



Hochschule Merseburg  
Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften  
Studiengang Angewandte Chemie

## **Bachelorarbeit**

# Untersuchung der Änderung von Dichte und Viskosität bei der Alterung eines organischen Wärmeträgerfluids

zur

Erlangung des akademischen Grades

**Bachelor of Science (B.Sc.)**

eingereicht von: Moritz Kunze

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepas (HS Merseburg)  
Dr. rer. nat. Christian Jung (Institut für Future Fuels, Deutsches  
Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.)

Tag der Einreichung: 19.04.2024

## Danksagung

Die Fertigstellung dieser Bachelorarbeit stellt einen bedeutenden Meilenstein in meinem akademischen Werdegang dar, weshalb ich diese Gelegenheit nutzen möchte, mich bei allen Personen und Institutionen, die dazu beigetragen haben dieses Projekt abzuschließen, zu bedanken.

Zunächst gilt mein Dank meinen Betreuern, Dr. Christian Jung und Prof. Dr. Valentin Cepas, für deren fachkundige Unterstützung während des gesamten Forschungsprozesses. Ihre fachliche Kompetenz und konstruktive Rückmeldungen haben mich zu neuen Erkenntnissen geführt und meine Arbeit maßgeblich beeinflusst.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern und dem Laborpersonal am DLR im Institut für Future Fuels für ihre technische Unterstützung und die Bereitstellung der notwendigen Ressourcen bedanken. Auch die Zusammenarbeit mit euch war inspirierend und hat mir wertvolle Einblicke in verschiedenen Aspekte der Forschung gegeben. Der offene Austausch und eure Hilfsbereitschaft haben die experimentellen Untersuchungen effizient gestaltet und die Qualität der Arbeit verbessert.

Mein Dank gilt auch meinen Kommilitonen und Freunden, die mich auf diesem Weg begleitet haben. Ihr habt mir die Zeit erleichtert und zu einem besonderen Erlebnis gemacht.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir stets Rückhalt und Ermutigung gegeben hat. Ihr habt mich in meinem Streben nach Wissen bestärkt.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Inhaltsverzeichnis .....	II
Abkürzungsverzeichnis .....	IV
Abbildungsverzeichnis .....	V
Tabellenverzeichnis .....	VII
1. Einleitung .....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	2
2.1 Dowtherm A.....	2
2.2 Solarthermische Parabolrinnenkraftwerke .....	3
2.3 Autoklaven .....	4
2.4 Alterung und Alterungsreaktionen .....	5
2.5 Reaktionskinetik und Arrhenius-Modell .....	7
2.6 Gaschromatographie .....	8
2.7 Mikro- bzw. Kugelrohrdestillation .....	9
3. Methoden und Durchführung.....	10
3.1 Durchführung und Aufbau der Alterungsexperimente .....	10
3.2 Verdünnungsreihe aus Kraftwerksproben .....	12
3.3 Bestimmung des Zersetzungsgrades.....	13
3.4 Messung der Dichte und Viskosität.....	14
3.5 Aufbau und Durchführung Kugelrohrdestillation .....	16
4. Darstellung der Ergebnisse .....	17
4.1 Gaschromatographie – Zersetzungsgrad .....	17
4.2 Dichte und Viskosität der gealterten Proben.....	20
4.3 Dichte und Viskosität der Verdünnungsreihe .....	22
4.4 Kugelrohrdestillation.....	23
5. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse .....	24
5.1 Gaschromatographie – Zersetzungsgrad .....	24
5.2 Dichte und Viskosität .....	27
5.3 Kugelrohrdestillation.....	30
6. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	31
7. Fazit.....	32
8. Literaturverzeichnis .....	33
9. Eidesstattliche Erklärung.....	35

10. Anhang..... 36

## Abkürzungsverzeichnis

DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
BP	Biphenyl
DPO	Diphenylether
GC	Gaschromatographie
FID	Flammenionisationsdetektor
HTF	Wärmeübertragermedium (heat transfer fluid)
CSP	solarthermisches Kraftwerk (concentrated solar power plant)
DTA	Dowtherm A (Teil der Probenbezeichnung)
MK	Moritz Kunze (Teil der Probenbezeichnung)
UV	ullage vessel (Leichtsieder-Kraftwerksprobe)
DV	drain vessel (Schwersieder-Kraftwerksprobe)
HB	high boilers (Schwersieder)
LB	low boilers (Leichtsieder)
ZG	Zersetzungsgrad
bzw.	Beziehungsweise
d.h.	Das heißt

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln der beiden Reinstoffe, links: DPO und rechts: BP [5] .....	2
Abbildung 2: Schema eines solarthermischen Parabolrinnenkraftwerkes [8] .....	3
Abbildung 3: beschrifteter Versuchsaufbau der Alterungsexperimente .....	11
Abbildung 4: Messprinzip der Viskositätsmesszelle des Anton Paar SVM 3001 Viskosimeters [20] .....	14
Abbildung 5: Messprinzip der Dichtemesszelle des Anton Paar SVM 3001 Viskosimeters [20] .....	15
Abbildung 6: Apparatur zur Kugelrohrdestillation .....	16
Abbildung 7: Gaschromatogramm 120 h-Probe der 410 °C-Messreihe .....	18
Abbildung 8: Gaschromatogramm der 240 h-Probe der 410 °C-Messreihe .....	18
Abbildung 9: Gaschromatogramm der 360 h-Probe der 410 °C-Messreihe .....	18
Abbildung 10: Gaschromatogramm der 480 h-Probe der 410 °C-Messreihe .....	19
Abbildung 11: Konzentrations-Zeit-Verlauf der 410 °C-Messreihe .....	20
Abbildung 12: Dichte aller Messreihen bei 20 °C .....	20
Abbildung 13: Dichte aller Messreihen bei 120 °C .....	21
Abbildung 14: Viskosität aller Messreihen bei 20 °C .....	21
Abbildung 15: Viskosität aller Messreihen bei 120 °C .....	22
Abbildung 16: Arrhenius-Diagramm nach nullter Ordnung mit 390 °C .....	25
Abbildung 17: Arrhenius-Diagramm nach nullter Ordnung ohne 390 °C .....	25
Abbildung 18: Auftragung nach dem differentiellen Auswertungsansatz für die 410 °C-Messreihe .....	26
Abbildung 19: Arrhenius-Diagramm nach dem differentiellen Ansatz ohne 390 °C .....	26
Abbildung 20: Dichtewerte und Dichteprognose der 410 °C-Messreihe bei 20 °C .....	29
Abbildung 21: Viskositätswerte und Viskositätsprognose der 410 °C-Messreihe bei 20 °C ...	29
Abbildung 22: physikalische Eigenschaften von Dowtherm A [2] .....	36
Abbildung 23: Versuchsaufbau der Alterungsversuche mit Reaktor 1 (rechts) und Reaktor 2 (links) .....	37
Abbildung 24: Chromatogramm der LB-Kraftwerksprobe .....	38
Abbildung 25: Chromatogramm der HB-Kraftwerksprobe .....	38
Abbildung 26: Gaschromatogramm der 120 h-Probe der 400 °C-Messreihe .....	38
Abbildung 27: Gaschromatogramm der 240 h-Probe der 400 °C-Messreihe .....	39
Abbildung 28: Gaschromatogramm der 360 h-Probe der 400 °C-Messreihe .....	39
Abbildung 29: Gaschromatogramm der 480 h-Probe der 400 °C-Messreihe .....	39
Abbildung 30: Gaschromatogramm der 120 h-Probe der 390 °C-Messreihe .....	40
Abbildung 31: Gaschromatogramm der 240 h-Probe der 390 °C-Messreihe .....	40
Abbildung 32: Gaschromatogramm der 360 h-Probe der 390 °C-Messreihe .....	40
Abbildung 33: Gaschromatogramm der 480 h-Probe der 390 °C-Messreihe .....	41
Abbildung 34: Gaschromatogramm der 120 h-Probe der 380 °C-Messreihe .....	41
Abbildung 35: Gaschromatogramm der 240 h-Probe der 380 °C-Messreihe .....	41
Abbildung 36: Gaschromatogramm der 360 h-Probe der 380 °C-Messreihe .....	42
Abbildung 37: Gaschromatogramm der 480 h-Probe der 380 °C-Messreihe .....	42
Abbildung 38: Konzentrations-Zeit-Verlauf der 400 °C-Messreihe .....	42
Abbildung 39: Konzentrations-Zeit-Verlauf der 390 °C-Messreihe .....	43

Abbildung 40: Konzentrations-Zeit-Verlauf der 380 °C-Messreihe..... 43

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einwaage Dowtherm A jeder Messreihe .....	11
Tabelle 2: Konzentrationen der Verdünnungsreihen.....	12
Tabelle 3: eingesetzte Mengen zur Kugelrohrdestillation .....	17
Tabelle 4: prozentuale Zusammensetzung der Proben der 410 °C-Messreihe.....	19
Tabelle 5: Dichte-Werte der Leicht- (orange) und Schwersieder-Reihe (blau) .....	22
Tabelle 6: Viskositäts-Werte der Leicht- (orange) und Schwersieder-Reihe (blau) .....	23
Tabelle 7: Daten zur Kugelrohrdestillation der 480 h-Probe der 410 °C-Messreihe.....	23
Tabelle 8: Daten zur Kugelrohrdestillation der 480 h-Probe der 410 °C-Messreihe.....	23
Tabelle 9: Vergleich der Aktivierungsenergien beider Auswertungsansätze.....	27
Tabelle 10: Dichteprognosen der 410 °C-Messreihe in g/cm <sup>3</sup> .....	28
Tabelle 11: Viskositätsprognosen für die 410 °C-Messreihe in mPa*s .....	28
Tabelle 12: Gesamtzersetzungsgrade aller Messreihen nach 480 h.....	30
Tabelle 13: Messwertetabelle der Dichtewerte aller Messreihen in g/cm <sup>3</sup> .....	44
Tabelle 14: Messwertetabelle der Viskositätswerte aller Messreihen in mPa*s.....	45



## 1. Einleitung

Aufgrund der in den letzten Jahren gesteigerten Nachfrage nach effizienten und nachhaltigen Energiequellen, stieg auch das Interesse an organischen Wärmeträgermedien (HTF). Diese spielen eine entscheidende Rolle in thermischen und insbesondere solarthermischen Systemen. Dabei sind die gezielte Auswahl und Optimierung solcher Wärmeträger von großer Bedeutung, um die Effizienz und Zuverlässigkeit solcher Systeme zu gewährleisten. Vor diesem Hintergrund soll sich diese Arbeit auf die Untersuchung der Thermostabilität und der Eigenschaftsänderungen eines ausgewählten organischen Wärmeträger fokussieren.

Da die Wärmeträgermedien in (solar-) thermischen Systemen und Kraftwerken zumeist extremen Temperaturbedingungen ausgesetzt sind, ist die Thermostabilität eine entscheidende Eigenschaft bei deren Einsatz. Bei unzureichender thermischer Stabilität sind die Zersetzung gepaart mit dem Funktionsverlust des HTF die Folgen. Dies führt wiederum zu Einbußen in der Effizienz des gesamten Systems. Aus diesem Grund ist das Verständnis der thermischen Zersetzung und den damit verbundenen Eigenschaftsänderungen unerlässlich, um Einsatzfähigkeit und die Lebensdauer von organischen Wärmeträgern zu maximieren.

Diese Arbeit konzentriert sich dabei auf die eingehende Analyse der Zersetzung und der Zersetzungskinetik eines ausgewählten HTF. Dieses wurde ausgewählt, weil es bereits seit einiger Zeit Anwendung in solarthermischen Kraftwerken findet. Die Untersuchung der zuvor erwähnten Aspekte wird mittels verschiedener experimenteller Methoden und analytischer Techniken durchgeführt, um präzise Informationen über die thermische Stabilität zu erhalten.

Des Weiteren sollen die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften, wie Viskosität und Dichte, in Folge thermischer Belastung untersucht werden. Ein tieferes Verständnis dieser Veränderungen ist entscheidend, um nicht nur die thermische Stabilität, sondern auch die Auswirkungen auf die gesamte Performance des HTF zu bewerten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind wichtig um die Erfahrungen und das Verständnis bezüglich des ausgewählten Wärmeträgermediums zu vertiefen und allgemeine Erkenntnisse über dessen Anwendbarkeit zu sammeln.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Dowtherm A

Das für diese Arbeit zur Untersuchung ausgewählte organische Wärmeübertragermedium ist als eine eutektische Mischung aus Biphenyl (BP) und Diphenylether (DPO) zu verstehen. Diese ist heutzutage unter verschiedenen Namen auf dem Markt zu finden. So stellt die Firma Dow diese Mischung als „Dowtherm A“, die Firma Lanxess als „Diphyl“ und die Firma Eastman als „Therminol VP-1“ her, um die bekanntesten Beispiele zu nennen. Dabei sind die exakten Zusammensetzungen sehr ähnlich und doch herstellerabhängig. So wird in einem Datenblatt von einer 3:1 Mischung gesprochen, während in einem anderen wiederum genaue prozentuale Angaben gemacht sind, bei welchen es sich um 73,5 % DPO und 26,5 % BP handelt. Da die beiden einzelnen Stoffe, aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Struktur, ähnliche Dampfdrücke und Siedepunkte aufweisen, verhalten sie sich in Mischung nahezu wie einer der Reinstoffe. [2]

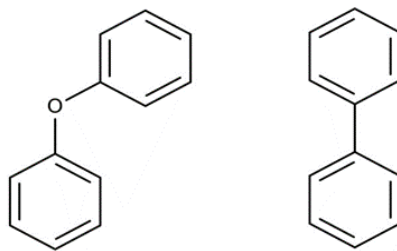


Abbildung 1: Strukturformeln der beiden Reinstoffe, links: DPO und rechts: BP [5]

Aufgrund des großen thermischen Anwendungsbereiches von 12 °C bis 400 °C und der thermischen Stabilität [3], ist diese eutektische Mischung in unzählig vielen verschiedenen Industriezweigen mit hohen Betriebstemperaturen, wie zum Beispiel Raffinerien, Holz-, Metall- oder Kunststoffindustrie, sowie im Energiesektor, insbesondere in solarthermischen Kraftwerken (CSP), einsetzbar. [4]

Der Siedepunkt dieses HTF liegt bei 257,1 °C. Es ist also sowohl in der Flüssig-, als auch in der Dampfphase für den Wärmetransport geeignet, was eine entscheidende Eigenschaft darstellt. Durch die außerdem vergleichsweise niedrigen Dampfdrücke, ist es möglich, das HTF sicher zu erhitzen und in großen Mengen im Kreislauf einzusetzen. [4]

In dieser Arbeit wird für alle experimentellen Versuche das von Thermo Fisher Scientific hergestellte Dowtherm A benutzt.

## 2.2 Solarthermische Parabolrinnenkraftwerke

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für das in Kapitel 2.1 beschriebene HTF stellt der Einsatz für den Wärmetransport zur nachhaltigen Stromerzeugung in solarthermischen Kraftwerken dar. Vor allem bei den solarthermischen Parabolrinnenkraftwerken findet es Anwendung in großen Mengen.

