

Löslichkeitsparameter und die Vereinfachung der Erfassung durch Permittivität

Georg Kröner¹, Martin Unglert¹

¹ Hochschule Coburg

Abstract

The use of biofuels requires a method that allows to predict miscibility. For this purpose, the so-called Hildebrand parameter and the Hansen parameters are suitable. The goal is to test the solubility parameters for reliability and applicability and whether it is possible to simplify the determination of the solubility parameters. Permittivity was tested as a possible measuring method. The substances investigated in this work are Hydrogenated Vegetable Oils (HVO), Utility Oil Methyl Ester (UCOME), Rapeseed Methyl Ester (RME), Diesel Fuel (DK), Solketal (Isopropylidene Glycerol), as well as several solvents with already known parameters to verify the methodology. Permittivity measurements provide the possibility to approximate the Hildebrand parameter. For better applicability, substances should be divided into categories to improve the accuracy of the approximation. Also, combining the Hildebrand parameter with permittivity adds accuracy, as the permittivity hints at the polarity of a molecule.

1 Einleitung

Während der Klimawandel fortschreitet und fossile Brennstoffvorkommen abnehmen, wächst der Bedarf an regenerativen Treibstoffen (Specht 2001). Im Gegensatz zu dem wachsenden Bedarf an regenerativen Energiequellen ist die Produktion von Biokraftstoffen noch nicht ausreichend. Daher werden den aus fossilen Vorkommen stammenden Kraftstoffen bisher zum Beispiel Ethanol oder Biodiesel beigemischt. Fossile und regenerative Kraftstoffe können sich deutlich in ihrer Polarität unterscheiden, weswegen Mischungen unter Umständen nicht stabil gelagert bzw. nur in bestimmten Temperaturbereichen eingesetzt werden können. Schwankungen in der Temperatur oder im Mischungsverhältnis des Gesamtgemisches können zu einer Phasentrennung führen, was im Fahrzeug zu technischen Problemen führen kann. Im Fall einer Mischung von HVO (Hydriertes Pflanzenöl) und OME (Polyoxymethyldimethylether) besteht die Möglichkeit einer Phasentrennung. Für die Entwicklung neuer Kraftstoffgemische ist die Bestimmung der Parameter, welche die Löslichkeit bestimmen, nötig. Da sich Alterungsprodukte in ihrer Polarität vom Ausgangsstoff unterscheiden können, besteht zusätzlich die Möglichkeit, dass sich ursprünglich stabile Gemische im Laufe ihrer Alterung entmischen. Um dies zu verhindern, wird daher eine Kenngröße zur Definition der Mischbarkeit benötigt. Erstmals 1936 beschrieb J. H. Hildebrand die Löslichkeit anhand einer mathematisch berechenbaren Größe, die auf der Quadratwurzel

der kohäsiven Energiedichte basiert (Burke 1984). 1967 erweiterte Charles Hansen den sogenannten Hildebrandparameter um drei Dimensionen. Diese sind die London-Wechselwirkungen, die dipolaren Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrückenbindungen. Mithilfe dieser Methode können Mischungsverhalten zuverlässig vorausberechnet werden. Nach dieser Theorie mischen sich zwei flüssige Proben umso besser je ähnlicher beide Kraftstoffe bezüglich der Eigenschaften von Dipol Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindung und London Wechselwirkung sind. Die Unterschiede, die für eine Mischung zulässig sind, werden dabei in der Hansentheorie über tabellierte Werte für Lösungsmittel empirisch ermittelt und führen zur Bestimmung einer Löslichkeitssphäre, die alle mischbaren Lösungsmittel einschließt. Da die Bestimmung der HSP (Hansen Solubility Parameter) zeit- und materialaufwändig ist, soll nun eine vereinfachte Methode entwickelt werden, um die Mischbarkeit von Kraftstoffen vorherzusagen. Dies soll die Forschungskosten und die Dauer der Entwicklung neuer Kraftstoffgemische verringern und die Stabilität dieser Gemische im Zuge ihrer Alterung erhöhen.

