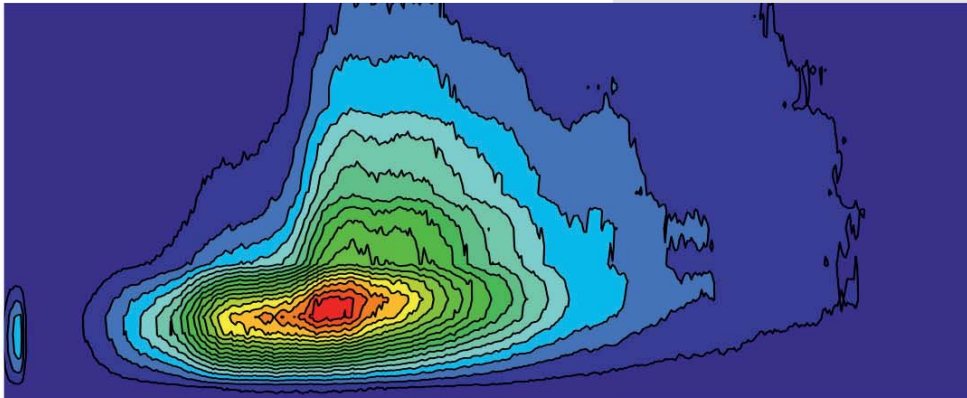
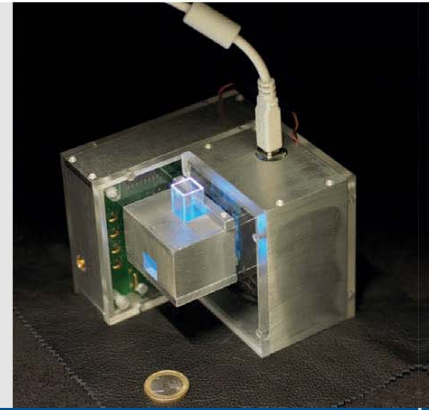


FUELS JOINT  
RESEARCH GROUP



Band 20

Zhu Fan

# Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors

Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger



Cuvillier Verlag Göttingen



# Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors





---

# Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genemigte

D i s s e r t a t i o n

von Zhu Fan

aus GuangXi, China



### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2016

1. Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Krahl  
2. Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Schröder

eingereicht am: 18.04.2016  
mündliche Prüfung (Disputation) am: 01.07.2016

Druckjahr 2016  
Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,  
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9301-3  
eISBN 978-3-7369-8301-4



## Vorveröffentlichungen

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Publikationen

Fan, Z., Schröder, O., Bär, F., Eskiner, M., Schaper, K. & Krahl, J.: Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors (TRLFS). Abschlussbericht aus TAC der Hochschule Coburg, Coburg. FNR-Förderkennzeichen: 22004710 (2013).

Fan, Z., Schröder, O. & Krahl, J.: Analysis of diesel fuels/biodiesel blends and identification of biodiesel using time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Landbauforsch · Appl Agric Forestry Res* · 65(1):1-14 (2015).

Götz K., Zickmann S., Fey B., Bünger J., Stapf W., Fan Z., Garbe T., Munack A. & Krahl J.: Diesel R33. Abschlussbericht aus TAC der Hochschule Coburg. Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J., Band 15; Cuviller Verlag, Göttingen (2015).

### Tagungsbeiträge

Fan, Z., Krahl, J.: Characterization and identification of diesel fuels, biodiesel and their blends by time-resolved laser-induced fluorescence Spectroscopy (TRLFS). (Poster) im Tagungsband: IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors, 20.05.-23.05.2012, Nürnberg, 1483-1485 (2012).

Fan, Z. & Krahl J.: Characterization and Identification of Diesel Fuels, Biodiesel and their Blends by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. im Tagungsband: AMA Conferences 2013, Proceedings SENSOR 2013, Nürnberg, 432-436 (2013).

Fan, Z., Bär, F. & Krahl, J.: KFZ-Kraftstoffsensoren: Unterscheidung von Kraftstoffsorten mittels laserinduzierter Fluoreszenz- (LIF-) oder zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz- (ZLIF-) Messungen im Einfüllstutzen. Tagungsbeitrag; Bayerischer Patentkongress, 22.10. 2013, München (2013).

Bär, F., Eskiner, M., Fan, Z. & Krahl, J.: Onlinemessung von Kraftstoffeigenschaften aus Biodieselblends mittels dielektrischer Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie. im Tagungsband: 12. FAD-Konferenz, 05.11.-06.11.2014, Dresden, 219-230 (2014).

Fan, Z., Gross, V. & Krahl, J.: Fluoreszenzsensor zur Charakterisierung und Identifizierung von Dieseldieselkraftstoffgemischen. im Tagungsband: 7. Biokraftstoffsymposium, 26.02.-27.02.2015, Coburg, Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J. Band 14; Cuviller Verlag, Göttingen, 94-102 (2015).



Fan, Z., Gross, V. & Krahl, J.: Laser induced fluorescence spectroscopic sensor for realtime identification of fossil diesel fuel, biodiesel and their blends. im Tagungsband: AMA Conferences 2015 – SENSOR 2015 and IRS2 2015, Nürnberg, 596-601 (2015).

### **Patente**

Fan, Z., Bär, F. & Krahl, J. Anordnung und Verfahren für ein Kraftfahrzeug zum Erfassen einer Kraftstoffsorte und/oder Kraftstoffcharakteristik, Patent DE102012020913A1 (WO2014063823 (A1)) (2012).

Fan, Z., Bär, F., Eskiner, M. & Krahl, J. Sensor zur berührungslosen Messung der Oxidationsstabilität von Biokraftstoffen durch Erfassung mono- und oligomerer Alterungsprodukte mittels statischer Fluoreszenz, laserinduzierter Fluoreszenz oder zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz. DE102014222331.8, Anmeldung im 10.2014, noch im Prüfverfahren (2014).

Eskiner, M., Fan, Z., Bär, F. & Krahl, J. Sensor zur Erfassung der Kraftstoffqualität in Tank-/Fahrzeugtanksystemen mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie. DE102014016169.2, Anmeldung im 11.2014, noch im Prüfverfahren (2014)



## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei vielen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit sehr unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt Prof. Dr. Jürgen Krahl für die freundliche Überlassung des hochinteressanten Themas und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes. Er hat mich während meiner ganzen Promotionsphase intensiv, professionell und warmherzig begleitet, stand mir immer mit Rat und Tat bei inhaltlichen sowie methodischen Fragen zu Seite, wusste mich in den richtigen Momenten zu motivieren und gewährte mir die Freiheit während der gesamten Forschung, was maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Prof. Dr. Uwe Schröder und Prof. Dr. Henning Hopf danke ich für die Betreuung und Begutachtung meiner Arbeit. Ihre Anregungen und kritischen Kommentare haben zum guten Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Außerdem danke ich Dr. Olaf Schröder, nicht nur für die Korrektur, sondern auch für den Freiraum, den er mir für die Fertigstellung der Arbeit in den letzten Monaten eingeräumt hat.

Bei meinen Kollegen Alexander Mäder, Ferdinand Bär, Anja Singer, Mustafa Eskiner, Kristin Götz, Markus Knorr, Jerome Kpan und Jens Staufenbiel möchte ich mich für die nette Zusammenarbeit bedanken. Sie waren mir eine sehr große Hilfe bei allen Methodenfragen und unsere Zusammenarbeit bei Publikation der Patente und Artikel ist eine unvergessliche Erfahrung. Ein großes Dankeschön gilt außerdem Dr. Klaus Horbaschek, Irene Jacob sowie Martin Holzhaus, die für mich da waren und immer an mich geglaubt haben. Jianqi Zhu, Marco Rauschert, Johannes Schlecht, Fabian Max-Philipp Ammer, Sascha Braun und Mira Mogalle danke ich für die tapfere Durchführung der Untersuchungen, die zum Teil bis tief in die Nacht stattfanden. Ein besonderer Dank gilt Viktor Gross für seinen atemberaubenden Erfolg zum Aufbau eines Kraftstoffsensors, der bei vielen Gelegenheiten vorgestellt wurde. Ines Brauer, Caroline Rahn und Olga Ehlers danke ich für die begeisterte Unterstützung und die hervorragende Organisation aller Termine. Frau Dr. Regina Graßmann danke ich für das effektive Schreibtraining und die linguistisch Schreibberatung zum professionellen Schreiben. Meinen Betreuern und der ganzen Arbeitsgruppe danke ich für die harmonische und fröhliche Stimmung, durch die die langen Tage am Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC) immer wieder ein bisschen leichter und angenehmer wurden.





Des Weiteren danke ich der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), ohne deren finanzielle Unterstützung eine Untersuchung in dieser Größenordnung nicht möglich gewesen wäre.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei dem Thünen Institut für Agrartechnologie bedanken. Prof. Dr. Axel Munack, Kevin Schaper und Barbara Fey danke ich für ihre liebe Unterstützung sowie für die gute und erfreuliche Zusammenarbeit.

Den Studentinnen, Studenten und Professoren an der Technischen Universität Braunschweig und der Hochschule Coburg möchte ich für die freundliche Bereitschaft zur Teilnahme an meinen Untersuchungen danken.

Ich bedanke mich an dieser Stelle auch bei vielen Freunden für ihre Aufmunterungen sowie für die entgegengebrachte Nachsicht.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Frau Yue und meinem Son Ziyi für ihre Unterstützung und ihr vorbehaltloses Vertrauen.



## Inhaltsverzeichnis

	Vorveröffentlichungen .....	I
	Danksagung .....	I
	Abbildungsverzeichnis.....	V
	Tabelleverzeichnis .....	XIV
	Verwendete Abkürzungen.....	XVI
	Verwendete mathematische Symbole .....	XVIII
<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Zielsetzung .....	1
1.2	Aufbau der Arbeit .....	3
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>6</b>
3.1	Fluoreszenz .....	6
3.2	Kraftstoffe .....	10
3.2.1	Kraftstoffalterung.....	12
3.2.1.1	Autooxidation.....	12
3.2.1.2	Thermische Zersetzung .....	15
<b>4</b>	<b>Materialien und Messmethoden .....</b>	<b>17</b>
4.1	Materialien.....	17
4.1.1	Kraftstoffe.....	17
4.1.2	Chemikalien .....	21
4.2	Analytische Geräte .....	22
4.2.1	Fluoreszenzspektroskopie .....	23
4.2.1.1	Statische Fluoreszenzspektroskopie.....	23
4.2.1.2	Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie .....	25
4.2.2	UV-Vis-Spektroskopie .....	30
4.2.3	Gaschromatographie Massenspektroskopie (GC-MS) .....	30
4.2.4	Gelpermeations-Chromatographie (GPC) .....	31
4.2.5	Rancimat-Methode.....	32
4.2.6	Permittivität und Verlustfaktor .....	32
4.2.7	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer).....	33
4.2.8	Stabinger-Viskosimeter .....	34
<b>5</b>	<b>Chemometrische Methoden zur Analyse der Messdaten .....</b>	<b>35</b>
5.1	Einfache Datenreduktion durch Fensterzerlegung der 3D-Spektren der ZLIF-Messung .....	35



## Inhaltsverzeichnis

---

5.2	Spektrale Ähnlichkeit .....	36
5.3	Explorativen Datenanalyse mit der Hauptkomponentenanalyse (PCA, engl. Principal Component Analysis) .....	36
5.4	Lineare Klassifikation (PartiellekleinsteQuadrate-Diskriminanzanalyse, PLS-DA) und nichtlineare Klassifikation (Stützvektormaschine-Diskriminanzanalyse, engl. Support Vector Machines, SVMs).....	40
5.5	Clusteranalyse mit „k-Means“-Modell.....	42
5.6	Parallele Faktorenanalyse (PARAFAC-Analyse).....	42
5.7	Multiple lineare Regression (OLS).....	45
6	Ergebnisse .....	47
6.1	Validierung der ZLIF-Messung.....	47
6.2	Bestimmung der Fluorophore in Kraftstoffen .....	50
6.2.1	Bestimmung der Fluorophore im fossilen Dieseldieselkraftstoff .....	50
6.2.2	Bestimmung der Fluorophore in Biodiesel.....	54
6.2.3	Bestimmung der Fluorophore im HVO .....	61
6.2.4	Zusammenfassung von Teilkapitel 6.2 .....	65
6.3	Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffen anhand ihrer Fluoreszenzeigenschaften.....	68
6.3.1	Unterscheidung der Kraftstoffe mittels ZLIF .....	68
6.3.1.1	Unterscheidung der kommerziellen Dieseldieselkraftstoffe .....	68
6.3.1.2	Unterscheidung von Kraftstoffen und Ölen .....	72
6.3.1.3	PCA der ZLIF-Messungen von Kraftstoffen.....	77
6.3.2	Unterscheidung der Kraftstoffe mit der Fluorimeter-Methode.....	88
6.3.3	Unterscheidung der Dieseldieselkraftstoffe mittels PCA der physikalischen Eigenschaften .	90
6.3.4	Klassifizierung der Kraftstoffe und Öle mittels PLS-DA und SVMs nach den statischen Fluoreszenzeigenschaften .....	92
6.3.5	Clusteranalyse der Kraftstoffe und Öle nach der Fluoreszenzeigenschaften .....	94
6.3.6	Zusammenfassung von Teilkapitel 6.3 .....	96
6.4	Einfluss des Biodieselanteils von Kraftstoffgemischen auf die Fluoreszenzeigenschaften ...	97
6.4.1	Einfluß des Biodieselanteils auf die Fluoreszenzintensität (statische Fluoreszenzlöschung) .....	97
6.4.1.1	Diskussion und Zusammenfassung des statischen Fluoreszenzlöschungseffekts.....	108
6.4.2	Einfluss des Bioanteils auf die Fluoreszenzlebensdauer (dynamische Fluoreszenzlöschung) .....	110
6.4.3	Zusammenfassung von Teilkapitel 6.4 .....	119
6.5	Identifizierung und Quantifizierung der Biodieselsorte in Biodieselblends .....	120



## Inhaltsverzeichnis

6.5.1	Direkte Bestimmung des Biodieselanteils in Biodiesekraftstoffgemischen .....	120
6.5.2	Identifizierung und Quantifizierung von Biodiesekraftstoffe in Biodieselblends mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse .....	123
6.5.2.1	Kalibrations-Modell aus den statischen Fluoreszenz-Messungen .....	123
6.5.2.2	Identifizierung und Quantifizierung der Biodieselsorte mittels des Kalibrations-Modells .....	126
6.5.3	Identifizierung und Quantifizierung von Gemischen aus biogenen und fossilen Diesekraftstoff mit Hilfe der Parallelen Faktorenanalyse (PARAFAC) .....	129
6.5.3.1	PARAFAC-Analyse des Drei-Wege-Datensatzes von EEM für Zwei-Diesekraftstoffkomponenten-Gemische .....	129
6.5.3.2	PARAFAC-Analyse des Mehr-Wege-Datensatzes von ZLIF-Spektren für Zwei-Diesekraftstoffkomponenten-Gemische .....	138
6.5.3.3	Identifizierung und Quantifizierung für Multi-Diesekraftstoffkomponenten-Gemische durch multivariate Kalibration mit multipler linearer Regression .....	142
6.5.4	Zusammenfassung von Teilkapitel 6.5 .....	144
6.6	Bestimmung der Oxidationsstabilität und des Alterungsgrads von Biodiesel, fossilen Diesekraftstoffen und Biodieselblends .....	146
6.6.1	Alterungsverfahren.....	146
6.6.2	Voruntersuchung der Kraftstoffalterung.....	147
6.6.3	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung der Oxidationsstabilität und des Alterungszustands von RME .....	151
6.6.3.1	Identifizierung der Fluorophore von gealterten RME mit der statischen Fluoreszenzspektroskopie .....	151
6.6.3.2	Bestimmung der Oxidationsstabilität vom RME mit der Fluoreszenz-Methode .....	155
6.6.3.3	Online Bestimmung der Oxidationsstabilität und des Alterungszustands von FAME mit der Fluoreszenz-Methode .....	159
6.6.3.4	Vergleich und Validierung mit anderen Analyse-Methoden.....	168
6.6.4	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung der Oxidations-stabilität von fossilem Referenzdiesekraftstoff ( $DK_{Ref}$ ) und HVO .....	180
6.6.5	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung der Oxidations-stabilität des Biodieselblends B10 .....	190
6.6.6	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung des Alterungs-zustands des Biodieselblends HVO-26-RME-7 .....	200
6.6.7	LIF-/ZLIF-Spektroskopie und Permittivitätsuntersuchungen des Alterungszustands von zuvor gealtertem RME.....	208
6.6.8	Zusammenfassung von Teilkapitel 6.6 .....	211
7	Grundlage der Auslegung des Kraftstoffsensors .....	213
8	Aufbau und Anwendung eines LIF-Sensors.....	216



## Inhaltsverzeichnis

---

9	Zusammenfassung und Ausblick .....	220
	Literaturverzeichnis .....	224
	Anhang .....	238



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Jablonski-Diagramm der unterschiedlichen Deaktivierungsprozesse vom angeregten Schwingungszustand $S_1$ zum Grundzustand $S_0$ (Jabłoński, 1933).....	7
Abbildung 3-2 Zusammensetzungen von verschiedenen Biodieselmotorkraftstoffen.....	10
Abbildung 3-3: Reaktion der Pflanzenölmethylierung .....	11
Abbildung 3-4: Zeitlicher Verlauf der Oxidation von Fettsäuremethylestern (Baltes und Matissek, 2011).....	13
Abbildung 3-5: Epoxid-Bildung aus einer Peroxycarbonsäure und einem Alken (Vollhardt et al., 2005) .....	14
Abbildung 3-6: Hydroperoxide aus Zersetzung von Linoleat Methylester (Magalhães et al., 2014)....	15
Abbildung 3-7: Diels Alder Reaktion für thermische Zersetzung konjugierter Olefine.....	15
Abbildung 3-8: Diels Alder Reaktion für thermische Zersetzung von Z.Z.-9,12-Octadecensäuremethylester (C18:2).....	16
Abbildung 4-1: Schematische Darstellung eines Fluorimeters zur statischen Fluoreszenzmessung ..	23
Abbildung 4-2: 3D-Darstellung der EEM (anschauliches 3D-Diagramm) am Beispiel vom Referenzdieselmotorkraftstoff.....	24
Abbildung 4-3: 3D-Darstellung der EEM (Konturdiagramm mit Höhenlinien) am Beispiel vom Referenzdieselmotorkraftstoff.....	24
Abbildung 4-4: Schematische Aufbau des ZLIF-Geräts (OPTIMOS-System).....	25
Abbildung 4-5: Küvettenhalterung mit Abdeckung, Küvette und Sensorkopf.....	27
Abbildung 4-6: 3D-Darstellung der zeitaufgelösten Fluoreszenz für den Referenz CEC fossilen Kraftstoff bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm.....	27
Abbildung 4-7: Das typische zeitliche Profil des Laserpulses (266 nm) und der maximalen emittierten Fluoreszenz (338 nm) von $DK_{Ref}$ .....	28
Abbildung 4-8: 3D-ZLIF-Spektren für den Referenzdieselmotorkraftstoff bei Anregungswellenlängen von 266 nm (oben) und 355 nm (unten).....	29
Abbildung 5-1: Fluoreszenzspektren von $DK_{Ref}$ (links: 2D-LIF-Spektrum; rechts: ZLIF-Spektrum aufgeteilt in 10 Zeitzonen) .....	35
Abbildung 5-2 Blockdiagramm über die Identifizierung der zu testenden Kraftstoffe mit PCA .....	39
Abbildung 5-3 Graphische Zerlegung des Datentensors X (aus EEMs) in ein Drei-Komponenten-Drei-Wege PARAFAC Modell ( $F = 3$ ) .....	44
Abbildung 5-4 Blockdiagramm eines Kalibrations-Validations-Zyklus.....	46
Abbildung 6-1: Einfluss der Pulsdauer auf die Berechnung der Fluoreszenzlebensdauer.....	47
Abbildung 6-2: Frequenz-/Abklingverhalten für $DK_{Ref}$ an verschiedenen Tagen aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm.....	48
Abbildung 6-3: Normiertes Frequenz- und Abklingverhalten für $DK_{Ref}$ an verschiedenen Tagen aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm.....	49
Abbildung 6-4: Schematische Zeichnung des Lichtleitersystems zur Validierung der ZLIF-Messungen	50
Abbildung 6-5: Gaschromatogramm für Referenz-Dieselmotorkraftstoff $DK_{Ref}$ .....	51
Abbildung 6-6: GC-MS-Messungen für Referenz Dieselmotorkraftstoff bei den Retentionszeiten von 5 bis 10 Minuten (oben), 10 bis 20 Minuten (mitte), 20 bis 28 Minuten (unten); die möglich fluoreszierenden Inhaltsstoffe werden gezeichnet.....	52
Abbildung 6-7: Vergleich des Frequenzverhaltens von $DK_9$ und möglichen Fluorophoren, aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm .....	53



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6-8: Vergleich der ZLIF-Messung (bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm) von DK9 und Dimethyl-Naphthalin (links: Frequenzverhalten, rechts: Abklingverhalten bei einer Emissionswellenlänge von 338 nm) .....	53
Abbildung 6-9: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (oben links: RME, oben rechts: BHT in Hexan (1000 ppm), unten: RME mit BHT).....	55
Abbildung 6-10: Die EEM-Fluoreszenzspektren (links: frischer RME von ASG; rechts: destillierter RME von ASG) .....	56
Abbildung 6-11: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (oben links: RME, oben rechts: gealtertes RME 100 h, unten: Oligomer in Diethylether(1000 ppm)).....	57
Abbildung 6-12: EEM-Fluoreszenzspektrum von separierten Oligomeren aus gealtertem RME 100 h	57
Abbildung 6-13: 3D ZLIF-Fluoreszenzspektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm von sechs verschiedenen Biokraftstoffen .....	58
Abbildung 6-14: 3D ZLIF-Fluoreszenzspektren bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm von sechs verschiedenen Biokraftstoffen .....	59
Abbildung 6-15: EEM-Fluoreszenzspektren von sechs verschiedenen Biodieselsorten .....	60
Abbildung 6-16: Emissionsspektren aus der Fluorimeter-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm von verschiedenen Biodieselsorten .....	60
Abbildung 6-17: Verfärbung des Silikagels 60 nach Kontakt mit HVO .....	62
Abbildung 6-18: GC-MS-Messungen für frisches HVO, vier gereinigte Fraktionen von HVO und restliches HVO .....	62
Abbildung 6-19: ZLIF-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm für: frisches HVO, restliches HVO und die vier gereinigten HVO-Fraktionen.....	63
Abbildung 6-20: UV-Vis-Messungen für: frisches HVO, vier gereinigte Fraktionen von HVO und restliches HVO .....	64
Abbildung 6-21: GPC-Messungen mit UV-Detektor (bei einer Wellenlänge von 240 nm) für das frische HVO, die erste gereinigte HVO-Fraktion und das restliche HVO.....	65
Abbildung 6-22: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm für die verschiedenen, marktüblichen Dieselkraftstoffe (oben von links nach rechts: Agip Diesel, Aral Diesel und Aral Ultimate; mitte von links nach rechts: ESSO Diesel, OMV Diesel, Pinoil Diesel; unten von links nach rechts: Shell Fuel Save, Shell V-Power, Walther Diesel).....	69
Abbildung 6-23: LIF-Spektren aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm bei marktüblichen Dieselkraftstoffen, die ähnliche Fluoreszenzeigenschaften haben .....	70
Abbildung 6-24: Abklingverhalten aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm von drei marktüblichen Dieselkraftstoffen bei einer Emissionswellenlänge von 343 nm .....	71
Abbildung 6-25: Gaschromatogramme für Aral Diesel (schwarz), OMV Diesel (rot) und Shell Fuel Save (blau) .....	72
Abbildung 6-26: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm für verschiedene Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoff, Motoröl und Hydrauliköl.....	73
Abbildung 6-27: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm für verschiedene Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoff, Motoröl und Hydrauliköl.....	74
Abbildung 6-28: Score-Biplot für die zwei Hauptkomponenten (PC1: $p_1 = 67\%$ und PC2: $p_2 = 26\%$ ) in der U-PCA von der (9 x 9200) Zwei-Wege-Matrix, aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm.....	77
Abbildung 6-29: Ladungs-Plot für PC1 (oben) und PC2 (unten) aus der U-PCA von der (9 x 9200) Zwei-Wege-Matrix [Proben x (Anzahl der Emissionswellenlängen x Anzahl der Abklingzeit)] .....	78