Solarthermische Parabolrinnenkraftwerke sind Kraftwerke, die Sonnenenergie nutzen, um Dampf zu erzeugen und damit Turbinen anzutreiben die wiederum zur Stromerzeugung mittels Generatoren genutzt werden.[7]

Diese Art der CSP bestehen in der Regel aus einer Reihe von parabolisch geformten Spiegeln, die auf einer Achse angeordnet sind und so das Sonnenlicht über die gesamte Länge auf ein Absorberrohr konzentrieren. In diesen Absorberrohren befindet sich ein im Kreislauf geleitetes HTF wie Dowtherm A. Dieses wird dadurch in den Rohren erhitzt und transportiert die aufgenommene Wärme aus dem Solarfeld des Kraftwerkes zu einem zentralen Wärmetauscher. Dort wird die Wärme an einen weiteren Wärmeträgerkreislauf weitergegeben, der oft auf Wasser basiert, um Dampf zu erzeugen. Der erzeugte Dampf wird im Anschluss durch eine Turbine geleitet, welche wiederum mit einem Generator verbunden ist, welcher die bei der Entspannung des Dampfes freigewordene Energie elektrisch nutzbar macht. Ein Schema des beschriebenen Kraftwerkes ist in Abbildung 2 dargestellt. [9]

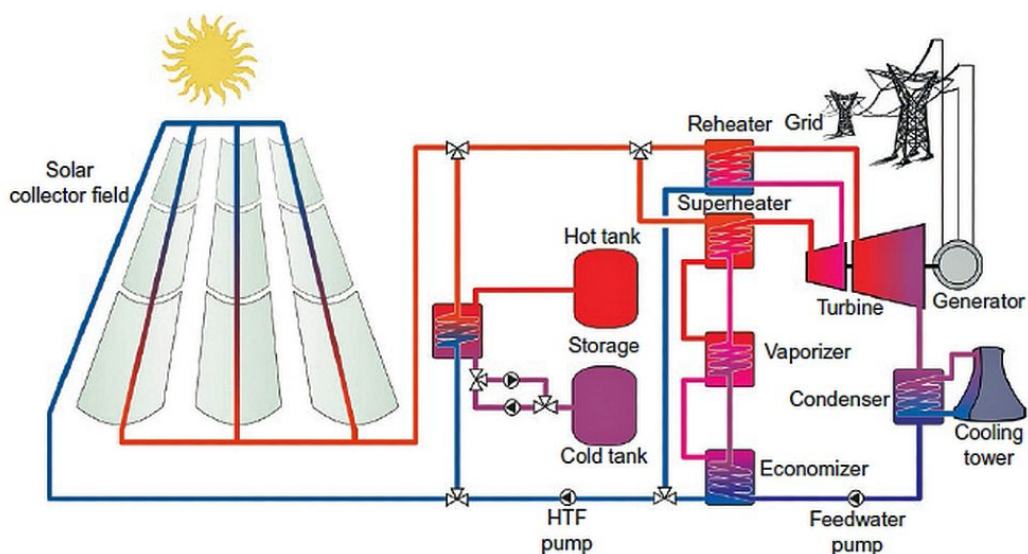


Abbildung 2: Schema eines solarthermischen Parabolrinnenkraftwerkes [8]

Das HTF spielt dabei eine unverzichtbare Rolle beim Betrieb eines solchen Parabolrinnenkraftwerkes. Aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften ist es in der Lage, einen effizienten Wärmetransport zu gewährleisten. Außerdem kann die Anlage durch die Verwendung von Dowtherm A als Wärmeträger bei höheren Temperaturen

betrieben werden, was einen höheren Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerkes und somit eine effiziente Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie zur Folge hat. Der Einsatz von Dowtherm A trägt somit zu einer nachhaltigeren Energieerzeugung bei. Stand 2015 waren es acht CSP Anlagen in Spanien, die mit der eutektischen Mischung aus BP und DPO als Wärmeträger arbeiten.

Neben Wärmeträgern wie Dowtherm A, können allerdings auch andere HTF angewandt werden. So sind zum Beispiel Salzschmelzen und Silikonöle attraktive Alternativen, weil diese ebenso höhere Betriebstemperaturen ermöglichen. [13]

### 2.3 Autoklaven

Autoklaven sind verschließbare Druckbehälter, die zur Durchführung chemischer Reaktionen unter hohen Temperatur- und Druckanforderungen verwendet werden. Sie werden vor allem dann in der chemischen Forschung und industriellen Prozessen eingesetzt, wenn präzise regulierbare Reaktionsbedingungen von Nöten sind.

Typischerweise bestehen Autoklaven aus einem robusten Metallbehälter, welcher gasdicht verschlossen werden kann. Von außen kann die Temperatur im Inneren, meist elektrisch, reguliert werden und mit Hilfe eines Ventils mit Gasanschluss ein hoher Überdruck erzeugt werden. So lassen sich Reaktionen durchführen, die unter normalen bzw. Umgebungsbedingungen nicht stattfinden würden. Oftmals befinden sich in Autoklaven außerdem Anschlussmöglichkeiten für Berstscheiben, welche als Sicherheitsmechanismus für Gefahren bei zu hohem Druck fungieren und häufig mit einem Sicherheitsventil kombiniert sind. Des Weiteren finden sich häufig Anschlüsse für Thermometer und Manometer, um die Reaktionsbedingungen zu überwachen und einzustellen und gasdichte Rühreranschlüsse, um die Homogenität der in den Autoklaven eingebrachten Probe zu gewährleisten.

Mit Autoklaven lassen sich eine Vielzahl von Reaktionstypen durchführen, weshalb sie in verschiedenen Bereichen in der Forschung und Industrie eingesetzt werden können. So sind sie nicht nur entscheidend für die chemische Synthese und Forschung, sondern ebenso für die pharmazeutische Industrie, die Lebensmittelverarbeitung, die Materialwissenschaft oder die biologische Forschung.

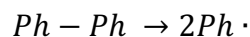
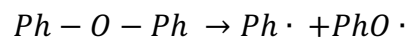
Autoklaven werden allerdings nicht nur zur Herstellung und Erforschung von Produkten angewandt, sondern vor allem in der Medizin und Biotechnologie zur Sterilisation von Gerätschaften und Laborausrüstung.

## 2.4 Alterung und Alterungsreaktionen

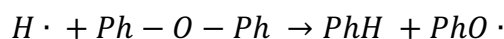
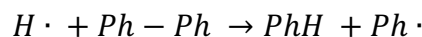
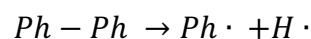
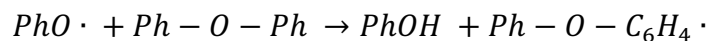
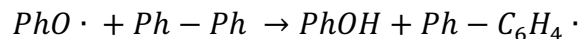
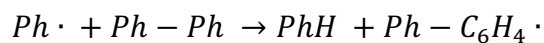
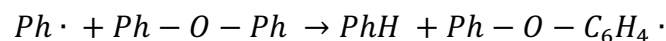
Die Alterung bezeichnet in diesem Fall die thermisch induzierte Zersetzung des Wärmeträgers und die damit einhergehende Bildung bestimmter Zersetzungs- und Abbauprodukte, sowie die Veränderung seiner Eigenschaften unter Beeinträchtigung seiner Funktion.

Da die Alterung des HTF vor allem bei Temperaturen oberhalb von 400 °C sehr schnell voranschreitet, ist die Arbeitstemperatur für solarthermische Kraftwerke, die die eutektische Mischung aus BP und DPO zum Transport der Wärme aus dem Solarfeld nutzen, auf 400 °C beschränkt. Zwar findet die Alterung auch unterhalb dieser Temperatur statt, allerdings läuft in diesem Fall langsamer ab und es kann eine längere Betriebsdauer mit diesem HTF gewährleistet werden.

Vorangegangenen Analysen und Studien zu diesem Thema lässt sich entnehmen, dass die Alterung durch die thermische Spaltung von BP und DPO in jeweils zwei Radikale initiiert wird. Dies wird auch als Startreaktion bezeichnet. [15]

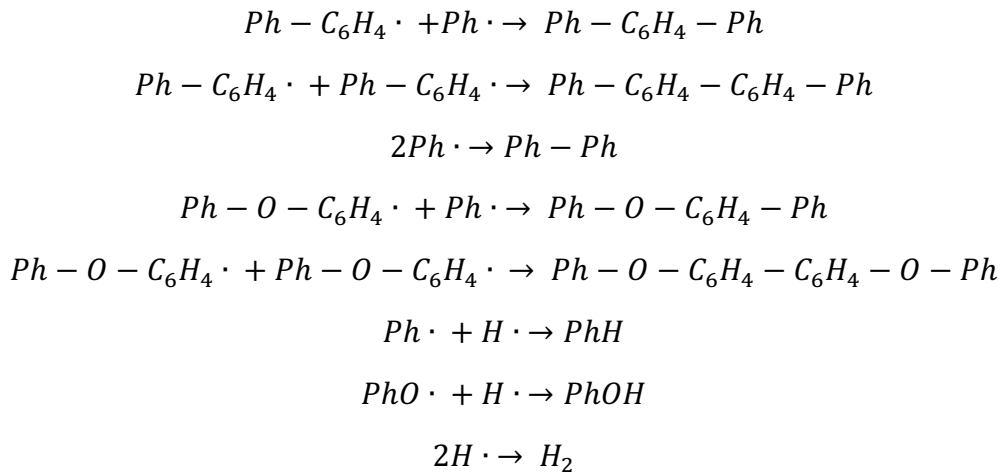


Diese Radikale, als sehr reaktive Teilchen, führen zu sogenannten Kettenreaktionen, die die Bildung anderer Radikale zur Folge hat, welche ebenfalls an weiteren Kettenreaktionen beteiligt sind. Auch zur Bildung leichtsiedender Abbauprodukte (LB) wie Benzol und Phenol kann es kommen. Die Folgenden Kettenreaktionen sind denkbar [16]:



Reagieren wiederum zwei Radikale miteinander, kommt es zum Kettenabbruch und es entstehen ebenfalls Benzol und Phenol, sowie schwerer siedende Abbauprodukte (HB), wie zum Beispiel Terphenyle, Quarterphenyle und Phenoxybi- beziehungsweise

triphenyle. Dabei sind verschiedene Isomere der Ter- und Quarterphenyle denkbar. Auch zur Bildung von Wasserstoff kann es kommen.



Außerdem zeigt die Erfahrung, dass die Alterung des HTF nicht nur von der Temperatur, der es ausgesetzt wurde abhängt, sondern ebenso von der Reinheit des ungebrauchten Wärmeträgers, sowie anderen Verunreinigungen, wie Abrieb von Pumpen und anderen Bauteilen und Oberflächen innerhalb der Anlage. Auch die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte beeinflusst die weitere Alterung des HTF. [14]

Mit der Alterung des HTF gehen verschiedene Folgen einher. So spielt vor allem die Wasserstoffbildung eine große Rolle, da sie die Vakuumisolation der Absorberrohre stört. Studien haben vor allem gezeigt, dass bei Betriebstemperaturen oberhalb von 400 °C, signifikant höhere Wasserstoffkonzentrationen zu verzeichnen sind. Aus diesem Grund wurden verschiedene Überwachungsmethoden entwickelt, um extreme Wasserstoffanreicherungen zu vermeiden. Heutzutage sind deshalb Gettermaterialien in die Absorberrohre eingebaut, um den entstehenden Wasserstoff aufzunehmen. [11]

Auch die Veränderungen in Dichte und Viskosität stellen Probleme für den Betrieb der Anlage dar. So geht mit der Akkumulation von schwersiedenden Komponenten, die Erhöhung der Dichte und Viskosität einher. Dies hat wiederum einen höheren energetischen Aufwand zur Folge, da es schwerer wird das HTF im Kreislauf zu pumpen. Wobei sich die Veränderungen bei Einhalten der maximalen Betriebstemperatur in einem Rahmen bewegen, der einen Betrieb der Anlage mit demselben HTF über mehrere Jahre ermöglicht.

## 2.5 Reaktionskinetik und Arrhenius-Modell

Die Reaktionskinetik ist ein zentrales Gebiet in der Chemie, in dem es um die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen und deren Einflussfaktoren geht. So wird die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen im Wesentlichen von der Temperatur, bei der die Reaktion abläuft und der Konzentration der Ausgangsstoffe bestimmt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist daher nach dem Zeitgesetz auch als Konzentrationsänderung  $dc$  pro Zeit  $dt$  definiert und hat je nachdem, ob der betrachtete Stoff abgebaut oder gebildet wird ein positives oder negatives Vorzeichen. Nach dem Geschwindigkeitsgesetz hängt die Reaktion dann zusätzlich von einer Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Reaktionsordnung  $n$  ab.

Gl. 1

$$r = \frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$$

Die Temperaturabhängigkeit steckt in dieser Beziehung in der Geschwindigkeitskonstante  $k$ , welche ihrerseits von der Temperatur, der das reagierende System ausgesetzt ist, abhängt. Dieser Zusammenhang wird von der sogenannten Arrhenius-Gleichung beschrieben, welche wie folgt lautet.:

Gl. 2

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

Dabei steht  $k_0$  für den Stoßfaktor,  $E_A$  für die Aktivierungsenergie der Reaktion,  $R$  für die allgemeine Gaskonstante und  $T$  für die Temperatur in Kelvin.

Für die Auswertung kinetischer Daten, um die reaktionskinetischen Parameter zu ermitteln, stehen dabei zwei Wege zur Verfügung: die Integral- und die Differentialmethode. Im Folgenden wird nur die Differentialmethode betrachtet, da die Integralmethode nur bei ganzzahligen Reaktionsordnungen angewandt werden kann.

Der erste Schritt der reaktionskinetischen Auswertung mittels der Differentialmethode besteht darin, die Konzentration gegen die Zeit aufzutragen. Im Anschluss bestimmt man zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Anstieg dieser Kurve den differentiellen Term  $\frac{dc}{dt}$ . Logarithmiert man die eingangs dargestellte Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit folgt:

Gl. 3

$$\ln r = \ln \frac{dc}{dt} = \ln k + n \cdot \ln c$$

Durch das Logarithmieren entsteht also ein linearer Zusammenhang. Trägt man nun  $\ln \frac{dc}{dt}$  gegen  $\ln c$  auf, lässt sich aus dem Anstieg die Reaktionsordnung und aus dem Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante bestimmen. Die Geschwindigkeitskonstante lässt sich danach wiederum in die Arrhenius-Gleichung einsetzen, um die Aktivierungsenergie der Reaktion zu bestimmen. Dafür wird die Arrhenius-Gleichung ebenfalls logarithmiert und so linearisiert.

Gl. 4

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Trägt man nun noch  $\ln k$  gegen  $\frac{1}{T}$  auf, kann man mittels der allgemeinen Gaskonstante aus dem Anstieg die Aktivierungsenergie der vorliegenden Reaktion und aus dem Achsenabschnitt den Stoßfaktor bestimmen. Dafür muss die Reaktion allerdings bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden und zu verschiedenen Zeitpunkten während der Reaktion eine Konzentrationsbestimmung erfolgen. [17]

## 2.6 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine äußerst vielseitige chromatographische Analysenmethode, die häufig in der analytischen Chemie eingesetzt wird. Sie wird in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, darunter die Umweltanalytik, Lebensmittelprüfung, pharmazeutische Qualitätskontrolle, Forensik und mehr. Ihr Funktionsprinzip beruht auf der Trennung von Stoffgemischen in ihre einzelnen Bestandteile durch Wechselwirkungen mit einer stationären und einer mobilen Phase. Dabei ermöglicht die GC die genaue quantitative und qualitative Analyse von gasförmigen oder flüchtigen Substanzen.

Bei der Gaschromatographie fungiert ein Inertgas, üblicherweise Helium, als Trägergas, welches die Probe durch die Säule transportiert, die mit einer dünnen Schicht der stationären Phase beschichtet ist. Diese stationäre Phase besteht typischerweise aus einem Gel aus Polyorganosiloxanen, das auf der Innenwand der Säule aufgetragen ist. Die Probe wird in die mobile Phase injiziert und passiert die Säule, wobei die einzelnen Komponenten des Gemischs unterschiedlich stark mit der stationären Phase interagieren. Diese Interaktionen führen zu unterschiedlichen Retentionszeiten, die im Chromatogramm graphisch dargestellt werden. Die Retentionszeit ist die Zeit, die eine Komponente benötigt, um von der Injektion bis zur Detektion zu gelangen, und sie dient der Identifizierung der einzelnen Substanzen des Stoffgemisches.

Neben der Wechselwirkung mit der stationären Phase können auch andere Faktoren wie verschiedene Siedepunkte, Polarität und Molekülgröße zur Trennung der Komponenten beitragen.



Ein Gaschromatograph besteht aus mehreren Komponenten, darunter der Injektor, der die Probe verdampft und in den Gasstrom einführt, die Säule mit der stationären Phase und dem Säulenofen, der die Temperaturkontrolle ermöglicht, sowie dem Detektor, der die einzelnen Komponenten detektiert. Unter verschiedenen Detektortypen ist der Flammenionisationsdetektor (FID) besonders häufig in der Gaschromatographie anzutreffen. Der FID besteht aus einer Flamme, die durch eine Mischung aus Wasserstoff und synthetischer Luft angetrieben wird und zwei Elektroden. Wenn die zuvor getrennten Moleküle in den Detektor gelangen, werden ihre Kohlenstoffatome ionisiert, wodurch ein Strom zwischen den Elektroden erzeugt, gemessen und als Signal im Chromatogramm dargestellt wird. Durch die Analyse dieser Signale kann die Zusammensetzung des analysierten Gemischs genau bestimmt werden.

Die Gaschromatographie bietet eine hohe Auflösung, Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit. Durch die ständige Weiterentwicklung von Instrumenten und Methoden bleibt die Gaschromatographie ein wichtiges Werkzeug für die Forschung und industrielle Anwendungen. [18]

## 2.7 Mikro- bzw. Kugelrohrdestillation

Die Kugelrohrdestillation als eine Art der Destillation, ist eine thermische Trenntechnik mit der es möglich ist, ein Stoffgemisch nach Siedepunkten in seine Reinstoffe zu trennen. Sie findet häufig Anwendung in der chemischen Laborpraxis, wenn es darum geht, Syntheseprodukte zu isolieren und zu reinigen, da sie nur sehr geringe Probenmengen erfordert. Aus diesem Grund wird sie auch häufig als Mikrodestillation bezeichnet.

