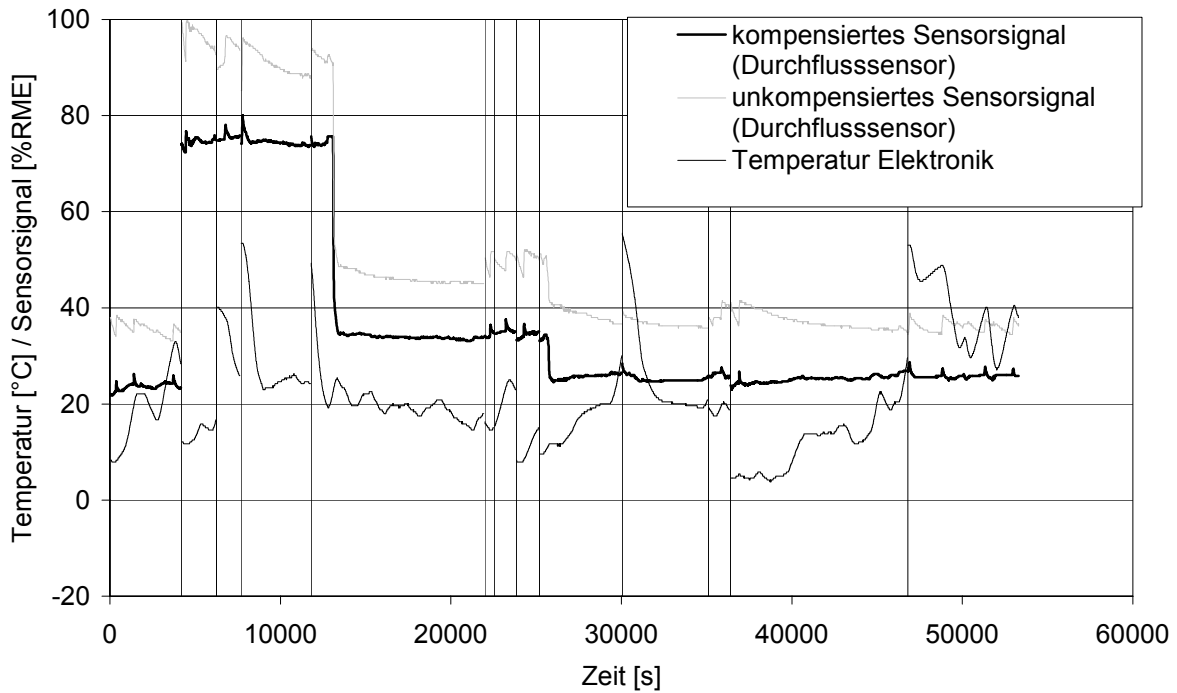


Abbildung 6.20: Messdaten über den Zeitraum vom 01.02.2003 bis zum 10.02.2003

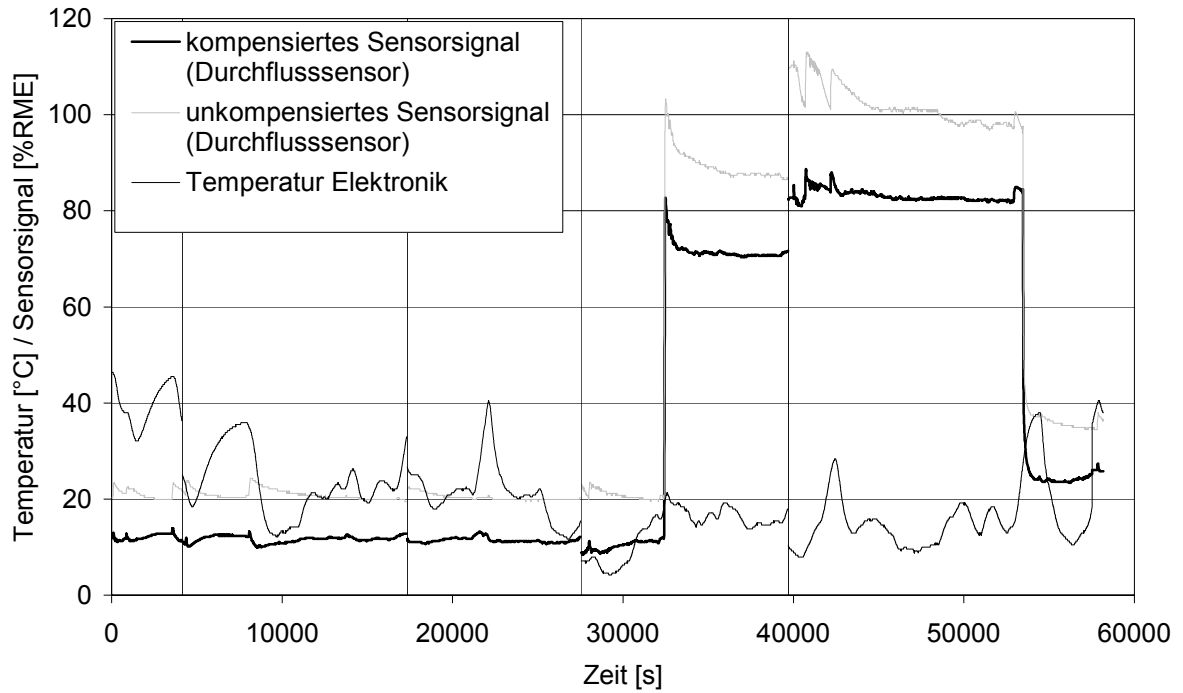


Abbildung 6.21: Messdaten über den Zeitraum vom 12.02.2003 bis zum 17.02.2003

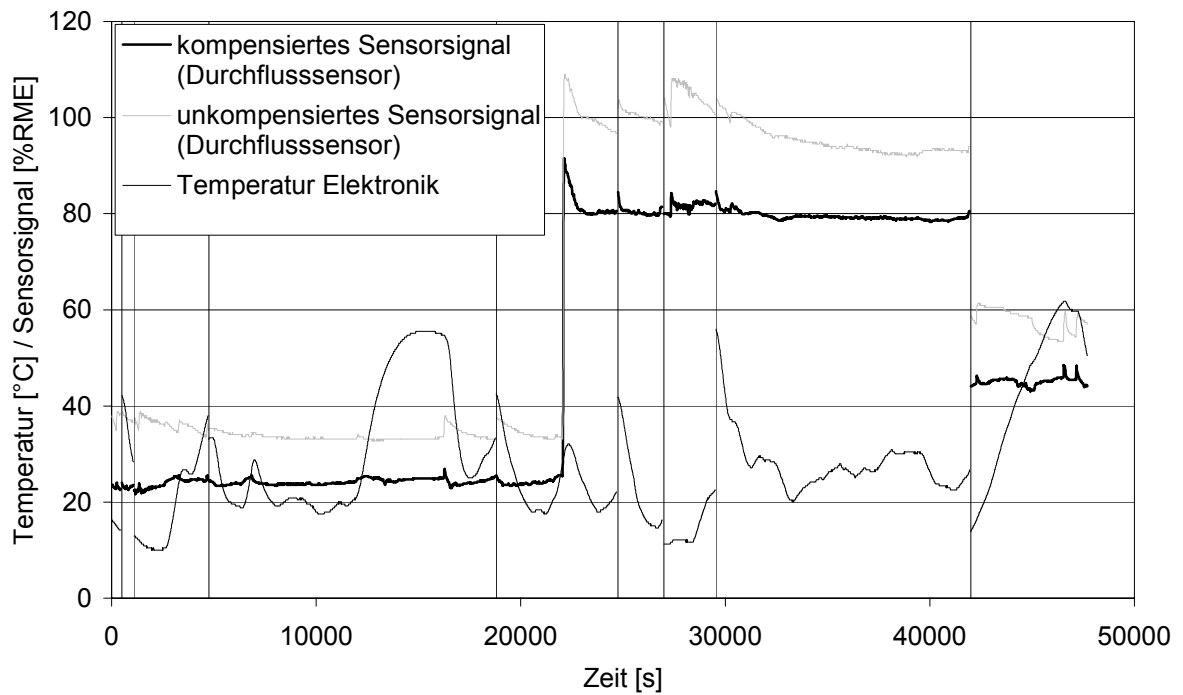


Abbildung 6.22: Messdaten über den Zeitraum vom 19.02.2003 bis zum 28.02.2003

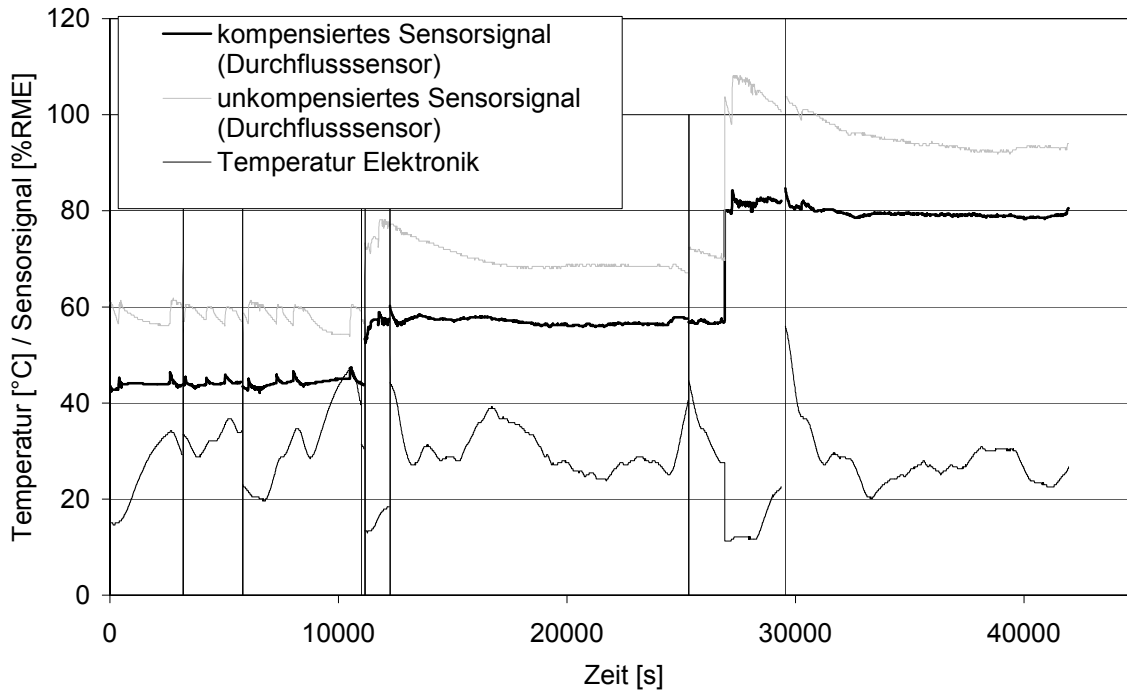


Abbildung 6.23: Messdaten über den Zeitraum vom 03.03.2003 bis zum 20.03.2003

6.4 Überprüfung der Sensordaten

Ab dem 04.12.2002 wurden parallel zu den Messungen Proben des Kraftstoffes gezogen und mittels IR-Technik analysiert (Günzler und Bock 1990, Hesse et al. 1991).