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6-30: Vergleichen eines originalen Diagramms (oben) und eines mit drei Hauptkomponenten zurückgeführten ZLIF-Spektrums (unten) (bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm) .....	79
Abbildung 6-31: Score-Plot für die zwei Hauptkomponenten (PC1: $p_1 = 73\%$ und PC2: $p_2 = 21\%$ ) in der PCA-Analyse der Fluoreszenzlebensdauer (aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm) von 9 verschiedenen Dieseldieselkraftstoffen und Biodieselblends.....	80
Abbildung 6-32: Ladungs-Plot für die zwei Hauptkomponenten (PC1 und PC2) in der PCA-Analyse der Fluoreszenzlebensdauer (aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm) von neun verschiedenen fossilen und biogenen Dieseldieselkraftstoffgemischen.....	81
Abbildung 6-33: EEM-Spektren für verschiedene Dieseldieselkraftstoffe, Ottokraftstoff, Motoröl und Hydrauliköl; EX = 250 nm - 600 nm, EM = 250 nm - 900 nm.....	88
Abbildung 6-34: Score-Biplot für die zwei Hauptkomponenten (PC1: $p_1 = 62,9\%$ und PC2: $p_2 = 14,3\%$ ) in der U-PCA von der (15 x 4716) Zwei-Wege-Matrix aus Fluorimeter-Messungen.....	89
Abbildung 6-35: Score-Plot für die zwei Hauptkomponenten (PC1 und PC2) in der PCA-Analyse für die Datenbank der physikalischen Eigenschaften von 13 biogenen TI-Blends (1,5. Generation).....	91
Abbildung 6-36: Score-Plot für die zwei Hauptkomponenten (PC1 und PC2) in der PCA-Analyse für die Datenbank der Lebensdauer von 13 TI-Blends (1,5. Generation) aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm .....	92
Abbildung 6-37: Spektren für die Clusteranalyse (8 Clusters) der 151 Kraftstoff und Öle mittels k-means von EM-Spektren (bei EX = 370 nm) .....	94
Abbildung 6-38: Spektren für die Clusteranalyse (16 Clusters) der 151 Kraftstoff und Öle mittels k-means von EM-Spektren (bei EX = 370 nm) .....	95
Abbildung 6-39: LIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm für $DK_{Ref}$ und RME .....	97
Abbildung 6-40: Abhängigkeit zwischen maximaler Fluoreszenzintensität ( $\lambda_{EM} = 338\text{ nm}$ ) aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm und Anteil von RME .....	98
Abbildung 6-41: Anpassung der Fluoreszenzlöschungseffekte der ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm mit Stern-Volmer-Modell .....	99
Abbildung 6-42: Prüfung der Linearität zwischen $I_0/I$ aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm und Biodieselanteil .....	100
Abbildung 6-43: LIF-Spektren aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm für RME, SME und $DK_{Ref}$ .....	101
Abbildung 6-44: Anpassung der Abhängigkeit zwischen maximaler Fluoreszenzintensität und Biodieselanteil, bei $\lambda_{EM} = 422\text{ nm}$ (Oben), 438 nm (Mitte) und 525 nm (Unten) aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm.....	102
Abbildung 6-45: 3D Diagramm der Fluoreszenzintensität bei drei Emissionswellenlängen (aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm) für Biodieselblends .....	104
Abbildung 6-46: Anpassung der Stern-Volmer-Modell mit Fluoreszenzintensität bei EX/EM = 370 nm/422 nm (aus Fluorimeter-Messungen) von den Gemische aus Referenz-Dieseldieselkraftstoff und unterschiedlichen Biodieseln .....	105
Abbildung 6-47: Anpassung der Stern-Volmer-Modell mit Fluoreszenzintensität bei EX/EM = 370 nm/422 nm (aus Fluorimeter-Messungen) von Gemischen aus verschiedenen fossilen Dieseldieselkraftstoffen und Biodieseln .....	107
Abbildung 6-48: UV-Vis-Absorptionsspektren (350-450 nm) für $DK_{Ref}$ , JME, KME, LME, PME, RME, RME6, RMEalt und SME .....	109





## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6-49: Abhängigkeit zwischen Fluoreszenzlöschungseffekt ( $K_{SV}$ ) aus Fluorimeter-Messung und Extinktion-Produkt ( $E(\lambda_{EX}) * E(\lambda_{EM})$ ) aus UV-Vis-Messung.....	109
Abbildung 6-50: LIF - Spektren aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm von Biodieselmischungen B10 (links) und B50 (rechts) aus DK9 mit verschiedenen Biokraftstoffsorten .....	110
Abbildung 6-51: ZLIF-Messergebnisse bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm von Biodieselmischungen B10 (oben) und B50 (unten) aus DK9 mit verschiedenen Biodieselsorten.....	111
Abbildung 6-52: Vergleich der Lebensdauer bei EM = 338 nm für die Gemische (B10 und B50) aus DK9 mit verschiedenen Biokraftstoffen, Anregungswellenlänge = 266 nm .....	113
Abbildung 6-53: Vergleich der Lebensdauer bei EM = 422 nm für die Gemische (B0 - B100) aus dem fossilen Referenz-Dieselmischungsstoff mit verschiedenen Biokraftstoffen, Anregungswellenlänge = 355 nm.....	117
Abbildung 6-54: Vergleich der Lebensdauer bei EM = 525 nm für die Gemische (B10 - B100) aus dem fossilen Referenz-Dieselmischungsstoff mit verschiedenen Biokraftstoffen, Anregungswellenlänge = 355 nm.....	118
Abbildung 6-55: Prüfung der Linearität zwischen $\tau_0/\tau$ aus ZLIF-Messung bei einer Emissionswellenlänge von 422 nm (links) sowie von 525 nm (rechts) und Biodieselanteil, Anregungswellenlänge = 355 nm .....	119
Abbildung 6-56: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für $DK_{Ref}$ in Biodieselmischungen mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm .....	121
Abbildung 6-57: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für RME in Biodieselmischungen mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm .....	121
Abbildung 6-58: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für SME in Biodieselmischungen mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm .....	122
Abbildung 6-59: Ladungs-Plot für PC1, PC2 und PC3 aus der PCA der Emissionsspektren (aus Fluorimeter-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm) von Kraftstoffmischungen aus verschiedenen fossilen Dieselmischungsstoffen und verschiedenen Biodieselmischungsstoffen.....	124
Abbildung 6-60: Score-Plot für die drei Hauptkomponenten (PC1: $p_1 = 63,5\%$ , PC2: $p_2 = 20,5\%$ und PC3: $p_3 = 10,6\%$ ) in der PCA-Analyse der Emissionsspektren (aus Fluorimeter-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm) von Kraftstoffmischungen aus zwei fossilen Dieselmischungsstoffen und verschiedenen Biodieselsorten .....	125
Abbildung 6-61: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für $DK_{12}$ und CEC-RF-06-99 in Biodieselmischungen mit Fluorimeter bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm.....	126
Abbildung 6-62: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für RME, RMEalt, SME und PME in Biodieselmischungen mit Fluorimeter bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm .....	127
Abbildung 6-63 Vergleich der Anregungs- (links) und Emissionsladungen (rechts) durch PARAFAC-Analyse (durchgezogen) der Gemische aus $DK_{Ref}$ und HVO mit den gemessenen Spektren der reinen Kraftstoffe (gestrichelt) .....	131
Abbildung 6-64 Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen (Referenzwerte) Konzentrationen (Volumenanteile) von $DK_{Ref}$ und HVO .....	132
Abbildung 6-65: Vergleich der Anregungs- (links) u. Emissionsladungen (rechts) durch PARAFAC-Analyse (durchgezogen) der Gemische aus $DK_{Ref}$ und RME mit den gemessenen Spektren der reinen Kraftstoffe (gestrichelt) .....	134
Abbildung 6-66: Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen Konzentrationen von $DK_{Ref}$ und RME .....	135



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6-67: Vergleich der Anregungs- (links) u. Emissionsladungen (rechts) durch PARAFAC-Analyse (durchgezogen) der Gemische aus HVO und RME mit den von gemessenen Spektren der reinen Kraftstoffe (gestrichelt).....	137
Abbildung 6-68: Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen Konzentrationen von HVO und RME.....	138
Abbildung 6-69: Vergleich von Emissions- (links) und Abklingzeitsladungen (rechts) durch PARAFAC-Analyse der Gemische aus $DK_{Ref}$ und HVO mit den von gemessenen ZLIF-Spektren der reinen Kraftstoffe.....	140
Abbildung 6-70 Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen (Referenzwerte) Konzentrationen von $DK_{Ref}$ und HVO.....	141
Abbildung 6-71: Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen Konzentrationen von $DK_{Ref}$ , HVO und RME.....	144
Abbildung 6-72: Aufbau der Alterungsexperiment.....	146
Abbildung 6-73: Fotos der gealterten Kraftstoffe von verschiedenen Alterungszeitpunkten (links nach rechts: 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h, 8 h, 9 h, 10 h, 11h, 12 h, 16 h, 20 h, 24 h, 28 h, 32 h, 36 h, 40 h, 48 h, 56 h und 64 h), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL Kraftstoffe, 350 mL/min Luft).....	148
Abbildung 6-74: UV-Vis-Messungen von RME nach 0, 3, 20 und 40 Stunden Alterung (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	149
Abbildung 6-75: Rancimat-Tests zur Bestimmung der Oxidationsstabilität der verschiedenen Kraftstoffe ( $DK_{Ref}$ , HVO, RME, B10 und HVO-26-RME-7).....	151
Abbildung 6-76: EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem RME (0 h, 10 h, 20 h und 64 h), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	152
Abbildung 6-77: Emissionsspektren von den RME bei den Alterungszeitpunkten von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft), aus Fluorimeter-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm.....	153
Abbildung 6-78: Anregungsspektren von frischem RME aus Fluorimeter-Messung bei einer Emissionswellenlänge von 670 nm.....	154
Abbildung 6-79: Vergleich von Messsignalen aus Rancimat- und aus Fluorimeter-Messungen von gealterten RME-Proben (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	156
Abbildung 6-80: Leitfähigkeit (Rancimat) vs. Fluoreszenzintensität (Fluorimeter) von Hydroperoxiden und Oligomeren gealterten RME-Proben (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	158
Abbildung 6-81: Vergleich von Messsignalen aus Rancimat-, Fluoreszenz (EX/EM = 440 nm/505 nm) und ZLIF-Messungen (EX/EM = 355 nm/444 nm) von gealterten RME-Proben (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	159
Abbildung 6-82: Leitfähigkeit von zwei Alterung-Serien von RME aus Rancimat-Tests.....	161
Abbildung 6-83: Alterungszeitabhängige Fluoreszenzintensität (Fluorimeter) von Hydroperoxiden und Chlorophyllen in RME.....	162
Abbildung 6-84: Kalibration-Biplot der Fluoreszenzintensität (Fluorimeter) von Hydroperoxiden und Chlorophyllen.....	163
Abbildung 6-85: Vergleich der Oxidationsstabilität nach Fluorimeter- und mit Rancimat-Methode für unbekannte RME-Proben.....	164
Abbildung 6-86: Vergleich der Oxidationsstabilität nach Fluorimeter- und mit Rancimat-Methode für unbekannte PME-Proben.....	166



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6-87: Vergleich der Oxidationsstabilität nach Fluorimeter- und mit Rancimat-Methode für unbekannte SME-Proben .....	167
Abbildung 6-88: Gaschromatogramme für frischen und gealterten RME bei 64 Stunden (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	168
Abbildung 6-89: Zeitliche Messungen von C18:1, C18:2,C18:3 und Epoxiden von gealtertem RME mittels der GC-Methode (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft) .....	169
Abbildung 6-90: Logarithmierte Werte der GC-MS-Signale über der Alterungsdauer für RME (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	170
Abbildung 6-91: Auswertung der GPC-Messungen von frischem und gealtertem RME (0 h, 5 h, 20 h und 40 h), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft) .....	171
Abbildung 6-92: Massenverteilung vom gealterten RME 40 h und Epoxide (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft) .....	172
Abbildung 6-93: Vergrößerung der Massenverteilung von gealtertem RME 40 h und Epoxide (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	173
Abbildung 6-94: Massenverteilung von frischem RME und einem Standard bestehend aus Mono-, Di- und Triglyceriden.....	173
Abbildung 6-95: Massenverteilung von gealtertem RME, von Mono-/Oligomer und von einem Standard aus Mono-, Di- und Triglyceriden (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft) .....	174
Abbildung 6-96: Vergleich der alterungszeitabhängigen GPC- und Fluoreszenz-Signale von Hydroperoxiden.....	175
Abbildung 6-97: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten RME bei Alterungsdauern von 0 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	176
Abbildung 6-98: Vergleich der alterungszeitabhängigen FTIR-Absorptionen von Alkenyl C-H- und OH-Gruppen (bei den 3010 cm <sup>-1</sup> und 3460 cm <sup>-1</sup> ), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft) .....	176
Abbildung 6-99: Fluoreszenz-Messungen vs. FTIR-Messungen für RMEalt (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft) .....	177
Abbildung 6-100: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (links) von RME zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft) .....	178
Abbildung 6-101: Vergleich von kinematischer Viskosität, Dichte und der Fluoreszenz-Messung von Oligomeren (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	179
Abbildung 6-102: Korrelation zwischen der kinematischen Viskosität/Dichte und den Fluoreszenz-Messungen von Oligomeren (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft).....	179
Abbildung 6-103: 3D EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem DK <sub>Ref</sub> bei 0 h, 10 h, 20 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL DK <sub>Ref</sub> , 350 mL/min Luft) .....	180
Abbildung 6-104: 3D EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem HVO bei 0 h, 10 h, 20 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO, 350 mL/min Luft).....	181
Abbildung 6-105: Emissionsspektren von den DK <sub>Ref</sub> (EX = 370 nm, links) und HVO (EX = 340 nm, rechts) bei den Alterungszeitpunkten von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL DK <sub>Ref</sub> und HVO, 350 mL/min Luft).....	182
Abbildung 6-106: Alterungszeitabhängige Fluoreszenzintensität von DK <sub>Ref</sub> (links) und HVO (rechts) (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL DK <sub>Ref</sub> und HVO, 350 mL/min Luft).....	183



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6-107: Gaschromatogramme für den frischen $DK_{Ref}$ und für den gealterten $DK_{Ref}$ bei 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL $DK_{Ref}$ und HVO, 350 mL/min Luft).....	184
Abbildung 6-108: Zeitliche Messungen der Alterung von $DK_{Ref}$ mittels der GC-Methode (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL $DK_{Ref}$ , 350 mL/min Luft) .....	184
Abbildung 6-109: Gaschromatogramme für den frischen HVO und für den gealterten HVO bei 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO, 350 mL/min Luft).....	185
Abbildung 6-110: Massenverteilung von frischem und gealtertem $DK_{Ref}$ (links) und HVO (rechts) bei 0 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL $DK_{Ref}$ und HVO, 350 mL/min Luft) .....	186
Abbildung 6-111: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten $DK_{Ref}$ (oben) und HVO (unten) in den Alterungsdauern von 0 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL $DK_{Ref}$ und HVO, 350 mL/min Luft).....	187
Abbildung 6-112: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (rechts) von $DK_{Ref}$ zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL $DK_{Ref}$ , 350 mL/min Luft) .....	188
Abbildung 6-113: Korrelation zwischen der kinematischen Viskosität und den Fluoreszenz-Messungen von PAK in gealtertem $DK_{Ref}$ (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL $DK_{Ref}$ , 350 mL/min Luft).....	189
Abbildung 6-114: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (rechts) von HVO zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO, 350 mL/min Luft) .....	190
Abbildung 6-115: 3D EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem B10 bei 0 h, 10 h, 20 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft) .....	191
Abbildung 6-116: Emissionsspektren von B10 (EX = 380 nm) bei den Alterungszeitpunkten von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 28 h, 32 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft).....	192
Abbildung 6-117: Alterungszeitabhängige Fluoreszenzintensität von B10 bei EX/EM von 380 nm/405 nm ( $DK_{Ref}$ dominierte, oben links), 370 nm/670 nm (Chlorophylle dominieren, oben rechts), 400 nm/450 nm (Hydroperoxide dominieren, unten links) und 440 nm/505 nm (Oligomere dominieren, unten rechts), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft) .....	193
Abbildung 6-118: Score-Biplot für die zwei Hauptkomponenten (PC1: $p_1 = 54,2\%$ und PC2: $p_2 = 18,2\%$ ) in der U-PCA der EEM von B10alt (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft).....	194
Abbildung 6-119: Gaschromatogramme für frischen und gealterten B10 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft).....	195
Abbildung 6-120: Zeitliche Messungen der C18:1, C18:2, C18:3 und Epoxide von den gealterten B10 mittels der GC-Methode (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft) .....	196
Abbildung 6-121: Massenverteilung von frischem und gealtertem B10 bei 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft) .....	197
Abbildung 6-122: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten B10 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft).....	198
Abbildung 6-123: Alterungszeitabhängige FTIR-Messungen für B10 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft).....	199



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6-124: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (rechts) von B10 zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft) .....	199
Abbildung 6-125: 3D EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem HVO-26-RME-7 bei 0 h, 10 h, 20 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)...	200
Abbildung 6-126: Emissionsspektren von HVO-26-RME-7 (EX = 380 nm) bei den Alterungszeitpunkten von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 28 h, 36 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft).....	201
Abbildung 6-127: Alterungszeitabhängige Fluoreszenzintensität von HVO-26-RME-7 bei EX/EM von 380 nm/415 nm (oben links), 370 nm/670 nm (oben rechts), 400 nm/450 nm (mitten links), 440 nm/505 nm (mitten rechts) und 340 nm/380 nm (unten links), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft) .....	202
Abbildung 6-128: Score-Biplot für die zwei Hauptkomponenten (PC1: p1 = 54,2 % und PC2: p2 = 22,4 %) in der U-PCA von EEMs (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft) .....	203
Abbildung 6-129: Gaschromatogramme für frischen und gealterten HVO-26-RME-7 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft) .....	203
Abbildung 6-130: Zeitliche Messungen der C18:1, C18:2, C18:3 und Epoxide von gealtertem HVO-26-RME-7 mittels der GC-Methode (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft) .....	204
Abbildung 6-131: Massenverteilung von frischem und gealtertem HVO-26-RME-7 bei 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft).....	205
Abbildung 6-132: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten HVO-26-RME-7 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft) .....	206
Abbildung 6-133: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten HVO-26-RME-7 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft) .....	206
Abbildung 6-134: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (rechts) von HVO-26-RME-7 zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft) .....	207
Abbildung 6-135: Korrelation zwischen der kinematischen Viskosität und der Fluoreszenz-Messung (links) sowie zwischen Dichte und Fluoreszenz-Messung (rechts) (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft) .....	208
Abbildung 6-136: Vergleich des normierten Messsignals mit zunehmender Alterung von RME6 mittels Permittivität- und der LIF-/ZLIF-Methode (Alterung analog zur Rancimat-Methode: 110 °C, 5000 mL RME6, 2.500 mL/min Luft).....	209
Abbildung 6-137: Korrelation zwischen Permittivität und Fluoreszenz-Messung (Alterung analog zur Rancimat-Methode: 110 °C, 5000 mL RME6, 2.500 mL/min Luft) .....	210
Abbildung 7-1: Varianten mit innen (oben) und außen (unten) sitzender Laserdioden und Quarzglasfenster im Tankeinfüllstutzen von Kraftfahrzeugen zum Erfassen der Kraftstoffsorte und/oder Kraftstoffcharakteristik .....	215
Abbildung 8-1: Erster Prototyp des LIF-Kraftstoffsensors des TAC.....	216
Abbildung 8-2: Fluoreszenzspektren der Kraftstoffe mittels des LIF-Sensors (Fan et al., 2015a) .....	217
Abbildung 8-3: Emissionsspektren aus der LIF-Messung von Biodieselblends (DK <sub>Ref</sub> und RME) bei verschiedenen Biodieselskonzentrationen (B0-B10), EX = 405 nm (Fan et al., 2015a).....	218



## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 8-4: Vergleich der Abhängigkeit zwischen Fluoreszenzintensität aus der LIF-Messung bei den Emissionswellenlänge von 432 nm/673 nm und Biodieselanteil in Biodieselblends, EX = 405 nm (Fan et al., 2015a).....	218
Abbildung 8-5: Vergleich von frischem RME und gemäß DIN EN 14112 gealtertem RME mittels des LIF-Sensors, EX = 405 nm (Gross, 2014) .....	219



## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 4-1: Im Rahmen der Forschungsarbeit verwendete Dieseldieselkraftstoffe und Öle</i> .....	17
<i>Tabelle 4-2: Im Rahmen der Forschungsarbeit verwendete Chemikalien</i> .....	21
<i>Tabelle 4-3: GC-MS-Parameter für die Analyse der Dieseldieselkraftstoffe</i> .....	31
<i>Tabelle 4-4: Schwingungsdaten von wichtigen Molekülgruppen in Kraftstoffen (Atkins und de Paula, 2005)</i> .....	34
<i>Tabelle 6-1: Übersicht der möglicher Komponenten in Dieseldieselkraftstoffen</i> .....	66
<i>Tabelle 6-2: Die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen der Fluorophore</i> .....	67
<i>Tabelle 6-3: Lebensdauern in ns und Fluoreszenzintensität von drei marktüblichen Dieseldieselkraftstoffen bei einer Emissionswellenlänge von 343 nm und einer Anregungswellenlänge von 266 nm</i> .....	71
<i>Tabelle 6-4: Lebensdauern in ns von 15 Kraftstoffen und Ölen bei zehn charakteristischen Emissionswellenlängen, bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm</i> .....	75
<i>Tabelle 6-5: Lebensdauern in ns von 15 Kraftstoffen und Ölen bei zehn charakteristischen Emissionswellenlängen, bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm</i> .....	76
<i>Tabelle 6-6: Identifizierung der gemessenen Kraftstoffe und Öle durch Vergleich mit der PCA-Datenbank aus ZLIF-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (1)</i> .....	84
<i>Tabelle 6-7: Identifizierung der gemessenen Kraftstoffe und Öle durch Vergleich mit der PCA-Datenbank aus ZLIF-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (2)</i> .....	86
<i>Tabelle 6-8: Dichte, Viskosität und Cetanindex von den 13 biogenen TI-Dieseldieselkraftstoffblends 1,5. Generation</i> .....	90
<i>Tabelle 6-9: Datensätze für Kraftstoffe und Öle in acht Klassen zur Kalibration und Validation</i> .....	93
<i>Tabelle 6-10: Kalibration der Klassifikation der Kraftstoffe und Öle mit der SVMs-Methode</i> .....	93
<i>Tabelle 6-11: Konstante der Stern-Volmer Gleichung zur Anpassung der Abhängigkeit zwischen Fluoreszenzintensität bei charakteristischen Emissionswellenlängen (aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm) und dem Biodieseleranteil</i> .....	103
<i>Tabelle 6-12: Stern-Volmer-Konstanten für die Biodieselmischungen aus den verschiedenen Biodieseln (aus Fluorimeter-Messung bei EX/EM = 370 nm/422 nm)</i> .....	106
<i>Tabelle 6-13: Stern-Volmer-Konstanten für Biodieselmischungen aus verschiedenen Biodieselerkennungen, Fluorimeter-Messung bei EX/EM = 370 nm/422 nm</i> .....	108
<i>Tabelle 6-14: Lebensdauern in ns von Biodieselblends aus DK9 und verschiedenen Biodieselsorten bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm</i> .....	112
<i>Tabelle 6-15: Lebensdauern in ns von Biodieselblends bei charakteristischen Emissionswellenlängen bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm</i> .....	114
<i>Tabelle 6-16: Vorhersagefähigkeit für die Identifizierung der Biodieselsorte in Biodieselblends mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm</i> .....	122
<i>Tabelle 6-17: Maximale absolute und mittlere quadratische Abweichung bei der Quantifizierung der fossilen Dieseldieselkraftstoffe und der Biodieselsorte mit Fluorimeter bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm</i> .....	128
<i>Tabelle 6-18: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus DK<sub>Ref</sub> und HVO</i> 130	
<i>Tabelle 6-19: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von DK<sub>Ref</sub> und HVO</i> . 132	
<i>Tabelle 6-20: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus DK<sub>Ref</sub> und RME</i> 133	
<i>Tabelle 6-21: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von DK<sub>Ref</sub> und RME</i> . 134	
<i>Tabelle 6-22: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus HVO und RME</i> 136	
<i>Tabelle 6-23: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von HVO und RME</i> . 137	
<i>Tabelle 6-24: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus DK<sub>Ref</sub> und HVO</i> 139	



## Tabellenverzeichnis

---

<i>Tabelle 6-25: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von <math>DK_{Ref}</math> und HVO.</i>	141
<i>Tabelle 6-26: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus <math>DK_{Ref}</math>, HVO und RME</i>	142
<i>Tabelle 6-27: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von <math>DK_{Ref}</math>, HVO und RME</i>	143
<i>Tabelle 6-28: Vergleich der Farbänderung bei UV-Vis- und Fluoreszenz-Messungen vom gealterten RME (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)</i>	150
<i>Tabelle 6-29: Induktionszeit von frischen <math>DK_{Ref}</math>, HVO, RME, B10 und HVO-26-RME-7 (Rancimat-Tests)</i>	151
<i>Tabelle 6-30: Referenzproben von RME aus dem Rancimat-Test bei verschiedenen Alterungszeitpunkten</i>	160
<i>Tabelle 6-31: Reale Oxidationsstabilität (Rancimat) sowie die vorhergesagten Alterungsgrade und Oxidationsstabilitäten (Fluorimeter) der unbekanntes RME-Proben</i>	163
<i>Tabelle 6-32: Die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen für PME und SME</i>	165
<i>Tabelle 6-33: Reale Oxidationsstabilität (Rancimat) sowie die vorhergesagten Alterungsgrade und Oxidationsstabilitäten (Fluorimeter) von den zu testenden PME- und SME-Proben</i>	166
<i>Tabelle 6-34: Vergleich der Induktionszeit-Bestimmung mit den verschiedenen Methoden</i>	212





## Verwendete Abkürzungen

AK	Aromatische Kohlenwasserstoffe
API	American Petroleum Institute
BHT	Butylhydroxytoluol
BX	Bioanteil von „X“ Volumenprozent
CEC	Coordinating European Council
CCD	Charge-Coupled Device
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CNPC	China National Petroleum Corporation
Cp	Kapazität
DK	Dieselmotortreibstoff
DK <sub>Ref</sub>	CEC Referenz-Dieselmotortreibstoff
EEM	Anregungs-Emissions-Matrix (engl. Excitation-Emission-Matrix)
EM	Emissionswellenlänge (engl. Emission Wavelength)
EX	Anregungswellenlänge (engl. Excitation Wavelength)
EU	Europäische Union
FAME	Fettsäuremethylester (engl. Fatty Acid Methyl Ester)
FFT	Schnelle Fourier-Transformation (engl. Fast Fourier Transform)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (engl. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
GtL	Gas-to-Liquid Kraftstoff
HC	Kohlenwasserstoffe
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. High Performance Liquid Chromatography)
HVO	Hydriertes Pflanzenöl (engl. Hydrotreated Vegetable Oil)
IC	Innere Umwandlung (engl. Internal Conversion)
ICCD	Intensivierte ladungsgekoppelte Vorrichtung (engl. Intensified Charge-Coupled Device)
iFFT	Inverse schnelle Fourier-Transformation
ISC	Intersystem Crossing
JME	Jatrophaölmethylester
KME	Kokosnussölmethylester
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse (engl. linear discriminant analysis)
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie
LME	Leinölmethylester
LMM	Lineares Mischungsmodell (engl. Linear-Mixture-Model)
MK1	Schwedischer "Miljöklass 1" Dieselmotortreibstoff
Nd:YAG Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
OLS	Multiple lineare Regression (engl. Ordinary Least Squares)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal Component Analysis)
PLS-DA	Partielle kleinste Quadrate-Diskriminanzanalyse (engl. Partial Least Squares Discriminant Analysis)
PME	Palmölmethylester