Die Apparatur der Kugelrohrdestillation besteht im Wesentlichen aus einem Glasofen, dessen Temperatur geregelt werden kann, einem verschiebbaren Motor, der die Rotation des Kugelrohrs gewährleistet, einer Vakuumpumpe, um die Apparatur zu evakuieren und möglichst niedrige Siedepunkte herbeizuführen, einem Glasrohr, welches mit der Apparatur verbunden ist und Glaskugeln, die über Normschliffe miteinander und mit dem Glasrohr verbunden sind. Außerdem braucht es eine Vorrichtung zur Kühlung der ersten sich außerhalb des Ofens befindlichen Kugel. [19]

Zur Destillation wird im ersten Schritt die Probe in die Siedekugel überführt und diese samt der anderen Glaskugeln und des Glasrohres an der Apparatur befestigt. Es folgt das Evakuieren des Systems unter Rotation des Kugelrohres, um leichtflüchtige Lösungsmittelreste zu entfernen. Im Anschluss wird die Temperatur wie gewünscht eingestellt. Durch die Rotation erfolgt eine schonende Destillation aus dem Film an der Innenwand der Siedekugel. Der Dampf wird durch Kühlung der benachbarten Kugel mit Wasser, Eis oder einem anderen Kühlmittel als Kondensat aufgefangen.

Die Apparatur kann auch für fraktionierte Destillationen verwendet werden, indem man den Ofen nach der Destillation in die erste benachbarte Kugel herunterkühlt und diese Kugel ebenfalls in den Ofen schiebt. Dies kann je nach Anzahl der zur Verfügung stehenden Glaskugeln wiederholt werden.

### 3. Methoden und Durchführung

#### 3.1 Durchführung und Aufbau der Alterungsexperimente

Die Durchführung der Alterungsexperimente und die im Anschluss vorgesehenen Auswertungsschritte orientieren sich an der DIN 51528 aus dem Jahre 1998. Diese schreibt vor, dass die Alterung in Ampullen aus Borosilikatglas eingeschmolzen oder in Prüfgefäßen aus nichtrostendem Stahl gasdicht eingeschlossen werden müssen [21]. Für diese Arbeit wurde sich, aufgrund der Tatsache, dass keine gasförmigen Zersetzungsprodukte untersucht werden sollen, für ein solches metallisches Prüfgefäß entschieden.

Der Aufbau für die Alterungsversuche besteht daher im Wesentlichen aus zwei Parr 300 ml Mini-Reaktoren. Diese Reaktoren ermöglichen die Aufrechterhaltung einer bestimmten Temperatur und eines festgelegten Drucks während der Alterungsreaktion. Jeder Reaktor ist mit einer Steueranlage verbunden, die die Temperatur und den Rührer mit seinem Motor regulieren kann. Der Rührer ist an der Spitze des Gestells angebracht, das den Reaktor hält, und ragt mittig von oben in den Reaktor hinein. Die Temperatur wird durch ein Thermoelement Typ K gemessen, das sich in einem Tauchrohr befindet und in den Reaktor eingelassen ist. Auf diese Weise kann die Steueranlage die Heizmanschetten um die Reaktorbehälter gezielt regeln. Am Kopf jedes Reaktors befinden sich drei Ventile, ein Manometer und ein Auslass. Der Auslass ist mit einer Berstscheibe verbunden, die ein wichtiges Sicherheitselement darstellt. Wenn der Druck den maximal zulässigen Wert erreicht (69 bar), öffnet sich die Berstscheibe am Auslass, und der Inhalt des Reaktors wird in den Abzug abgelassen. Die Ventile haben unterschiedliche Funktionen: Eines ist für den Anschluss einer Vakuumpumpe vorgesehen, um einen Unterdruck im Reaktor zu erzeugen, der es ermöglicht, das Wärmeübertragermedium in den Reaktor zu saugen. Das zweite Ventil dient zur Probenentnahme über eine 1/16-Zoll-Kapillare. Das dritte Ventil dient der Überlagerung des Wärmeübertragermediums mit Stickstoff und ist über eine 1/8-Zoll-Kapillare mit dem Stickstoffnetz des Labors verbunden. Um beide Reaktoren gleichzeitig mit Stickstoff zu versorgen, wurde die 1/8-Zoll-Kapillare geteilt und ein T-Stück eingebaut. Zusätzlich ist an jedem Reaktor ein Ashcroft-Drucksensor angebracht, der neben dem Manometer eine digitale Drucküberwachung ermöglicht. Die Daten können mit einem Ahlborn Almemo 2590-2 Universalmessgerät aufgezeichnet werden. An dieses Messgerät sind auch zwei Thermoelemente Typ N angeschlossen, um die Temperatur im Reaktor kontinuierlich aufzuzeichnen. Diese Thermoelemente befinden sich zusammen mit den anderen im Tauchrohr des Reaktors. Zusätzlich muss der Motor des Rührers gekühlt werden. Hierfür wird ein Julabo CF31 Kryothermostat verwendet, das Wasser durch den Kreislauf an den Motoren beider Reaktoren pumpt, um eine ausreichende Kühlung sicherzustellen.

Der Aufbau ist beschriftet anhand eines Reaktors in Abbildung 3 dargestellt. Abbildung 23 (Anhang) zeigt den Aufbau mit beiden Reaktoren.

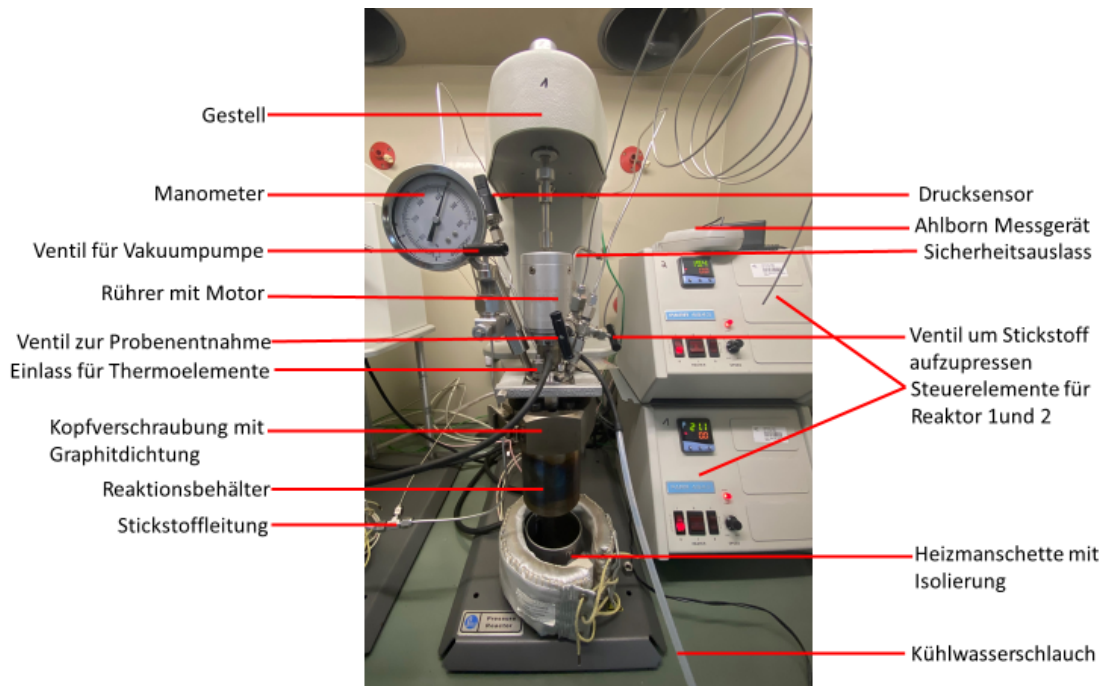


Abbildung 3: beschrifteter Versuchsaufbau der Alterungsexperimente

Insgesamt wurden vier Messreihen bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Es wurde sich für Messreihen bei 380, 390, 400 und 410 °C entschieden, da das HTF in solarthermischen Anlagen bei Temperaturen bis 400 °C zugelassen ist und die Alterungsexperimente sich so nah wie möglich an den Bedingungen in einer solchen Anlage orientieren sollten. Dadurch, dass zwei Reaktoren zur Verfügung standen, konnten zwei dieser Messreihen parallel betrieben werden. Der Ablauf sah dabei für jede Messreihe gleich aus. Gestartet wurde, nachdem die Reaktoren gasdicht verschlossen wurden, mit der Einwaage an ungebrauchtem Dowtherm A in Laborfläschchen. Die genau eingewogenen Mengen jeder Messreihe sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Einwaage Dowtherm A jeder Messreihe

T [°C]	m [g]
380	184,36
390	184,10
400	185,31
410	185,10

Nach der Einwaage erfolgte das Befüllen der Reaktoren mit der jeweiligen Probe, indem eine Vakuumpumpe an dem dafür vorgesehenen Ventil angeschlossen und damit ein Unterdruck im Reaktor erzeugt wurde. Anschließend wurde eine Kapillare, die ausschließlich für das Befüllen der Reaktoren verwendet wurde, in das Laborfläschchen getaucht und die Probe in den Reaktor eingesaugt. Die nächsten Schritte bestanden darin, den Rührer zu starten, die Heizmanschetten zu montieren und die gewünschte

Temperatur an den Steuerelementen einzustellen. Zusätzlich wurde in beiden Reaktoren Stickstoff von 2 bar aufgedrückt. Schließlich wurde der Heizvorgang gestartet und gewartet bis die Reaktoren die eingestellte Temperatur erreicht haben. Zu diesem Zeitpunkt wurden der Datenlogger gestartet und zusätzlich die Zeit notiert. Nach exakt 120 Stunden, wurde der Versuch gestoppt, die Reaktoren abgekühlt und jeweils 25 ml Probe entnommen. Dies erfolgte analog solange bis 480 Stunden erreicht wurden. Nach exakt 480 Stunden erfolgten nach der Probenentnahme die Demontage der Reaktoren und die Entnahme der übrig gebliebenen Probe. Die Reaktoren und alle hineinragenden Elemente wurden im Folgenden mit Aceton gespült und abdampfen gelassen. Im Anschluss wurden die nächsten beiden Messreihen analog vorbereitet und gestartet. Nach Abschluss aller vier Messreihen wurden die Reaktoren, um sie zu reinigen, einen Tag lang mit Isopropanol ausgekocht.

### 3.2 Verdünnungsreihe aus Kraftwerksproben

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, die Konzentration an Leicht- und Schwersiedern in der gealterten Probe, mit den Daten der Dichte- und Viskositätsmessung in Korrelation zu bringen. Da es allerdings nicht zu erwarten ist, dass die Unterschiede der Änderungen der Dichte und Viskosität zwischen den in dieser Arbeit eher kurzen Messreihen signifikant groß sind, wurde jeweils eine Verdünnungsreihe für Leicht- und Schwersieder hergestellt, um einen besseren Überblick zu bekommen.

Für diese Verdünnungsreihen wurden zwei Proben von Dowtherm A benutzt, welche in einem solarthermischen Kraftwerk in Spanien, entnommen wurden.

Die Proben wurden zunächst mittels GC-FID auf ihre Konzentrationen an Leicht-bzw. Schwersieder untersucht. Die entsprechenden Chromatogramme sind in den Abbildungen 24 und 25 im Anhang dargestellt. Nach Erhalt der Ergebnisse wurde jeweils eine Verdünnungsreihe spezifisch für Leicht- und Schwersieder hergestellt. Die Konzentrationen der hergestellten Verdünnungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

*Tabelle 2: Konzentrationen der Verdünnungsreihen*

Leichtsieder [%]	Schwersieder [%]
1	11
3	13
5	15

Nach der Herstellung der Verdünnungen wurden sie, wie alle für diese Arbeit gealterten Proben, mit Hilfe des Viskosimeters auf ihre Dichten und Viskositäten untersucht. Die Methode und Durchführung dieser Messung ist in Kapitel 3.4 „Messung der Dichte und Viskosität“ beschrieben.

### 3.3 Bestimmung des Zersetzungsgrades

Die effektive Analyse von Proben erfordert eine präzise Einstellung der Methodik, um genaue Ergebnisse zu gewährleisten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, auch weil die Norm es so will, für die Analyse der gealterten Proben ein Agilent GC 8890 GC System mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) betrieben. Dabei wurde eine bestimmte Methode verwendet, die bereits vor dieser bestand und darauf ausgelegt wurde, die Zersetzungsprodukte in Form von Leicht- und Schwersiedern, sowie die Hauptkomponenten genau zu quantifizieren. Eine qualitative Analyse jeder Komponente ist damit allerdings nicht machbar.

Zunächst wurde die Injektionsmethode so eingestellt, dass 0,1 µL der Probe bei einer Temperatur von 380 °C und einem Druck von 0,658 bar in den Gaschromatographen injiziert wurden. Helium, als Trägergas, wurde mit einer Strömungsrate von 2,143 ml/min und einem Druck von 0,658 bar durch das System geleitet.

Für die chromatographische Trennung wurde eine Agilent 19091 J-413 HP-5 Säule verwendet. Diese Säule hat eine Länge von 30 m, besitzt einen Durchmesser von 320 µm und eine Filmdicke von 0,25 µm. Der Film setzt sich aus einer Mischung von 95 % Polydimethylsiloxan und 5 % Polydiphenylsiloxan zusammen.

Während des Messvorgangs wurde der Säulenofen von 50 °C auf 320 °C erhitzt, wobei eine Aufheizrate von 5 °C/min eingestellt wurde. Anschließend wurde die Temperatur für 40 Minuten bei 320 °C konstant gehalten, um möglichst alle schwersiedenden Zersetzungsprodukte zu erfassen.

Die Detektion der Verbindungen erfolgte mittels des Flammenionisationsdetektors (FID), der bei 340 °C betrieben wurde. Es wurde ein Wasserstoffstrom von 30 ml/min und ein synthetischer Luftstrom von 25 ml/min verwendet.

Die Methode wurde vor der Anwendung auf die gealterten Proben anhand einer Probe des ungebrauchten Dowtherm A getestet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigten, dass die Methode nicht optimal für die saubere Trennung der beiden Hauptkomponenten geeignet ist, aber für die Quantifizierung von BP und DPO in Summe sowie der Leicht- und Schwersieder jeweils verwendet werden kann. Die Methode erfüllte daher die Anforderungen der Analyse der im Verlaufe der Arbeit erzeugten Proben.

Da der verwendete Gaschromatograph außerdem über einen Autosampler verfügte, war eine Analyse aller Proben in einem Durchgang möglich, was zusätzliche Fehlerquellen, die durch eine Analyse der Proben in mehreren Durchgängen denkbar wären, minimierte.

### 3.4 Messung der Dichte und Viskosität

Die Dichte- und Viskositätsmessungen der für diese Arbeit gealterten Dowtherm A Proben, sowie der hergestellten Verdünnungen wurden jeweils mit einem Anton Paar SVM 3001 Viskosimeter durchgeführt.

Mit diesem Messgerät ist die Bestimmung der Dichte- und Viskosität in einem Bereich von  $-60\text{ °C}$  bis  $135\text{ °C}$  möglich. Dabei werden die Dichte und die Viskosität simultan in zwei verschiedenen Messzellen gemessen. Das Messprinzip der Viskositätsmesszelle basiert auf einem rotierenden Rohr, das mit der zu untersuchenden Probe gefüllt ist und von einem Motor mit einer Geschwindigkeit von 3500 Umdrehungen pro Minute betrieben wird. Innerhalb des mit der Probe gefüllten Rohrs befindet sich ein Rotor, der mit einem Magneten ausgestattet ist und daher keine direkte Berührung mit den Wänden des Rohrs hat. Die Scherkräfte der Probe bewegen den Rotor, während Verwirbelungen in der Probe, die durch den Magneten erzeugt werden, ihn abbremsen. Dies führt zu einer stabilen Gleichgewichtsgeschwindigkeit des Rotors, die von einem Sensor erfasst wird. Die dynamische Viskosität wird aus diesen Daten berechnet und als Ergebnis ausgegeben [20]. Eine schematische Darstellung dieses Messprinzips ist in Abbildung 4 dargestellt.