Dabei kam ein Nicolet MagnaIR 550 mit einer Flüssigkeitsmesszelle zum Einsatz. Die Flüssigkeitsmesszelle hat eine Schichtstärke von 1 mm. Da die intensivste Esterbande bei 1750 cm^{-1} bei dieser Schichtstärke das IR-Licht zu stark absorbiert, wurde eine schwächere Esterbande bei 2040 cm^{-1} zur Auswertung ausgewählt. Das Spektrometer wurde mit DK/RME-Mischungen in Abstufungen von 10% kalibriert.

Die Ergebnisse der Analysen und die zugehörigen Messwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Abgesehen von wenigen Ausreißern zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Die Probe 4A wurde nach nur wenigen Fahrkilometern aus dem Tank entnommen. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich noch keine vollständige Vermischung im Tank vollzogen. Daher weicht der Wert des Sensors stark von der IR-Analyse ab. Eine IR-Analyse von Kraftstoff aus der Kraftstoffleitung, der bei Wartungsarbeiten drei Tage später gewonnen wurde (das Fahrzeug wurde nicht bewegt), ergab jedoch eine Übereinstimmung der beiden Analysenmethoden. Im folgenden Versuchsverlauf erfolgte daher die Beprobung immer erst nach einer deutlichen Fahrstrecke bzw. vor dem nächsten Tanken.