## Verwendete Abkürzungen

---

PMT	Photomultiplier
PTFE	Polytetrafluorethylen
RI	Refractive Index
RME	Rapsölmethylester
RME <sub>alt</sub>	gealterter Rapsölmethylester
RME_Dest	Destillierter RME
S <sub>0</sub>	Singulett-Grundzustand
S <sub>i</sub>	Angeregter Singulettzustand
SMA	Sub-Miniature-A (engl. SubMiniature version A)
SME	Sojaölmethylester
T <sub>1</sub>	Triplettzustand
TBC	Tributylcitrat
TI	Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig
TRLFS	Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (engl. Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy)
UCOME	Altspeiseölmethylester (engl. Used Cooking Oil Methylester)
ULSD	(engl. Ultra-Low-Sulfur Diesel)
UV-Vis	Ultraviolette und sichtbare-Spektroskopie (engl. Ultraviolet and Visible Spectroscopy)
VR	Schwingungsrelaxation (engl. Vibrational Relaxation)
ZLIF	siehe TRLFS
L	Liter
g	Gramm
h	Stunde/Stunden
min	Minute/Minuten
mL	Milliliter
ppb	Teile von einer Milliarde (engl. Parts per billion)
ppm	Teile von einer Million (engl. Parts per million)



## Verwendete mathematische Symbole

A	Absorption
$\underline{A}$	Erste Zwei-Wege-Ladungs-Matrix vom PARAFAC-Modell
$\underline{B}$	Zweite Zwei-Wege-Ladungs-Matrix vom PARAFAC-Modell
$\underline{C}$	Dritte Zwei-Wege-Ladungs-Matrix vom PARAFAC-Modell
$\underline{E}$	Residuen-Matrix
$\underline{L}$	Faktorladung von PCA
$\underline{M}$	Fluoreszenzspektrum von Fluorophorgemische im LMM
$\underline{S}$	Score-Matrix von PCA
$\underline{X}$	Zwei-Wege-Matrix in der PCA oder Drei-Wege-Matrix im PARAFAC
$X^{\dagger}$	Pseudoinverse von $\underline{X}$
$\underline{X}_{\text{gemessen}}$	Gemessene Datenmatrix der 2D-Spektren
$\underline{Y}$	Konzentration-Matrix in OLS-Regression
$\underline{Y}_{\text{vorhergesagt}}$	Konzentrationen von den zu testenden Proben
$\underline{Z}$	Koeffizientenmatrix in OLS-Regression
$C_0$	Leerkapazität des Plattenkondensators ohne Dielektrikum
$C_j$	Konzentration des j-ten Analytes (Fluorophors)
$C(\omega, T)$	Kapazität mit Dielektrikum
E	Extinktion
F	Anzahl der Modellkomponenten (Analyte oder Fluorophoren) im PARAFAC-Modell
I	Anzahl der Spalten von Drei-Wege-Matrix im PARAFAC-Modell/ Fluoreszenzintensität
$I(t)$	Fluoreszenz-Exponentialfunktion
$I_0$	Ursprüngliche Fluoreszenzintensität/Fluoreszenzintensität ohne Fluoreszenzlöschung
J	Anzahl der Reihen von Drei-Wege-Matrix im PARAFAC-Modell
K	Anzahl der Stufen von Drei-Wege-Matrix im PARAFAC-Modell
$K_{SV}$	Stern-Volmer-Konstante in der Fluoreszenzlöschung-Gleichung
$K_d$	Stern-Volmer-Konstante für dynamische Fluoreszenzlöschung
$K_s$	Stern-Volmer-Konstante für statische Fluoreszenzlöschung
P	Kumulative Anteile der Varianzen an der Gesamtvarianz von PCA
$P(t)$	Laserpulsfunktion
$R(t)$	Gemessenes Fluoreszenzsignal
W	Anzahl der Emissionswellenlängen für ZLIF-Messung
Z	Anzahl der Abklingzeiten für ZLIF-Messung
$a_f$	Elemente des f-ten $\underline{A}$ -Ladungsvektors im PARAFAC-Modell
$a_{if}$	i-tes Element des f-ten $\underline{A}$ -Ladungsvektors im PARAFAC-Modell
$b_f$	Elemente des f-ten $\underline{B}$ -Ladungsvektors im PARAFAC-Modell
$b_{jf}$	j-tes Element des f-ten $\underline{B}$ -Ladungsvektors im PARAFAC-Modell
c	Analytenkonzentration
$c_f$	Elemente des f-ten $\underline{C}$ -Ladungsvektors im PARAFAC-Modell
$c_{kf}$	k-tes Element des f-ten $\underline{C}$ -Ladungsvektors im PARAFAC-Modell
d	Schichtdicke des Analyten in der Küvette
h	Plancksches Wirkungsquantum
P	Prozentuale Anteile der Varianzen an der Gesamtvarianz von PCA



## Verwendete mathematische Symbole

---

$t$	Abklingzeit für ZLIF-Spektrum; Retentionszeit für GC-MS-Analyse; Induktionszeit für Rancimat-Messung; Alterungsdauer für Alterungsexperiment
$T$	Transmission
$\Phi_F$	Fluoreszenzquantenausbeute
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
$\varepsilon'_r(\omega, T)$	Relative Permittivität
$\varepsilon_r^*(\omega, T)$	Permittivität
$\varepsilon'_r(\omega, T)$	Realanteil der Permittivität
$\varepsilon''_r(\omega, T)$	Imaginäranteil der Permittivität
$\lambda$	Wellenlänge/Eigenwerte
$\lambda_{Ex}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{Em}$	Emissionswellenlänge
$\nu$	Frequenz
$\tau$	Fluoreszenzlebensdauer
$\tan \delta$	Verlustfaktor





## 1 Einleitung

Die begrenzten Erdölressourcen und die bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen freigesetzten Treibhausgase sind Ursache für den Klimawandel. In Anbetracht der negativen Folgen des Klimawandels ist die Suche nach alternativen, erneuerbaren und CO<sub>2</sub>-neutralen Kraftstoffen, insbesondere biogene Kraftstoffen, von großer Bedeutung. Deshalb ist es absehbar, dass es in Zukunft zu einer Vielfalt an neuen Kraftstoffen auf dem Kraftstoffmarkt kommen wird. Auf dem Markt spielen Biodieselmischungen, Gemische aus fossilen Dieselmischungen mit Biodiesel, bereits heute eine wichtige Rolle. Zudem sind neue Dieselmischungen in Entwicklung, wie z. B. hydrierte Pflanzenöle (HVO) und Gas-to-Liquid-Kraftstoffe (GtL), die als reine Kraftstoffe oder als Teil eines Kraftstoffgemisches in den Markt eingeführt werden. Folglich ist das wirtschaftliche Interesse an biogenen Kraftstoffen aus pflanzlichen und tierischen Rohstoffen groß.

Da sich die unterschiedlichen Kraftstoffe in ihrem Brenn-, Alterungs- und Emissionsverhalten stark voneinander unterscheiden können, ist es notwendig, einen Kraftstoffsensoren zu entwickeln, der dem Motorsteuerungssystem die Informationen über die aktuellen Kraftstoffgemische online liefern kann.

Gleichzeitig muss sichergestellt werden, dass Verbrennungsmotoren auch bei Verwendung biogener Kraftstoffe die strengen Abgasnormen erfüllen, keinen erhöhten Verschleiß zeigen und bezüglich ihres Kraftstoffverbrauchs optimiert sind. Dies stellt bei biogenen Kraftstoffen aufgrund der Vielzahl der verwendeten Rohstoffquellen und der natürlichen Schwankungen der Rohstoffe, bezüglich des Gehalts an Inhaltsstoffen, eine besondere Herausforderung dar. Zudem unterliegen auch die biogenen Kraftstoffe Schwankungen, was deren Eigenschaften und Güte betrifft.

Die verwendeten Kraftstoffe und deren Qualität haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Verbrennungscharakteristik moderner Verbrennungsmotoren im Hinblick auf Wirkungsgrad, Motorverschleiß und Schadstoffausstoß. Es ist deshalb von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung, die jeweiligen Kraftstoffgemische mittels eines Kraftstoffsensors zu identifizieren und den Verbrennungsprozess softwareseitig zu optimieren. Für Kraftstoffsensoren ist nicht nur die Messgenauigkeit, sondern auch die Messgeschwindigkeit von Bedeutung. Ferner muss zur Online-Überwachung ein solcher Sensor den Kraftstoff ohne Probenvorbereitung (z. B. Verdünnung) analysieren können.

### 1.1 Zielsetzung

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, die Grundlagen für die Entwicklung eines Kraftstoffsensors auf Basis der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (ZLIF, engl. Time-Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy) zu legen. Die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie besitzt eine hohe Empfindlichkeit mit Nachweisgrenzen im ppm- und ppb-Bereich. Im Vergleich mit der statischen



Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht sie die Charakterisierung von Fluorophoren bezüglich ihrer spektralen Eigenschaften sowie des zeitlichen Fluoreszenzverlaufs (Frequenzdomäne und Zeitdomäne). Die Fluorophore, die in Kraftstoffgemischen existieren und durch deren zeitabhängige Fluoreszenzeigenschaft identifiziert werden können, können als Leitsubstanzen zur Identifizierung und Charakterisierung der Kraftstoffgemische verwendet werden.

In dieser Arbeit werden zuerst Dieselkraftstoffe und Biodieselmischungen anhand ihrer Fluoreszenzeigenschaften charakterisiert und klassifiziert. Zweitens werden einzelne Fluorophore identifiziert, die maßgeblich für die Fluoreszenzeigenschaften der Kraftstoffe sind und die somit Rückschlüsse auf den Anteil der entsprechenden Kraftstoffkomponenten in Kraftstoffgemischen zulassen. Drittens wird der Zusammenhang von Fluoreszenzeigenschaften und Kraftstoffgüte erkannt.

Es wurde festgestellt, dass die oxidative Alterung von Dieselkraftstoff zu einer deutlichen Änderung der Dieselkraftstoffgüte führt (Terry et al., 2006; Krahl et al., 2008; Fang und McCormick, 2006). Diese Änderungen der Kraftstoffeigenschaften werden vermutlich durch die Bildung von Oligomeren und die Zunahme der Säurezahl bei der thermischen und oxidierten Alterung verursacht. Mögliche Schäden und Probleme durch diesen gealterten Kraftstoff können z.B. an Kraftstoffpumpen, Einspritzsystemen, dem Motorölkreislauf und der Abgasnachbehandlung entstehen. Der stetige Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl wird durch Biodieselbeimengung zunehmend zum Problem. Während herkömmlicher fossiler Dieselkraftstoff aus dem Motoröl destilliert, verbleibt der Biodiesel aufgrund seiner höheren Siedelage im Öl. Auch hier kann der Biodiesel Oligomere bilden, welche zu Ablagerungen und Schäden führen. Ein verkürztes Ölwechselintervall ist die Folge. Gealterter Biodiesel kann aber auch in der Abgasnachbehandlung für Probleme sorgen. Die erhöhte Viskosität bei gealtertem Biodiesel führt zu einer schlechteren Zerstäubung beim Einspritzen, wodurch es zu einer Zunahme von Ruß bzw. unverbranntem Kraftstoff im Abgasnachbehandlungssystem kommen kann (National Biodiesel Board 2007). Ein wichtiges Ziel dieser Forschungsarbeit ist es, mittels der ZLIF und der statischen Fluoreszenzspektroskopie über die Messung von alterungsbedingten Oxidationsprodukten Aussagen über die Güte von Kraftstoffen und Kraftstoffgemischen treffen zu können. Ferner soll ein Kraftstoffsensorenprototyp ausgelegt, aufgebaut und erprobt werden, der in Zukunft als Handgerät die Kraftstoffgüte im Feld ermitteln kann.

Neben den auf dem Markt befindlichen Reinkraftstoffen und Kraftstoffblends sollten auch mögliche neue (Bio-)Kraftstoffgenerationen in die Betrachtung einbezogen werden. Auf diesem Hintergrund entstand eine Zusammenarbeit mit dem Projekt „Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation“ (Förderkennzeichen: 22004810) am Thünen-Institut für Agrartechnologie (TI) in Braunschweig (Schaper et al., 2014). Diese Zusammenarbeit ermöglichte die Einbeziehung neu entwickelter Kraftstoffe in das Konzept des Kraftstoffsensors. Unter Biokraftstoffen der 1,5. Generation werden hier Mischungen aus fossilen und biogenen Kraftstoffen mit Anteilen



von Fettsäuremethylestern (engl. Fatty Acid Methyl Ester, FAME) und hydriertem Pflanzenöl (engl. Hydrotreated Vegetable Oil, HVO) sowie Alkoholen verstanden.

### 1.2 Aufbau der Arbeit

Nach der Darstellung der Zielsetzung der hier vorliegenden Forschungsarbeit wird der Forschungsstand zur Bestimmung von Kraftstoffen mittels der Fluoreszenz-Methoden aufgezeigt (Kapitel 2). Kapitel 3 enthält die theoretischen Grundlagen für die Fluoreszenz und beschreibt die Eigenschaften aktueller Kraftstoffe. Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Kraftstoffe, Chemikalien, analytischen Geräte sowie chemometrischen Methoden zur Auswertung der Messdaten werden in Kapitel 4 und 5 beschrieben. Kapitel 6 stellt die Ergebnisse, die angewandten Mess- und Auswertungsmethoden zur Charakterisierung und zur Quantifizierung der Kraftstoffe sowie zur Bestimmung der Oxidationsstabilität der Kraftstoffe dar. Kapitel 7 erläutert die auf den in dieser Forschungsarbeit gewonnenen Erkenntnissen basierenden Grundlagen zur Auslegung eines Kraftstoffsensors. Anschließend werden in Kapitel 8 der Aufbau und die Anwendung eines im Rahmen der Forschungsarbeit entwickelten Kraftstoffsensors vorgestellt. Eine Zusammenfassung der Forschungsarbeit sowie ein Ausblick zur Weiterentwicklung des Kraftstoffsensors (Kapitel 9) runden die hier vorliegende Dissertation ab.





## 2 Stand der Forschung

In einem bereits erfolgreich abgeschlossenen Projekt der Hochschule Coburg und des Thünen-Instituts für Agrartechnologie wurde ein kommerzieller Biodieselsensor entwickelt, der den Anteil von Biodiesel in Kraftstoffgemischen über die Dielektrizitätszahl, d. h. über einen globalen Parameter misst (Munack und Krahl, 2003).

Die auf der Fluoreszenzspektroskopie basierenden Methoden zur Analyse von Fluorophoren sind einfach und können schnell genaue Messergebnisse liefern (Hengstermann und Reuter, 1980; Barbini et al., 1992; Camagni et al., 1992; Ralston et al., 1996; Patsayeva et al., 2000; Zawadzki et al., 2007; Kulkarni et al., 2008; Steffens et al., 2011; Scherer et al., 2011). Allerdings sind diese Verfahren nicht geeignet, um auf eine längere Distanz zu messen, da ein einstellbarer Laser erforderlich ist, der in der Regel zu schwache Intensitäten liefert (Quinn et al., 1994; Ryder et al., 2002).

Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) und die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (ZLIF) sind etablierte analytische Messmethoden. Sie werden beispielsweise verwendet, um die Verschmutzung von Luft, Wasser und Boden zu untersuchen (Bublitz et al., 1996; Schade und Bublitz, 1996; Lemke et al., 2005; Hawthorne et al., 2008; Hottle et al., 2009) oder um biologische Proben, klinische Proben oder Lebensmittel zu untersuchen (Kuckenbergh et al., 2009; Noh und Lu, 2007). In der Kraftstoffforschung wurde die LIF verwendet, um im Verbrennungsprozess die räumliche Mischung von Kraftstoff und Luft zu analysieren (Schulz und Sick, 2005; Smith und Sick, 2007). Die genaue Kontrolle des Mischungsprozesses von Kraftstoff und Luft ist Voraussetzung für einen schadstoffarmen, sicheren und zuverlässigen Verbrennungsprozess. Eine weitere Anwendung der LIF bei Verbrennungsprozessen war die Messung der während des Verbrennungsprozesses entstehenden Stickoxide (Verbiezen et al., 2007). In der strukturellen Forschung zur Charakterisierung der Fluorophore in Gasölen und ihren entschwefelten Ölen wurden zuerst einzelne Fluorophore durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt und dann durch Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (GC-MS) identifiziert. Anschließend wurden ihre Fluoreszenzemissionsspektren mit denen von bekannten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) verglichen (Ma et al., 1996).

Bei der Fluoreszenzspektroskopie handelt es sich um eine sehr empfindliche, aber im Allgemeinen wenig spezifische Messmethode. So erzeugen Fluorophore mit einer sehr ähnlichen chemischen Struktur Fluoreszenzspektren mit nur geringen Unterschieden. Um strukturell ähnliche Fluorophore unterscheiden und Gemische von Fluorophoren im Hinblick auf einzelne Komponenten untersuchen zu können, wurden deshalb verschiedene Messtechniken und Auswertemethoden entwickelt:

Die Variation der Anregungswellenlänge ermöglicht anhand ihrer Anregungs-Emissions-Matrix (engl. Excitation-Emission-Matrix, EEM) eine Unterscheidung von einzelnen



Fluorophoren (Therault et al., 1992). Die Aufnahme von Fluoreszenzspektren nach verschiedenen Zeitfenstern ermöglicht die Unterscheidung von einzelnen Komponenten eines Gemisches aufgrund ihrer unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauer (Bünting, 1999).

Eine Möglichkeit, Stoffgemische mit sehr ähnlichen Fluoreszenzspektren unterscheiden zu können, ist die Interpretation der Spektren mit Hilfe neuronaler Netzwerke. Eine solche Spektrenauswertung wurde bei Kraftstoffgemischen und Ölen durchgeführt, um diese aufgrund ihrer statischen Fluoreszenzspektren von einzelnen Komponenten zu unterscheiden (Andrews und Lieberman, 1994). Um Gemische von Fluorophoren mittels zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz bezüglich einzelner Komponenten analysieren zu können, wurde von Steinborn et al. ein Erwartungs-Maximierungs-Algorithmus entwickelt (Steinborn et al., 2008).

Alternativ gibt es die Möglichkeit, einzelne Produkte durch Fluoreszenzmarker spezifisch zu markieren und über laserinduzierte Fluoreszenz zu identifizieren (Luther, 2008, Nilsson et al., 1997).

Für Erdöle erwies sich die Fluoreszenzlebensdauer als sehr abhängig von der Dichte, die nach der Messmethode des American Petroleum Institute (API) gemessen wurde (Quinn et al., 1988; Falla Sotelo et al., 2008). Die ZLIF wurde zur Charakterisierung und Klassifizierung der verschiedenen Erdöle angewendet (Hegazi et al., 2001; Hegazi und Hamdan, 2002; Hegazi et al., 2005; Holmes-Smith et al., 2012). Ebenso wurde die ZLIF-Methode zur Identifizierung der Erdöl-Gruppe, z. B. Kerosin, Benzin und Diesel eingesetzt (Saitoh und Takeuchi, 2006).

Die auf statischen Fluoreszenzspektroskopie basierende Methode kann zur Quantifizierung des Biodieselanteils in den Biodieselblends, unabhängig von den raffinierten Pflanzenölen, verwendet werden (Caires et al., 2012). Meira et al. berichteten, dass die Oxidationsstabilität von Sojaöl und Sojaölmethylester mittels der Spektrofluorimeter bestimmt werden kann (Meira et al., 2011).

Eigene Vorarbeiten umfassen die Entwicklung zeitaufgelöster fluoreszenzspektroskopischer Messmethoden zur Charakterisierung von Dieselkraftstoffen mittels ihrer unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern (Fan et al., 2013; Fan et al., 2015b).



### 3 Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Fluoreszenz

##### Fluoreszenz

Die spontane Emission von Lichtquanten aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand bezeichnet man allgemein als Lumineszenz. Lumineszenz wird in Phosphoreszenz und Fluoreszenz unterschieden.

Phosphoreszenz ist eine Lichtemission, die aus Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität ( $\Delta S \neq 0$ ) resultiert. Ausgehend von einem angeregten Triplett-Zustand fällt das Elektron unter Spinumkehr in den Grundzustand zurück. Ein solcher Übergang ist eigentlich nicht zulässig und deswegen zeitlich verzögert. Die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes liegt bei  $\tau > 10^{-4}$  s und kann bis zu mehreren Stunden bzw. Tagen betragen (Hauptmann, 1991).

Eine Fluoreszenzstrahlung tritt dann auf, wenn Elektronen aus dem Singulett-Grundzustand  $S_0$  zunächst durch Absorption von Photonen in einen angeregten Zustand  $S_i$  ( $i = 1, 2, 3$  usw.) mit den Schwingungsniveaus 1, 2 usw. übergehen und zunächst strahlungslos durch Schwingungsrelaxation (engl. Vibrational Relaxation, VR) von diesen einzelnen Niveaus auf die Schwingungsebene 0 von  $S_i$  zurückkehren. Durch innere Umwandlung (engl. Internal Conversion, IC) findet dann ebenso strahlungslos der Übergang vom niedrigsten Schwingungsniveau eines höheren elektronischen Zustandes in ein Schwingungsniveau des nächst niederen Elektronenzustandes statt. Ist das Schwingungsniveau 0 von  $S_1$  erreicht, gehen die Elektronen unter Aussendung von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand  $S_0$  über. Der Elektronenspin ändert sich dabei nicht ( $\Delta S = 0$ ). Die Energiedifferenz wird als Licht emittiert (Jabłoński, 1933; Wolfbeis, 1993; Szmacki et al., 1995).



$h$ : Plancksches Wirkungsquantum

$\nu$ : Frequenz

Die bei diesem Vorgang emittierte Energie ist aufgrund des Energieverlustes durch die Schwingungsrelaxation und die innere Umwandlung geringer als die absorbierte Energie. Daher sind die Fluoreszenzspektren zu längeren Wellenlängen hin verschoben (Stokes-Verschiebung). Die charakteristische Zeitkonstante, die Zeitspanne vom Auftreten bis zum Verschwinden der Fluoreszenz, liegt zwischen  $\tau \approx 10^{-10}$  und  $10^{-6}$  s.

Wenn angeregte Elektronen einen Übergang von  $S_1$  in den Triplettzustand  $T_1$  unter Spinumkehr bevorzugen und von dort unter Abgabe von Energie in den Grundzustand  $S_0$  zurückfallen, kommt es zur Phosphoreszenzstrahlung.



Das Jablonski-Diagramm (Abbildung 3-1) stellt sich diese Vorgänge im Überblick dar. Die geschwungenen Pfeile stellen strahlungslose, die geraden Pfeile strahlungsbehaftete Übergänge dar.

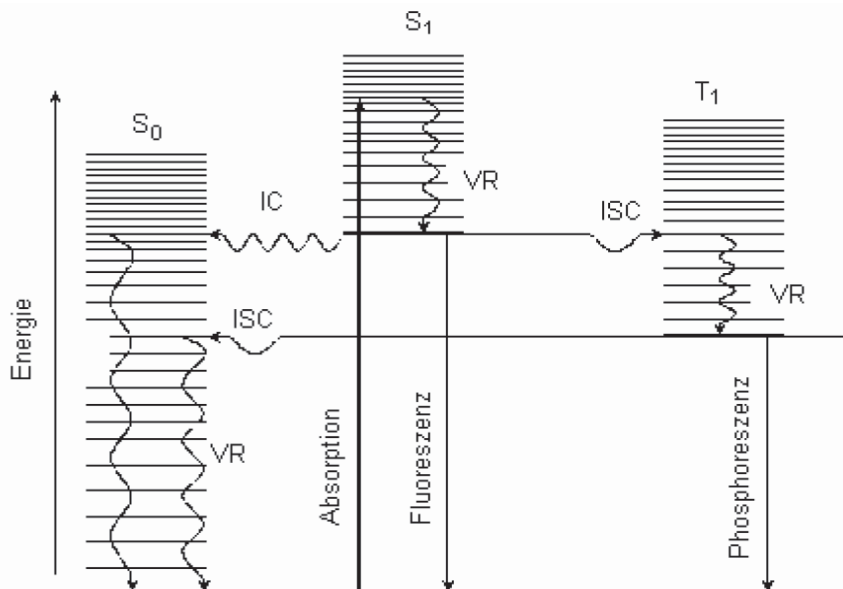


Abbildung 3-1: Jablonski-Diagramm der unterschiedlichen Deaktivierungsprozesse vom angeregten Schwingungszustand  $S_1$  zum Grundzustand  $S_0$  (Jabłoński, 1933)

Voraussetzung für Fluoreszenz ist, dass das eingestrahlte Licht von Molekülen absorbiert werden kann und dadurch Elektronenübergänge induziert werden. Derartige Moleküle besitzen im Allgemeinen delokalisierte Elektronen in so genannten bindenden  $\pi$ -Orbitalen, die auch in aromatischen Ringstrukturen zu finden sind. Schon bei dem einfachsten Vertreter der Verbindungsklasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe (AK), dem Benzol, ist der fluoreszenzspektroskopische Nachweis möglich (Dumke und Teschner, 1988; Khorasani, 1987; Huang und Otten, 2001).

Bei AK oder PAK sind die  $\pi$ -Elektronen über das gesamte Molekül verteilt. Aufgrund der starren Struktur dieser Verbindungen sind diese weitgehend an Schwingungs- und Rotationsrelaxationen gehindert und neigen dazu, überschüssige Energie in Form von Licht (Fluoreszenz) wieder abzugeben (Khorasani, 1987; Huang und Otten, 2001).