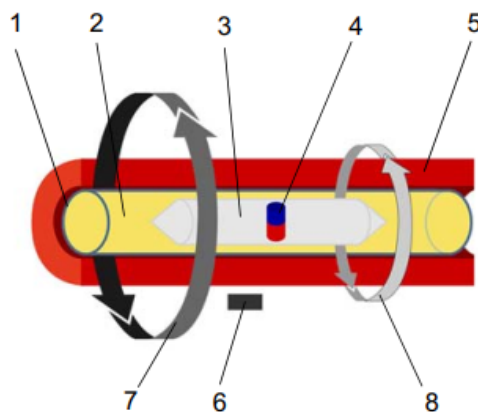


Abbildung 4: Messprinzip der Viskositätsmesszelle des Anton Paar SVM 3001 Viskosimeters [20]

mit:

1. Messzelle (Rohr)
2. Probenflüssigkeit
3. Rotor
4. Magnet
5. Zellblock (Kupfer)
6. Messsensor
7. Kontrollierte Rohrgeschwindigkeit (3500 1/min)
8. Gleichgeschwindigkeit des Rotors

Die Dichtemesszelle setzt sich aus einem U-Rohr-Oszillator und zwei Piezoelementen zusammen. Zur Bestimmung der Dichte wird das U-Rohr des Oszillators mit der Probe gefüllt. Anschließend wird der gesamte Oszillator über das erste Piezoelement angeregt und somit in Schwingung versetzt. Diese Anregung erfolgt nur einmalig. Der Schwingungsabfall wird dann über das zweite Piezoelement in ein detektierbares Signal umgewandelt und aufgezeichnet. Dieses Signal kann zur Berechnung eines Dichtemesswerts genutzt werden, da der Schwingungsabfall und somit die Dämpfung der Oszillation von der Dichte der Probe abhängig ist [20]. Eine schematische Darstellung des Messprinzips der Dichtemesszelle ist in Abbildung 5 dargestellt.

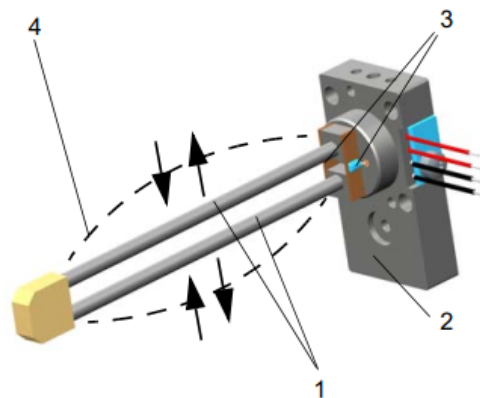


Abbildung 5: Messprinzip der Dichtemesszelle des Anton Paar SVM 3001 Viskosimeters [20]

mit:

1. Oszillatortube
2. Verbindungsstück
3. Piezoelemente
4. Schwingung

Für die Bestimmung der Dichte und Viskosität wurden jeweils 8 ml der entsprechenden Probe mittels eines 0,2 µm PTFE-Membran Filter filtriert. Anschließend wurden wiederum 5 ml der filtrierten Probe in eine Spritze aufgenommen. Dabei war es wichtig, keine Blasen in die Spritze zu ziehen, da das Gerät ansonsten keine vertrauenswürdigen Messergebnisse produziert. Die gefüllte Spritze wurde anschließend an der dafür vorgesehenen Stelle auf dem Messgerät platziert. Es wurden 1,5 ml Probe in das Gerät gedrückt, um die Messzellen vorzubenetzen und anschließend 1 ml zur Messung nachgedrückt. Schließlich wurde die Messung gestartet. Dabei durchlief die Probe in 10 K Schritten einen Temperaturbereich von 20 °C bis 120 °C, wobei bei jeder Temperatur ein Messwert aufgenommen wurde.

### 3.5 Aufbau und Durchführung Kugelrohrdestillation

Da in der DIN 51528 ebenfalls vorgeschrieben ist, dass der unverdampfbare Rückstand der gealterten Wärmeträgerproben bei einem Gehalt ab 0,5 % berücksichtigt werden muss, spielte diese Bestimmung neben der Analyse mittels GC-FID eine wichtige Rolle bei der Untersuchung der Alterung.

Für die Messung wurde eine Apparatur bestehend aus einem Büchi Glasofen B-585 mit Einsatz für die Kugelrohrdestillation, einer Vakuumpumpe, sowie einem Drucksensor für den Vakuumbereich aufgebaut. Der Einsatz für die Kugelrohrdestillation seinerseits bestand aus drei Glaskugeln und dem Dampfleitungsrohr, welche jeweils über Normschliffe und Metallklemmen verbunden werden konnten. Der Aufbau dieser Apparatur kann Abbildung 6 entnommen werden.

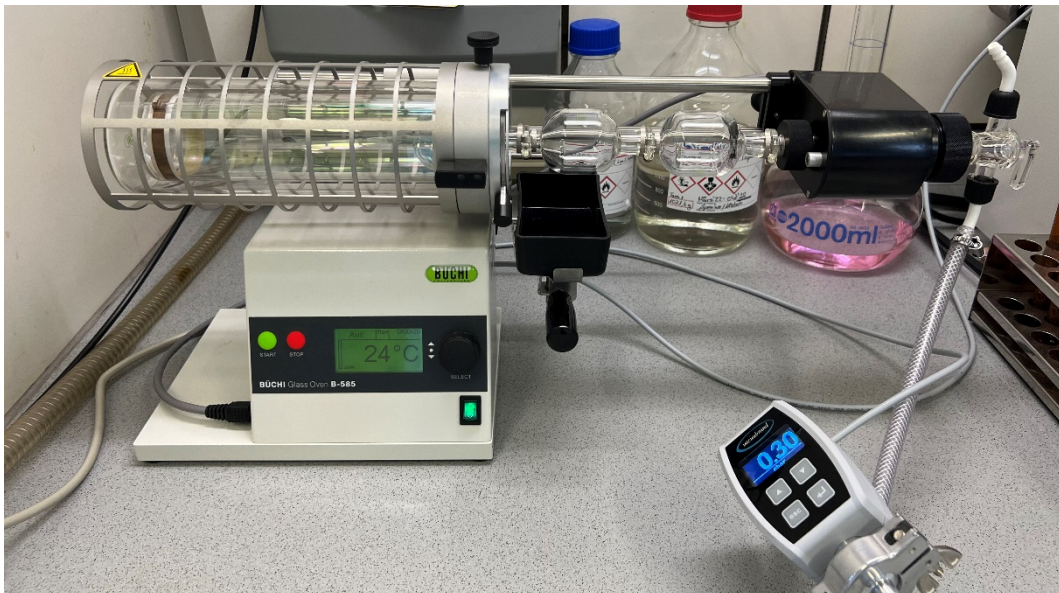


Abbildung 6: Apparatur zur Kugelrohrdestillation

Im Detail sah die Durchführung so aus, dass alle drei Kugeln zuerst leer nach dem Fetten der Schliffe gewogen wurden. Anschließend wurde die zu untersuchende Probe in die Siedekugel eingewogen. Begonnen wurde mit einer Probe des 480 Stunden bei 410 °C gealterten Dowtherm A, da hier Möglichkeit zur Bildung von unverdampfbar Zersetzungsprodukten am größten war. Zur Überprüfung dieser Erwartung fand weiterhin eine Untersuchung des 480 Stunden bei 400 °C gealterten HTF statt. Eine Übersicht über die eingesetzten Mengen der Proben ist in Tabelle 3 dargestellt.



Tabelle 3: eingesetzte Mengen zur Kugelrohrdestillation

Probe	Einsatz [g]
DTA-MK-480h-410°C	4,0190
DTA-MK-480h-400°C	4,0177

Nach der Einwaage wurden die Kugeln miteinander und über das Dampfführungsrohr mit der Apparatur verbunden. Im nächsten Schritt wurde die Rotation gestartet und das Vakuum angelegt. Dabei konnte bei der 410 °C-Probe ein Druck von 0,31 mbar und bei der 400 °C Probe ein Druck von 0,26 mbar erreicht werden, wobei sich diese Drücke während der Destillation allerdings auf bis zu 0,46 mbar erhöhten. Destilliert wurde in beiden Fällen bis zu einer Ofentemperatur von 250 °C, da dies ebenfalls durch die DIN 51528 vorgeschrieben ist. Als Kühlmittel wurde Eiswasser verwendet. Aus diesem Grund kam es zum Gefrieren der kondensierten Probe in der gekühlten Kugel, da die eutektische Mischung aus BP und DPO einen Schmelzpunkt von 12 °C aufweist.

## 4. Darstellung der Ergebnisse

Dieses Kapitel dient der Präsentation der Messergebnisse ohne eine Auswertung vorzunehmen. Die gesammelten Daten der analytischen Untersuchungen sollen hier lediglich dargestellt und beschrieben werden. Darunter zählen die Chromatogramme der Analyse mittels GC-FID, die daraus resultierenden Konzentrations-Zeit-Verläufe, die Dichte- und Viskositätsmessdaten der gealterten Proben sowie die Ergebnisse der Kugelrohrdestillation.

### 4.1 Gaschromatographie – Zersetzungsgrad

Um den Zersetzungsgrad und die Gehalte an LB und HB zu bestimmen, wurde eine Untersuchung der jeweiligen Proben jeder der vier Messreihen mittels eines GC-FID Systems durchgeführt. Die dafür verwendete Methode wurde in Kapitel 3.3 „Bestimmung des Zersetzungsgrades“ beschrieben.

Für jede Messreihe ergaben sich dabei vier Proben, da jeweils eine Probennahme bei 120, 240, 360 und 480 Stunden stattfand. Im Folgenden sind beispielhaft die vier erhaltenen Chromatogramme der 410 °C-Messreihe dargestellt (Abbildungen 7-10). Die Chromatogramme der anderen drei Messreihen sind in den Abbildungen 26 bis 37 im Anhang zu finden.

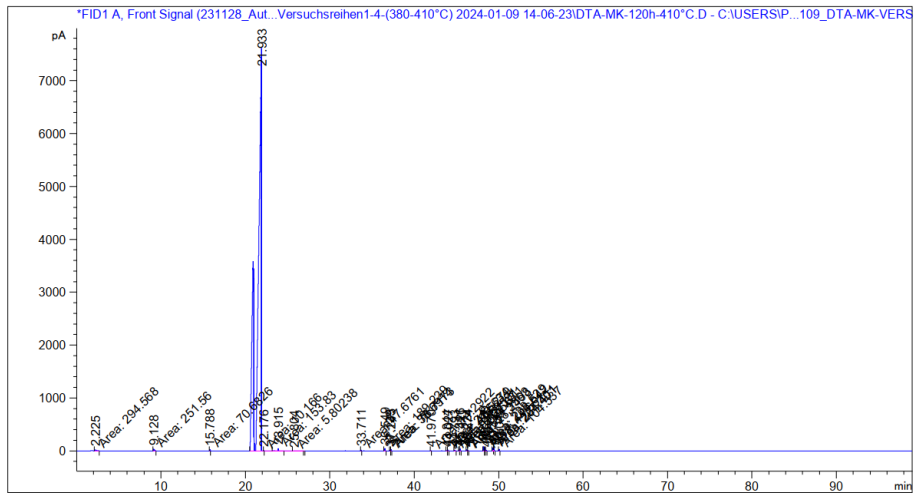


Abbildung 7: Gaschromatogramm 120 h-Probe der 410 °C-Messreihe

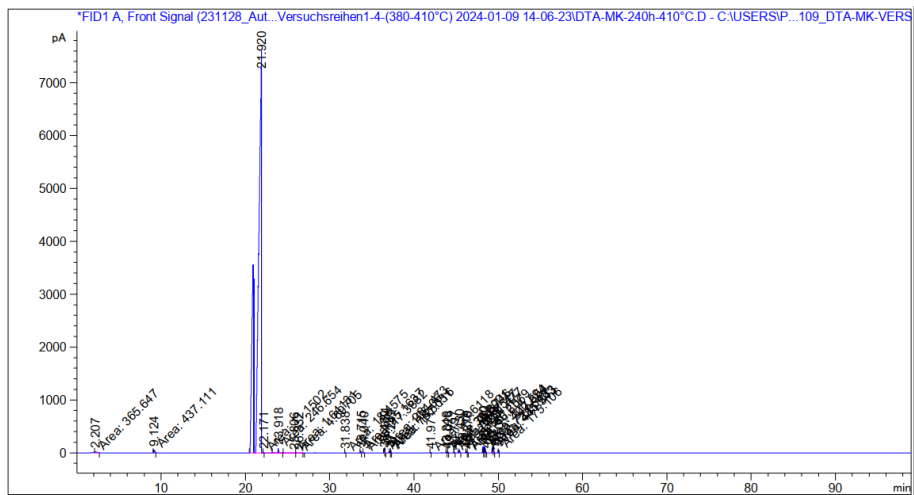


Abbildung 8: Gaschromatogramm der 240 h-Probe der 410 °C-Messreihe

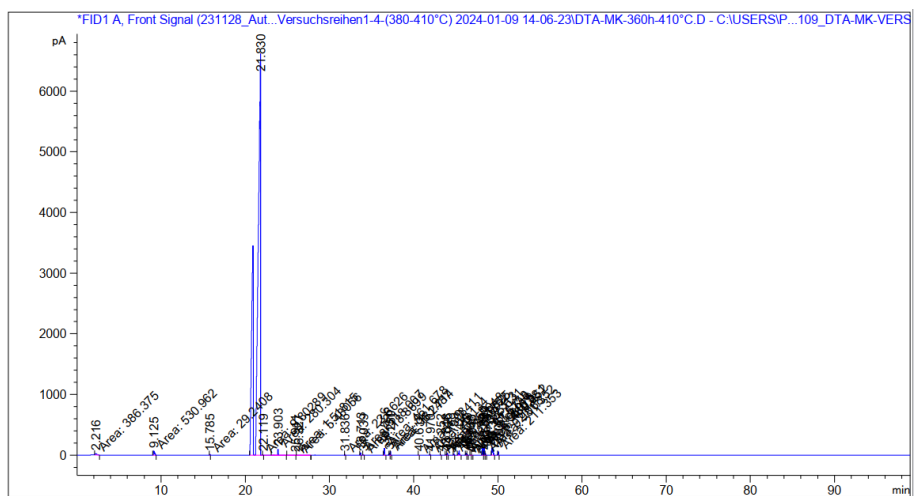


Abbildung 9: Gaschromatogramm der 360 h-Probe der 410 °C-Messreihe

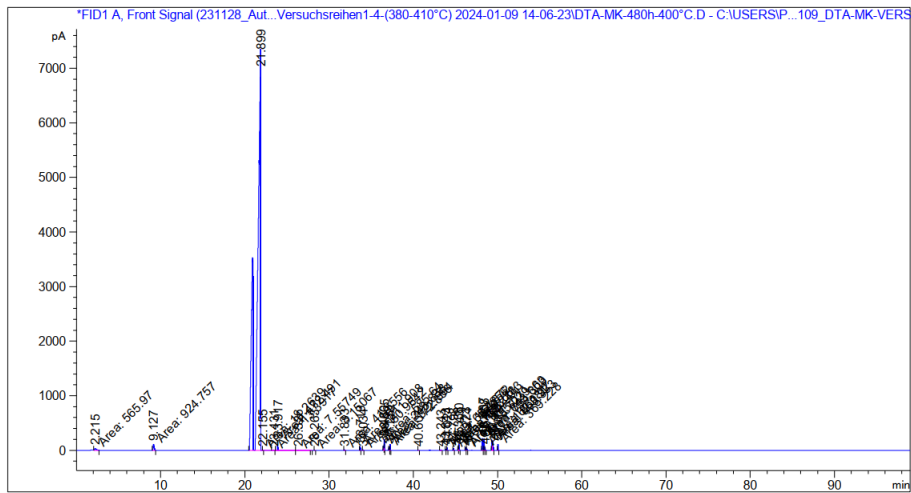


Abbildung 10: Gaschromatogramm der 480 h-Probe der 410 °C-Messreihe

In den vier gezeigten Chromatogrammen sind jeweils deutlich die beiden großen Peaks von BP und DPO zu sehen. Auch die beiden Leichtsieder-Peaks von Benzol bei ca. 2,2 min und Phenol bei ca. 9,1 min sind gut sichtbar. Bereits visuell ist außerdem die Zunahme der Peaks der Abbauprodukte mit Zunahme der Alterungszeit zu erkennen. In Tabelle 4 sind die jeweils dazugehörigen prozentualen Gehalte der Komponenten dargestellt. Als Maß dient der Flächeninhalt an der gesamten Signalfäche.

Tabelle 4: prozentuale Zusammensetzung der Proben der 410 °C-Messreihe

t [h]	BP+DPO [%]	LB [%]	HB [%]	ZG [%]
120	98,79366	0,28438	0,92196	1,20634
240	98,02728	0,37494	1,59778	1,97272
360				

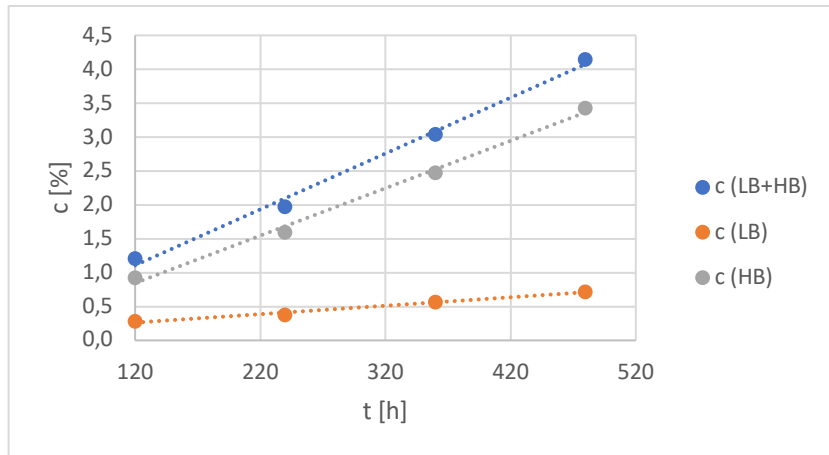


Abbildung 11: Konzentrations-Zeit-Verlauf der 410 °C-Messreihe

Es sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe der LB (orange), HB (grau) und der Summe der beiden (blau) dargestellt. Zu sehen sind lineare Anstiege der Konzentrationen über die Zeit.