2 Material und Methoden

2.1 Mischversuche

Für den Versuchsaufbau der empirischen HSP-Bestimmung wird die Methodik von Hansen (1967) übernommen und mithilfe eines von Hansen zur Verfügung gestellten Excel-Spreadsheets (Abott 2013) ausgewertet. Die Hildebrandparameter wurden über Lösungsversuche nach Hansen (Hansen 1967) bestimmt und mit Literaturwerten abgeglichen. Dies ist dadurch möglich, dass diese Parameter über Gleichung 1 in Beziehung gebracht werden können (Hansen 1967).

$$\delta^2 = \delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2 \quad (1)$$

Das Quadrat des Hildebrandparameters ist die Summe der Quadrate der einzelnen Hansenparameter.

2.2 Dielektrische Spektroskopie

Permittivitätsmessungen erfassen die Ausrichtung von Dipolen in einem Wechselfeld. Erfasst wird die frequenzabhängige Polarisation der Moleküle, die auf verschiedenen Mechanismen beruht. Die in dieser Anwendung relevanten Arten der Polarisation sind die Orientierungspolarisation, die die Ausrichtung eines permanenten Dipols beschreibt, und die Verschiebungspolarisation, welche die Verschiebung von negativen Ladungsträgern zu den positiven Ladungsträgern beschreibt (Merschede 2006). Dadurch erlaubt die Permittivität Rückschlüsse auf die polaren Wechselwirkungen in einer Probe. Die Permittivitätsmessungen

wird mit einem E4990A Impedanz Analyser von Keysight Technologies und einem Zylinderkondensator mit 2 mL Füllvolumen durchgeführt.

- Frequenzspektrum: 20 Hz bis 120 MHz
- Messzeiteinstellung: 4 (0,2s pro Messpunkt)
- Zahl der Messpunkte: 500
- Impedanzparameter: Cp/D
- Messtemperatur 25 °C +/- 0,1 °C

3 Ergebnisse

3.1 Näherung der Löslichkeitsparameter über Permittivität

Die Bestimmung der Löslichkeitsparameter ist kostenintensiv und muss in einem Labor durchgeführt werden. Um den Einsatz eines teuren Aufbaus zur Messung der Verdampfungsenthalpie zu umgehen, wird eine neue Methodik getestet. Der Löslichkeitsparameter (Hildebrandparameter) erfasst zur Näherung der intermolekularen Kräfte die Verdampfungsenthalpie eines Stoffes. Das Ziel lag in der Näherung der Löslichkeitsparameter mit der Permittivität. Obwohl keine Verbindung zwischen den einzelnen HSP und der Permittivität gefunden werden konnte, so konnte eine Näherung zum Hildebrandparameter festgestellt werden. Die für die Näherung verwendeten Daten sind in Abb.1 dargestellt. Abb. 1 zeigt auf der x-Achse die relative Permittivität und auf der y-Achse den Hildebrandparameter. Die einzelnen Punkte stellen Lösungsmittel dar, anhand derer die Beziehung zwischen Permittivität und Hildebrandparameter untersucht wird. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Ausgleichsgerade mit denen der generelle lineare Verlauf der Beziehung beider Parameter aufgezeigt wird. Bei Betrachtung der Werteverteilung in Abb. 1 zeigt sich, dass unpolare Stoffe sowie größere Moleküle tendenziell im niedrigen Bereich der Permittivität zu finden sind. Je polarer und kleiner der Stoff, umso höher sind die Permittivitätsmesswerte der entsprechenden Verbindung. Die gleichen Zusammenhänge gelten auch für den Hildebrandparameter der Verbindungen. Es zeigt sich damit ein Verlauf von Lösungsmitteln mit geringer Permittivität und geringem Hildebrandparameter hin zu Lösungsmitteln mit beiderseits hohen Werten. In Abb. 1 fällt auf, dass die Abbildungsgüte von $R^2 = 0,8945$ stark durch wenige Lösungsmittel resultiert. Die Abweichungen ergeben sich jedoch nicht aus spezifischen Eigenschaften einzelner Moleküle, sondern lassen sich auf Trends entsprechend von Stoffklassen zurückführen. Dies steht nach momentanem Stand im Zusammenhang mit der Eigenschaft des Hildebrandparameters, Wasserstoffbrückenbindungen und starke Unterschiede in der Polarität nur bedingt zu erfassen.