### Fluoreszenzlebensdauer

Im Idealfall<sup>1</sup> ist die lineare Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenzintensität bei einer vorgegebenen Anregungs-/Emissionswellenlänge ( $\lambda_{\text{Ex}}$ ,  $\lambda_{\text{Em}}$ ) und der Analytenkonzentration analog dem Lambert-Beerschen Gesetz (Bouguer, 1729; Lambert, 1760; Beer, 1852; Wedler, 1987) gegeben:

<sup>1</sup> Auftreten von nur einem Fluorophor in geringer Konzentration in homogener Lösung mit vernachlässigbarem Lösemiteleinfluss unter konstanten Versuchsbedingungen (konstante Temperatur, Druck, pH-Wert usw.)



### 3 Theoretische Grundlagen

$$I(\lambda_{\text{Ex}}, \lambda_{\text{Em}}) = k \cdot \varepsilon(\lambda_{\text{Ex}}) \cdot \Phi_{\text{F}}(\lambda_{\text{Em}}) \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 3-2}$$

- I: Fluoreszenzintensität
- $\lambda_{\text{Ex}}$ : Anregungswellenlänge
- $\lambda_{\text{Em}}$ : Emissionswellenlänge
- k: Fluoreszenz-Konstante
- $\varepsilon(\lambda_{\text{Ex}})$ : Extinktionskoeffizient
- $\Phi_{\text{F}}(\lambda_{\text{Em}})$ : Fluoreszenzquantenausbeute
- c: Analytenkonzentration
- d: Schichtdicke des Analyten in der Küvette

Bei einer pulsartigen Anregung besitzt jede Fluoreszenz ein zeitliches Abklingverhalten. Dieses Abklingverhalten wird im Idealfall mit exponentieller Funktion nach der Anregung beobachtet (Lampert et al., 1983; Lakowicz et al., 1991):

$$I(t) = I_0 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Die Zeit, in der die Intensität auf 1/e (36,8 %) des ursprünglichen Wertes  $I_0$  abgefallen ist, wird als Lebensdauer  $\tau$  bezeichnet. Gibt es mehrere Fluorophore in der Probe, dann ist  $I(t)$  die Summe der Exponentialfunktionen. Der Laserpuls muss sehr kurz sein, damit dieser keinen Einfluss auf die Lebensdauerbestimmungen hat.

Wenn die Pulsdauer des Anregungslasers mit der Fluoreszenzlebensdauer vergleichbar ist, stellt das gemessene Fluoreszenzsignal  $R(t)$  eine Faltung aus der Gerätefunktion (engl. Instrument Response Function, IRF)  $P(t)$  von Laserpuls und der realen Fluoreszenz-Exponentialfunktion  $I(t)$  dar (Ramirez, 1985, Terzic et al., 2008):

$$R(t) = I(t) \otimes P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\Gamma) \cdot P(t - \Gamma) d\Gamma \quad \text{Gl. 3-4}$$

Zur Umkehrung der Faltung (Entfaltung) kann hier die schnelle Fourier-Transformation (engl. Fast Fourier Transform, FFT) genutzt werden. Die schnelle Fourier-Transformation von einer Funktion  $x$  wird wie folgt definiert:

$$\text{FFT}(x(\omega)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{Gl. 3-5}$$

Für die Transformierten gilt der Faltungssatz (Ramirez, 1985):

$$R(t) = I(t) \otimes P(t) \Leftrightarrow \text{FFT}(R) = \text{FFT}(I) \cdot \text{FFT}(P) \quad \text{Gl. 3-6}$$

Sind die Signale  $R(t)$  und  $P(t)$  bekannt, so kann  $I(t)$  mit Hilfe der inversen Fourier-Transformation (Rücktransformation, iFFT) durch

$$I(t) = \text{iFFT} \left( \frac{\text{FFT}(R)}{\text{FFT}(P)} \right) \quad \text{Gl. 3-7}$$

berechnet werden.  $I(t)$  wird dann in Gl. 3-3 eingesetzt, und anschließend kann die reale Lebensdauer  $\tau$  bestimmt werden.

### Fluoreszenzlöschung (Quenching)

Bei der Fluoreszenz-Messung kann die Fluoreszenzquantenausbeute durch in der Lösung diffundierende Moleküle stark vermindert werden. Der Vorgang der Abnahme in der Fluoreszenzintensität wird als statische Fluoreszenzlöschung (engl. static Quenching) bezeichnet. Um die Energie vom angeregten Fluorophor aufnehmen zu können, müssen Fluorophor und Löscher-Moleküle (Quencher) in Kontakt miteinander kommen (Winter und Noll, 1998). Das Fluoreszenzlöschungsverhalten kann durch die Stern-Volmer-Gleichung und das lineare Mischungsmodell wie folgt beschrieben werden (Stern und Volmer, 1919; Lakowicz und Weber, 1973; Winter und Noll, 1998; Moon et al., 1965):

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\sum_{i=1}^n k_i \cdot [F_i]}{I} = 1 + K_s \cdot [Q] \quad \text{Gl. 3-8}$$

$I_0$ : Fluoreszenzintensität des Fluorophors ohne Quencher

$I$ : Fluoreszenzintensität des Fluorophors mit Quencher

$k_i$ : Konstante vom Fluorophor  $i$  (die Fluoreszenzintensität vom reinen Fluorophor  $i$ )

$K_s$ : Stern-Volmer-Konstante für statische Fluoreszenzlöschung

$[F_i]$ : Konzentration von Fluorophor  $i$

$N$ : Anzahl der Fluorophore

$[Q]$ : Quencher-Konzentration

Durch Gl. 3-8 wird gezeigt, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen  $I_0/I$  und Quencher-Konzentration besteht, wenn die statische Fluoreszenzlöschung dem Stern-Volmer-Modell folgt.

Bei der dynamischen Fluoreszenzlöschung, bei der die Abnahme in der Fluoreszenzlebensdauer auftritt, gilt das Verhältnis wie folgt (Stern und Volmer 1919; Winter und Noll, 1998):

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_d \cdot [Q] \quad \text{Gl. 3-9}$$

$\tau_0$ : Fluoreszenzlebensdauer des Fluorophors ohne Quencher

$\tau$ : Fluoreszenzlebensdauer des Fluorophors mit Quencher

$K_d$ : Stern-Volmer-Konstante für dynamische Fluoreszenzlöschung

Es ist zu sehen, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\tau_0/\tau$  und Quencher-Konzentration besteht, wenn der dynamische Fluoreszenzlöschungseffekt durch die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben werden kann.

Treten dynamische und statische Fluoreszenzlöschung gleichzeitig auf, soll die Stern-Volmer-Gleichung der kombinierten Lösung verwendet werden (Moon et al., 1965):



$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_d \cdot [Q]) \cdot (1 + K_s \cdot [Q]) = \frac{\tau_0}{\tau} \cdot (1 + K_s \cdot [Q]) \quad \text{Gl. 3-10}$$

Hier repräsentiert  $K_s$  die statische Fluoreszenzlöschungskonstante. Im vorliegenden Fall wird zuerst  $K_d$  nach Gl. 3-9 bestimmt, danach kann  $K_s$  durch Gl. 3-10 berechnet werden.

### 3.2 Kraftstoffe

Die Kraftstoffe, die in dieser Forschungsarbeit untersucht wurden, umfassten sowohl fossile als auch biogene Dieselmotorkraftstoffe sowie deren Gemische mit Additiven.

Fossiler Dieselmotorkraftstoff ist ein komplexes Gemisch aus Paraffinen, zyklischen Paraffinen, aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen (mit etwa 9 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Molekül) und Additiven. Insgesamt sind in Dieselmotorkraftstoff rund 300 verschiedene Kohlenwasserstoffe zu finden, bei denen es sich in erster Linie um das Mitteldestillat der Rohölraffination handelt. Der Siedebereich dieses Gemisches beginnt bei ca. 180 °C und endet bei 360 °C (Mollenhauer und Tschöke, 2007).

Biodiesel wird als Oberbegriff für Fettsäuremethylester (engl. Fatty Acid Methyl Ester, FAME) verwendet, die durch Umesterung von Pflanzenölen (z. B. Raps-, Soja-, Palm- oder Kokosöl) hergestellt werden. Die Hauptinhaltsstoffe im Biodiesel sind gesättigte und ungesättigte Fettsäuremethylester, deren Konzentrationen in verschiedenen Biodieselmotorkraftstoffsorten (Sojaölmethylester SME, Palmölmethylester PME, Leinölmethylester LME, Rapsölmethylester RME, Jatrophaölmethylester JME und Kokosnussölmethylester KME) je nach Herkunft schwanken (Abbildung 3-2) (Bamgboye und Hansen, 2008; Akbar et al., 2009; Dauqan et al., 2011).

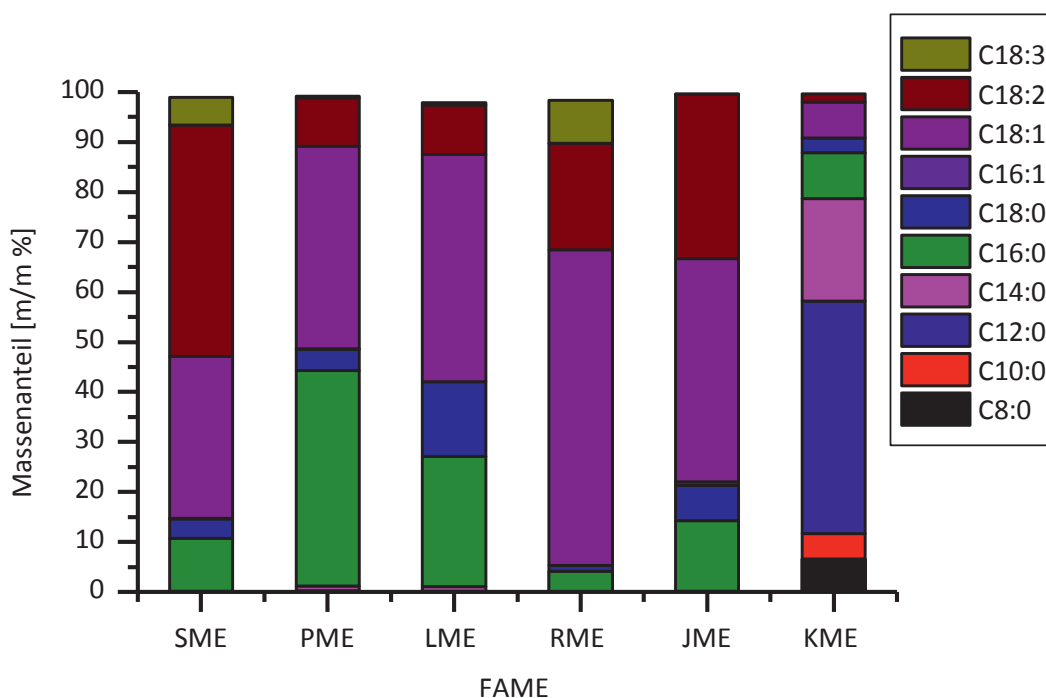
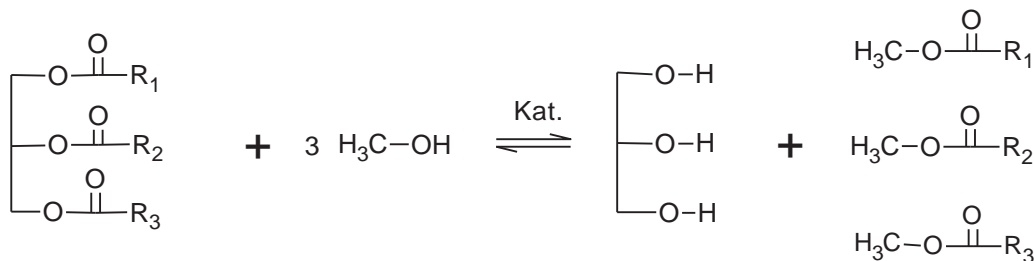


Abbildung 3-2 Zusammensetzungen von verschiedenen Biodieselmotorkraftstoffen

Ebenfalls kommen Spuren von aromatischen Kohlenwasserstoffderivaten, wie z. B. Vitamin E, Chlorophylle (Chlorophyll a und b) und von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen wie z. B. Carotinoide ( $\beta$ -Carotin, Astaxanthin, Zeaxanthin, Luteine usw.) im Öl vor (Strukturen siehe Anhang A1) (Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2005; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Franke et al., 2010; Kleinegris et al., 2010; Cert et al., 2000; Kongbonga et al., 2011; Yang et al., 2013).

Die Umesterung der Pflanzenöle ist notwendig, um die physikalischen Eigenschaften wie Viskosität und Siedeverhalten des Kraftstoffs denen des konventionellen Dieselmotorkraftstoffs anzugleichen. Die Umesterungsreaktion mit Methanol startet bereits bei Temperaturen von ca. 50 °C und wird üblicherweise mit Natriummethanolat katalysiert. Seltener wird die Umesterung analog mit Ethanol durchgeführt. Abbildung 3-3 zeigt die Reaktion der Umesterung von Pflanzöl (Schuchardt et al., 1998).



Pflanzenöle (Triglyceride) + Methanol  $\xrightleftharpoons{\text{Kat.}}$  Glycerin + Biodiesel (Fettsäuremethylester)

Abbildung 3-3: Reaktion der Pflanzenölumesterung

Nebenreaktionen wie Verseifungen können durch wasserfreies Arbeiten, vor allem bei der Alkoholatherstellung, vermieden werden. Um die angestrebte Biodieselqualität zu erreichen, sind jedoch noch weitere Verfeinerungsprozesse nötig. Hierzu werden nach der Umesterung noch ein Reinigungsprozess und letztendlich eine Destillation durchgeführt. Reste von Glycerin, Wasser aber auch hauptsächlich natürliche, im Rohstoff enthaltene Antioxidantien werden dadurch entfernt. Für die Qualitätsanforderungen von Biodiesel existieren weltweit viele Normen. In Europa ist die europäische Norm EN 14214 (Ausgabe Juni 2014) ausschlaggebend.

Auf dem deutschen Markt werden zurzeit mehrere Sorten von Dieselmotorkraftstoffen für Kraftfahrzeuge angeboten. Die Dieselmotorkraftstoffe müssen gemäß § 4 der 10. BImSchV die Anforderungen der DIN EN 590 (Ausgabe April 2014) erfüllen und können normalerweise in zwei Gruppen klassifiziert werden: „Standard“-Dieselmotorkraftstoffe und „Premium“-Dieselmotorkraftstoffe (Hochleistungsdieselmotorkraftstoffe), die meist GtL-Beimischungen, eine erhöhte Cetanzahl sowie spezielle Additive aufweisen. „Standard“-Dieselmotorkraftstoffe sind Dieselmotorkraftstoffgemische, in der nach Anpassung der DIN EN 590 an die Anforderungen der EG-Richtlinie 98/70/EG (einschließlich der Änderungen 2003/17/EG, 2009/30/EG und 2011/63/EU) zur Erfüllung der Biokraftstoffquote eine FAME-Zumischung von bis zu 7 Vol-% („B7-Dieselmotorkraftstoff“) erlaubt ist.



### 3.2.1 Kraftstoffalterung

Die Autooxidation und die thermische Zersetzung spielen die wichtigste Rolle bei der Alterung fossiler Dieselmotorkraftstoffe und FAME (Bartz, 1994; Frixel 2002; Sayago et al. 2004; Fang und McCormick, 2006; Laguerre et al., 2007; Kongbonga et al., 2011; Jakeria et al., 2014).

#### 3.2.1.1 Autooxidation

Die Autooxidation kann normalerweise in drei Schritten wie folgt dargestellt werden (Jain und Sharma, 2010; Jakeria et al., 2014):

##### 1) Kettenstart

Zu Beginn wird ein Radikal  $R^\bullet$  durch thermische Belastung, Licht, lichtsensibilisierenden Pigmente, Metallionen oder mechanische Belastung gebildet, die als Initiatoren wirken.



##### 2) Kettenfortpflanzung unter Bildung von Peroxidkaten und Kettenverzweigung

Das gebildete Radikal  $R^\bullet$  kann dann mit Sauerstoff zu einem Peroxidradikal  $ROO^\bullet$  reagieren, dieses weiter reagieren und Hydroperoxid  $ROOH$  sowie ein weiteres Radikal bilden kann. Aufgrund der schwachen O-O-Bindung kann Hydroperoxid zu einem Alkoxy- und Hydroxylradikal zerfallen (Gl. 3-14). Die so gebildeten Radikale können mit Alkylketten reagieren und weitere Radikale, Alkohole und Wasser bilden (Gl. 3-15 und Gl. 3-16).



##### 3) Kettenabbruch

Die radikalische Kettenreaktion kann durch eine Rekombination von Radikalen abgebrochen werden, bei der stabile Endprodukte entstehen.





Nach den obigen beschriebenen Reaktionen sind die Anwesenheit der ungesättigten Ester-moleküle und oxygenierte Einheiten die wesentliche Ursache für die Autooxidation (Jakeria et al., 2014).

Während der Autooxidation von ungesättigten Verbindungen in FAME können sich energetisch günstigere, konjugierte Verbindungen (Radikale) bilden. Die neu gebildeten Radikale können mit Sauerstoff zu Peroxiden (primäre Oxidationsprodukte) reagieren und anschließend Aldehyde, Alkohole, kurzkettige Carbonsäuren sowie Dimere bis hin zu Oligomeren (sekundäre Oxidationsprodukte) durch die Reaktion zweier Alkyl- oder Peroxyradikale bilden (Fang und McCormick, 2006; McCormick et al., 2007; Pullen und Saeed, 2012).

In Abbildung 3-4 ist der zeitliche Verlauf einer Oxidation von FAME dargestellt. Hier fällt auf, dass nach der Induktionszeit mit der Sauerstoffaufnahme Peroxide, Polymere sowie leichtflüchtige Abbauprodukte in Reihenfolge gebildet werden. Hier ist es besonders, dass Peroxide mit zunehmender Alterungszeit wieder umgesetzt werden.

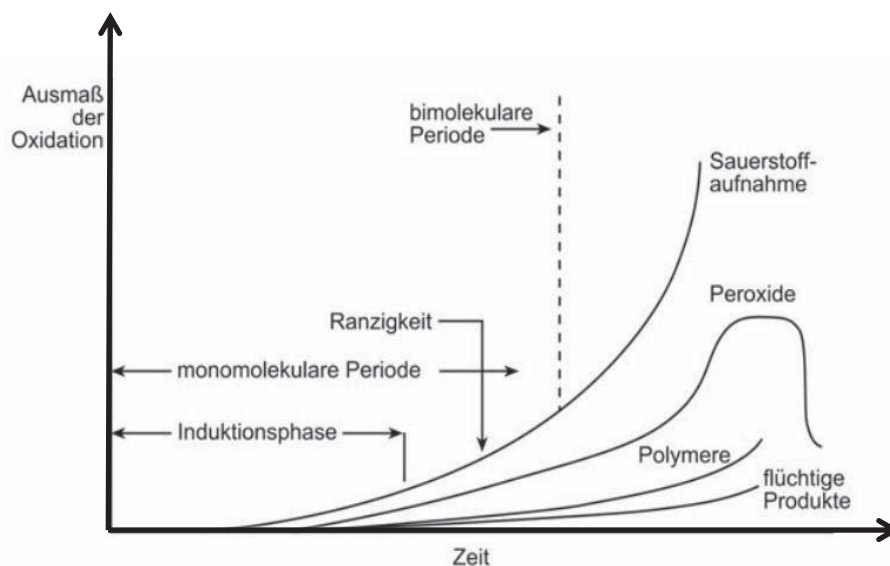


Abbildung 3-4: Zeitlicher Verlauf der Oxidation von Fettsäuremethylestern (Baltes und Matissek, 2011)

Natürliche und synthetisierte Antioxidantien spielen eine wichtige Rolle zur Vermeidung der Oxidationsprozesse. In der folgenden Reaktion wird ein grundlegender Mechanismus zur Beseitigung der Peroxyradikale gezeigt (Laguerre et al., 2007):



Hier repräsentiert AH die Antioxidantien. Dabei bildet sich ein stabiles Radikal A•.

Die hier vorliegende Forschungsarbeit fokussiert sich auf die Messung und die Analyse der Fluorophore, die an der Alterung der Kraftstoffe beteiligt sind oder dabei gebildet werden und mit der Fluoreszenz-Methode gemessen werden können.

In vielen Literaturstellen wurde gezeigt, dass natürlichen Spurenelemente (z. B. Vitamin E, Carotinoide und Chlorophylle) für die Fluoreszenz der Biodiesel verantwortlich sind (Niewiadomski et al., 1965; Paavoh und Sandro, 1973; Cort et al., 1983; Ramos-Lledó et al., 2001; Riel et al., 1983; Bondarev et al., 2000; Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2005; Kleinegriss et al., 2010; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Cert et al., 2000). Für die Fluoreszenz der fossilen Dieselkraftstoffe sind Aromaten und PAK verantwortlich (Ma et al., 1996; Saitoh und Takeuchi, 2006; Fan et al., 2013).

In gealtertem FAME werden weitere fluoreszierende Substanzen gefunden. Die Oxidation der ungesättigten FAME kann die konjugierten Doppelbindungen bilden, welche die Fluoreszenz der gealterten Biodiesel begründen (Sayago et al., 2004; Laguerre et al., 2007; Guillen und Goicoechea, 2009; Kongbonga et al., 2011; Magalhães et al., 2014). Die wissenschaftliche Literatur zu diesem Thema lässt den Schluss zu, dass die Hydroperoxide von den ungesättigten FAME während der Kettenfortpflanzung zuerst gebildet und danach bei der Kettenabbruchsphase in die sekundären nichtradikalen Verbindungen umgesetzt werden, z. B., Epoxide, Kohlenwasserstoffe, Carbonsäuren, Aldehyde, Alkohole und Ketone (Laguerre et al., 2007; Kongbonga et al., 2011).

Ob die Fluoreszenz vor allem aus den Hydroperoxiden stammt, ist sehr wichtig bei der Alterungsuntersuchung. Jedoch sind die Hydroperoxide nicht stabil: Sie können schon bei Raumtemperatur mit einem Alken reagieren, dadurch werden Epoxid sowie Carbonsäure gebildet (siehe Abbildung 3-5) (Latscha, 2004; Vollhardt et al., 2005). Damit koexistieren Hydroperoxide und Epoxide möglicherweise in den Oxidationsprodukten.

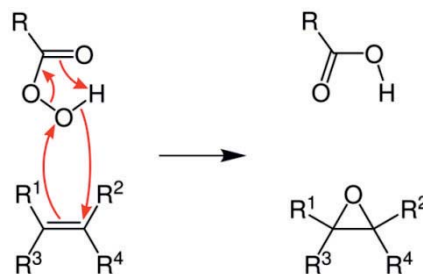


Abbildung 3-5: Epoxid-Bildung aus einer Peroxycarbonsäure und einem Alken (Vollhardt et al., 2005)

Magalhães et al. haben mögliche Strukturen von Hydroperoxiden aus der Zersetzung von Linoleat Methylester mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, engl. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) aufgezeigt (Abbildung 3-6). Die konjugierten Doppelbindungen (z. B. an den Stellen 8-9, 10-11, 12-13 oder 14-15) sind verantwortlich für die in gealterten FAME beobachtete Fluoreszenz (Magalhães et al., 2014).

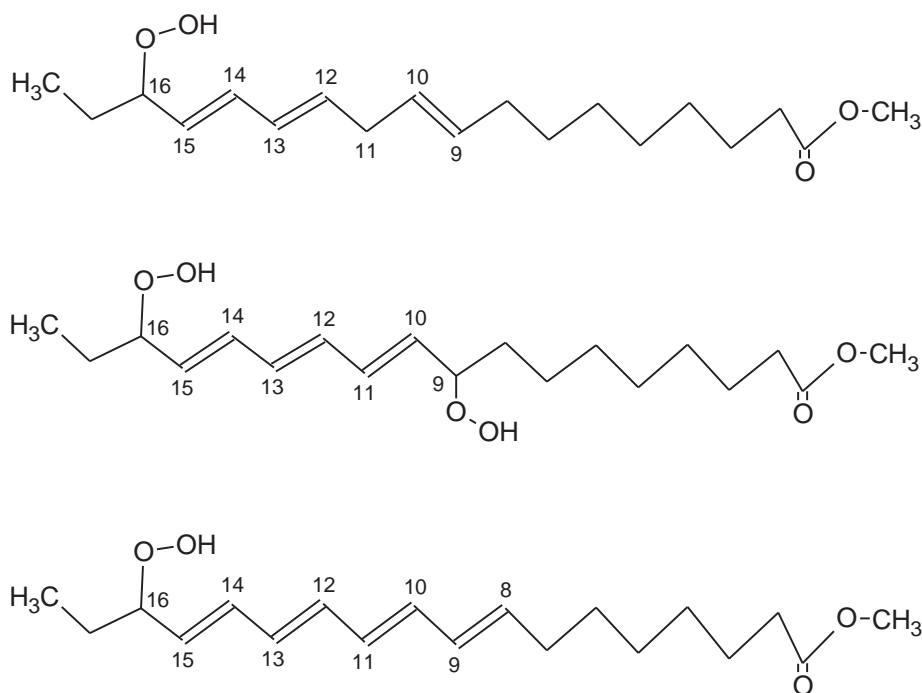


Abbildung 3-6: Hydroperoxide aus Zersetzung von Linoleat Methyl ester (Magalhães et al., 2014)

### 3.2.1.2 Thermische Zersetzung

Temperatur spielt ebenso eine wichtige Rolle bei der Verschlechterung der Kraftstoffqualität (Joyner und McIntyre, 1938; Jakeria et al., 2014). Bei hohen Temperaturen können Kraftstoffe Asphaltene bilden. Aufgrund thermischer Zersetzungen kann Biodiesel unterschiedliche Stoffe produzieren. Z. B. kann FAME durch Isomerisierung bei einer hohen Temperatur eine stabile konjugierte Struktur in Abwesenheit von Sauerstoff bilden. Nach der Isomerisierung wird ein Cyclohexenring durch die Reaktion konjugierter Olefine mit Monoolefinen gebildet (Joyner und McIntyre, 1938; Sonntag, 1979). Diese Reaktion ist als „Diels Alder Reaktion“ bekannt (Abbildung 3-7).