Tabelle 6.1: Vergleich von IR-Analyse und Kraftstoffsensor

Probe Nr.	Datum	Uhrzeit	IR-Analyse [% RME]	Zeitpunkt Sensormessung	Sensor [% RME]	Sensortyp, Bemerkungen
1	04.10.2002	..	33.5	04.10.02 9:38	34.0	Einschraubsensor
2	06.10.2002	..	47
3	17.10.2002	..	26	17.10.02 11:55	26.9	Einschraubsensor
4A	29.11.2002	..	15	..	55.0	Aus Tank
4B	02.12.2002	..	55.0	04.12.02 5:57	55.0	Aus Kraftstoffleitung Einschraubsensor
5	18.12.2002	07:30	72.5	16.12.02 16:28	73.2	Durchflusssensor
6	20.12.2002	18:00	38.0	20.12.02 14:52	34.4	Durchflusssensor.
7	24.12.2002	10:00	77.0	24.12.02 12:02	76.1	Durchflusssensor
8	28.12.2002	11:00	88.5	26.12.02 12:58	85.6	Durchflusssensor
9	29.12.2002	16:00	54.5	29.12.02 14:59	54.3	Durchflusssensor
10	02.01.2003	..	37.0	04.01.03 12:42	36.3	Durchflusssensor
11	07.01.2003	17:00	80.5	07.01.03 16:36	79.0	Durchflusssensor
12	09.01.2003	20:00	34.0	09.01.03 14:42	33.3	Durchflusssensor
13	09.01.2003	..	18.0	10.01.03 14:52	17.6	Durchflusssensor
14	10.01.2003	..	7.0	10.01.03 7:46	8.6	Durchflusssensor
15	18.01.2003	..	52.0	21.01.03 8:02	52.8	Durchflusssensor
16	23.01.2003	..	86.0	22.01.03 6:33	85.1	Durchflusssensor
17	30.01.2003	..	21.0	29.01.03 16:53	21.8	Durchflusssensor
18	04.02.2003	12:00	72.0	04.02.03 14:50	74.1	Durchflusssensor
19	07.02.2003	12:00	32.0	07.02.03 7:25	34.8	Durchflusssensor
20	09.02.2003	11:10	22.0	08.02.03 13:23	24.9	Durchflusssensor
21	13.02.2003	..	6.0	13.02.03 18:48	11.9	Durchflusssensor
22	15.02.2003	10:05	70.0	15.02.03 8:41	70.6	Durchflusssensor
23	16.02.2003	15:10	81.0	17.02.03 15:36	82.3	Durchflusssensor
24	19.02.2003	..	20.0	20.02.03 6:11	23.0	Durchflusssensor
25	15.03.2003	..	40.0	14.03.03 17:52	44.8	Durchflusssensor
26	21.03.2003	..	53.0	20.03.03 13:50	56.5	Durchflusssensor

Die ermittelten Analysewerte und die gemessenen Konzentrationen sind im folgenden Bild 6.24 grafisch dargestellt. Eingezeichnet sind auch die lineare Ausgleichsfunktion (durchgezogen) und die ideale Kennlinie (gestrichelt). Hier zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen analytisch gewonnen Daten und den elektrisch gemessenen Größen.

Damit kann davon ausgegangen werden, dass der Durchflusssensor in dem Testzeitraum von vier Monaten stabil arbeitete.