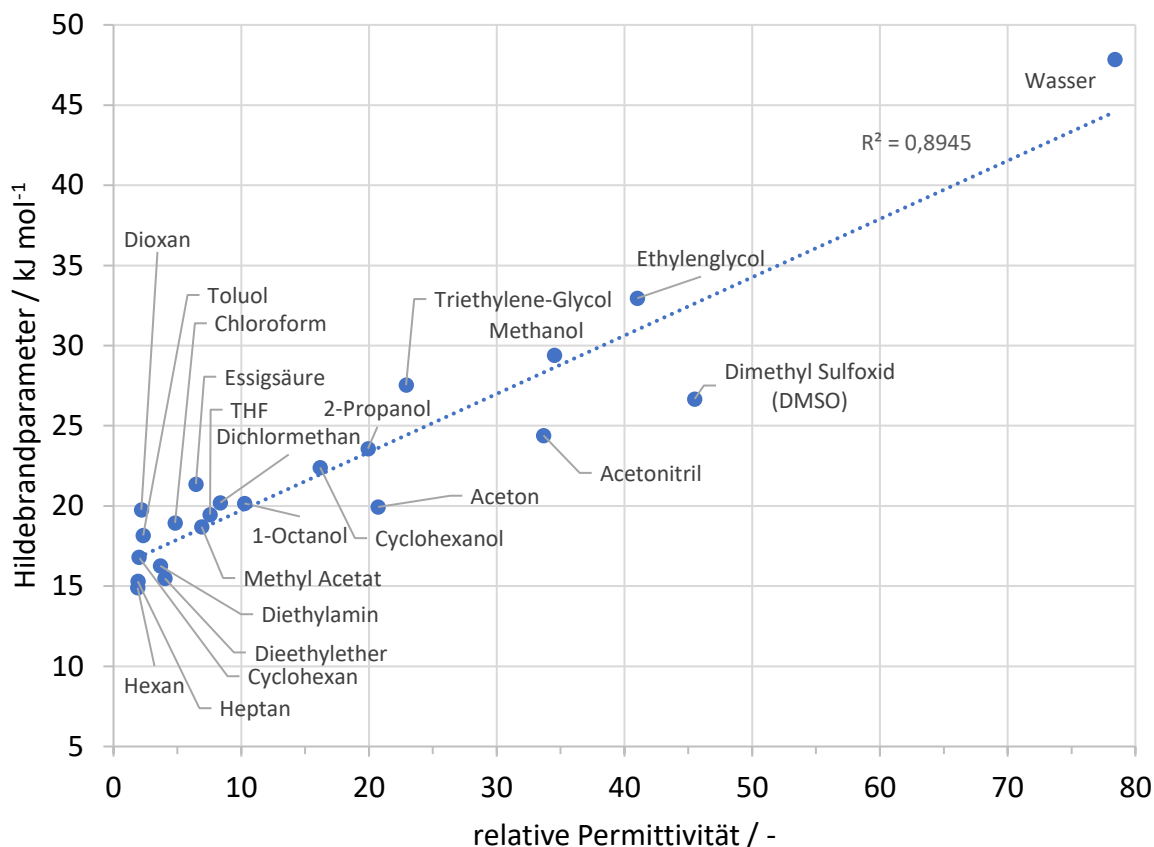


Abbildung 1: Auftragung von relativer Permittivität gegen den Hildebrandparameter (Hansen 2000) verschiedener Lösungsmittel mit Trendgerade.