#### 4.2 Dichte und Viskosität der gealterten Proben

Neben dem Zersetzungsgrad wurde die Dichte und die Viskosität der gealterten HTF-Proben bestimmt. Die Funktionsweise des verwendeten Messgerätes und die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.4 „Messung der Dichte und Viskosität“ beschrieben. Gemessen wurden vier gealterte Proben pro Messreihe. Insgesamt waren es somit 16 Proben. Die erhaltenen Werte wurden zur Übersichtlichkeit als Auftragung gegen die Alterungsdauer dargestellt. Die Abbildungen 12 und 13 zeigen die Dichte in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 20 °C und 120 °C.

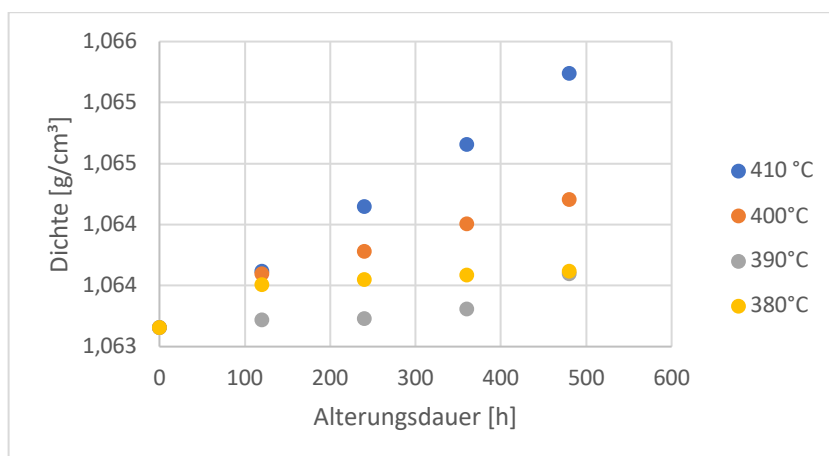


Abbildung 12: Dichte aller Messreihen bei 20 °C

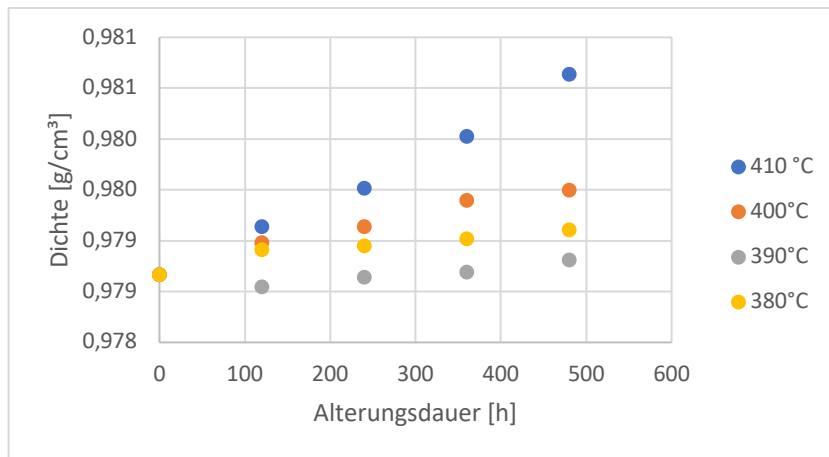


Abbildung 13: Dichte aller Messreihen bei 120 °C

Bei beiden Temperaturen sind bei allen Messreihen nahezu lineare Anstiege der Dichte in Abhängigkeit der Alterungsdauer festzustellen. Auffällig ist jedoch, dass die 380 °C-Messreihe höhere Dichtewerte aufweist als die 390 °C-Messreihe.

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen den zeitlichen Verlauf der Viskosität bei 20 und 120 °C.

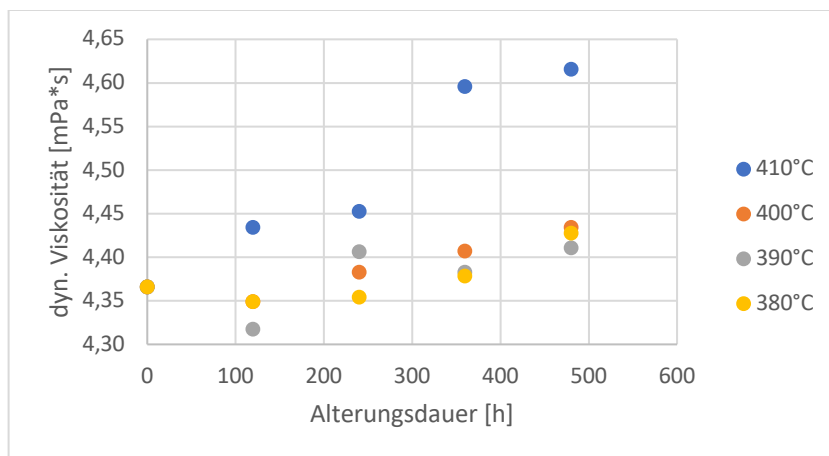


Abbildung 14: Viskosität aller Messreihen bei 20 °C

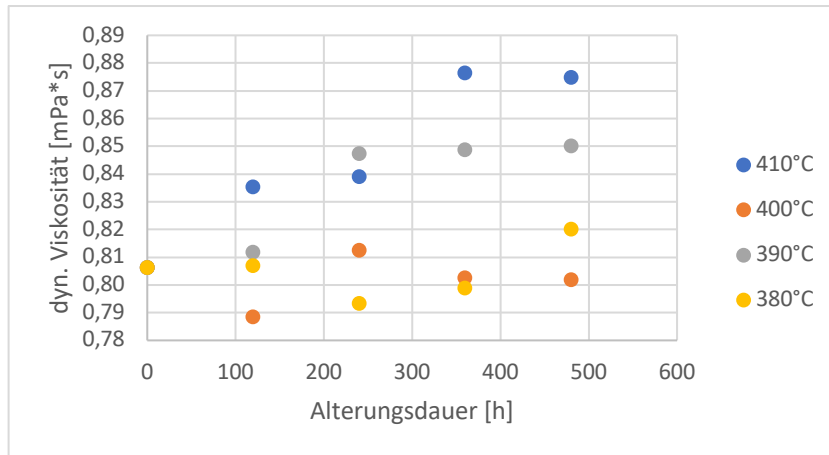


Abbildung 15: Viskosität aller Messreihen bei 120 °C

Anders als bei den Werten der Dichte, ist bei der Viskosität kein klarer Trend erkennbar. Vielmehr sind die Daten von erheblichen Schwankungen geprägt, wobei sich dieser Effekt mit höherer Messtemperatur verstärkt. In beiden Fällen sind die Werte der 390 °C-Messreihe, wie auch schon bei der Dichte, am stärksten von den Schwankungen betroffen.

#### 4.3 Dichte und Viskosität der Verdünnungsreihe

Die Verdünnungsreihen für Leicht- und Schwersieder dienen als Grundlage zur Berechnung von Prognosen für die Änderung der Dichte und der Viskosität und dem Vergleich dieser mit den gemessenen Werten der gealterten Proben. Die erhaltenen Werte für die Verdünnungsreihen sind in den Tabellen 5 und 6 dargestellt.

Tabelle 5: Dichte-Werte der Leicht- (orange) und Schwersieder-Reihe (blau)

Gehalt [%]	0	1	3	5	11	13	15
Temp. [°C]							
					Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]		
20	1,0632	1,0627	1,0617	1,0608	1,0731	1,0749	1,0764
30	1,0546	1,0542	1,0531	1,0522	1,0648	1,0665	1,0680
40	1,0462	1,0457	1,0446	1,0437	1,0563	1,0581	1,0597
50	1,0366	1,0372	1,0360	1,0351	1,0480	1,0499	1,0515
60	1,0284	1,0287	1,0275	1,0266	1,0397	1,0415	1,0432
70	1,0203	1,0202	1,0191	1,0181	1,0314	1,0333	1,0349
80	1,0121	1,0118	1,0103	1,0095	1,0231	1,0250	1,0267
90	1,0040	1,0033	1,0023	1,0010	1,0147	1,0167	1,0184
100	0,9955	0,9948	0,9936	0,9924	1,0064	1,0084	1,0101
110	0,9871	0,9863	0,9852	0,9838	0,9981	1,0001	1,0019
120	0,9787	0,9779	0,9765	0,9752	0,9898	0,9919	0,9936

Tabelle 6: Viskositäts-Werte der Leicht- (orange) und Schwersieder-Reihe (blau)

Gehalt [%]	0	1	3	5	11	13	15
Temp. [°C]							
				dyn. Viskosität [mPa*s]			
20	4,3659	4,2390	4,2117	4,2119	6,1695	6,5495	6,9307
30	3,3474	3,2325	3,2142	3,2127	4,5380	4,8127	5,0192
40	2,6492	2,5895	2,5297	2,5269	3,4792	3,6654	3,7850
50	2,1541	2,1128	2,0504	2,0519	2,7623	2,8124	2,9780
60	1,7939	1,7481	1,6956	1,7056	2,2469	2,2815	2,3981
70	1,5228	1,4831	1,4296	1,4402	1,8785	1,8896	1,9793
80	1,3129	1,2723	1,2196	1,2391	1,5986	1,6008	1,6725
90	1,1404	1,1093	1,0475	1,0829	1,3806	1,3788	1,4375
100	1,0076	0,9717	0,9316	0,9502	1,2072	1,2014	1,2509
110	0,8977	0,8614	0,8113	0,8458	1,0672	1,0592	1,1019
120	0,8063	0,7724	0,7197	0,7551	0,9518	0,9434	0,9787

Anhand der Werte beider Messgrößen ist erkennbar, dass eine erhöhte Konzentration der Leichtsieder jeweils zu einer Verringerung der Dichte bzw. Viskosität führt. Eine erhöhte Konzentration der Schwersieder bewirkt jedoch eine Zunahme der Dichte bzw. Viskosität. Gerade bei den Werten der Viskosität der Leichtsieder, besonders bei den Werten der 5 %-Probe, sind jedoch erhebliche Schwankungen zu beobachten.

#### 4.4 Kugelrohrdestillation

Bei der Kugelrohrdestillation ging es um die Bestimmung des unverdampfenden Rückstands der 480 h-Proben der 400 und 410 °C-Messreihen. Die verwendete Methode wurde dabei in Kapitel 3.5 „Aufbau und Durchführung der Kugelrohrdestillation“ beschrieben. Die Destillationskolben wurden nach der Kugelrohrdestillation gewogen und daraus die Masse des unverdampfenden Rückstands berechnet. In Tabelle 7 sind die dabei gewonnenen Daten der 480 h-Probe der 410 °C-Messreihe und in Tabelle 8 die, der 400 °C-Messreihe dargestellt.

Tabelle 7: Daten zur Kugelrohrdestillation der 480 h-Probe der 410 °C-Messreihe

Kolben	Leerwaage Kolben [g]:	Vollwaage start [g]:	Vollwaage ende [g]:	Rückstand [g]:	[%]:
0	44,8058	48,8248	44,8087	0,0029	0,00072
1	54,2561	---	54,3639	0,1078	0,02682
2	50,5084	---	54,3854	3,877	0,96467

Tabelle 8: Daten zur Kugelrohrdestillation der 480 h-Probe der 400 °C-Messreihe

Kolben	Leerwaage Kolben [g]:	Vollwaage start [g]:	Vollwaage ende [g]:	Rückstand [g]:	[%]:
0	44,8031	48,8208	44,8038	0,0007	0,00017
1	54,2561	---	54,5204	0,2604	0,06481
2	50,5093	---	54,2105	3,7012	0,92122

Zu sehen sind die Massen der Kolben leer und gefettet, voll zu Beginn und voll zum Ende der Kugelrohrdestillation. Außerdem sind die Massen der Rückstände in den entsprechenden Kolben in Gramm und in Prozent zu sehen.

Die entscheidenden Rückstände sind dabei die im Destillationskolben (Kolben 0), welche in beiden Tabellen in rot dargestellt sind. Den Tabellen ist zu entnehmen, dass bei der 410 °C-Messreihe etwas mehr unverdampfbarer Rückstand entstand. Die prozentualen Anteile sind jeweils auf die Einwaagen an Probe bezogen, welche ebenfalls im Kapitel 3.5 „Aufbau und Durchführung der Kugelrohrdestillation“ gezeigt wurden.

## 5. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Gaschromatographie – Zersetzungsgrad

Da, wie in Kapitel 4.1 aufgezeigt, lineare Konzentrations-Zeit-Verläufe aus den GC-FID-Messungen resultierten, wurde neben dem in Kapitel 2.5 beschriebenen differentiellen Auswertungsansatz ebenfalls eine Auswertung nach nullter Reaktionsordnung angewandt. Die Auswertung wird auch hier exemplarisch anhand der 410 °C-Messreihe durchgeführt.

Für den Auswertungsansatz nach nullter Reaktionsordnung wurde folgende Gleichung betrachtet.:

Gl. 5

$$c = k \cdot t + c_0$$

Die Werte für  $k$  wurden so für die LB, für die HB und den Zersetzungsgrad aus den Anstiegen der Konzentrations-Zeit-Verläufe bestimmt und anschließend logarithmiert. Die so erhaltenen Werte wurden gegen die  $1/T$ -Werte der mittleren Alterungstemperaturen dargestellt und es ergab sich folgendes Arrhenius-Diagramm.



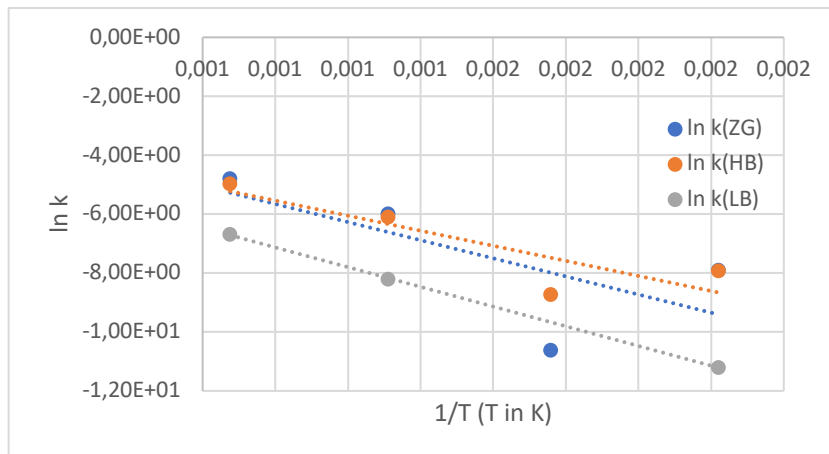


Abbildung 16: Arrhenius-Diagramm nach nullter Ordnung mit 390 °C

Auffällig ist, dass die Konzentrationswerte der 390 °C-Messreihe nicht schlüssig sind. Dies spiegelt sich im Arrhenius-Diagramm wieder, indem die 390 °C-Werte aus der Reihe fallen. Da diese offensichtlich fehlerhaften Werte die Gesamtauswertung beeinflussen wurde die Auswertung zusätzlich ohne die 390 °C-Messreihe vorgenommen. Das entsprechende Arrhenius-Diagramm ist in Abbildung 17 dargestellt.

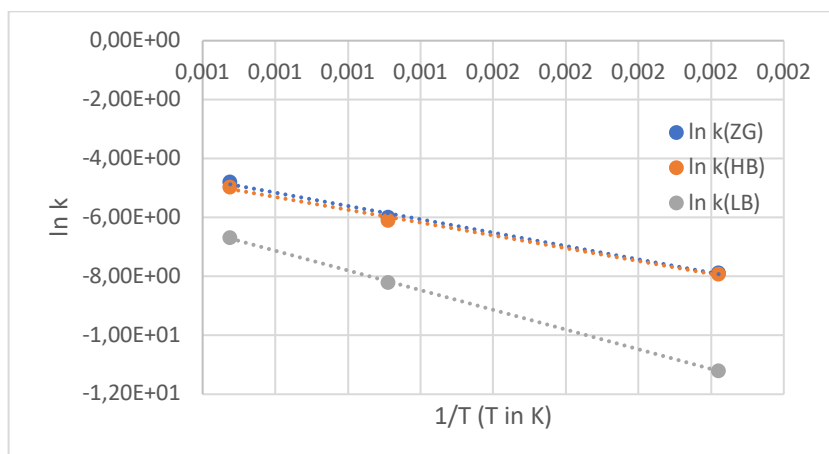


Abbildung 17: Arrhenius-Diagramm nach nullter Ordnung ohne 390 °C

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Auswertung ohne die 390 °C-Messreihe besser zu einem linearen Trend passende Werte liefert. Aus der Steigung der Geraden lässt sich der Term  $\frac{-E_A}{R}$  ablesen. Multipliziert man diesen mit der negativen allgemeinen Gaskonstante erhält man die Aktivierungsenergie der Alterungsreaktion.