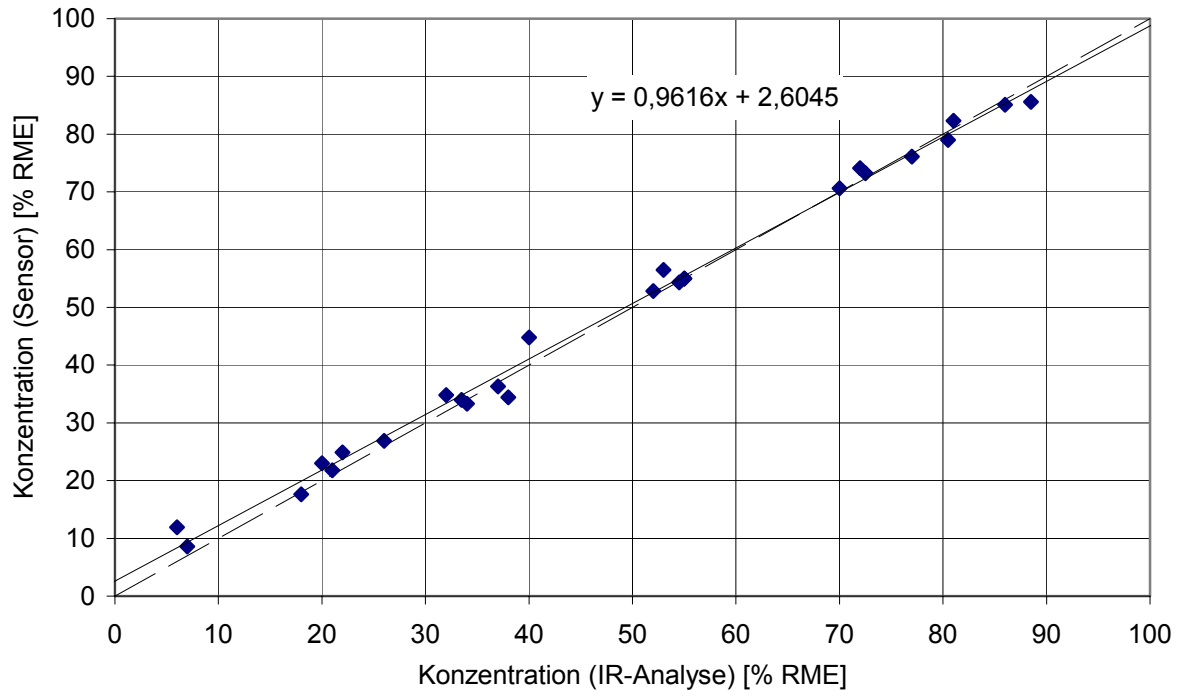


Abbildung 6.24: Gemessene Konzentrationen als Funktion der ermittelten Analysewerte; mit eingezeichnet sind die Ausgleichsgerade (durchgezogen) und die ideale Kennlinie (gestrichelt)

7 Literaturverzeichnis

- AGQM (2001) Biodiesel – Marktentwicklung, Freigabensituation, Qualitätssicherung und Handlungsbedarf, Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V. [online] www.agqm-biodiesel.de/aktuell6.html
- Atkins P W (1991) Physical Chemistry, 4th ed. Oxford University Press. S. 646ff
- Bockey D (2002) Die Produktion von Biodiesel, Stand- und Entwicklungsziele – Eine internationale Bestandaufnahme [online] www.ufop.de/Biodieselproduktion.pdf
- Boughriet A, Wu Z, McCann H, Davis L E (1999) The measurement of dielectric properties of liquids at microwave frequencies using open-ended coaxial probes, 1st World Congress on Industrial Process Tomography, Buxton, Greater Manchester, April 14-17, 1999
- D’Ans J, Lax E (1949) Taschenbuch für Chemiker und Physiker 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin, S. 1243ff
- D’Ans J, Lax E (1992) Taschenbuch für Chemiker und Physiker 4. Aufl., Bd. 1 Physikalische und chemische Daten, Springer-Verlag Berlin, S. 556ff
- Günzler H, Böck H (1990) IR-Spektroskopie, VCH-Verlag, Weinheim
- Hass D D (1996) Dielectric sensing of ceramic particle suspensions, M.S. Thesis, University of Virginia
- Hesse M, Meier H, Zeeh B (1991) Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, S. 29ff
- Hilhorst M A (1997) Dielectric characterization of soil. Doctoral Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands. Also available as: Publication no. 98-01, IMAG-DLO, Wageningen.
- Krahl J (2002) Rapsölmethylester in dieselmotorischer Verbrennung – Emissionen, Umwelteffekte, Optimierungsziele – Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 233
- Munack A, Krahl, J (2002) A sensor for decision between biodiesel and fossil diesel fuel. AgEng 2002, Paper Number 02-AE-003.
- Munack A, Krahl J, Speckmann H (2002) A Fuel Sensor for Biodiesel, Fossil Diesel Fuel, and Their Blends. 2002 ASAE Annual International Meeting / CIGR XVth World Congress, Chicago IL, ASAE Paper No. 02-6081. St. Joseph, Mich.: ASAE.
- Munack A, Krahl J, Marto A, Bantzhaff R (2003) Basic research on a sensor for detection of biodiesel and development of prototypes as well as mass production, Internationale VDI-Tagung Landtechnik 2003, VDI-Verlag, 6 Seiten
- Paul W (2000) Permittivity measurements in soil for assessment of water flow, ion concentration and a pollution index. AgEng 2000, Warwick:pt. 2, pp. 367 - 368.