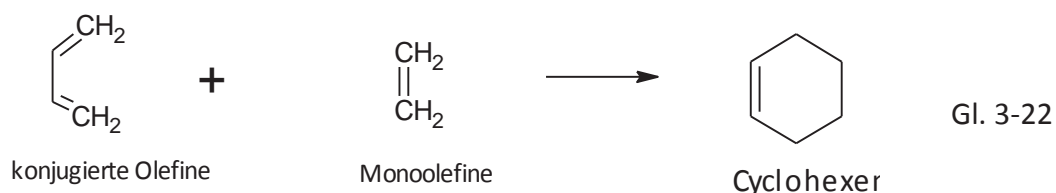


Abbildung 3-7: Diels Alder Reaktion für thermische Zersetzung konjugierter Olefine

Diels Alder Reaktion von FAME tritt normalerweise bei Temperaturen über 250 °C auf und die Produkte sind meist ringförmige Oligomere (Abbildung 3-8). Dann folgt ein sprunghafter Viskositätsanstieg (Wexler, 1964).

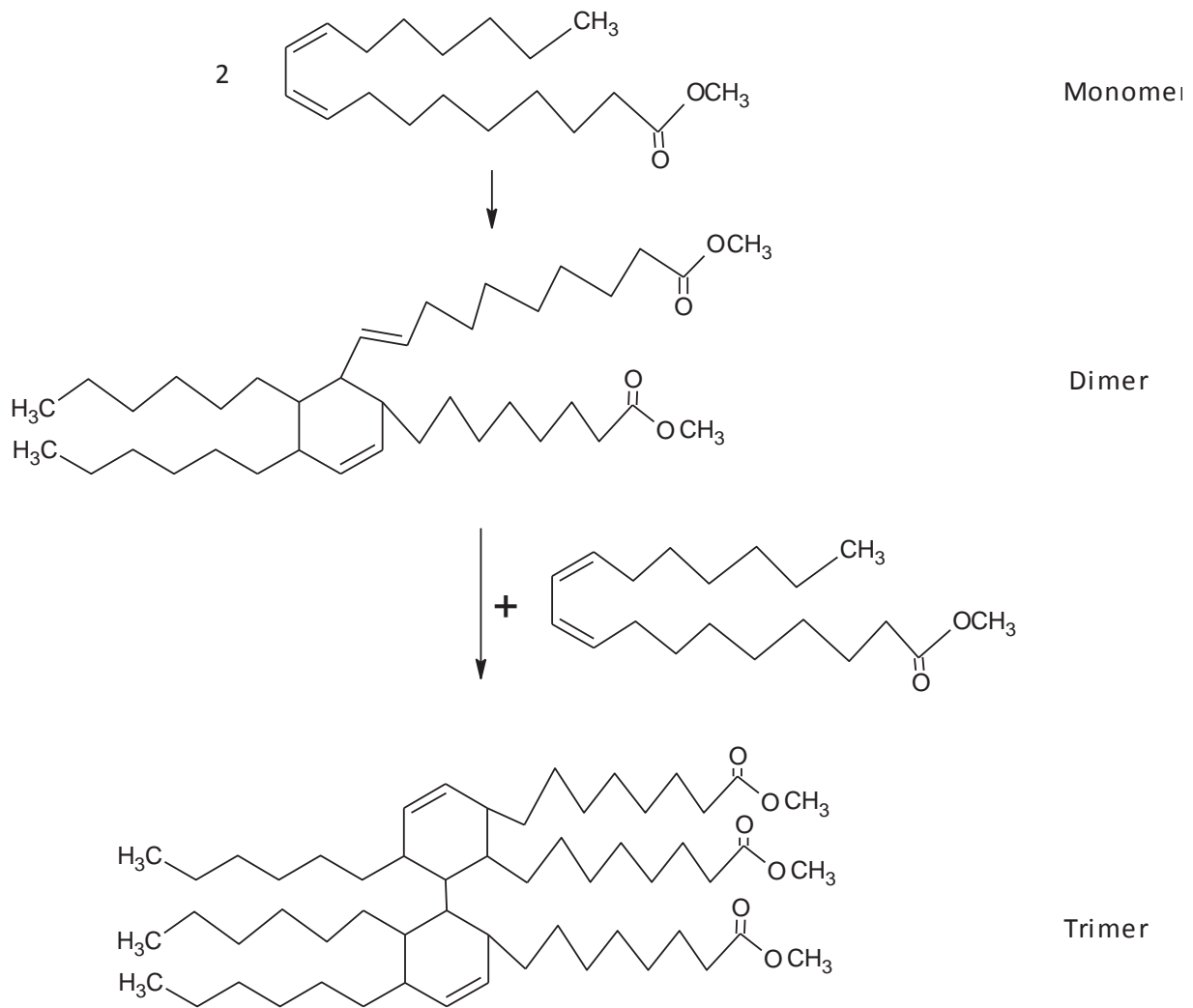


Abbildung 3-8: Diels Alder Reaktion für thermische Zersetzung von Z.Z.-9,12-Octadecensäuremethylester (C18:2)

Garcia et al. (2007) berichteten über die thermische Stabilität von Biodiesel aus brasilianischen Pflanzen (Amburana, Baru und Pequi Pulpa), die eine Vielzahl von ungesättigten und kurzkettigen Fettsäuren beinhalten. In einer reinen Stickstoffatmosphäre begann sich diese Biodieselsorte bei einer Temperatur von über 130 °C zu zersetzen. Somit wird die Nutzung dieser Biodieselsorte in der Industrie beschränkt (Jakeria et al., 2014).



## 4 Materialien und Messmethoden

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Kraftstoffe

Die untersuchten Dieseldieselkraftstoffe können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

- Marktübliche Dieseldieselkraftstoffe unterschiedlicher Mineralölkonzerne und unterschiedlicher Güte von deutschen Tankstellen („Standard“-Diesel und „Premium“-Diesel)
- Marktübliche Dieseldieselkraftstoffe und Sonderkraftstoffe aus anderen Ländern
- Fossile Referenzdieseldieselkraftstoffe gemäß CEC (Coordinating European Council)
- Biodiesel aus unterschiedlichen Rohstoffquellen (z. B. Rapsöl, Palmöl, Sojaöl, Jatrophaöl, Kokosöl und Leinsamenöl)
- Biokraftstoffe der 1,5. Generation, d. h. Mischungen von fossilen Kraftstoffen mit verschiedenen biogenen Komponenten wie Biodiesel und/oder Alkoholen (Zusammensetzung in Anhang B10), die vom Thünen-Institut für Agrartechnologie (TI) geliefert und im Projekt „Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation“ entwickelt wurden (Schaper et al., 2014).
- Selbst hergestellte Biodieselblends aus Referenzdieseldieselkraftstoffen und Biodiesel
- Gealterte Dieseldieselkraftstoffe, Biodiesel und Biodieselblends

Die in der Arbeit verwendeten Dieseldieselkraftstoffe werden in Tabelle 4-1 gezeigt. Zusätzlich wurden auch Ottokraftstoffe sowie Motoröle und Hydrauliköle in die Versuchsmatrix aufgenommen.

*Tabelle 4-1: Im Rahmen der Forschungsarbeit verwendete Dieseldieselkraftstoffe und Öle*

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Kraftstoffgruppe	Anmerkung
1	Aral Diesel	Marktübliche Dieseldieselkraftstoffe von Tankstellen in Deutschland nach Norm DIN 590	Diese Dieseldieselkraftstoffe wurden in Jahren 2011 bis 2014 an Tankstellen in Coburg, Nürnberg und Braunschweig gekauft.
2	Aral Ultimate Diesel		
3	OMV Diesel		
4	OMV Max Motion Diesel		
5	Esso Diesel		
6	Shell V-Power Diesel		
7	Agip Diesel		
8	Pinoil Diesel		
9	Walther Diesel		
10	Q8 Herler	Internationale Kraftstoffe	
11	Q8 Ishoi		
12	Shell Ishoi		
13	Diesel USA		
14	CNPC Diesel Nordchina		Schwefel-Gehalt < 350



Lfd. Nr.	Bezeichnung	Kraftstoffgruppe	Anmerkung
15	CNPC Diesel Mittelchina		ppm, nach dem chinesischen Norm GB III (im Jahr 2009)
16	CNPC Diesel Südchina		
17	Diesel Argentinien		
18	Diesel Brasilien S10, S50 und S100		
19	Diesel Frankreich		
20	MK1		
21	DK8 <sup>a</sup>	CEC Referenzdiesel zur Zertifizierung von Motoren hinsichtlich ihrer Abgasemissionen	Die Kraftstoffe wurden vom Thünen Institut zur Verfügung gestellt. Die Nummern bezeichnen unterschiedliche Chargen. Die sind ultra-schwefelarmer Dieselkraftstoff (ULSD) mit Schwefelgehalt < 10 ppm
22	DK9 (DK <sub>Ref</sub> ) <sup>a</sup>		
23	DK10 <sup>a</sup>		
24	DK12 <sup>a</sup>		
25	DK13 <sup>a</sup>		
26	CEC-RF-06-99-S		
27	CEC-RF-06-99	Schwefelgehalt 60 ppm	
28	VW B0 EN590	Von Volkswagen AG gestellte Dieselkraftstoffe	biodieselfrei
29	VW Arctic Diesel		DIN EN 590: Arctic Class 4
30	VW GRV Bosch		HFRR (engl. High Frequency Reciprocating Rig) ≥650, schwefelfrei, biodieselfrei
31	VW Nato F34		CFPP (engl. Cold Filter Plugging Point) -54, Schwefel <2000, HFRR <650
32	RME <sup>b</sup>	Biogene Kraftstoffe	Kraftstoffe 32 bis 36 wurden von Analytik-Service Gesellschaft (ASG) geliefert. Die Kraftstoffe 37 bis 45 wurden vom Thünen Institut zur Verfügung gestellt. Die Nummern bezeichnen unterschiedliche Lieferungen am Thünen-Institut. Diese Kraftstoffe 37 bis 45 waren
33	PME <sup>b</sup>		
34	SME <sup>b</sup>		
35	KME <sup>b</sup>		
36	LME <sup>b</sup>		
37	KME <sup>c</sup>		
38	LME <sup>c</sup>		
39	RME6 <sup>c</sup>		
40	RME7 <sup>c</sup>		
41	RME8 <sup>c</sup>		
42	JME <sup>c</sup>		
43	HVO		
44	HVO2 <sup>d</sup>		



Lfd. Nr.	Bezeichnung	Kraftstoffgruppe	Anmerkung
45	HVO3 <sup>d</sup>		Rückstellproben und weisen z.T. Lagerzeiten von mehr als zwei Jahren auf.
46	HVO_B7		Kraftstoffe aus dem Projekt „Diesel regenerativ“ (Krahl et al., 2012)
47	HVO_B7_Zapfsäule		
48	HVO-26-RME-7 <sup>e</sup>	Kraftstoffblends aus dem Thünen-Institut	67 % DK <sub>Ref</sub> + 26 % HVO + 7 % RME <sup>e</sup>
49	REG50 <sup>e</sup>		50 % DK <sub>Ref</sub> + 38 % HVO + 7 % RME + 3 % 1-Octanol + 2 % Tributylcitrat (TBC) <sup>e</sup>
50-61	P1 (1,5. Generation Blend 1) <sup>f</sup> P2 (1,5. Generation Blend 2) . . P11 (1,5. Generation Blend 11)		DK <sub>Ref</sub> + RME + Alkane (n-Decan, n-Dodecan, n-Tetradecan oder n-Hexadecan) + Alkohole (Hexanol, Heptanol oder Octanol) + Additive (BHT) <sup>f</sup>
62	MK_CARAL55	Unbekannte Dieselkraftstoffe	Rückstellproben unbekannter Herkunft
63	MK_RF0699		
64-75	DK <sub>Ref</sub> + RME	Biodieselblends	Selbst hergestellte Biodieselblends in den Blendstufen B2, B5, B7, B10, B20, B30, B40, B50, B60, B70, B80 und B90 für alle Kraftstoffe
76-87	DK <sub>Ref</sub> + JME		
88-99	DK <sub>Ref</sub> + KME		
100-111	DK <sub>Ref</sub> + SME		
112-123	DK <sub>Ref</sub> + LME		
124-135	DK <sub>Ref</sub> + PME		
136-147	DK <sub>Ref</sub> + RMEalt		
148-159	CEC-RF-06-99 + RME		
160-171	CEC-RF-06-99 + JME		
172-183	CEC-RF-06-99 + KME		
184-195	CEC-RF-06-99 + SME		
196-207	CEC-RF-06-99 + LME		
208-219	CEC-RF-06-99 + PME		
220-231	Shell V-Power + RME		
232-243	Shell V-Power + JME		
244-255	Shell V-Power + KME		
256-267	Shell V-Power + SME		
268-279	Shell V-Power + LME		
280-291	Shell V-Power + PME		
292-303	Aral Ultimate + RME		
304-315	Aral Ultimate + JME		
316-327	Aral Ultimate + KME		
328-339	Aral Ultimate + SME		
340-351	Aral Ultimate + LME		





Lfd. Nr.	Bezeichnung	Kraftstoffgruppe	Anmerkung	
352-363	Aral Ultimate + PME			
365-375	HVO + RME			
376-399	DK <sub>Ref</sub> + HVO + RME	Biodieselblends aus drei Komponenten	Zusammensetzung wird Tabelle 6-26 gezeigt.	
400	GtL <sup>d</sup>	Sonderkraftstoff	Rückstellprobe aus dem TI	
401	Aral Super95	Marktübliche Ottokraftstoffe von Tankstellen in Deutschland nach Norm DIN 228	Diese Ottokraftstoffe wurden in verschiedenen Phasen (in Jahren 2011 bis 2014) und von verschiedenen Städten (Coburg und Nürnberg) gekauft.	
402	Aral Ultimate102 Benzin			
403	Shell Benzin Super E10			
404	Real Benzin Super bleifrei			
405	Shell Benzin Super Fuelsave 95			
406	Shell Super Fuel Save E10			
407	Shell Benzin V-Power Racing100			
408	Raps-UCOME <sup>g</sup>	nach Norm DIN 14214	Der Altspeiseölmethylester (UCOME, engl. Used Cooking Oil Methylester) wurden aus gebrauchtem Rapsöl hergestellt und von Tecosol GmbH geliefert.	
409	Diesel R33		Kraftstoffe aus dem Projekt „Diesel R33“ (Götz et al., 2015)	
410	Diesel R33 ohne Additive			
411-433	RME <sub>alt</sub>	Künstlich gealterter RME	350 mL, Alterung bei 110 °C und Luftdurchsatz 350 mL/min, Alterungsdauer zwischen null Stunde und 64 Stunden	
434-456	DK <sub>alt</sub>	Künstlich gealterter DK		
457-479	HVO <sub>alt</sub>	Künstlich gealterter HVO		
480-502	B10 <sub>alt</sub>	Künstlich gealterter B10		
503-525	HVO-26-RME-7 <sub>alt</sub>	Künstlich gealterter HVO-26-RME-7		
526-538	RME <sub>alt</sub>	Alterung nach DIN EN 14112		aus Rancimat-Tests (7,5 g, Alterung bei 110 °C und Luftdurchsatz 10 L/h), Alterungsdauer zwischen null Stunde und zwölf Stunden
539-551	SME <sub>alt</sub>	Alterung nach DIN EN 14112		
552-564	PME <sub>alt</sub>	Alterung nach DIN EN 14112		

a: Kraftstoffdaten von CEC Referenzdieselmotorkraftstoff in Anhang B1

b: Kraftstoffdaten der Biodieselmotorkraftstoffe in Anhang B2

c: Kraftstoffdaten der Biodieselmotorkraftstoffe in Anhang B3

d: Kraftstoffdaten von GtL, HVO2 und HVO3 in Anhang B4

e: Kraftstoffdaten von HVO-26-RME-7 und REG50 in Anhang B5

f: Übersicht der Zusammensetzungen der TI-Dieselmotorkraftstoffblends 1,5. Generation in Anhang B10

g: Kraftstoffdaten von UCOME in Anhang B6



## 4.1.2 Chemikalien

Die Chemikalien, die in dieser Forschungsarbeit als die Standardstoffe und als Lösungsmittel verwendet wurden, sind in *Tabelle 4-2* aufgelistet.

*Tabelle 4-2: Im Rahmen der Forschungsarbeit verwendete Chemikalien*

Bezeichnung	Verwendung	Cas Nr.	Anmerkung	
Phenylazid	Fluorophor-Standard	622-37-7	0.5 M in tert-Butyl methyl ether, $\geq 95.0\%$ ; Sigma-Aldrich	
Benzylazid		622-79-7	0.5 M in Dichloromethan, $\geq 95.0\%$ (HPLC); Sigma-Aldrich	
1,2,3,4-Tetramethylbenzol		488-23-3	95%; VWR	
1,2,3,5-Tetramethylbenzol		527-53-7	VWR	
1,2,3-Trimethylbenzol		526-73-8	90%; VWR	
1,2,4,5-Tetramethylbenzol		95-93-2	>97%; VWR	
1,2,4-Trimethylbenzol		95-63-6	98%; VWR	
2-Ethyltoluol (o-Ethyltoluol)		611-14-3	99%; VWR	
3-Ethyltoluol (m-Ethyltoluol)		620-14-4	99%; VWR	
4-Ethyltoluol (p-Ethyltoluol)		622-96-8	97%; VWR	
Ethylbenzol		100-41-4	$\geq 99.5\%$ (GC); Sigma-Aldrich	
Furfurylamin		617-89-0	99 %; VWR	
(1H-Imidazol-4-yl)methanol		822-55-9	VWR	
Indan		496-11-7	95%; VWR	
2-Isopropyltoluol (o-Cymol)		527-84-4	99%; VWR	
3-Isopropyltoluol (m-Cymol)		535-77-3	99%; VWR	
4-Isopropyltoluol (p-Cymol)		99-87-6	>97%; VWR	
4'-Methylacetophenon		122-00-9	95%; Sigma-Aldrich	
5-Methylbenzotriazol		136-85-6	98 %; VWR	
Naphthalen,1,3-Dimethyl		575-41-7	96% (GC); VWR	
Naphthalen,1,6-Dimethyl		575-43-9	99%; VWR	
Naphthalen,1,8-Dimethyl		569-41-5	< 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ in Cyclohexan; VWR	
n-Pentadecan		629-62-9	99%; GC Klass;VWR	
n-Octadecan		593-45-3	99%; GC Klass;VWR	
n-Hexadecan		544-76-3	>99,5%; GC Klass;VWR	
n-Heptadecan		629-78-7	>99,5%; GC Klass;VWR	
n-Tetradecan		629-59-4	> 99,0 %; VWR	
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin		119-64-2	97%; VWR	
16 PAK Mix in Methanol, EPA 610				16 Komponenten (0,1 mg/ml): Acenaphthen Chrysen; Acenaphthylen Dibenz[a,h]anthracen; Anthracen Fluoranthen; Benzo[a]antracen Fluoren; Benzo[a]pyren Indeno[1,2,3-cd]pyren; Benzo[b]fluoranthen Naphthalin; Benzo[g,h,i]perylen Phenanthren; Benzo[k]fluoranthen Pyren; VWR



Bezeichnung	Verwendung	Cas Nr.	Anmerkung
Propylbenzol		103-65-1	98%; VWR
Toluol		108-88-3	99,8%; Sigma-Aldrich
Octadecansäuremethylester (C18:0)		203-990-4	99 %, Alfa Aesav
Z-9-Octadecensäuremethylester (C18:1)		112-62-9	99 %, Alfa Aesav
Z.Z.-9,12-Octadecensäuremethylester (C18:2)		112-63-0	99 %, Alfa Aesav
Z.Z.Z.-9,12,15-Octadecatriensäuremethylester (C18:3)		301-00-8	99 %, Sigma-Aldrich
Vitamin E ( $\alpha$ -Tocopherole)		10191-41-0	99 %, VWR
Butylhydroxytoluol (BHT)		128-37-0	99,8 %, Carl Roth
Tributylcitrat (TBC)		77-94-1	99%, VWR
p-Xylol		106-42-3	$\geq 99.5\%$ (GC); Sigma-Aldrich
Benzo[b]thiophen		95-15-8	98 %, Standard für Schwefelverbindung; VWR
Dibenzothiophen		132-65-0	98 %, Standard für Schwefelverbindung; VWR
Dibutylsulfid		544-40-1	98 %, Standard für Schwefelverbindung; VWR
Aceton		Als Lösungsmittel	67-64-1
Acetonitril	75-05-8		> 99,9 %; VWR
Diethylether	60-29-7		Gehalt (Ionol/BHT); VWR
Cyclohexan	110-82-7		> 99,5 %; VWR
Dichlormethan (DCM)	75-09-2		> 99,9 % (GC); Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran (THF)	109-99-9		99,8 % (GPC), VWR
n-Hexan	110-54-3		> 98 % (Spectronorm); VWR
n-Heptan	142-82-5		> 99,0 %; VWR
2-Propanol	67-63-0		> 99,8 %; VWR
Methanol	67-56-1		> 99,8 %; VWR

## 4.2 Analytische Geräte

zuerst werden die Geräte zur Messung der statischen und der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie sowie deren Aufbau ausführlich vorgestellt. Beide Fluoreszenzspektroskopien wurden in der Forschungsarbeit als Standardmethoden verwendet. Anschließend werden weitere analytische Geräte, die in dieser Forschungsarbeit zum Einsatz kamen, beschrieben.

## 4.2.1 Fluoreszenzspektroskopie

### 4.2.1.1 Statische Fluoreszenzspektroskopie

Mit einem Fluorimeter wird die Fluoreszenzstrahlung statisch gemessen. Dabei wird kontinuierlich monochromatisches Licht in eine Probe eingestrahlt. Senkrecht zur Anregungsstrahlung wird die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts, ebenfalls wellenlängenabhängig, mit einem Photomultiplier (PMT), einer Photodiode oder einer intensivierten ladungsgekoppelten Vorrichtung (ICCD, engl. Intensified Charge-Coupled Device) gemessen (siehe Abbildung 4-1) (Hitachi Manual, 2001).

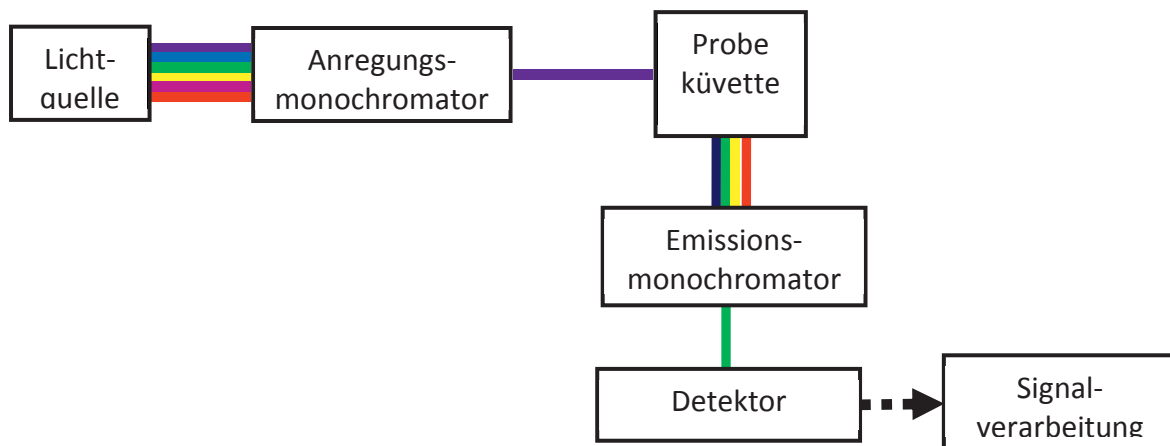


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung eines Fluorimeters zur statischen Fluoreszenzmessung

Damit kann eine dreidimensionale Grafik mit der Intensität als z-Achse und den Anregungs- und Emissionswellenlängen in der x-y-Ebene (3D-EEM) von der gemessenen Probe erstellt werden. Die statische mehrdimensionale Fluoreszenz (EEM-Spektroskopie) kann durch eine Matrix  $\underline{X} \in \mathbb{R}^{I \times J}$  mit I Emissionswellenlängen und J Anregungswellenlängen beschrieben werden. Die EEM-Spektroskopie wird mit einem Hitachi F-4500 Fluorimeter mit PMT-Detektor (Tokyo, Japan) bestimmt. Mit diesem Gerät werden die Fluoreszenzemissionsspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen.