Für den differentiellen Auswertungsansatz ist die Auftragung  $\ln \frac{dc}{dt}$  gegen  $\ln c$  entscheidend. Diese Auftragung ist für die 410 °C-Messreihe in Abbildung 18 dargestellt und wurde für die anderen Messreihen analog durchgeführt.

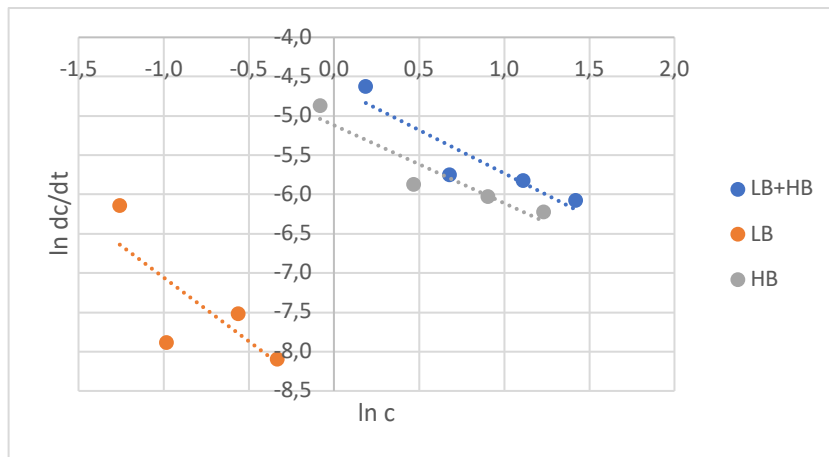


Abbildung 18: Auftragung nach dem differentiellen Auswertungsansatz für die 410 °C-Messreihe

Diese fallenden Geraden beinhalten die negativen Reaktionsordnungen in ihren Anstiegen und die  $\ln k$ -Werte in ihren Achsenabschnitten. Dargestellt wurden die Werte für die Leichtsieder (orange), die Schwersieder (grau) und den Zersetzungsgrad (blau). Die Auswertung erfolgte analog für die weiteren Messreihen. Die so erhaltenen  $\ln k$ -Werte wurden im Folgenden in Abbildung 19 im Arrhenius-Diagramm dargestellt.

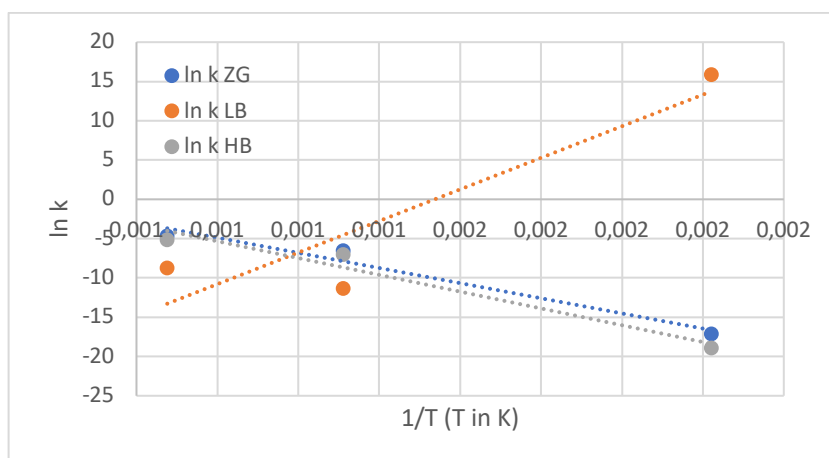


Abbildung 19: Arrhenius-Diagramm nach dem differentiellen Ansatz ohne 390 °C

Auch für diesen Ansatz konnte keine sinnvolle kinetische Auswertung der 390 °C-Messreihe erfolgen. Auffällig ist, dass der Auswertungsansatz nach der nullten Ordnung deutlich besser passt, da vor allem die LB-Kurve nach dem differentiellen Ansatz nicht plausibel erscheint. Dennoch wurde auch für den differentiellen Ansatz die Aktivierungsenergie bestimmt. Beide Aktivierungsenergien sind zum Vergleich in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Vergleich der Aktivierungsenergien beider Auswertungsansätze

Ea differentiell [J/mol]	Ea nullte Ordnung [J/mol]	Abweichung [%]
1601850,72	376826,22	425,09

Nach dem differentiellen Auswertungsansatz ist eine um ein Vielfaches höhere Aktivierungsenergie zu verzeichnen. Wie die Graphen nach dem Auswertungsansatz nullter Ordnung wird auch die entsprechende Aktivierungsenergie nullter Ordnung als besser passend bewertet. In der Literatur ist mit 392 kJ/mol ein vergleichbarer Wert für die Aktivierungsenergie angegeben [12]. Dieser Wert wurde mit hochreinem (>99,9 %) Therminol VP-1 erzielt. Für die Versuche in dieser Arbeit wurde Dowtherm A mit einer Reinheit von ebenfalls mehr als 99,9 % verwendet. Die hier errechnete Aktivierungsenergie von rund 377 kJ/mol passt dazu.

## 5.2 Dichte und Viskosität

Ein Ziel der Arbeit war die Korrelation des Zersetzungsgrades und der Veränderung der Dichte bzw. Viskosität. Hierzu wurden neben den gealterten Proben zwei Verdünnungsreihen angesetzt und ebenfalls vermessen. Mit den Daten der Verdünnungsreihen soll es möglich sein, Prognosen für die Veränderungen der beiden Messgrößen zu erstellen und diese mit den tatsächlichen Werten zu vergleichen. Um dies zu realisieren wurde ein inkrementeller Ansatz gewählt. Dafür wurden die Dichte- bzw. Viskositätsdaten der Verdünnungsreihen gegen die entsprechenden LB- und HB-Anteile aufgetragen und die jeweiligen Steigungen bestimmt. Die Steigungen wurden dann mit den gemessenen Anteilen aus der GC-FID-Analyse verrechnet um entsprechende LB und HB-Beiträge zu bilden. Diese werden mit zur Dichte bzw. Viskosität des ungebrauchten Wärmeträgers addiert und bilden den Prognosewert bei der entsprechenden Temperatur und Zersetzung.

Gl. 6

$$x_{LB} \cdot m(T)_{LB} = B(T)_{LB}$$

Gl. 7

$$B(T)_{LB} + B(T)_{HB} + \rho(T)_0 = \rho(T)_{Prognose}$$

Dabei steht  $x$  für den LB-Anteil,  $m$  für die Steigung der LB-Kurve bei der betrachteten Temperatur und  $B$  für den LB-Beitrag zum Prognosewert bei der entsprechenden Temperatur. Die Berechnung für den HB-Beitrag erfolgt analog mit den HB-Werten. Da die LB-Werte bei der Viskosität starken Schwankungen unterworfen waren, wurden hier nur Zweipunktgeraden zwischen 0 % und 1 % Leichtsiederanteil gebildet um die Steigung zu bestimmen. Die Prognosen für die Viskositätswerte sind also als Annäherungen für kleine

LB-Werte zu betrachten. Die errechneten Steigungen und Prognosen für die Dichte und Viskosität sind in den Tabellen 10 und 11 dargestellt.

Tabelle 10: Dichteprognosen der 410 °C-Messreihe in g/cm<sup>3</sup>

Temperatur [°C]	Steigung LB	Steigung HB	Prognose 120h	Prognose 240h	Prognose 360h	Prognose 480h
20	-0,00048	0,00089	1,06385	1,06441	1,06509	1,06587
30	-0,00049	0,00090	1,05527	1,05584	1,05653	1,05733
40	-0,00051	0,00091	1,04685	1,04742	1,04812	1,04892
50	-0,00035	0,00101	1,03742	1,03807	1,03888	1,03979
60	-0,00041	0,00100	1,02916	1,02980	1,03060	1,03150
70	-0,00048	0,00099	1,02106	1,02169	1,02246	1,02333
80	-0,00055	0,00098	1,01285	1,01346	1,01421	1,01507
90	-0,00060	0,00097	1,00473	1,00533	1,00606	1,00690
100	-0,00062	0,00098	0,99623	0,99684	0,99758	0,99843
110	-0,00064	0,00099	0,98780	0,98841	0,98915	0,99001
120	-0,00069	0,00100	0,97940	0,98001	0,98075	0,98161

Tabelle 11: Viskositätsprognosen für die 410 °C-Messreihe in mPa\*s

Temperatur [°C]	Steigung LB	Steigung HB	Prognose 120h	Prognose 240h	Prognose 360h	Prognose 480h
20	-0,12690	0,16932	4,48592	4,58886	4,71193	4,85557
30	-0,11490	0,11152	3,41754	3,48251	3,55744	3,64744
40	-0,05970	0,07646	2,70272	2,74898	2,80409	2,86860
50	-0,04130	0,05362	2,19179	2,22429	2,26304	2,30836
60	-0,04580	0,03950	1,81730	1,83984	1,86539	1,89652
70	-0,03970	0,02993	1,53911	1,55574	1,57412	1,59697
80	-0,04060	0,02360	1,32312	1,33539	1,34807	1,36472
90	-0,03110	0,01955	1,14958	1,15998	1,17098	1,18515
100	-0,03595	0,01601	1,01213	1,01969	1,02664	1,03670
110	-0,03632	0,01342	0,89975	0,90553	0,91015	0,91768
120	-0,03381	0,01137	0,80717	0,81180	0,81512	0,82105

Auch hier ist anhand der Steigungen erkennbar, dass die Leichtsieder den Wert der entsprechenden Größe verringern und die Schwersieder ihn im Gegenzug erhöhen. Außerdem sind die Prognosewerte für jeden Zeitpunkt der Messreihe zu erkennen. In den Abbildungen 20 und 21 sind die Prognosewerte der 410 °C-Messreihe im Vergleich mit den Versuchswerten der 410 °C-Messreihe dargestellt.

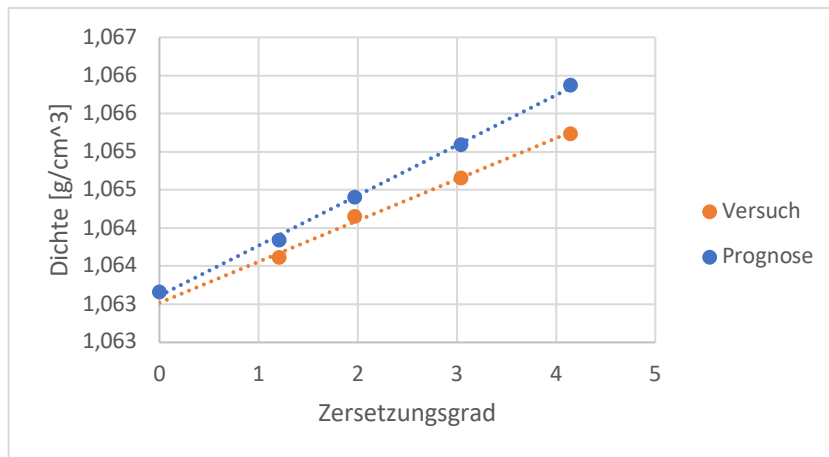


Abbildung 20: Dichtewerte und Dichteprognose der 410 °C-Messreihe bei 20 °C

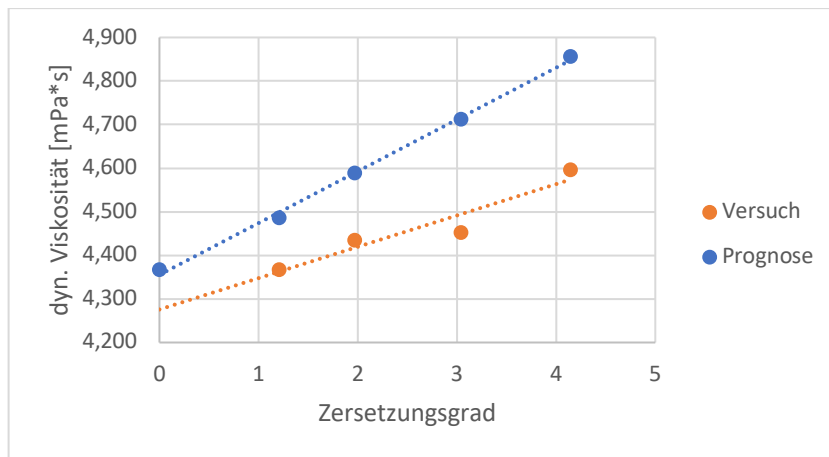


Abbildung 21: Viskositätswerte und Viskositätsprognose der 410 °C-Messreihe bei 20 °C

Anhand der Abbildungen ist erkennbar, dass in beiden Fällen höhere Werte prognostiziert als im Versuch tatsächlich erreicht wurden. Die Dichteprognose liegt dabei näher an den tatsächlich gemessenen Werten als die Viskositätsprognose, wobei die Viskositätsprognose aufgrund der erläuterten Schätzung der LB-Beiträge, lediglich eine Annäherung darstellt. Die Dichteprognose zeigt, dass der verwendete inkrementelle Ansatz Prognosen in guter Näherung liefert.

Die Abweichung der tatsächlich gemessenen Werte von der Prognose kann auch durch die Herkunft der Proben bedingt sein. So stammen die Proben die für die Verdünnungsreihen verwendet wurden aus einem solarthermischen Kraftwerk in Spanien mit mehr als zehn Jahren Betriebsdauer, während die Versuchsproben im DLR-Labor nur für wenige 100 Stunden gealtert wurden. Die Proben waren also unterschiedlichen Einflüssen und Bedingungen unterworfen und sind somit nur bedingt miteinander vergleichbar, da insbesondere die Schwersiedergehalte unterschiedlich zusammengesetzt sein können. Dennoch kommen die gemessenen Werte, den prognostizierten Werten sehr nah und verhalten sich ähnlich. So ist eine vergleichbare Zunahme der Dichte und der Viskosität

über die Alterungsdauer bzw. den Zersetzungsgrad zu verzeichnen, was den Erwartungen entspricht.

### 5.3 Kugelrohrdestillation

Nach Tabelle 7 ergab sich für die 480 h-Probe der 410 °C-Messreihe ein Gesamtrückstand in allen Kolben von 3,9877 g und damit ein Destillationsverlust von 0,313 g. Der Anteil des unverdampfbar Rückstands betrug 0,0007 % der eingesetzten Probe.

Bei der 480 h-Probe der 400 °C-Messreihe betrug der Gesamtrückstand 3,9623 g und der Destillationsverlust 0,0554 g. Der Destillationsverlust war in diesem Fall also höher, was an einem schnelleren Erhitzen des Ofens auf 250 °C lag. Dennoch lag der Anteil des unverdampfbar Rückstands mit 0,0002 % unter dem Wert der 410 °C-Messreihe. Der Grund dafür ist die bei höherer Temperatur weiter vorangeschrittene Alterung.

Da der Anteil in beiden Fällen sehr gering ist und jeweils weit unter 0,5 % liegt, kann der Anteil des unverdampfbar Rückstands vernachlässigt werden und muss nach der DIN 51528 für den Gesamtzersetzungsgrad nicht berücksichtigt werden. Nach bisherigen Erkenntnissen ist bei der Alterung dieses HTF auch der Anteil der gasförmigen Zersetzungsprodukte so gering, dass er unter weit 0,5 % liegt und ebenfalls nicht berücksichtigt werden muss. [21]

Der Gesamtzersetzungsgrad kann im Falle dieser Arbeit also mit den ermittelten Anteilen aus der GC-FID-Analyse gleichgesetzt werden. Der Gesamtzersetzungsgrad jeder Messreihe ist Tabelle 12 dargestellt.