Patentanmeldung P 103 31 577 (2002) Sensor zum Bestimmen des Kraftstoffes eines Dieselmotors.

Schmitz G, Bartz R, Hilger U, Siedentop M (1990) Intelligent alcohol fuel sensor. SAE Paper No. 900231. Warrendale, Penn.: SAE.

Schröder O, Krahl J, Bünger J, Munack A (1999) Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE Paper 1999-01-3561, 13 S.

Tat M E, Van Gerpen J H (2001) Biodiesel blend detection using a fuel composition sensor. ASAE Paper No. 01-6052. St. Joseph, Mich.:ASAE.

Weast R C (1972) Handbook of chemistry and physics 53th ed. CRC Press, Cleveland S.43ff

Wijn H P J, Dullenkopf P, (1967) Werkstoffe der Elektrotechnik, Springer-Verlag Berlin

220	Ingo Hagel (2000) Auswirkungen einer Schwefeldüngung auf Ertrag und Qualität von Weizen schwefelmangelgefährdeter Standorte des Ökologischen Landbaus	7,00€
221	Franz-Josef Bockisch (Hrsg.) (2000) Beurteilung der raumklimatischen Wirkungen von Dämmstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen	7,00€
222	Margret Lahmann (2001) Prognose der Nachfrage nach Milch und Milcherzeugnissen in Deutschland und Frankreich bis zum Jahre 2005	12,00€
223	Josef Kamphues und Gerhard Flachowsky (Hrsg.) (2001) Tiernäherung - Ressourcen und neue Aufgaben	17,00€
225	Hans-Wilhelm Windhorst and Aalt A.Dijkhuizen (eds.) (2002) Product Safety and Quality Assurance	7,00€
226	Jörg Hartung and Christopher M. Wathes (eds.) (2001) Livestock Farming and the Environment	7,00€
227	Franz Ellendorff . Volker Moennig . Jan Ladewig and Lorne Babiuk (eds.) (2002) Animal Welfare and Animal Health	7,00€
228	Eildert Groeneveld and Peter Glodek (eds.) (2002) Animal Breeding and Animal Genetic Resources	7,00€
229	Volker Moennig and Alex B. Thiermann (eds.) (2001) Safeguarding Animal Health and in Global Trade	7,00€
230	Nežika Petric (2001) Pränatale Regulation des sexuellen Differenzierung von Luteinisierungshormon und Wachstumshormon, Genexpression und Sekretion beim Schwein	7,00€
231	Bernhard Osterburg und Hiltrud Nieberg (Hrsg.) (2001) Agrarumweltprogramme — Konzepte, Entwicklungen, künftige Ausgestaltung	7,00€
232	Kerstin Panten (2002) Ein Beitrag zur Fernerkundung der räumlichen Variabilität von Boden- und Bestandesmerkmalen	7,00€
233	Jürgen Krahl (2002) Rapsölmethylester in dieselmotorischer Verbrennung — Emmissionen, Umwelteffekte, Optimierungspotenziale	10,00€
234	Roger J. Wilkins and Christian Paul (eds.) (2002) Legume Silages for Animal Production — LEGSIL	7,00€
235	Torsten Hinz . Birgit Rönnpagel and Stefan Linke (eds.) (2002) Particulate Matter in and from Agriculture	7,00€
236	Mohamed A. Yaseen (2002) A Molecular Biological Study of the Preimplantation Expression of Insulin-Like Growth Factor Genes and Their Receptors in <i>In Vitro</i> Produced Bovine Embryos to Improve <i>In Vitro</i> Culture Systems and Embryo Quality	8,00€
237	Mohamed Ali Mahmoud Hussein Kandil (2002) The effect of fertilizers for conventional and organic farming on yield and oil quality of fennel (<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.) in Egypt	7,00€
238	Mohamed Abd El-Rehim Abd El-Aziz Hassan (2002) Environmental studies on coastal zone soils of the north Sinai peninsula (Egypt) using remote sensing techniques	7,00€
239	Axel Munack und Jürgen Krahl (Hrsg.) (2002) Biodiesel — Potenziale, Umweltwirkungen, Praxiserfahrungen —	7,00€