Wird dies berücksichtigt, bietet sich für diese Anwendung eine Kategorisierung der Stoffe an. Die Kategorien werden nach Gemeinsamkeiten der Stoffe festgelegt. Mögliche Kategorien können sich nach Stoffklassen richten, z.B. Alkohole, Ether, Alkane, nach dem Verhältnis der intermolekularen Kräfte, z.B. unpolar, stark polar oder nach der Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Ist keine Kategorisierung möglich, so kann eine unspezifische Näherung durchgeführt werden, jedoch mit verringerter Genauigkeit. Im Rahmen der Experimente wurden vier Kategorien festgelegt, wodurch sich Abb. 2 ergibt. Um den Effekt der Kategorisierung zu zeigen und die Verwendung auf die Kraftstoffe zu demonstrieren, wurde Abbildung 1 um die verwendeten Kraftstoffe erweitert und die Kategorisierung eingefügt. Es zeigt sich, dass eine Kategorisierung der Stoffe die in Abbildung 1 vorhandenen Ausreißer einer Systematik unterwirft. Die Werte für R^2 sind in allen Kategorien nahezu 1, ausschließlich bei Alkanen liegt R^2 unter 0,99. Aus der Kategorisierung ergibt sich für jede Kategorie eine Kalibration anhand der bekannten Stoffe. Je treffender die Kategorisierung durchgeführt wird, desto stärker nähert sich R^2 an 1 an. Dadurch können die Hildebrandparameter von Stoffen sehr genau bestimmt werden. Der Grund ist, dass die Stoffe innerhalb einer Kategorie einen linearen Anstieg in ihren intermolekularen Kräften zeigen. Mit steigender Kettenlänge bzw. der Addition von funktionellen Gruppen kann theoretisch für jeden Beitrag eine Aussage getroffen werden, inwieweit der Beitrag die Position im System ändert.