*Tabelle 12: Gesamtzersetzungsgrade aller Messreihen nach 480 h*

Messreihe	Gesamtzersetzungsgrad (480 h)
380 °C	0,57858
390 °C	0,58346
400 °C	1,55429
410 °C	4,14717

Die Tabelle zeigt deutlich, dass der Zersetzungsgrad mit höherer Alterungstemperatur zunimmt. So ist der Zersetzungsgrad nach der Alterung bei 410 °C am höchsten und auch signifikant höher als der, der 400 °C-Messreihe. Die Zersetzungsgrade der 390- und 380 °C -Messreihe liegen dagegen sehr nah beieinander. Die Ergebnisse illustrieren, warum die maximale Betriebstemperatur dieses Wärmeträgers auf 400 °C begrenzt ist, da die exponentielle Zunahme der Zersetzung mit steigender Temperatur zu erheblicher Degradation innerhalb weniger 100 Stunden oberhalb 400 °C führt

## 6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Veränderung in der Zusammensetzung, die mit einem GC-FID-System gemessen wurde, zeichnete sich durch einen Rückgang der Konzentrationen an BP und DPO und einer linearen Zunahme an leicht- und schwersiedenden Abbauprodukten aus. Die LB konnten mit Benzol und Phenol genau charakterisiert werden. Eine kinetische Auswertung der Konzentrationsdaten erfolgte neben der zur Analyse angedachten differentiellen Auswertungsmethode auch nach nullter Ordnung, wobei auffiel, dass dieser Ansatz der Passendere war. Bei der 390 °C-Messreihe konnte keine schlüssige Auswertung erfolgen, weshalb diese bei der kinetischen Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Die Aktivierungsenergie konnte nach dem Arrhenius-Modell zu 377 kJ/mol bestimmt werden. Dieser Wert liegt nah an vergleichbaren Literaturwerten, die mit hochreinem Therminol VP-1 erzielt wurden, was aufgrund des in dieser Arbeit verwendeten Dowtherm A mit einer Reinheit von ebenfalls mehr als 99,9 % schlüssig ist.

Die Dichtewerte zeigen, wie der Zersetzungsgrad, einen linearen Verlauf bei der Alterung und klare Trends. So erhöht sich die Dichte mit zunehmender Alterungsdauer. Bei der Viskosität wurde ebenfalls eine Zunahme mit zunehmender Alterungsdauer ausgemacht, allerdings schwanken die Werte innerhalb jeder Messreihe stärker als die Dichtewerte, sodass kein klarer Trend erkannt werden konnte. In beiden Fällen sind die Werte der 390 °C-Messreihe den größten Schwankungen unterworfen und teilweise kleiner als die Werte der 380 °C-Messreihe. Eine Erklärung für die Inkonsistenz der Dichtewerte der 390 °C-Messreihe ist möglicherweise, dass nach der Durchführung der 410 °C-Messreihe der entsprechende Reaktor noch verunreinigt war, was jedoch zu größeren Werten hätte führen müssen. Bei den Viskositätswerten liegt die Differenz zwischen Start- und Endwert bei allen Messreihen innerhalb der Messunsicherheit des Gerätes bezüglich der Viskosität (0,45 %), weshalb die dortigen Schwankungen akzeptabel sind. Die Werte Verdünnungsreihen machen deutlich, dass eine Erhöhung der LB-Konzentration eine Verringerung der Dichte und der Viskosität zur Folge hat, während eine erhöhte HB-Konzentration das Gegenteil bewirkt. Mit Hilfe der Verdünnungsreihe konnten über einen inkrementellen Auswertungsansatz Prognosen berechnet und mit den tatsächlichen Werten verglichen werden. Dabei verhielten sich Prognose und Versuch sehr ähnlich und ihre Werte lagen nah beieinander. Da die Proben aus verschiedenen Quellen stammen können sich insbesondere die Schwersieder bezüglich ihrer Zusammensetzung unterscheiden und somit bei gleichem Schwersiedergehalt unterschiedliche Dichten und Viskositäten resultieren. Die bei den Versuchsproben gemessenen Werte entsprechen dennoch grundsätzlich den Erwartungen.

Auch die Untersuchungen mittels Kugelrohrdestillation folgen einem Trend. So wurde bei der 410 °C-Messreihe ein höherer Anteil an unverdampfbarem Rückstand gefunden als bei der 400 °C-Messreihe. Die geringen Rückstandsmengen sind jedoch nicht relevant für den Gesamtzersetzungsgrad und können gemäß DIN 51528, wie die gasförmigen Zersetzungsprodukte, vernachlässigt werden.

## 7. Fazit

Die Energiewende stellt für die Industrie und Forschung eine der größten Herausforderungen unserer Zeit dar. Dabei spielen der Einsatz und die Entwicklung alternativer und vor allem erneuerbarer Energien eine zentrale Rolle. Eine solche erneuerbare Energiequelle stellt die Solarenergie dar. Neben der Photovoltaik die schon im kleinen Maßstab auf Dächern von Ein- und Mehrfamilienhäusern zu finden ist, sind hierbei auch solarthermische Kraftwerke zu nennen. Parabolrinnenkraftwerke, die in Europa vor allem in Spanien zuhause sind, sind nicht mehr wegzudenken.

Für den Betrieb solcher Parabolrinnenkraftwerke ist der Einsatz eines geeigneten Wärmeträgers, der die Sonnenenergie in Form von Wärme aus dem Solarfeld abtransportiert, entscheidend. Die Thermostabilität ist für die Frage, ob ein Wärmeübertragermedium (HTF) für einen solchen Einsatz geeignet ist, von besonderer Relevanz. In dieser Arbeit wurde mit Dowtherm A ein heutzutage in solchen Anlagen weit verbreitetes HTF untersucht. Das Ziel war es, eine Korrelation des Zersetzungsgrades mit der Veränderung in seiner Dichte und Viskosität zu erzeugen. Dafür wurde dieses HTF gemäß DIN 51528 gealtert und anschließend mit Hilfe verschiedener Analysemethoden untersucht. Für die Korrelation wurde außerdem ein Anton Paar SVM 3001 Viskosimeter verwendet, um die Dichte und die Viskosität der Proben zu bestimmen. Außerdem wurden zwei Verdünnungsreihen angesetzt und untersucht, um Vergleichswerte zu erzeugen. Dabei konnte mit den Daten der Alterungsexperimente eine kinetische Auswertung durchgeführt werden. Mit Hilfe der Verdünnungsreihen konnte eine Auswertungsmethode entwickelt werden, die die Errechnung von Prognosen bezüglich der Veränderungen in Dichte und Viskosität ermöglichte. So konnte in dieser Arbeit eine Alterung des verwendeten HTF nach DIN 51528, eine Bestimmung der Gesamtzersetzungsgrade und eine Korrelation dieser mit der Dichte bzw. Viskosität realisiert werden.

Insgesamt diene diese am DLR durchgeführte Arbeit der Untersuchung der möglichen Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der eutektischen Mischung aus Biphenyl und Diphenylether bei deren Alterung.



## 8. Literaturverzeichnis

- [1]: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, „Das DLR im Überblick“. Köln, Deutschland, 2021
- [2]: Dow Chemical Company, „DOWTHERM A Heat Transfer Fluid Product Technical Data“. Midland, USA, 1997
- [3]: Eastman, “Therminol VP-1 – heat transfer fluid”. Kingsport, USA, 2022
- [4]: Lanxess, „Heat Transfer Fluids – Diphyl, Diphyl DT, Diphyl KT, Diphyl THT“. Leverkusen, Deutschland, 2017
- [5]: Thermo Scientific, “<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/H30347.0F?SID=srch-srp-H30347.0F>”, [Online]. [letzter Zugriff: 06.02.2024]
- [6]: Dow Chemical Company, “High-temperature heat transfer fluids – DOWTHERM and SLYTHERM”. Midland, USA, 2023
- [7]: Uni Leipzig, “<https://home.uni-leipzig.de/energy/energie-grundlagen/17.html>”, [Online]. [letzter Zugriff: 06.02.2024]
- [8]: Strom-Forschung, “<https://www.strom-forschung.de/projekte/solarthermische-kraftwerke/SITEF-neues-hochtemperaturoel-erfolgreich-auf-der-plataforma-solar-de-almeria-demonstriert/>”, [Online]. [letzter Zugriff: 06.02.2024]
- [9]: Selfmade Energy, “<https://solarwissen.selfmade-energy.com/parabolrinnenkollektor-was-ist-das/>”, [Online]. [letzter Zugriff: 06.02.2024]
- [10]: Roempp Online – Georg Thieme Verlag, “<https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-03970?context=keyword&contextId=RD-08-02290#>”, [Online]. [letzter Zugriff: 06.02.2024]
- [11]: C. Jung, M. Senholdt, „Comparative Study on Hydrogen Issues of Biphenyl/Diphenyl Oxide and Polydimethylsiloxane Heat Transfer Fluids“. DLR Köln, Deutschland, 2020
- [12]: C. Gamble, P.E., M. Schopf, “Optimization Opportunities for Therminol VP-1 Heat Transfer Fluid in Concentrating Solar Power Facilities”.
- [13]: K. Vignarooban, Xinhai Xu, A. Arvay, K. Hsu, A. M. Kannan, “Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review”. In Applied Energy Vol. 146, 2015
- [14]: C. Lang, B. Lee, “Heat transfer fluid life time analysis of diphenyl oxide/biphenyl grades for concentrated solar power plants”. In Energy Procedia Vol. 69, 2015
- [15]: C. Arnold, “Evaluation of Organic Coolants for the Transportation of LMFBR Spent Fuel Rods”. 1978
- [16]: B. R. Cook, B. B. Wilkinson, C. C. Culross, S. M. Holmes, L. E. Martinez, “Hydrogen Transfer Induced Cleavage of Biaryl Bonds”. In Energy Fuels, 1997

[17]: Prof. Dr. Mathias Seitz, „Skript Reaktionstechnik 1“. HS Merseburg, SoSe 2022

[18]: Prof. Dr. Valentin Copus, „Skript Instrumentelle Analytik“. HS Merseburg, SoSe 2023

[19]: Roempp Online – Georg Thieme Verlag, „<https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-11-02345?searchterm=kugelrohr&context=search>“, [Online]. [letzter Zugriff: 11.01.2024]

[20]: Anton Paar, „Reference Guide SVM 2001 / 3001 / 4001 / 3001 Cold Properties Viscosimeter“. Graz, Austria, 2021

[21]: DIN 51528: “Prüfung von Mineralölen und verwandten Erzeugnissen – Bestimmung der Thermostabilität von ungebrauchten Wärmeträgermedien“. 07/1998

## 9. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden. Alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, sind kenntlich gemacht worden. Der Bericht ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

.....

Ort, Datum, Unterschrift

## 10. Anhang

TEMP °C	VAPOR PRESS. bar	VISCOSITY mPa sec	SPECIFIC HEAT kJ/kg K	THERMAL COND. W/mK	DENSITY kg/m <sup>3</sup>	TEMP °C	VAPOR PRESS. bar	VISCOSITY mPa sec	SPECIFIC HEAT kJ/kg K	THERMAL COND. W/mK	DENSITY kg/m <sup>3</sup>
12	0.00	5.52	1.550	0.1400	1065.9	225	0.48	0.33	2.148	0.1059	883.5
15	0.00	5.00	1.558	0.1395	1063.5	230	0.54	0.32	2.162	0.1051	878.7
20	0.00	4.29	1.573	0.1387	1059.6	235	0.61	0.31	2.176	0.1043	873.8
25	0.00	3.71	1.587	0.1379	1055.7	240	0.69	0.30	2.190	0.1035	868.9
30	0.00	3.25	1.601	0.1371	1051.7	245	0.77	0.29	2.204	0.1027	864.0
35	0.00	2.87	1.616	0.1363	1047.8	250	0.87	0.28	2.218	0.1019	859.0
40	0.00	2.56	1.630	0.1355	1043.8	255	0.97	0.27	2.231	0.1011	854.0
45	0.00	2.30	1.644	0.1347	1039.8	257.1	1.01	0.27	2.237	0.1008	851.9
50	0.00	2.07	1.658	0.1339	1035.8	260	1.08	0.27	2.245	0.1003	849.0
55	0.00	1.88	1.673	0.1331	1031.8	265	1.20	0.26	2.259	0.0995	843.9
60	0.00	1.72	1.687	0.1323	1027.8	270	1.33	0.25	2.273	0.0987	838.7
65	0.00	1.58	1.701	0.1315	1023.7	275	1.48	0.24	2.288	0.0979	833.6
70	0.00	1.46	1.715	0.1307	1019.7	280	1.63	0.24	2.302	0.0971	828.3
75	0.00	1.35	1.729	0.1299	1015.6	285	1.80	0.23	2.316	0.0963	823.0
80	0.00	1.25	1.744	0.1291	1011.5	290	1.98	0.22	2.330	0.0955	817.7
85	0.00	1.17	1.758	0.1283	1007.4	295	2.17	0.22	2.344	0.0947	812.3
90	0.00	1.09	1.772	0.1275	1003.2	300	2.38	0.21	2.359	0.0939	806.8
95	0.00	1.03	1.786	0.1267	999.1	305	2.60	0.20	2.373	0.0931	801.3
100	0.01	0.97	1.800	0.1259	994.9	310	2.84	0.20	2.388	0.0923	795.8
105	0.01	0.91	1.814	0.1251	990.7	315	3.10	0.19	2.403	0.0915	790.1
110	0.01	0.86	1.828	0.1243	986.5	320	3.37	0.19	2.417	0.0907	784.4
115	0.01	0.82	1.842	0.1235	982.3	325	3.66	0.18	2.432	0.0899	778.6
120	0.01	0.77	1.856	0.1227	978.1	330	3.96	0.18	2.448	0.0891	772.8
125	0.02	0.73	1.870	0.1219	973.8	335	4.29	0.17	2.463	0.0883	766.9
130	0.02	0.70	1.884	0.1211	969.5	340	4.64	0.17	2.479	0.0875	760.9
135	0.03	0.67	1.898	0.1203	965.2	345	5.00	0.17	2.494	0.0867	754.8
140	0.03	0.64	1.912	0.1195	960.9	350	5.39	0.16	2.511	0.0859	748.6
145	0.04	0.61	1.926	0.1187	956.6	355	5.80	0.16	2.527	0.0851	742.3
150	0.05	0.58	1.940	0.1179	952.2	360	6.24	0.15	2.544	0.0843	735.9
155	0.06	0.56	1.954	0.1171	947.8	365	6.69	0.15	2.561	0.0835	729.4
160	0.07	0.53	1.968	0.1163	943.4	370	7.18	0.15	2.579	0.0827	722.8
165	0.08	0.51	1.982	0.1155	938.9	375	7.68	0.14	2.597	0.0819	716.1
170	0.09	0.49	1.996	0.1147	934.5	380	8.22	0.14	2.616	0.0811	709.2
175	0.11	0.47	2.010	0.1139	930.0	385	8.78	0.14	2.636	0.0803	702.2
180	0.13	0.46	2.023	0.1131	925.5	390	9.37	0.13	2.657	0.0795	695.0
185	0.15	0.44	2.037	0.1123	920.9	395	9.99	0.13	2.678	0.0787	687.7
190	0.18	0.42	2.051	0.1115	916.4	400	10.64	0.13	2.701	0.0779	680.2
195	0.21	0.41	2.065	0.1107	911.8	405	11.32	0.12	2.725	0.0771	672.5
200	0.24	0.39	2.079	0.1099	907.1	410	12.03	0.12	2.751	0.0763	664.6
205	0.28	0.38	2.093	0.1091	902.5	415	12.78	0.12	2.779	0.0755	656.5
210	0.32	0.37	2.107	0.1083	897.8	420	13.56	0.11	2.809	0.0747	648.1
215	0.37	0.35	2.120	0.1075	893.1	425	14.38	0.11	2.842	0.0739	639.4
220	0.42	0.34	2.134	0.1067	888.3						

Abbildung 22: physikalische Eigenschaften von Dowtherm A [2]



Abbildung 23: Versuchsaufbau der Alterungsversuche mit Reaktor 1 (rechts) und Reaktor 2 (links)