240	Sylvia Kratz (2002) Nährstoffbilanzen konventioneller und ökologischer Broilerproduktion unter besonderer Berücksichtigung der Belastung von Böden in Grünausläufen	7,00€
241	Ulf Prübe and Klaus-Dieter Vorlop (eds.) (2002) Practical Aspects of Encapsulation Technologies	9,00€
242	Folkhard Isermeyer (Hrsg.) (2002) Milchproduktion 2025	9,00€
243	Franz-Josef Bockisch und Siegfried Kleisinger (Hrsg.) (2003) 13. Arbeitswissenschaftliches Seminar	8,00€
244	Anja Gassner (2003) Factors controlling the spatial specification of phosphorous in agricultural soils	9,00€
245	Martin Kücke (Hrsg.) (2003) Anbauverfahren mit N-Injektion (CULTAN) — Ergebnisse, Perspektiven, Erfahrungen	7,00€
246	Jeannette van de Steeg (2003) Land evaluation for agrarian reform. A case study for Brazil	7,00€
247	Mohamed Faisal b. Mohd Noor (2003) Critical assessment of a ground based sensor technique for addressing the nitrogen requirements of cereals	7,00€
248	Esmat W. A. Al-Karadsheh (2003) Potentials and development of precision irrigation technology	8,00€
249	Andreas Siegfried Pacholsky (2003) Calibration of a Simple Method for Determining Ammonia Volatilisation in the Field — Experiments in Henan, China, and Modelling Results	9,00€
250	Asaad Abdelkader Abdalla Derbala (2003) Development and evaluation of mobile drip irrigation with center pivot irrigation machines	9,00€
251	Susanne Freifrau von Münchhausen (2003) Modellgestützte Analyse der Wirtschaftlichkeit extensiver Grünlandnutzung mit Mutterkühen	8,00€
252	Axel Munack . Olaf Schröder . Hendrik Stein . Jürgen Krahl und Jürgen Bünger (2003) Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung vom RME, MK1 und DK	5,00€
253	Andrea Hesse (2003) Entwicklung einer automatisierten Konditionsfütterung für Sauen unter besonderer Berücksichtigung der Tierleistung	8,00€
254	Holger Lilienthal (2003) Entwicklung eines bodengestützten Fernerkundungssystems für die Landwirtschaft	8,00€
255	Herwart Böhm . Thomas Engelke . Jana Finze . Andreas Häusler . Bernhard Pallutt . Arnd Verschwele und Peter Zwerger (Hrsg.) (2003) Strategien zur Regulierung von Wurzelunkräutern im ökologischen Landbau	10,00€
256	Rudolf Artmann und Franz-Josef Bockisch (Hrsg.) (2003) Nachhaltige Bodennutzung — aus technischer, pflanzenbaulicher, ökologischer und ökonomischer Sicht	9,00€

Viele frühere Sonderhefte sind weiterhin lieferbar.

Bei Interesse setzen Sie sich bitte mit Frau Röhm unter 0531-596-1403 oder landbauforschung@fal.de in Verbindung.