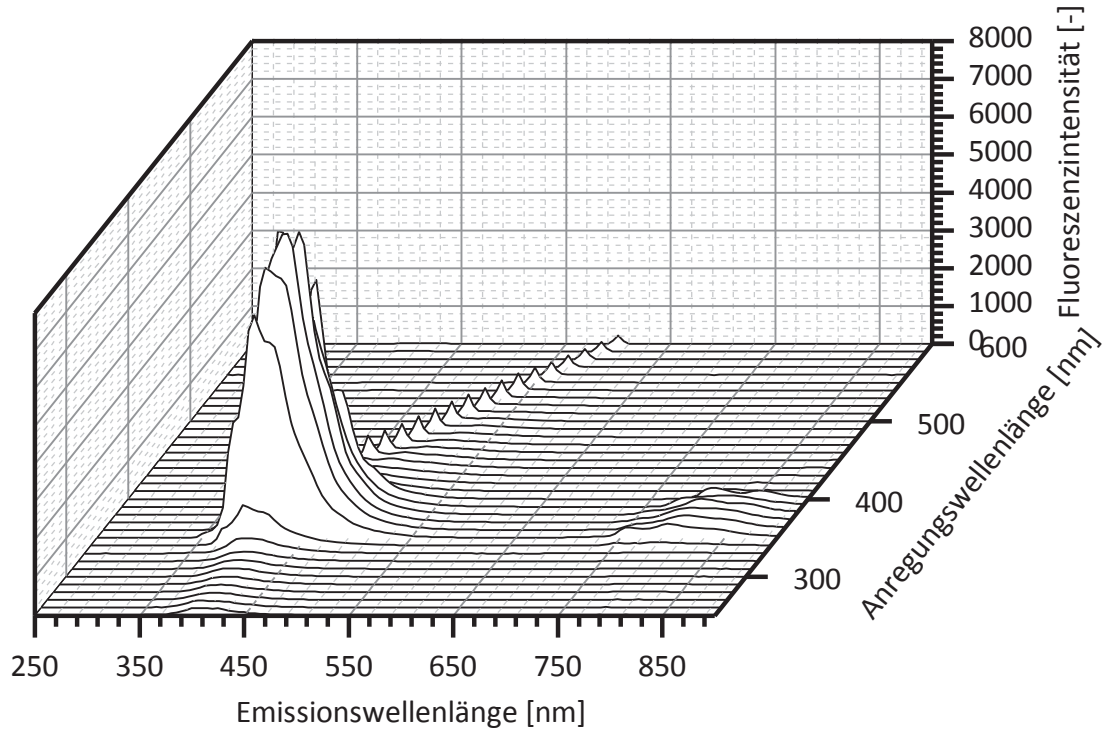


Abbildung 4-2: 3D-Darstellung der EEM (anschauliches 3D-Diagramm) am Beispiel vom Referenzdieselmotorkraftstoff

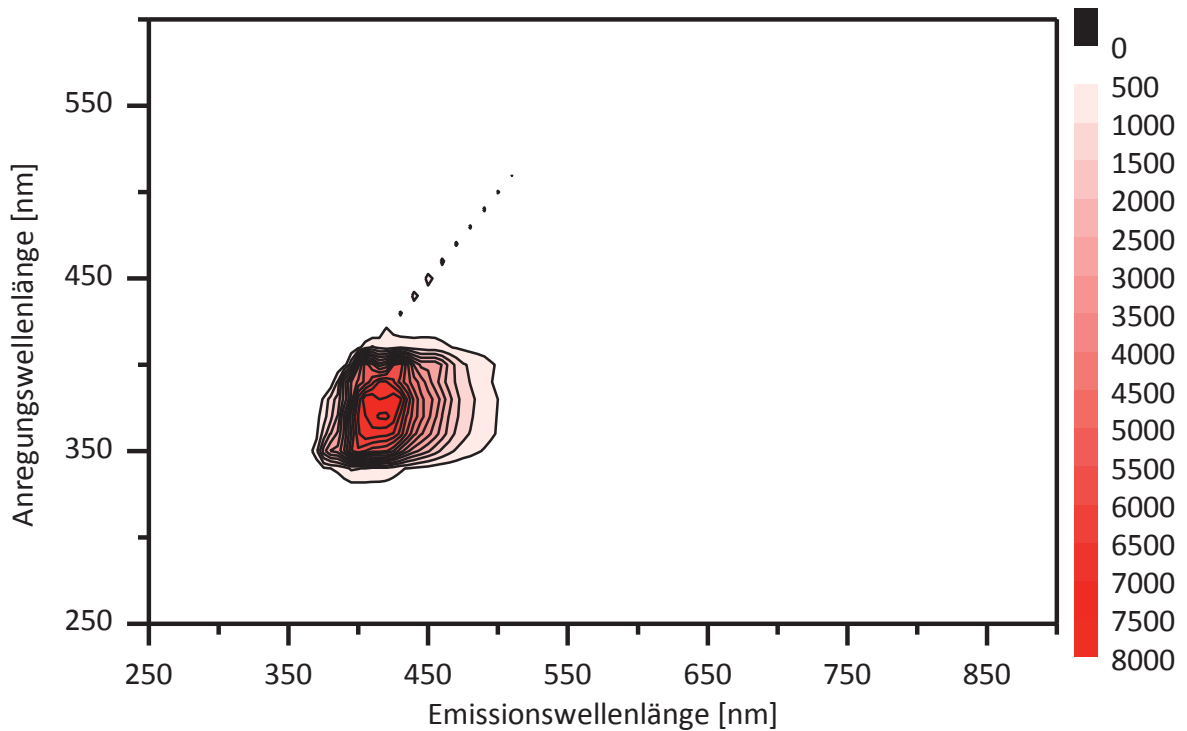


Abbildung 4-3: 3D-Darstellung der EEM (Konturdiagramm mit Höhenlinien) am Beispiel vom Referenzdieselmotorkraftstoff

Die Darstellung kann als anschauliches 3D-Diagramm (Abbildung 4-2) oder als Konturdiagramm mit Höhenlinien und unterlegten Farben (Abbildung 4-3) gezeigt werden. Das Hitachi Fluorimeter hat einen Anregungsbereich von 250 bis 600 nm und einen Emissionsbereich von 250 bis 900 nm. Ein EEM-Spektrum vom Fluorimeter wird alle 10 nm in der Anregungsdomäne und alle 5 nm in der Emissionsdomäne aufgenommen. Das heißt, dass eine EEM-Messung bis zu 36 Anregungswellenlängen und 131 Emissionswellenlängen beinhalten kann. Die Software „FL Solutions“ von Hitachi kann mit ultraschneller Wellenlängenumschaltung kombiniert und mit einer schnellen Datenaufnahme verwendet werden.

Die Messungen in dieser Forschungsarbeit werden bei Raumtemperatur ( $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ ) durchgeführt. Zur Aufnahme der Proben werden Rechteckküvetten mit Polytetrafluorethylen (PTFE)-Stöpsel verwendet (Typ 23/Q/10 der Firma Starna: Interne-Weite 10 mm, Wanddicke 1,25 mm, Volumen 3,5 mL, mit vier polierten Fenstern und Boden).

#### 4.2.1.2 Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Der Aufbau des ZLIF-Geräts OPTIMOS der Firma Optimare GmbH (Wilhelmshaven) wird in Abbildung 4-4 dargestellt. Alle Komponenten sind in einem Aluminiumgestell integriert. Da dieses Gerät für den mobilen Einsatz gebaut wurde, ist es ausgesprochen robust und durch sein Gewicht noch bedingt transportfähig. Das Messsystem besteht im Wesentlichen aus fünf Teilen, dem Anregungspuls laser, dem Mehrkanaldetektor (ICCD-Kamera in Kombination mit geeignetem Spektrograph (Polychromator)), dem Steuersystem mit Verzögerungsgenerator, einem Lichtwellenleiter mit Sensorkopf sowie der Auswerteeinheit (Optimos Manual, 2005).

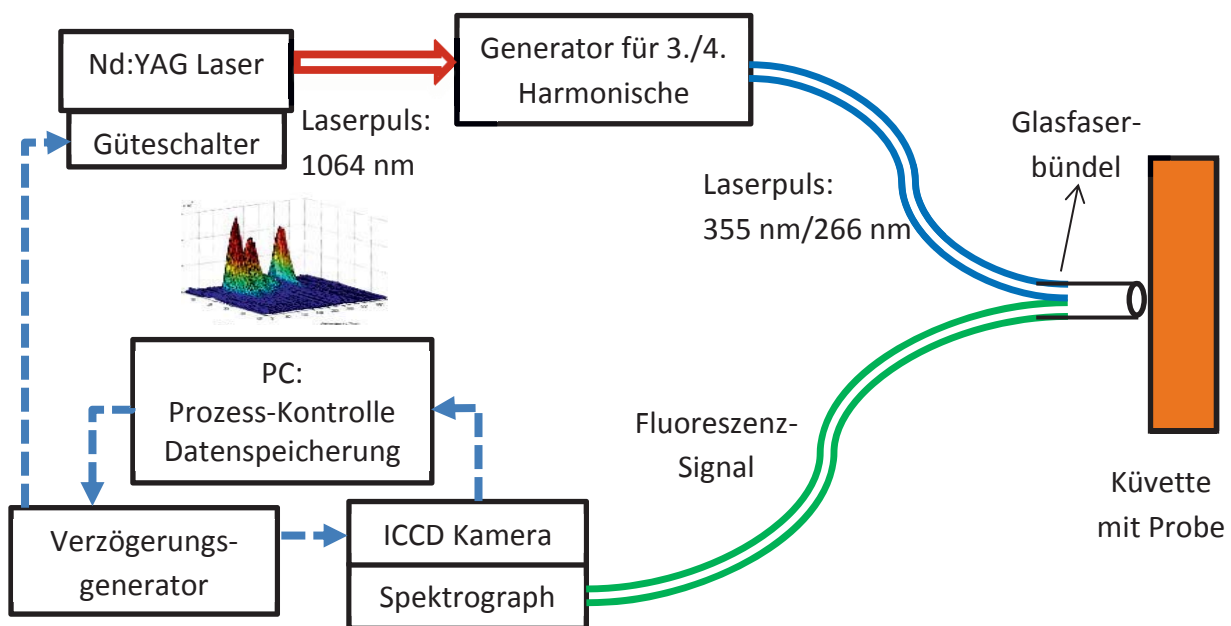


Abbildung 4-4: Schematische Aufbau des ZLIF-Geräts (OPTIMOS-System)



Die zu messende Probe wird in eine Quarzküvette gefüllt und durch einen gepulsten Laserstrahl mit einer Pulsdauer von 3 bis 7 ns und einer bestimmten Wellenlänge angeregt. Der Laserstrahl wird durch einen fünf Meter langen Lichtwellenleiter geleitet. Der Laserpuls kann mit zwei Wellenlängen 266 nm/355 nm mittels eines Generators der vierten/dritten harmonischen Oberschwingung aus dem infraroten Licht eines Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG-Lasers, 1064 nm) erzeugt werden. Das Faserbündel des Lichtwellenleiters in „Y“-Form leitet nicht nur den Laserstrahl auf die Probe, sondern leitet auch das erzeugte Fluoreszenzlicht zum Detektor. Die laserinduzierten Fluoreszenzsignale werden mit einer Multi-Channel-Detektor ICCD-Kamera aufgenommen. Bei einer Messung wird zu jedem Zeitpunkt das komplette Emissionsspektrum aufgenommen.

Wird eine Messung über die Software gestartet, so wird ein in der Software voreingestelltes Trigger-Signal an den internen Verzögerungsgenerator der ICCD-Kamera gesendet. Von hier aus wird nun ein Trigger-Signal direkt zur Blitzlampe des Lasers gesendet.

Die ICCD-Kamera wird mit einer bestimmten Verzögerung nach dem Initialtrigger geöffnet. Die Öffnungszeit der ICCD-Kamera wird durch den Parameter „Gate-Breite“ beschrieben und kann in der Software eingegeben werden. Die „Gate-Breite“ sollte so kurz wie möglich sein, um das Hintergrundsignal zu reduzieren. Eine zeitlaufgelöste Messung wird durch eine schrittweise Erhöhung der Verzögerungszeit (Zeit von Initialtrigger bis zur Öffnung der ICCD-Kamera) erreicht.

So konnten ZLIF-Messungen für Dieselmotoren und Biodieselmotoren ohne Probenvorbereitung in Quarzküvetten durchgeführt werden. Der aufgenommene Emissionsbereich lag zwischen 200 und 600 nm in Wellenlängenschritten von 0,38731 nm. Das Abklingverhalten wurde in Zeitschritten von 2 ns über einen Bereich von 200 ns aufgenommen. Dafür wurde für jeden Zeitschritt eine Einzelmessung der Emission in der Zeit zwischen dem Laserpuls und dem entsprechenden Zeitschritt durchgeführt. Die gesamte Messdauer betrug zwischen ein und zwei Minuten.

### Durchführung des ZLIF-Versuchs

Der am Quarzfaser-Lichtleiter angebrachte optische Sensor wurde ursprünglich als Oberflächensensor für die Boden- und Wasseranalytik entwickelt (Bünting, 1999). Die Methode wurde auf die Kraftstoffanalytik übertragen und deren Zuverlässigkeit der Untersuchungen bestätigt (Hegazi et al., 2005; Jacob et al., 2006). Zur ZLIF-Untersuchung der Dieselmotoren sind Fluoreszenzküvetten aus Quarzglas mit vier polierten Seiten gut geeignet. Nach Entwicklung und Fertigung eines Küvettenhalters mit einer passenden Aussparung für die Küvette konnten somit die Proben ohne äußeren Lichteinfluss und ohne Verlust an Fluoreszenzstrahlung analysiert werden. Der abgeschrägte Sensorkopf wurde demontiert und das Lichtwellenleiterende direkt in den Küvettenhalter eingebracht (Abbildung 4-5).

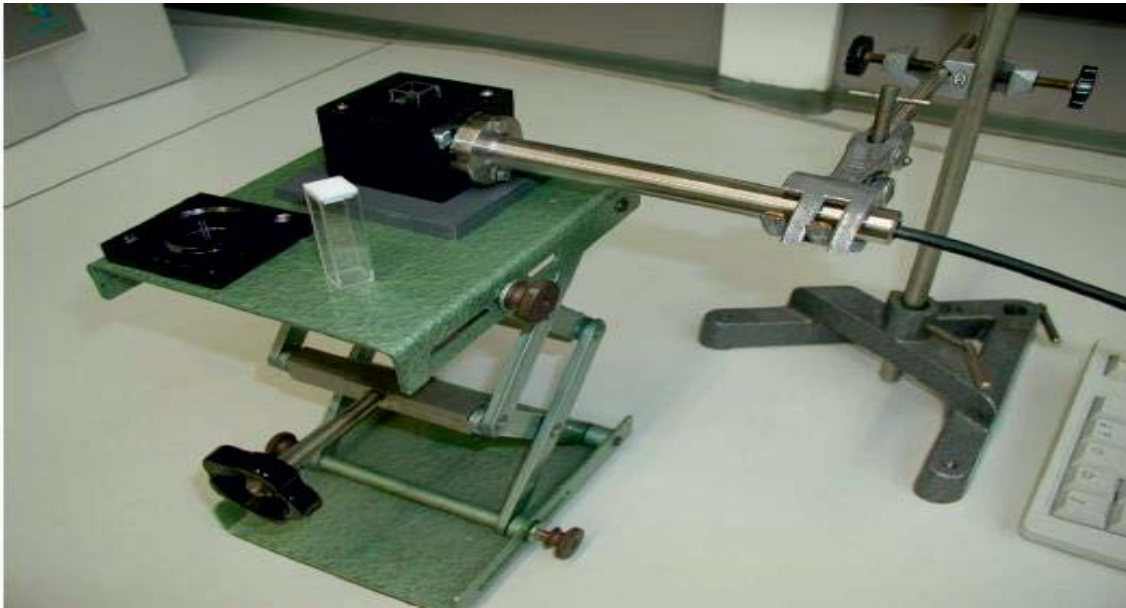


Abbildung 4-5: Küvettenhalterung mit Abdeckung, Küvette und Sensorkopf

### Aufnahme des zeitaufgelösten Fluoreszenzspektrums (ZLIF-Spektrum)

Bei den ZLIF-Messungen werden Fluorophore durch Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge (266 nm oder 355 nm) energetisch angeregt und strahlen dann Fluoreszenzlicht einer kürzeren Frequenz (Stokes-Verschiebung) ab.

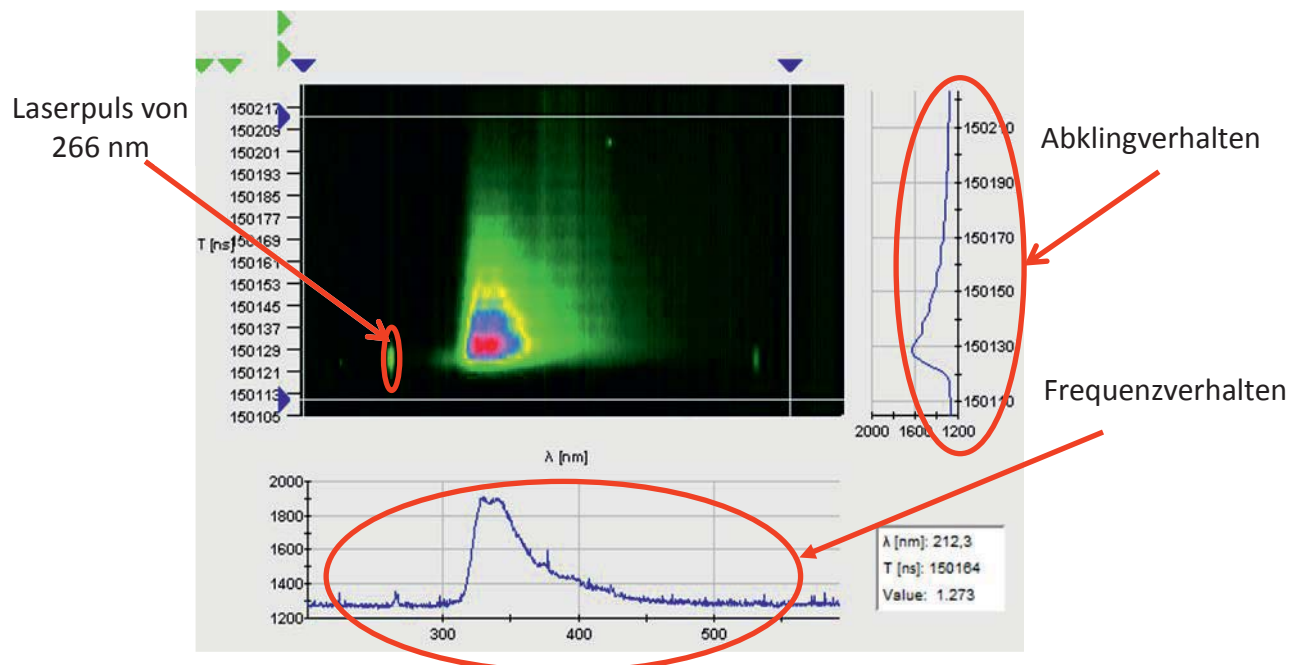


Abbildung 4-6: 3D-Darstellung der zeitaufgelösten Fluoreszenz für den Referenz CEC fossilen Kraftstoff bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm

Die Fluoreszenzintensität aus der ZLIF-Messung wird als Funktion der Emissionswellenlängen und der Abklingzeiten im ZLIF-Diagramm dargestellt. Das Fluoreszenzspektrum kann durch





eine Matrix  $\underline{X} \in \mathbb{R}^{W \times Z}$  mit  $W$  Emissionswellenlängen und  $Z$  Abklingzeiten beschrieben werden. Als Beispiel ist in Abbildung 4-6 das ZLIF-Diagramm des CEC Referenzdieselmotorkraftstoffes DK9 abgebildet. Zu sehen sind hier die emittierte Fluoreszenzintensität über der Wellenlänge (das Frequenzverhalten) und der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz von der Erzeugung bis zum Verschwinden (das Abklingverhalten). Aus dem Diagramm können das Frequenzverhalten, zu jedem Abklingzeitpunkt, sowie das Abklingverhalten bei jeder Emissionswellenlänge ermittelt werden.

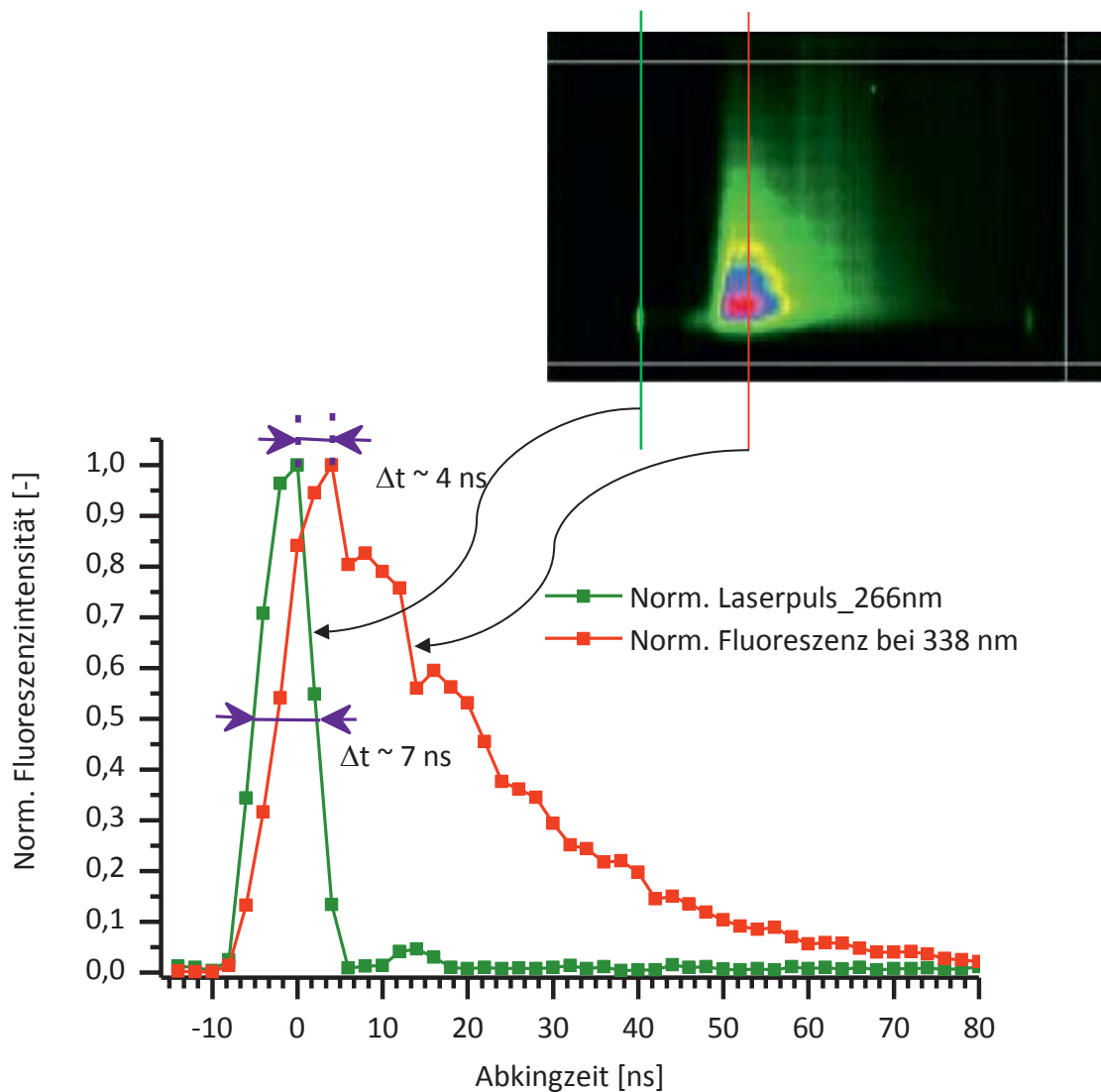


Abbildung 4-7: Das typische zeitliche Profil des Laserpulses (266 nm) und der maximalen emittierten Fluoreszenz (338 nm) von  $DK_{Ref}$

In Abbildung 4-7 ist das typische zeitliche Profil des Laserpulses (Anregungswellenlänge von 266 nm) und der maximalen emittierten Fluoreszenz (338 nm) vom CEC Referenzdieselmotorkraftstoff dargestellt. Es ist zu sehen, dass die maximale Fluoreszenz ca. 4 ns nach einem Triggerpuls des Lasers auftritt. Der Laserpuls hat im Idealfall die Form der Gauß'schen Glockenkurve der Normalverteilung. Die in dieser Abbildung gezeigte Halbwertbreite (engl. Half Width at Half Maximum FWHM, ca. 7 ns) des Ramansignals vom

Laserpuls entspricht der Pulsdauer des Lasers. Das Ramansignal des Laserpulses kann direkt als Gerätefunktion in Gl. 3-4 für die Entfaltung verwendet werden.

### Unterscheidung der ZLIF-Messungen bei zwei Anregungswellenlängen von 266 nm und 355 nm

Die ZLIF-Messungen für den dieselben Kraftstoff bei einer Anregungswellenlängen von 266 nm und 355 nm werden in Abbildung 4-8 gezeigt.

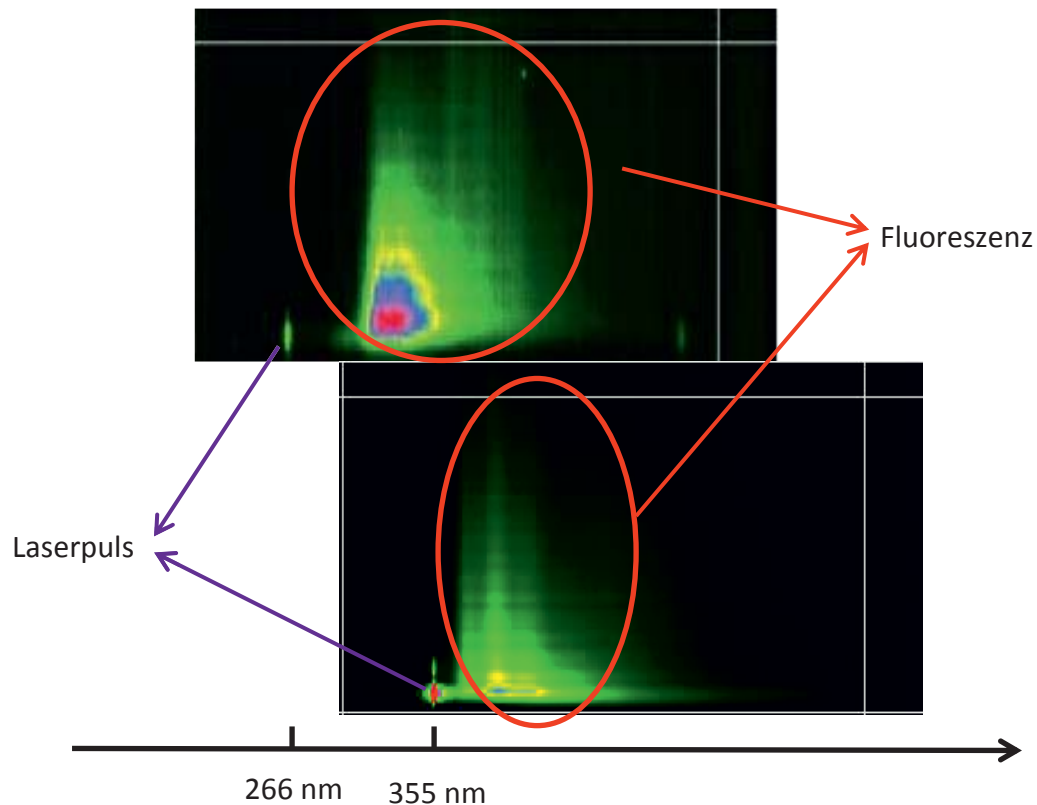


Abbildung 4-8: 3D-ZLIF-Spektren für den Referenzdieselmotorkraftstoff bei Anregungswellenlängen von 266 nm (oben) und 355 nm (unten)

Im Vergleich mit der ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm ist zu sehen, dass für die ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm keine Fluoreszenz unter 355 nm vorhanden ist und die Fluoreszenz über 400 nm verstärkt wird. Prinzipiell sollte die Analyse der fossilen Dieselmotorkraftstoffe bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm durchgeführt werden, da viele der interessierenden Analyten (AK und PAK) eine bessere Absorption- und Fluoreszenzfähigkeit bei dieser Anregungswellenlänge besitzen (Bünting, 1999).