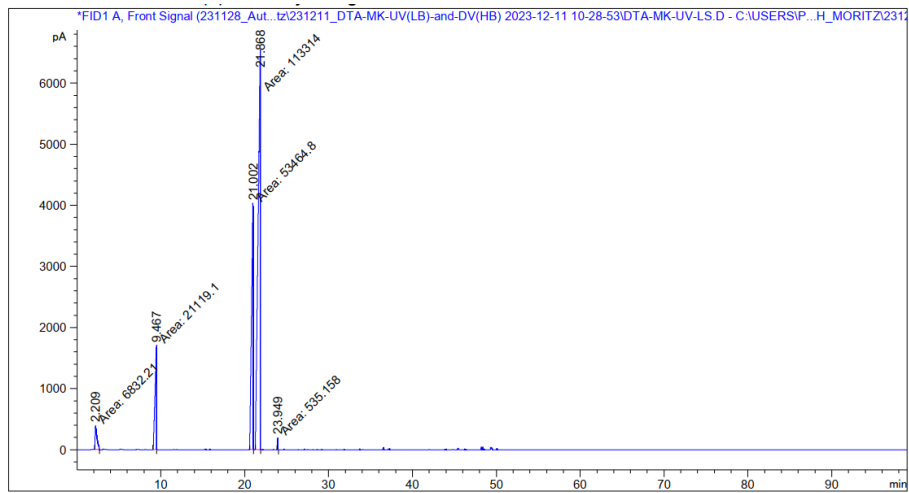


Abbildung 24: Chromatogramm der LB-Kraftwerksprobe

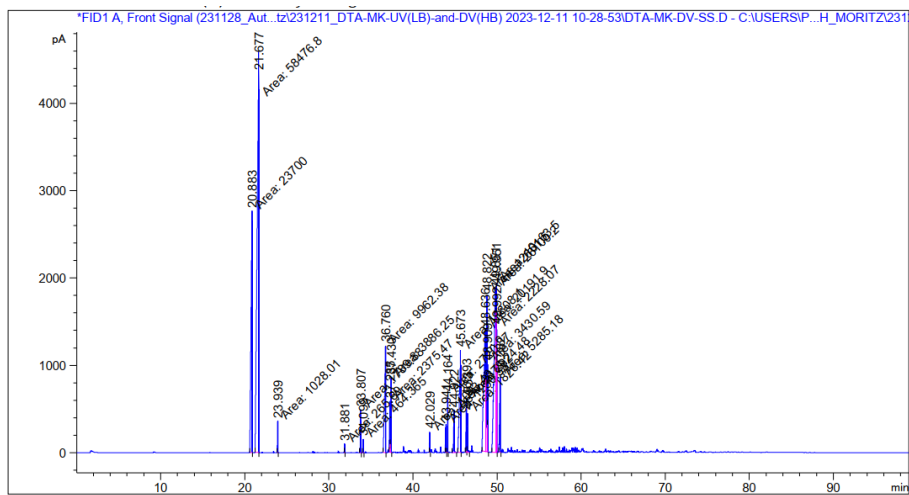


Abbildung 25: Chromatogramm der HB-Kraftwerksprobe

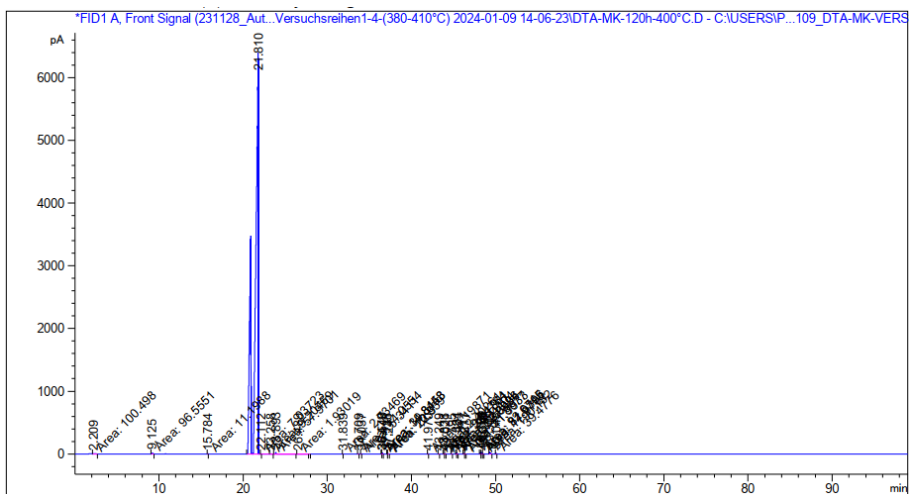


Abbildung 26: Gaschromatogramm der 120 h-Probe der 400 °C-Messreihe



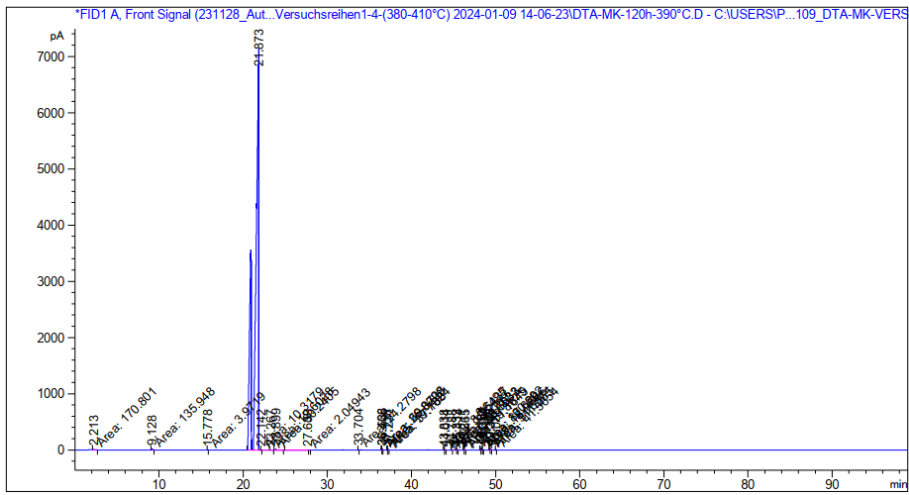


Abbildung 30: Gaschromatogramm der 120 h-Probe der 390 °C-Messreihe

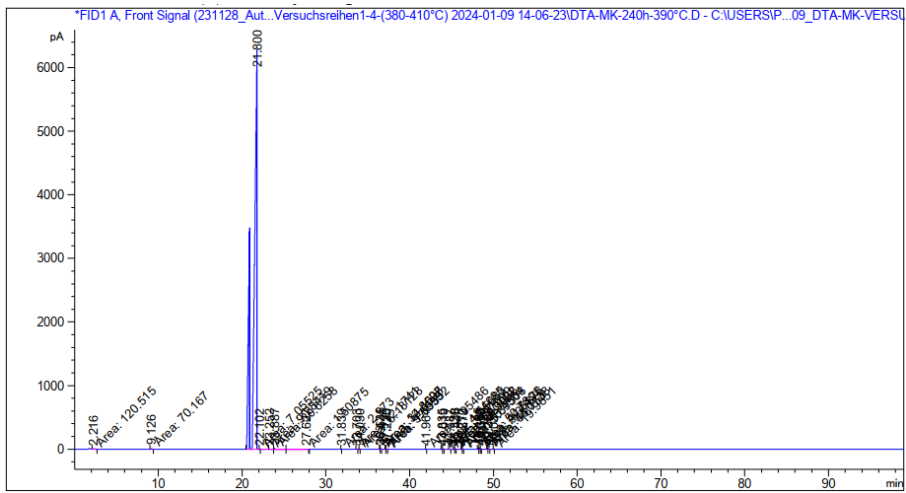


Abbildung 31: Gaschromatogramm der 240 h-Probe der 390 °C-Messreihe

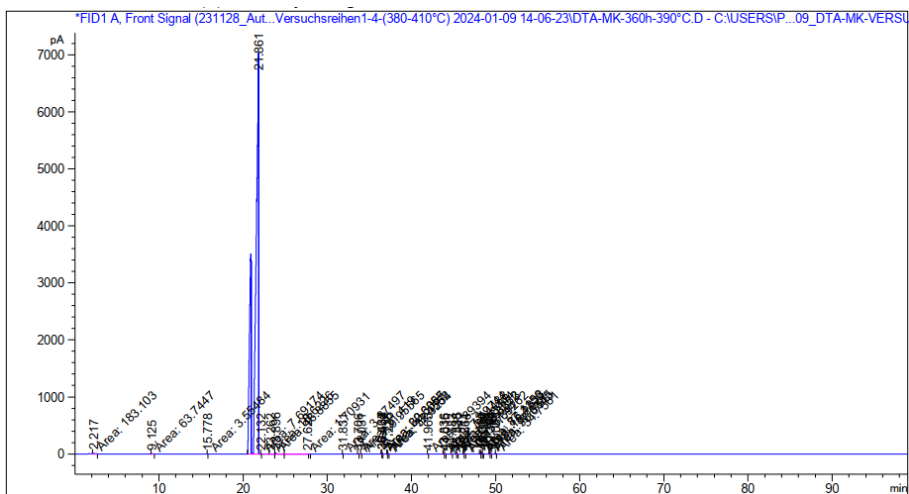


Abbildung 32: Gaschromatogramm der 360 h-Probe der 390 °C-Messreihe







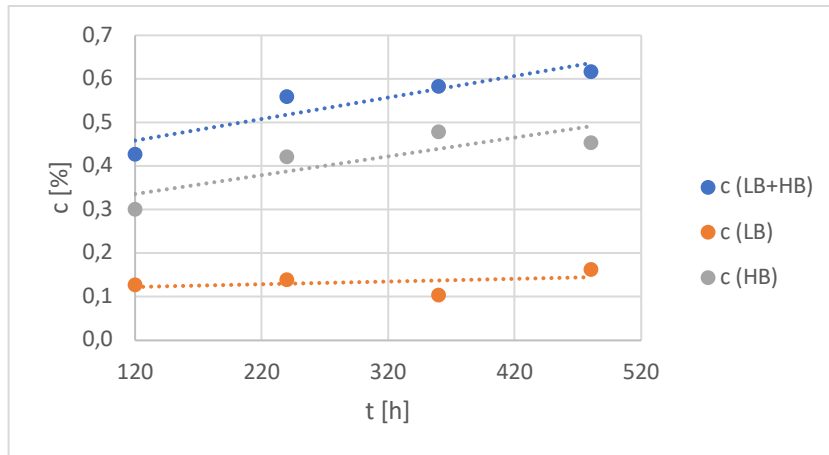


Abbildung 39: Konzentrations-Zeit-Verlauf der 390 °C-Messreihe

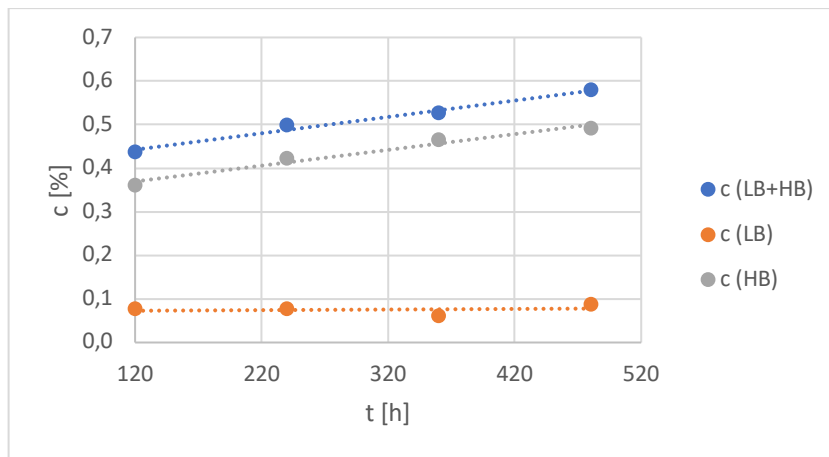


Abbildung 40: Konzentrations-Zeit-Verlauf der 380 °C-Messreihe

Tabelle 13: Messwertetabelle der Dichtewerte aller Messreihen in g/cm<sup>3</sup>

Messreihe	Temp [°C]	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
410 °C	0 h	1,06316	1,05458	1,04616	1,03659	1,02835	1,02029	1,01210	1,00401	0,99550	0,98706	0,97867
	120 h	1,06362	1,05510	1,04661	1,03814	1,02882	1,02078	1,01263	1,00449	0,99601	0,98756	0,97914
	240 h	1,06415	1,05563	1,04714	1,03866	1,03022	1,02178	1,01334	1,00489	0,99643	0,98798	0,97952
	360 h	1,06466	1,05613	1,04766	1,03921	1,03076	1,02231	1,01385	1,00539	0,99697	0,98853	0,98003
400 °C	0 h	1,06524	1,05669	1,04825	1,03978	1,03132	1,02295	1,01453	1,00598	0,99752	0,98909	0,98064
	120 h	1,06360	1,05501	1,04652	1,03805	1,02959	1,02114	1,01268	1,00424	0,99579	0,98734	0,97898
	240 h	1,06378	1,05520	1,04671	1,03825	1,02977	1,02133	1,01289	1,00441	0,99601	0,98752	0,97914
	360 h	1,06401	1,05545	1,04699	1,03849	1,02999	1,02159	1,01318	1,00465	0,99626	0,98779	0,97940
390 °C	0 h	1,06421	1,05549	1,04701	1,03853	1,03009	1,02165	1,01321	1,00478	0,99634	0,98783	0,97950
	120 h	1,06316	1,05458	1,04616	1,03659	1,02835	1,02029	1,01210	1,00401	0,99550	0,98706	0,97867
	240 h	1,06322	1,05466	1,04615	1,03773	1,02929	1,02083	1,01238	1,00392	0,99546	0,98697	0,97855
	360 h	1,06323	1,05473	1,04622	1,03775	1,02935	1,02088	1,01242	1,00407	0,99555	0,98709	0,97864
380 °C	0 h	1,06331	1,05478	1,04629	1,03782	1,02936	1,02089	1,01253	1,00412	0,99560	0,98716	0,97869
	120 h	1,06360	1,05495	1,04659	1,03799	1,02954	1,02108	1,01264	1,00422	0,99574	0,98728	0,97881
	240 h	1,06316	1,05458	1,04616	1,03659	1,02835	1,02029	1,01210	1,00401	0,99550	0,98706	0,97867
	360 h	1,06351	1,05467	1,04618	1,03804	1,02959	1,02114	1,01269	1,00424	0,99575	0,98735	0,97891
Hersteller	0 h	1,06355	1,05498	1,04646	1,03801	1,02961	1,02116	1,01276	1,00425	0,99578	0,98737	0,97895
	120 h	1,06359	1,05508	1,04658	1,03819	1,02970	1,02131	1,01276	1,00431	0,99584	0,98736	0,97902
	240 h	1,06362	1,05513	1,04664	1,03815	1,02971	1,02126	1,01281	1,00436	0,99589	0,98742	0,97911
	360 h	1,0596	1,0517	1,0438	1,0358	1,0278	1,0197	1,0115	1,0032	0,9949	0,9865	0,9781

Tabelle 14: Messwertetabelle der Viskositätswerte aller Messreihen in mPa\*s

Messreihe	Temp [°C]	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
410°C	0 h	4,36590	3,34740	2,64920	2,15410	1,79390	1,52280	1,31290	1,14040	1,00760	0,89771	0,80625
	120 h	4,43450	3,38810	2,67450	2,17720	1,82530	1,55150	1,33480	1,18560	1,05880	0,93130	0,83540
	240 h	4,45240	3,38750	2,66690	2,16030	1,83240	1,55520	1,34430	1,19370	1,06450	0,93980	0,83920
	360 h	4,59590	3,50170	2,75580	2,23010	1,85400	1,58630	1,37850	1,22040	1,09320	0,98330	0,87660
	480 h	4,61550	3,49900	2,76390	2,23760	1,85230	1,56220	1,36500	1,22490	1,10290	0,98010	0,87480
	0 h	4,36590	3,34740	2,64920	2,15410	1,79390	1,52280	1,31290	1,14040	1,00760	0,89771	0,80625
400°C	120 h	4,34920	3,31990	2,61660	2,12260	1,76390	1,49480	1,28750	1,12410	0,98971	0,87962	0,78853
	240 h	4,38280	3,35950	2,64710	2,13300	1,79420	1,51530	1,30810	1,14270	1,01140	0,89980	0,81250
	360 h	4,40710	3,35600	2,63580	2,11980	1,77970	1,50310	1,29932	1,13510	0,99830	0,88860	0,80270
	480 h	4,43400	3,37230	2,65600	2,15510	1,79000	1,51470	1,30330	1,12900	1,00340	0,89480	0,80190
	0 h	4,36590	3,34740	2,64920	2,15410	1,79390	1,52280	1,31290	1,14040	1,00760	0,89771	0,80625
	120 h	4,31760	3,29600	2,60100	2,10680	1,76040	1,49110	1,29360	1,14340	1,00570	0,89956	0,81184
390°C	240 h	4,40620	3,37440	2,66520	2,16340	1,78940	1,52370	1,31800	1,20150	1,05360	0,95336	0,84734
	360 h	4,38260	3,34610	2,64490	2,15340	1,79320	1,52520	1,32070	1,20550	1,05130	0,95320	0,84890
	480 h	4,41030	3,38080	2,67930	2,18150	1,80770	1,53310	1,33000	1,20940	1,07110	0,95970	0,85020
	0 h	4,36590	3,34740	2,64920	2,15410	1,79390	1,52280	1,31290	1,14040	1,00760	0,89771	0,80625
	120 h	4,34930	3,31490	2,59970	2,12220	1,76630	1,49850	1,29750	1,12710	0,99451	0,90054	0,80710
	240 h	4,35430	3,35650	2,64400	2,13910	1,77990	1,50760	1,28980	1,12750	0,99370	0,88420	0,79340
380 °C	360 h	4,37840	3,34490	2,63610	2,18030	1,78790	1,51540	1,29850	1,12320	0,99680	0,88810	0,79900
	480 h	4,42720	3,38670	2,66980	2,15990	1,81850	1,56260	1,32880	1,21680	1,08570	0,96986	0,82010
	0 h	4,29	3,25	2,56	2,07	1,72	1,46	1,25	1,09	0,97	0,86	0,77