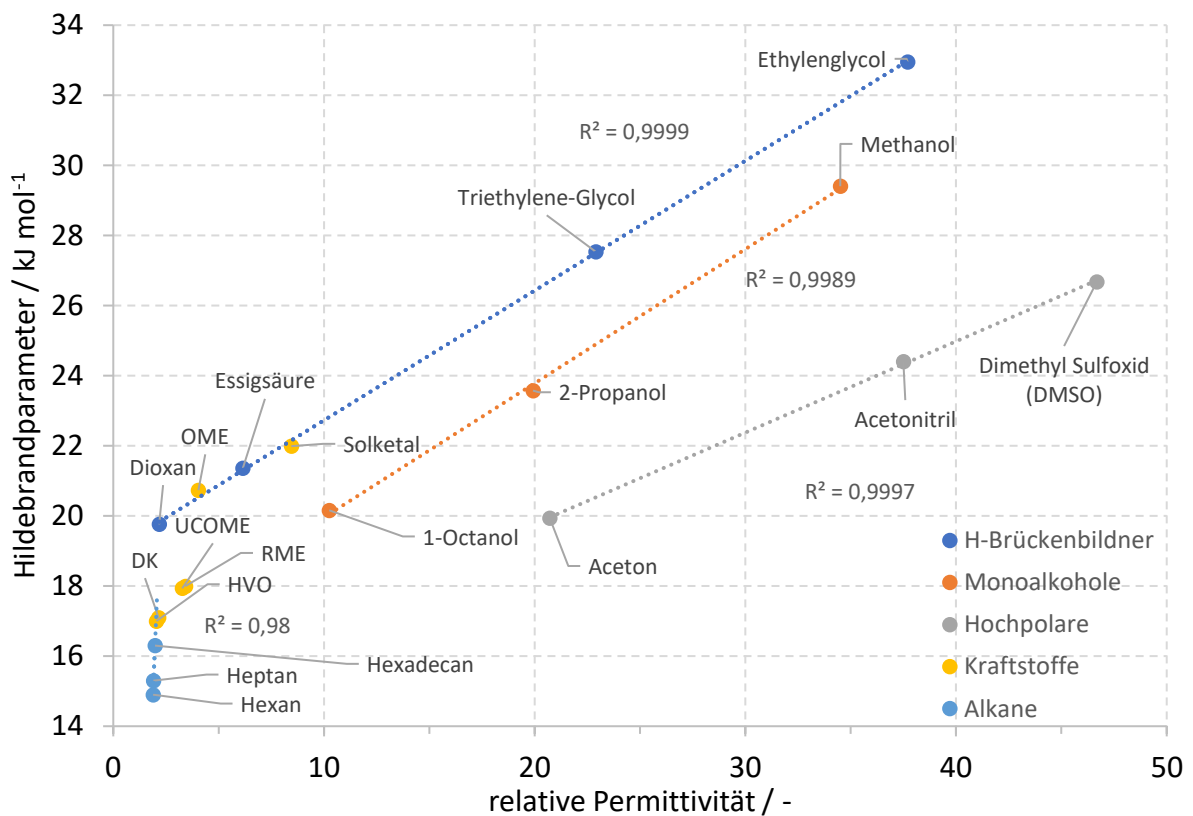


Abbildung 2: Auftragung der relativen Permittivität gegen den Hildebrandparameter von Stoffen der genannten Kategorien.

Dieseldieselkraftstoff, UCOME und RME wurden klassenunspezifisch genähert. Eine weitere Optimierung zur besseren Einordnung von Kraftstoffen stellt die Einführung einer zusätzlichen Klasse von Ether bzw. Esterverbindungen dar, in welche zum Beispiel RME und OME eingeordnet werden können. Die Einordnung von OME und Solketal erfolgt aktuell in die Klasse der Wasserstoffbrückenbildnern. Je größer die Gemeinsamkeiten des Analyten mit seiner zugewiesenen Kategorie, desto besser funktioniert die Näherung. Die Genauigkeit der Näherung des Hildebrandparameters ist in Tabelle 2 zusammengefasst

Tabelle 1: Vergleich der Löslichkeitsparameter aus Literaturwerten^a (AccuDyne Test 2019), durch Mischversuche nach Hansen^b und durch die Permittivität genäherte Werte.

Stoff	Stoffklasse	Vergleichswert	Näherungsergebnis
Aceton	Hochpolare	19,9 ^a	19,96
Dimethylsulfoxid	Hochpolare	26,7 ^a	26,41
Essigsäure	H-Brückenbildner	21,4 ^a	21,41
Triethylenglycol	H-Brückenbildner	27,54 ^a	27,50
Hexadecan	Alkane	16,3 ^a	16,31
Dieseldieselkraftstoff	Allgemein	17,1 ^b	16,86
HVO	Alkane	17 ^b	17,3
OME	H-Brückenbildner	20,73 ^b	20,52
RME	Allgemein	17,99 ^b	17,33
UCOME	Allgemein	17,93 ^b	17,27

Es zeigt sich die deutliche Übereinstimmung zwischen den genäherten Hildebrandparametern und den Literaturwerten bei korrekter Wahl der Stoffklasse. Selbst eine Näherung mit der allgemeinen Formel ergibt bei Dieselkraftstoff, RME und UCOME eine Abweichung von weniger als 5%. Abweichungen dieser Größenordnung haben in der Mischbarkeitsberechnung nur marginalen Einfluss. Dies zeigt, dass die Permittivität sich als günstige und schnelle Methode zur Bestimmung des Hildebrandparameters eignet. Bei unterschiedlich polaren Analyten kann die Permittivität als Hinweis auf die Polarität verwendet werden. Dies erhöht die Zuverlässigkeit der Löslichkeitsbestimmung, da die Schwäche des Hildebrandparameters mit der Information zur Polarität ausgeglichen wird. Für Dieselkraftstoff, HVO, OME und UCOME stimmen die im empirischen Versuch bestimmten Löslichkeitsparameter mit den Berechneten überein. In Kraftstoffen treten hauptsächlich bekannte Stoffklassen auf, wodurch diese Problematik abgeschwächt wird. Bei Biokraftstoffen handelt es sich z.B. um Fettsäuremethylester (RME, UCOME), Alkohole (Methanol, Ethanol) oder n- und Isoalkane (HVO). Damit können Grenzfälle gesondert behandelt oder Zusatzregeln eingeführt werden. Bei den hier untersuchten Verbindungen zeigt sich bei der richtigen Kategorisierung eine beinahe exakte Übereinstimmung.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung der Arbeit bestand in der Entwicklung einer einfachen und günstigen Methode, um Mischbarkeit von Kraftstoffen vorherzusagen. Zu diesem Zweck wurde die Theorie der Löslichkeitsparameter nach Hildebrand und Hansen auf Kraftstoffe getestet. Es wurden Mischversuche nach Vorlage von Hansen (Hansen 1967) durchgeführt. Nach der Bestimmung der HSP anhand der Mischversuche mithilfe des Hansen-Excel-Sheet (Abott 2013) folgte die Entwicklung einer vereinfachten Methode, um diese zu bestimmen. Aufgrund der Erfassbarkeit der Polarität wurde die dielektrische Relaxationsspektroskopie für eine einfache Näherung ausgewählt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Näherung zum Hildebrandparameter in Abhängigkeit von bestimmten Stoffklassen vorliegt. Dazu werden die zu untersuchenden Verbindungen entsprechend ihrer chemischen Struktur zu vorher definierten Stoffklassen zugeordnet. Diese Einteilung in Stoffklassen ermöglicht eine Bestimmung mit minimalen Abweichungen. Für DK, HVO und OME stimmen die im empirischen Versuch bestimmten Löslichkeitsparameter mit den Berechneten überein. Im Fall von RME und UCOME liegt die Abweichung bei weniger als 5%. In Kraftstoffen liegen zumeist bekannte Stoffklassen wie Ester, Säuren, Alkane und Alkohole vor. Daher kann von einer Praxisanwendung dieser Methode im Rahmen der Kraftstoffforschung ausgegangen werden. Unterscheidet sich die Polarität der Analyten stark voneinander, so kann die Permittivität den Hildebrandparameter ergänzen, da diese Rückschlüsse auf die Polarität erlaubt. Dadurch ergibt sich mit einer Kombination von Hildebrandparameter und Permittivität eine vielversprechende Grundlage für zukünftige Untersuchungen.