Aus den ZLIF-Spektren der Kraftstoffe können viele wichtige Informationen gewonnen werden. Diese Informationen werden als zeitaufgelöste Fluoreszenzeigenschaften bezeichnet:

- die charakteristischen Emissionswellenlängen (die Emissionswellenlängen der Fluoreszenz-Peaks),



- die Fluoreszenzintensität bei den charakteristischen Emissionswellenlängen, die zu den entsprechenden Fluorophoren gehören,
- die Lebensdauer bei den charakteristischen Emissionswellenlängen.

Diese Variablen können als die Key-Variablen zur Charakterisierung und Identifizierung der Dieselmotorkraftstoffe und Biodieselmotorkraftstoffgemische verwendet werden.

#### 4.2.2 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektroskopie nutzt wie alle Spektroskopieverfahren die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie aus. In der UV-Vis-Spektroskopie werden Elektronenübergänge angeregt. Hierbei wird die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit dem eingestrahlten Licht betrachtet. Die Übergänge der Valenzelektronen in andere Energieniveaus sind für die Absorptionseigenschaften bzw. die Farbe des entsprechenden Elements oder Moleküls verantwortlich (Hesse et al., 1987).

Beim Durchgang von Strahlung durch eine Probe mit einer absorbierenden Substanz wird die Strahlung abgeschwächt. Dabei gilt das Lambert-Beersche Gesetz (Lambert, 1760; Beer, 1852):

$$E = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{1}{1-A}\right) = \log\frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 4-1}$$

E: Extinktion

T: Transmission

A: Absorption

I und  $I_0$ : Intensität des transmittierten und eingestrahlten Lichts

c: Konzentration der absorbierenden Substanz

$\varepsilon$ : Extinktionskoeffizient

d: Schichtdicke der absorbierenden Substanz in der Küvette

Bei den UV-Vis-Messungen wurden die Proben, wie bei den Fluoreszenz-Messungen auch, ohne Probenvorbereitung in Quarzküvetten gemessen. In dieser Arbeit wurden die UV-Vis-Messungen zur Kalibrierung der Fluoreszenz-Messungen vom Abbau natürlicher Antioxidantien im Biodiesel und von der Quantifizierung der Biokraftstoffanteile in Biodieselmotorkraftstoffblends verwendet. Dabei kam das Spektralphotometer CADAS 200 der Firma Dr. Lange zum Einsatz, das im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 900 nm über eine spektrale Auflösung von 1 nm verfügt.

#### 4.2.3 Gaschromatographie Massenspektroskopie (GC-MS)

Die Gaschromatographie (GC) ist eine Methode zum Trennen von Stoffgemischen. Sie ist für gasförmige Stoffe oder Stoffe, die sich unzerstört verdampfen lassen, geeignet. Beim gaschromatographischen Trennen von Stoffgemischen oder Lösungen, wie Motoröle oder Motoröl/Kraftstoff-Gemische, werden verschiedene physikalisch-chemische Vorgänge



wirksam. Hauptsächlich sind dies Siedeverhalten, Dampfdruckverhalten und Adsorption an Oberflächen (Naumer und Heller, 2003).

Das in dieser Arbeit verwendete GC-MS-System ist ein Agilent 7890A GC/5975C MSD (Agilent Technologies, Deutschland). Für die gaschromatographische Trennung kam eine Säule mit einem Anteil von 5 % Polyphenylsiloxan (Zebron Phenomenex ZB-Wax-Plus, 60 m x 0,32 mm x 0,25 µm) zum Einsatz. Mit dieser Säule konnten die Substanzen (z. B. PAK, Fettsäuremethylester, Alkane, Alkene, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Carbonsäuren, usw.) der in dieser Arbeit verwendeten Kraftstoffe getrennt und über ihre unterschiedlichen Massezahlen detektiert werden. Tabelle 4-3 zeigt die Einstellung für die GC-MS-Analyse.

*Tabelle 4-3: GC-MS-Parameter für die Analyse der Dieselkraftstoffe*

Gaschromatograph	7890A GC (Agilent)
Säule	ZB-Wax-Plus (60 m x 0,32 mm x 0,25 µm) von Phenomenex (Aschaffenburg, Deutschland)
Trägergas	Helium
Injektion	split/splitless-Injektor, Split Ratio: 30:1
Injektionsvolumen	1 µl
Injektionstemperatur	280 °C
Temperaturprogramm	80 °C, 1 min isotherm, 5 °C/min auf 220 °C, 15 min isotherm
Detektor	5975C Massenspektrometer (Agilent)
Ionenquellentemperatur im Massenspektrometer	230 °C

#### 4.2.4 Gelpermeations-Chromatographie (GPC)

Die Gelpermeations-Chromatographie (GPC) ist eine Form der Flüssigkeitschromatographie und findet bei der Analyse von Substanzen mit großen Molekülmassen, wie den bei der Alterung von Motorölen und Kraftstoffen entstehenden Polymeren Verwendung. Die Trennung in der stationären Phase erfolgt dabei über die Größe der Moleküle. Als Packungsmaterial für die stationäre Phase werden poröse Gläser, Kieselgele, Polymere sowie Polysaccharide verwendet. Kleine Moleküle können in alle Poren der stationären Phase eindringen und werden daher als später eluiert. Größeren Molekülen steht nur ein Teil der Poren zur Verfügung und sie durchwandern die Säule daher schneller (Schwedt, 2004; Otto, 2006).

In dieser Forschungsarbeit wurde ein GPC-System des Typs Agilent 1260 Infinity eingesetzt. Als Detektoren kamen der Brechungsindexdetektor (engl. Refractive Index Detector, RI-



Detektor) Agilent G1362A 1260RID und der Ultraviolett-Detektor (UV-Detektor) Agilent G1365D 1260 MWDVL zum Einsatz. Bei diesen Detektoren steigt die Peakfläche proportional mit der Konzentration, was eine quantitative Analyse von Analyten ermöglicht. Vor der Messung wird das GPC-Gerät zur Ermittlung der Molmassen mit Standardsubstanzen kalibriert.

Die GPC-Methode ist geeignet zur Analyse von großen Molekülen, deren Molmasse zwischen 100 und 3.000 g/mol liegt. Die GPC wurde mit einem Polyethylenglycol (PEG) Standard kalibriert. Damit sind alle gemessenen Molmassen keine realen, sondern auf den Standard (PEG) bezogene relative Molmassen.

#### 4.2.5 Rancimat-Methode

Zur Quantifizierung der Oxidationsstabilität und zur Validierung der Fluoreszenz-Messungen wurde ein Rancimat (873 Biodiesel Rancimat von der Firma Deutsche METROHM GmbH & Co. KG) eingesetzt, welcher in der DIN EN 15751 spezifiziert ist. Das Prinzip beruht darauf, dass Kraftstoff thermooxidativ bei 110 °C gealtert wird. Hierzu wurden 7,5 g Kraftstoff erhitzt und mit zehn Liter Luft pro Stunde durchströmt. Während der Kraftstoffalterung bilden sich leichtflüchtige Abbauprodukte, die durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche abgefangen werden (Handbuch 873 Biodiesel Rancimat 2009).

Die steigende Leitfähigkeit des destillierten Wassers in der Messzelle wird graphisch über der Zeit aufgetragen. Die Induktionszeit (Oxidationsstabilität) ist als den Wendepunkt der zweiten Ableitung der Zeit-Leitfähigkeitskurve definiert, ab dem die Leitfähigkeit sprunghaft ansteigt. Zur gewonnenen Auswertung werden Tangenten an den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit angelegt. Der Schnittpunkt der Tangenten stellt die ermittelte Oxidationsstabilität in Stunden dar (Handbuch 873 Biodiesel Rancimat 2009).

#### 4.2.6 Permittivität und Verlustfaktor

Eine weitere Möglichkeit, den Alterungsgrad von Kraftstoffen zu bestimmen, ist die von Eskiner et al. (2015) beschriebene Methode, die Änderung des Verlustfaktors während der Alterung zu betrachten. Sie korreliert mit der Bildung von Oligomeren. Diese Methode wurde mit der Änderung des Fluoreszenzsignals der Oligomere verglichen.

Die Bestimmung von dielektrischen Systemeigenschaften wird hier in der sogenannten Frequency-Domain durchgeführt. In Abhängigkeit der Frequenz werden dabei die dielektrischen Systemeigenschaften wie Kapazität und Verlustfaktor mit einem Funktionsmessgerät gemessen. Das in dieser Forschungsarbeit genutzte Gerät ist ein LCZ Meter 4276A von Hewlett Packard. Für die Bestimmung der Permittivität werden zunächst die Kapazitäten bestimmt. Im ersten Schritt wurde die Leerkapazität  $C_0$  des Plattenkondensators ohne Dielektrikum gemessen. Im darauffolgenden Schritt dann die Kapazität  $C(\omega, T)$  mit Dielektrikum. Für die relative Permittivität gilt dann:



$$\epsilon_r'(\omega, T) = \frac{C(\omega, T)}{C_0} \quad \text{Gl. 4-2}$$

Im Allgemeinen kann die Permittivität als komplexwertige Funktion beschrieben werden (Piper und von Hippel, 1954).

$$\epsilon_r(\omega, T) = \epsilon_r'(\omega, T) + i\epsilon_r''(\omega, T) \quad \text{Gl. 4-3}$$

Der Realanteil  $\epsilon_r'(\omega, T)$  entspricht der relativen Permittivität. Sie beschreibt die dielektrische Polarisation von induzierten Dipolmomenten an Atomen (Verschiebungspolarisation) von permanenten Dipolen polarer Moleküle (Orientierungspolarisation) und von der Anlagerung freier Ladungsträger an den Elektroden (Grenzflächenpolarisation). Der Imaginäranteil hingegen beschreibt die Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste im Dielektrikum. Sowohl das Ausrichten polarer Moleküle als auch die Bewegung geladener Ionen sind mit Verlusten verbunden, da durch Stöße mit benachbarten Molekülen Reibung entsteht. Die Verluste können mit dem Verlustfaktor  $\tan \delta$  erfasst werden. Dabei gilt:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''(\omega, T)}{\epsilon_r'(\omega, T)} \quad \text{Gl. 4-4}$$

Zur Bestimmung des Alterungszustands der FAME wurde der Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 20 kHz verwendet (Eskiner et al., 2015).

#### 4.2.7 Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer)

Die Fourier-Transform-Infrarotspektrometer basiert auf der Absorption von Lichtenergie einer Probe. Die Infrarot-Spektrometrie macht sich zu Nutze, dass die Eigenschwingungen von Molekülen zu Änderungen des Dipolmoments führen können. Ist dies der Fall, können elektromagnetische Strahlen im infraroten Bereich (Wellenlänge: 800nm bis 1mm) in das Molekül einkoppeln und absorbiert werden. Die Energie wird dann in Form von Deformationsschwingungen, Valenzschwingungen oder Rotationsschwingungen umgesetzt (Atkins und de Paula, 2005). In dieser Arbeit wurden die Messungen mit einem Nicolet 6700 FTIR-Spektrometer (Thermo Fisher Scientific, Deutschland) vorgenommen. Die FTIR-Methode mit dem Frequenzbereich von 500 bis 4.000  $\text{cm}^{-1}$  ist zur Messung der Funktionsgruppe der Moleküle in den Kraftstoffen geeignet. In der Tabelle 4-4 werden die Schwingungsdaten von wichtigen Molekülgruppen in den Kraftstoffen gezeigt.



Tabelle 4-4: Schwingungsdaten von wichtigen Molekülgruppen in Kraftstoffen (Atkins und de Paula, 2005)

Bezeichnung nach Funktionsgruppe-Schwingung	Wellenzahlbereich [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C-H-Streckschwingung	2850-2960
C-H-Deformationsschwingung	1340-1465
C-C-Streckschwingung und Deformationsschwingung	700-1250
Alkenyle C-H-Streckschwingung	3010
C=C-Streckschwingung	1620-1680
O-H-Streckschwingung <sup>a</sup>	3200-3700
C=O-Streckschwingung <sup>b</sup>	1640-1780
Wasserstoffbrückenbindungen	3200-3570

a: davon waren freie O-H-Streckschwingung  $3640 \text{ cm}^{-1}$ , O-H-Streckschwingung in Hydroperoxiden  $3500 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  und O-H-Streckschwingung in Carbonsäuren  $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ .

b: davon waren C=O-Streckschwingung von Ester  $3741 \text{ cm}^{-1}$ , C=O-Streckschwingung von Säuren, Aldehyden und Ketonen ca.  $1710 - 1720 \text{ cm}^{-1}$

#### 4.2.8 Stabinger-Viskosimeter

Nach DIN EN 590 und DIN EN 14214 sind die Dichte (bei  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und kinematische Viskosität (bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) die wichtigen Parameter zur Bewertung der Kraftstoffqualität und wurden in dieser Arbeit mit dem Stabinger-Viskosimeter gemessen. Das in dieser Forschungsarbeit verwendete Gerät ist ein Stabinger Viskosimeter SVM 3000 der Firma Anton Paar, mit dem die Dichte und Viskosität der flüssigen Proben zwischen  $-40$  bis  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen werden können.

## 5 Chemometrische Methoden zur Analyse der Messdaten

### 5.1 Einfache Datenreduktion durch Fensterzerlegung der 3D-Spektren der ZLIF-Messung

Die Messmatrix von der ZLIF-Messung ist sehr groß. In der vorliegenden Forschungsarbeit wurde für jede Kraftstoffprobe eine Messmatrix  $\underline{X} \in \mathbb{R}^{W \times Z}$  aufgebaut. Eine ZLIF-Messung kann bis zu  $W = 552$  Wellenlängen (290 - 500 nm, in Wellenlängenschritten von 0,38731 nm) und  $Z = 100$  Zeiten (0 - 200 ns, in Zeitschritten von 2 ns) beinhalten. Es gibt also 55.200 Messpunkte für jede Kraftstoffprobe. Die Matrix kann verkleinert werden, indem die Daten in Richtung der Abklingzeitachse oder der Emissionswellenlängenachse geeignet zerlegt werden, sodass keine wichtigen zeitlichen Informationen verloren gehen.

Der einfachste Weg der zeitlichen Datenreduktion ist eine Integration der Fluoreszenz über den ganzen Zeitbereich für jede Wellenlänge. Dadurch ergibt sich ein klassisches, nicht zeitaufgelöstes 2D-Spektrum (LIF-Spektrum). Durch dieses Verfahren kann aus der ZLIF-Messung ein Fluoreszenzspektrum einer konventionellen laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF) extrahiert werden. Ein solches 2D-LIF-Spektrum wird in der Abbildung 5-1 (links) gezeigt.

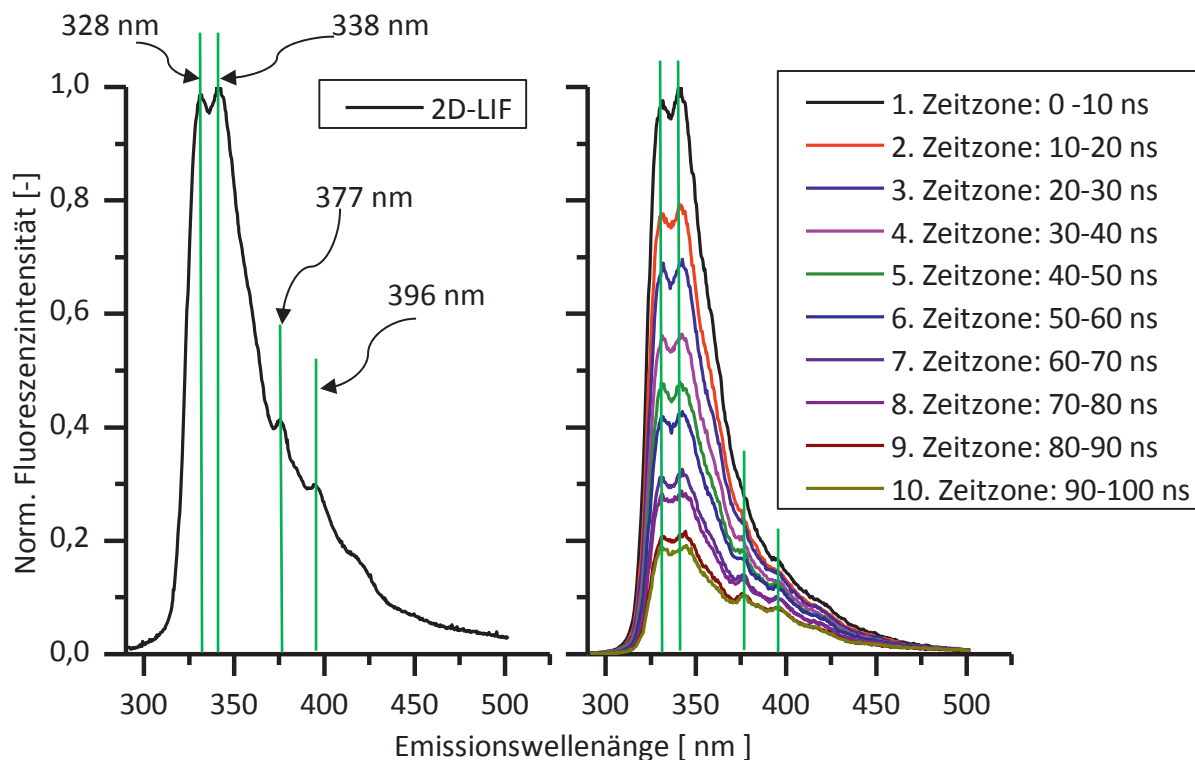


Abbildung 5-1: Fluoreszenzspektren von  $DK_{\text{Ref}}$  (links: 2D-LIF-Spektrum; rechts: ZLIF-Spektrum aufgeteilt in 10 Zeitzonen)

Anstelle einer Integration über den gesamten Zeitbereich können zur Datenreduktion auch mehrere Integrationen über jeweils nur einen Teil des Zeitbereiches (z. B. Zeitzonen mit





einer Breite von 10 ns) erfolgen. In den Untersuchungen werden die zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren in zehn Zeitzonen aufgeteilt (Abbildung 5-1 rechts).

Damit die beiden Spektren in Abbildung 5-1 besser verglichen werden können, sind diese auf die jeweils maximale Intensität normiert. Aus beiden Diagrammen ist erkenntlich, dass mehrere Fluoreszenzbanden auftreten. Jedoch kann aus dem LIF-Spektrum (links) nicht erkannt werden, ob die Banden bei 328 nm, 338 nm 377 nm und 396 nm zum gleichen Fluorophor oder zu verschiedenen Fluorophoren gehören. Dagegen kann die ZLIF-Messung mit mehreren Zeitzonen ein Fluoreszenzsignalgemisch durch das unterschiedliche Abklingverhalten bei unterschiedlichen Lebensdauern von Fluorophoren unterscheiden.

## 5.2 Spektrale Ähnlichkeit

Die einfache Unterscheidung der verschiedenen Kraftstoffe nach ihren Fluoreszenzeigenschaften kann durch Vergleich der spektralen Ähnlichkeit miteinander erreicht werden. Die spektrale Ähnlichkeit von verschiedenen Kraftstoffen kann sich mit Hilfe der Korrelations-Gleichung wie folgt berechnen:

$$\text{Korr}(x_1, x_2) = \frac{\langle x_1 | x_2 \rangle}{\|x_1\| \cdot \|x_2\|} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Wobei  $\langle \dots | \dots \rangle$  das Skalarprodukt (engl. dot product) und  $\| \dots \|$  die Standardnorm ist (Bünting, 1999).  $x_1$  und  $x_2$  sind die spektralen Vektoren von zwei Kraftstoffen. Um die Methode verwenden zu können, muss zuerst jede Spektrum-Matrix in Vektoren umgewandelt werden. Beispielweise werden einzelne Zeilen oder Spalten der Matrix zu einem Vektor hintereinander gehängt.

Der Wert von Korrelation ist zwischen Null und Eins. Der Wert mit „Eins“ bedeutet, dass die beiden Kraftstoffe gleiche Fluoreszenzspektren haben.

## 5.3 Explorative Datenanalyse mit der Hauptkomponentenanalyse (PCA, engl. Principal Component Analysis)

Zur explorativen Datenanalyse der Kraftstoffe mittels deren Fluoreszenzeigenschaften und zur Reduzierung der Dimension des Parameterraums (Anzahl der Variablen) kann die Hauptkomponentenanalyse (PCA) eingesetzt werden. Mit der PCA werden die umfangreichen, korrelierten ZLIF-Messvariablen (Emissionswellenlängen, Lebensdauern und Fluoreszenzintensität) für Dieselkraftstoffe in einer Reihe von Werten von unkorrelierten Variablen (Hauptkomponenten PC genannt) orthogonal konvertiert (Pearson, 1901). Im neuen Koordinatensystem sind jetzt die Achsen anstelle der originalen Messvariablen (Fluoreszenzintensität  $I(\text{EX}, \text{EM})$  bei einer Emissionswellenlänge und einer Anregungswellenlänge oder Fluoreszenzintensität  $I(\text{EM}, t)$  bei einer Emissionswellenlänge und einer Abklingzeit) mit den Hauptkomponenten bezeichnet und die Beiträge der Hauptkomponenten werden als Score-Werte  $S$  definiert. Die Beziehung der Score-Werte  $S$  (Score-Matrix  $\underline{S}$ ) und der originalen Variablenwerte  $X$  (Variablenmatrix  $\underline{X}$ ) kann durch eine



einfache Gleichung wie folgt beschrieben werden (Pearson, 1901; Abdi und Williams, 2010; Smith, 2002; Shaw, 2003):

$$\underline{S} = \underline{X} \cdot \underline{L} \quad \text{Gl. 5-2}$$

In der Gleichung sind  $\underline{X}$  und  $\underline{S}$  die Matrizen von den originalen Variablenwerten und von den Score-Werten. Die Faktorladungsmatrix  $\underline{L}$  ist die Matrix der zueinander orthogonalen Eigenvektoren der Kovarianz von der originalen Variablen-Matrix  $\underline{X}$ , durch die das neue Koordinatensystem aufgebaut werden kann. Die erste Hauptkomponente wird durch den Eigenvektor mit dem höchsten Eigenwert gebildet. Die folgenden Hauptkomponenten (zweite, dritte usw.) werden der Reihe nach dem Eigenwert jeweils orthogonal (unkorreliert) zu der vorangegangenen Komponente herausgebildet (Pearson, 1901; Abdi und Williams, 2010; Shaw, 2003; Jolliffe, 2002; Sikorska et al., 2012; Guimet et al., 2004; Guimet, 2005). Die Grundannahme für die Verwendung der PCA zur Dimensionsreduktion lautet, dass die Richtung mit der größten Streuung (Varianz) die meiste Information beinhaltet. Deshalb können durch die ersten zwei (PC1 und PC2) oder drei Hauptkomponenten (PC1, PC2 und PC3) die wichtigsten Informationen aus den ZLIF-Spektren oder aus den EEM-Spektren der Dieselmotorkraftstoffe herausgelesen werden.

Mit den entsprechenden Eigenwerte ( $\lambda$ ) der Eigenvektoren können außerdem die prozentualen Anteile ( $p$ ) der Varianzen an der Gesamtvarianz sowie die kumulativen Anteile ( $P$ ) berechnet werden (Pearson, 1901; Abdi und Williams, 2010; Smith, 2002):

$$p_k = \frac{\lambda_k}{\sum_{i=1}^I \lambda_i} \quad \text{Gl. 5-3}$$

$$P_k = \frac{\sum_{j=1}^k \lambda_j}{\sum_{i=1}^I \lambda_i} = p_1 + p_2 + \dots + p_k \quad \text{Gl. 5-4}$$

In obiger Gleichung ist  $I$  die Anzahl der gesamten Hauptkomponenten und  $k$  ein Teil der wichtigen Hauptkomponenten ( $k \leq I$ ). Zur Bestimmung der Zahl signifikanter Hauptkomponenten in der PCA gibt es zahlreiche Kriterien. Typische Methoden für die PCA sind beispielsweise (Bünting, 1999):

- Kumulativer Anteil der nötigen Varianzen an der Gesamtvarianz: Es werden sukzessive Faktoren aufgenommen, bis ein bestimmter Anteil der Gesamtvarianz erreicht wurde (z. B. 95 %).
- Eigenwert-Eins-Kriterium: Wenn mit standardisierten Daten gearbeitet wird, so ist der Mittelwert der Eigenwerte eins. Für die Analyse werden nur Faktoren aufgenommen, deren Eigenwert größer als eins ist.