5 Literaturverzeichnis

1. Abott, S. (2013): A handy HSP Excel Spreadsheet; https://www.hansen-solubility.com/contents/HSP_Calculations.xlsx
2. Accu Dyne Test (2019): Surface Tension, Hansen Solubility Parameters, Molar Volume, Enthalpy of Evaporation, and Molecular Weight of Selected Liquids; https://www.accudynetest.com/solubility_table.html?sortby=sort_name%20ASC#007
3. Hansen, C. M. (1967): The three-dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: Their importance in surface coating formulation
4. Hansen, C. M. (2000): Hansen Solubility Parameters-A User's Handbook, CRC Press, Whashington D.C.
5. Meschede, D. (2006): Gerthsen Physik (23. Auflage), Springer Verlag, Berlin.
6. M.Specht, A. Bandi, M. Pehn; Regenerative Kraftstoffe-Bereitstellung und Perspektiven, ForschungsVerbund Sonnenenergie, Themen 2001, 114-126.

6 Anhang

Tabelle 2: Verwendete Lösungsmittel (Hansen 2000).

Lösungsmittel	Hildebrandparameter	HSP dD	HSP dP	HSP dH
Aceton	19,94	15,5	10,4	7
Acetonitril	24,40	15,3	18	6,1
Cyclohexan	16,80	16,8	0	0,2
Cyclohexanol	22,40	17,4	4,1	13,5
Dichlormethan	20,20	18,2	6,3	6,1
Trichlormethan	18,95	17,8	3,1	5,7
Diethylamin	16,26	14,9	2,3	6,1
Diethylether	15,49	14,5	2,9	4,6
Dimethylsulfoxid (DMSO)	26,68	18,4	16,4	10,2
1,4-Dioxan	19,76	17,5	1,8	9
Ethylenglycol	32,95	17	11	26
Triethylenglycol	27,54	16	12,5	18,6
Essigsäure	21,37	14,5	8	13,5
Heptan	15,30	15,3	0	0
Hexan	14,90	14,9	0	0
Methanol	29,41	14,7	12,3	22,3
Methylacetat	18,70	15,5	7,2	7,6
2-Propanol	23,58	15,8	6,1	16,4
Tetrahydrofuran (THF)	19,46	16,8	5,7	8
Toluol	18,16	18	1,4	2
Wasser	47,84	15,6	16	42,3