Für die PCA-Methode müssen die Daten in einer bestimmten Weise für die Matrizenrechnung organisiert werden. Die klassische PCA-Methode erfordert die Organisation der Daten einer Messung in Form von Zwei-Wege-Matrix. Damit wird die  $(K \times W \times Z)$  Drei-Wege-Matrix  $\underline{X}$  in eine  $(K \times N)$  Zwei-Wege-Matrix  $\underline{X}'$  mit  $N = W \times Z$  Messpunkten umgewandelt. Diese  $(K \times N)$  Zwei-Wege-Matrix  $\underline{X}'$  von den  $K$  Kraftstoffproben wurde nach der PCA-Methode analysiert. Diese Methode wird Unfold-PCA (U-PCA) genannt (Westerhuis et al., 1999; Henrion, 1994). Teilweise werden aus der Messung Drei-Wege-Matrix erhalten. Diese müssen in Zwei-Wege-Matrix umgewandelt werden. Dies kann mit der Unfold-PCA geschehen werden.

Jedoch ist die  $(K \times N)$  Zwei-Wege-Matrix  $\underline{X}'$  zu groß für die Berechnung mit dem Computer (Intel® Core™ 2 Duo CPU, 2,20 GHz; Physikalischer Speicher 4 GB, im Cache 1,6 GB), deshalb kann der Eigenvektor der Matrix (für die PCA-Methode) mit MATLAB nicht kalkuliert werden. So wurden die Messdaten, wie im Teilkapitel 5.1 beschrieben, durch Zusammenfassung von einzelnen Zeitfenstern der 3D-Spektren der ZLIF-Messung reduziert. So wurde die  $(W \times Z)$  Messmatrix einer ZLIF-Messung in der Wellenlängenachse auf ein Drittel und in der Abklingzeit-Achse auf die Hälfte reduziert. Damit wurde eine neue Datenmatrix mit der Dimension von  $W/3 \times Z/2$  aufgebaut. Dann konnte die entsprechende  $(K \times N')$  Zwei-Wege-Matrix  $\underline{X}''$  mit  $N' = W/3 \times Z/2 = 9200$  mit der PCA-Methode analysiert werden. Durch diese Datenreduktion war eine Analyse mit MATLAB möglich. Das Programm erzeugte die Matrizen der Score-Werte der Hauptkomponenten  $\underline{S}$  und für die Faktorladung  $\underline{L}$ .

Eine einfache Methode zur Erkennung von Ausreißerproben von Dieselkraftstoffen ist die Untersuchung vom Score-Plot, das von der PCA geliefert wurde. Das Score-Plot besteht darin darzulegen, in welchem Zusammenhang die verschiedenen Kraftstoffproben zueinander auf Grundlage der ausgeführten Messungen stehen (Beebe et al., 1998). Die Kraftstoffe mit ähnlicher Messung sind daher sehr eng beieinander auf dem Score-Plot gestellt. Wenn ein Kraftstoff weit von den anderen gestellt ist, kann es ein Ausreißer sein. Damit wird durch Vergleich der Score-Werte der Hauptkomponenten anstelle der originalen Variablenwerte die Unterscheidung der Kraftstoffe vereinfacht.

Die Hauptkomponentenanalyse in dieser Arbeit wurde mit dem Programm MATLAB (Version R2014a, The MathWorks Inc.) durchgeführt.

Besonders zu beachten ist, dass bei Analyse von physikalischen und chemischen Eigenschaften mit verschiedenen Einheiten vor der PCA die Variablen  $x$  durch die Standardisierung (z-Transformation) der Daten wie folgt transformiert werden sollten (Abdi und Williams, 2010; Jolliffe, 2002):

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad \text{Gl. 5-5}$$

$z$ : Standardisierte Variablen von  $x$

$\mu$ : Mittelwerte von  $x$

$\sigma$ : Standardabweichung von  $x$



Das Blockdiagramm zur Identifizierung der Kraftstoffe mit der PCA wurde in Abbildung 5-2 dargestellt.

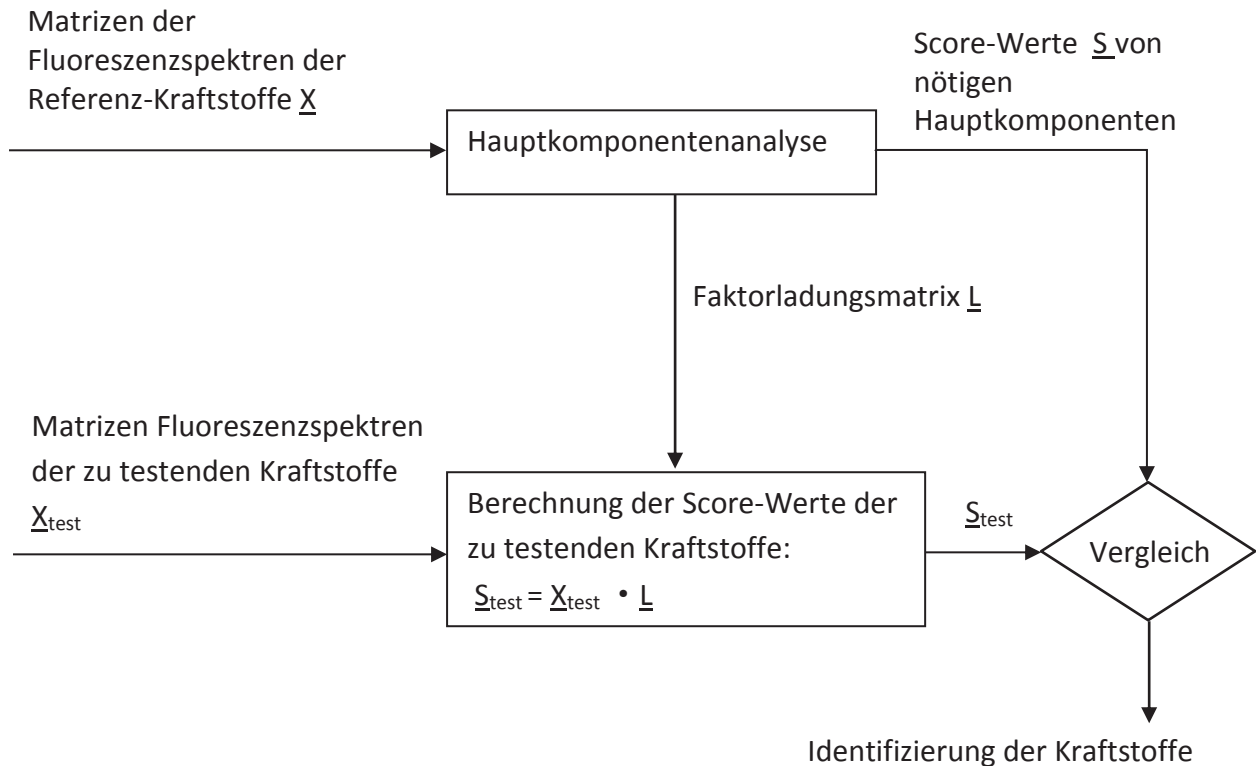


Abbildung 5-2 Blockdiagramm über die Identifizierung der zu testenden Kraftstoffe mit PCA

Zuerst wurde eine Datenbank der Score-Werte der Referenz-Kraftstoffe aufgebaut, die durch Durchführung einer PCA auf der Datenmatrix der Spektren extrahiert wurden. Danach können durch einen Vergleich der Score-Werten mit der Referenz-Datenbank die zu testenden Kraftstoffe identifiziert und durch lineare Interpolation der Biodieselanteil quantifiziert werden. Der Vergleich-Wert kann beispielhaft durch eine Funktion zur Berechnung des Abstands zweier Objekte, der normalerweise „der euklidische Abstand“ genannt wird, gegeben werden. Der euklidische Abstand  $D$  zwischen dem Objekt  $i$  und dem Objekt  $j$  folgendermaßen berechnet (Vandeginste et al., 1998):

$$D_{i,j} = \sqrt{\sum_{k=1}^K (s_{i,k} - s_{j,k})^2} \quad \text{Gl. 5-6}$$

Hier repräsentiert  $s$  die Score-Werte und  $K$  die Anzahl der nötigen Messparameter der Objekte.

Tatsächlich ist die in Abbildung 5-2 dargestellte Methode vergleichbar mit einer auf der Hauptkomponentenanalyse basierten Regressionanalyse (PCR) (Jolliffe, 1982).



#### 5.4 Lineare Klassifikation (Partielle kleinste Quadrate-Diskriminanzanalyse, PLS-DA) und nichtlineare Klassifikation (Stützvektormaschine-Diskriminanzanalyse, engl. Support Vector Machines, SVMs)

Zur Klassifikation der Kraftstoffe anhand der Fluoreszenzeigenschaften wurde in dieser Arbeit die lineare (PLS-DA) und die nichtlineare Klassifikationstechniken eingesetzt, die die am häufigsten angewendeten Klassifikationsmethoden in Chemometrik sind (Barker und Rayens, 2003; Guimet, 2005; Sikorska et al., 2005; Schmid, 2009; Bullabio und Consonni, 2013).

##### PLS-DA

Die Klassifikation mit PLS-DA wird durch die Verwendung einer „Partial least squares“ Regression (PLS-Regression) erreicht. Dabei wird zur Kalibration der Methode zuerst ein Trainingsmodell aufgebaut, das eine Indikator Matrix  $\underline{Y} \in \mathbb{R}^{I \times K}$  und eine Matrix  $\underline{X} \in \mathbb{R}^{I \times J}$  der Trainingsobjekte enthält. Hier ist I die Anzahl der Trainingsobjekte, J die Anzahl der Variable und K die Anzahl der Klasse.  $\underline{Y}$  sind die Klassenindizes der Trainingsobjekte und besteht nur aus den Werten Null und Eins. Z. B., wenn ein Objekt  $x_i$  zur k-ten Klasse gehört, ist  $y_{i,k}$  den Wert Eins und sind alle anderen Werte in Zeile i Null (Wold, 1980; Schmid, 2009; Ballabio und Consonni, 2013). Dabei wird ein lineares Modell mit der folgenden Gleichung gebildet:

$$\underline{Y} = \underline{X} \cdot \underline{B} + \underline{E} \quad \text{Gl. 5-7}$$

Dabei entspricht  $\underline{B}$  der Matrix der Regressionskoeffizienten und  $\underline{E}$  der Fehlermatrix.

Die PLS ist eng verwandt mit der PCA (Guimet, 2005; Schmid, 2009; Ballabio und Consonni, 2013). Während bei der PCA nur latente Variable für die Datenmatrix  $\underline{X}$  gebildet werden, basiert die Berechnung der PLS-Komponenten sowohl auf den unabhängigen Variablen  $\underline{X}$ , als auch auf den abhängigen Variablen  $\underline{Y}$ . Zwischen den Scores ( $\underline{T}$ ) der latenten Variablen von  $\underline{X}$  und den Scores ( $\underline{U}$ ) der latenten Variablen von  $\underline{Y}$  wird ein Regressionsmodell erstellt:

$$\underline{U} = \underline{T} \cdot \hat{\underline{B}} \quad \text{Gl. 5-8}$$

$\hat{\underline{B}}$  ist eine Diagonalmatrix und enthält die Regressionskoeffiziente  $\hat{b}_j$ . Die Scores  $\underline{T}$  und  $\underline{U}$  werden iterativ so bestimmt, dass sie maximal miteinander korrelieren. Die entsprechenden X- und Y- Faktorladungen sind durch Matrizen  $\underline{P}$  und  $\underline{Q}$  wie die folgenden Beziehungen dargestellt:

$$\begin{aligned} \underline{T} &= \underline{X} \cdot \underline{P} + \underline{E}' \\ \underline{U} &= \underline{Y} \cdot \underline{Q} + \underline{E}'' \end{aligned} \quad \text{Gl. 5-9}$$

$\underline{E}'$  und  $\underline{E}''$  sind Fehlermatrizen.

Für die Klassifizierung ein PLS-Regressionsmodell zwischen den Daten  $\underline{X}$  und  $\underline{Y}$  erstellt (Schmid, 2009):



$$\underline{Y} = \underline{X} \cdot \underline{B}_{PLS} + E_{PLS} \quad \text{Gl. 5-10}$$

Die Koeffizientenmatrix  $\underline{B}_{PLS}$  wird geschätzt durch (Schmid, 2009):

$$\hat{\underline{B}}_{PLS} = \underline{W} \cdot (\underline{P}^T \cdot \underline{W})^{-1} \cdot \hat{\underline{B}} \cdot \underline{C}^T \quad \text{Gl. 5-11}$$

Wobei sind  $\underline{W}$  und  $\underline{C}$  die gewichtete Faktorladung („Loadings“) von  $\underline{X}$  und  $\underline{Y}$ . Dabei wurden  $\underline{X}$  und  $\underline{Y}$  durch Score und Faktorladung des PLS-Modells ersetzt.

Für das neue Objekt  $x_{neu}$  wird  $\hat{y}$  folgendermaßen berechnet:

$$\hat{y} = \bar{y} + (x_{neu} - \bar{x}) \cdot \hat{\underline{B}}_{PLS} \quad \text{Gl. 5-12}$$

$x_{neu}$  wird anschließend derjenigen Klassen zugeordnet, für die der entsprechende Wert in  $\hat{y}$  maximal ist (der Wert, der eins am nächsten ist).

### SVMs-DA

SVMs können zur linearen/nichtlinearen Klassifikation und zur Regression eingesetzt werden (Vapnik, 1995). Die Grundidee der Methode ist, zur Klassifikation eine Hyperebene zu suchen, für die die Trennschance (engl. Margin) zwischen zwei Klassen maximal wird (Schmid, 2009). Das heißt, dass der Abstand der Hyperebene zu den am nächsten liegenden Punkten aus den beiden Klassen maximiert wird. Hier werden die zur Hyperebene am nächsten liegenden Punkte „Support Vectors“. Wenn die Klassen nicht durch eine lineare Grenze getrennt werden können, wird ein „Soft Margin“-Algorithmus eingesetzt, der von Cortes und Vapnik entwickelt wurde. Das Ausmaß dieser Fehlerklassifikationen wird durch benutzerdefinierten Parameter C reguliert (Cortes und Vapnik, 1995). Die Hyperebene fungiert als die Entscheidungsfunktion  $f(x)$  von den originalen Messdaten  $x$ , die durch den Normalenvektor  $w$  und die Verschiebung  $b$  folgt berechnet wird.

$$f(x) = w^T x + b \quad \text{Gl. 5-13}$$

Bei der Berechnung der Hyperebene wird die quadratische Norm  $\|w\|^2$  des Normalenvektors  $w$  minimiert. Im linear nicht trennbaren Fall wird es durch den Missklassifikationsterm  $C \sum_{i=1}^n \xi_i$  ergänzt. So wird zum Aufbau der optimalen Hyperebene die folgende Funktion minimiert (Vapnik, 1999; Schmid, 2009):

$$\Phi(w, \xi) = \frac{1}{2} \|w\|^2 + C \sum_{i=1}^n \xi_i \quad \text{Gl. 5-14}$$



### Multi-Klassen Klassifikation

Eine Multi-Klassen Klassifikation wurde durch die sogenannte „One vs. All“ und „One vs. Rest“ Methode erreicht (Hsu und Lin, 2002; Wu et al. 2004), mit der jeweils eine Klasse des Datensatzes als Klasse 1 ist und alle restlichen Daten als Klasse 2 definiert sind. Das Verfahren wird so wiederholt, um jede Probe derjenigen Klasse zuzuordnen zu können. Dadurch kann ein Klassifikationsmodell erstellt. In dieser Arbeit wurde PLS-Multi-Klassifikation mit Hilfe vom "PLS Toolbox" in MATLAB durch ein selbstgeschriebenes MATLAB-Programm berechnet (siehe Anhang C1). Zur SVM-Multi-Klassifikation wurde das MATLAB-Programm von Neuburger verwendet, das unter (Online I) abgerufen werden kann.

### 5.5 Clusteranalyse mit „k-Means“-Modell

Bei der Clusteranalyse werden Objekt-Kraftstoffe entsprechend ihrer Ähnlichkeiten gruppiert, die durch Gl. 5-6 berechnet werden können. Die so gefundenen Gruppen von „ähnlichen“ Objekten werden als Cluster bezeichnet, die Gruppenzuordnung als Clustering. Die gefundenen Ähnlichkeitsgruppen können graphentheoretisch, hierarchisch, partitionierend oder optimierend sein (Schmid, 2009). Bei der Clusteranalyse ist das Ziel, neue Gruppen in den Daten zu identifizieren, im Gegensatz zur Klassifikation, bei der Daten bestehenden Klassen zugeordnet werden (Schmid, 2009). Man spricht von einem „uninformierten Verfahren“, da es nicht auf Klassen-Vorwissen angewiesen ist. Diese neuen Gruppen können anschließend beispielsweise zur automatisierten Klassifizierung, zur Erkennung von Mustern in der Bildverarbeitung oder zur Marktsegmentierung eingesetzt werden (oder in beliebigen anderen Verfahren, die auf ein derartiges Vorwissen angewiesen sind).

In dieser Arbeit wurde Partitionierungsverfahren zur Clusteranalyse angewendet, bei dem die Anzahl  $k$  von Cluster vorgegeben wurde. Mit einem  $k$ -means Algorithmus für das Verfahren wird die Clusteranalyse so optimiert, dass die Cluster untereinander möglichst unterschiedlich und innerhalb jedes Clusters möglichst ähnlich sind. Mit Hilfe von den Codes „cluster“ und „kmeans“ im „Statistics Toolbox™“ vom MATLAB konnte die Clusteranalyse durchgeführt werden.

### 5.6 Parallele Faktorenanalyse (PARAFAC-Analyse)

Die prinzipielle Eignung der Fluoreszenz zur Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffen und Kraftstoffgemischen konnte in den Untersuchungen gezeigt werden. Allerdings führen Gemische von Fluorophoren zu starken Überlagerungen der Fluoreszenzspektren (Anregungs-/Emissions-Spektren und ZLIF-Spektren), sodass spezielle Auswertalgorithmen notwendig werden, um einzelne Fluorophore identifizieren und quantifizieren zu können. In dieser Arbeit wird das lineare Mischungsmodells (engl. Linear-Mixture-Model, LMM) als Grundlage verwendet.

Für die ZLIF- und die statische Fluoreszenz-Analyse, beschreibt das Modell, dass die Intensität des Fluoreszenzspektrums  $M$  eines Multikomponentengemisches als lineare



Summe der Fluoreszenzspektren von N Komponenten  $\underline{X}$  dargestellt werden kann (Martens und Naes, 1998).

$$\underline{M} = \sum_{j=1}^N c_j \cdot \underline{X}_j + \underline{E} \quad \text{Gl. 5-15}$$

In der Formel ist  $c_j$  die Konzentration des j-ten Analytes und E das Residuum, das die Rauscheffekte und die Hintergrundfluoreszenz enthält.

Die Forschung erforderte daher eine Weiterentwicklung der vorhandenen Analysemethoden. Daher wurde ein spezifischer Auswertalgorithmus auf Basis existierender Algorithmen, der Parallelen Faktorenanalyse (engl. Parallel Factor Analysis, PARAFAC) (Kiers und Krijnen, 1991; Bro, 1998; Andersen und Bro, 2003; Zhou et al., 2013) entwickelt und validiert, um den Anteil einzelner Kraftstoffkomponenten in den Kraftstoffgemischen bestimmen zu können.

PARAFAC ist eine zerlegende Methode für einen Mehr-Wege-Datentensor (Harshman, 1970; Bro, 1997; Kessler, 2006(a); Kessler, 2006(b)). Bei Drei-Wege-PARAFAC erfolgt die Zerlegung der Daten in trilineare Komponenten. Im Gegensatz zur bilinearen PCA, bei der jede Komponente einen Wert (Score)- und einen Ladungs-Vektor (engl. Loading vector) besitzt, verfügt eine PARAFAC-Komponente über einen Werte- und zwei Ladungs-Vektoren.

Ein Drei-Wege-Datentensor  $\underline{X}$  mit I Reihen, J Spalten und K Stufen (z. B. die Fluoreszenzintensitäten in K diversen Proben zu J Anregungs- und I Emissionswellenlängen) wird bei PARAFAC in drei Zwei-Wege-Ladungs-Matrizen  $\underline{A}$ ,  $\underline{B}$ ,  $\underline{C}$  zerlegt (Bro, 1997; Andersen und Bro, 2003):

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \Leftrightarrow \underline{X} = \underline{A}(\underline{B} \otimes \underline{C}) + \underline{E} = \underline{B}(\underline{A} \otimes \underline{C}) + \underline{E} = \underline{C}(\underline{A} \otimes \underline{B}) + \underline{E} \quad \text{Gl. 5-16}$$

$x_{ijk}$ : Element des Drei-Wege-Datentensors  $\underline{X}$

$a_{if}$ : i-tes Element des f-ten  $\underline{A}$ -Ladungsvektors

$b_{jf}$ : j-tes Element des f-ten  $\underline{B}$ -Ladungsvektors

$c_{kf}$ : k-tes Element des f-ten  $\underline{C}$ -Ladungsvektors

$e_{ijk}$ : Element des Residuendatentensors  $\underline{E}$

F: Anzahl der Modellkomponenten (Analyten oder Fluorophore)

$\underline{A}$ ,  $\underline{B}$  und  $\underline{C}$ : Zwei-Wege-Ladungs-Matrizen mit Elementen  $a_{if}$ ,  $b_{if}$  und  $c_{kf}$

$\underline{E}$ : Residuendatentensor

$\otimes$ : Tensorprodukt (Kronecker-Produkt)

Die (I x J x K)-Drei-Wege-Datenmatrix  $\underline{X}$  wird dadurch in die Zwei-Wege-(I x F)-Matrix  $\underline{A}$ , (J x F)-Matrix  $\underline{B}$  und (K x F)-Matrix  $\underline{C}$  zerlegt. Die aus den Fluorimeter- und ZLIF-Messungen aufgenommenen Matrizen (EEM und ZLIF-Matrix) haben einen ähnlichen Datentyp (EEM: Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge; ZLIF-Matrix: Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von Abklingzeit und Emissionswellenlänge). Deshalb ähneln sich die PARAFAC-Analysen der (I x J x K)-Drei-Wege-Datenmatrix  $\underline{X}$ , die eine höherdimensionale Matrix aus den EEM oder ZLIF-Matrizen von verschiedenen Proben ist.





So sind die Elemente des  $f$ -ten  $\underline{A}$ -Ladungsvektors ( $a_f$ ) für Matrix  $\underline{X}$  von EEM die abgeschätzten Anregungsladungen vom  $f$ -ten Fluorophor. Dagegen sind die Elemente des  $f$ -ten  $\underline{B}$ -Ladungsvektors ( $b_f$ ) die abgeschätzten Emissionsladungen vom  $f$ -ten Fluorophor. Die Elemente des  $f$ -ten  $\underline{C}$ -Ladungsvektors ( $c_f$ ) sind die relativen Konzentrationen vom  $f$ -ten Fluorophor. Ebenso ist das  $k$ -te Element des  $f$ -ten  $\underline{C}$ -Ladungsvektors die relative Konzentration vom  $f$ -ten Fluorophor in der  $k$ -ten Probe ( $c_{kf}$ ) (Andersen und Bro, 2003). Die Matrizen  $\underline{A}$ ,  $\underline{B}$  und  $\underline{C}$  sind Zusammenstellungen der jeweiligen Vektoren.

Die Zerlegung einer Drei-Wege-Datenmatrix  $\underline{X}$  von EEM in ein Drei-Komponenten-Drei-Wege-PARAFAC-Modell kann also in Abbildung 5-3 graphisch dargestellt werden (Bro, 1997; Sena et al., 2005).

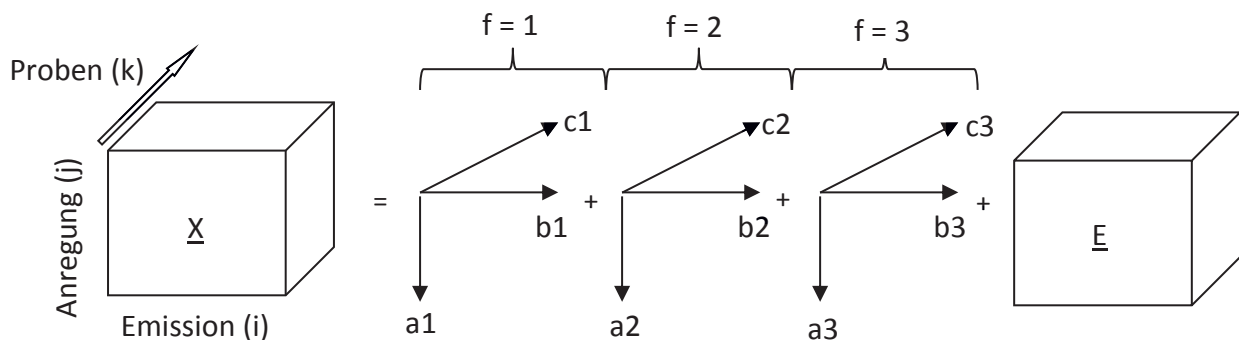


Abbildung 5-3 Graphische Zerlegung des Datentensors  $\underline{X}$  (aus EEMs) in ein Drei-Komponenten-Drei-Wege PARAFAC Modell ( $F = 3$ )

Die Vektoren  $a_1$ ,  $b_1$  und  $c_1$  sind Komponentenvektoren des ersten Faktors (erstes Fluorophor). Dagegen sind die Vektoren  $a_2$ ,  $b_2$  und  $c_2$  die Komponentenvektoren des zweiten Faktors (zweites Fluorophor). Das gleiche gilt für  $a_3$ ,  $b_3$  und  $c_3$ , diese sind die Komponentenvektoren des dritten Faktors (drittes Fluorophor).

$\underline{A}$ ,  $\underline{B}$  und  $\underline{C}$  im PARAFAC-Modell werden mittels der Methode der „Alternativen Kleinsten Quadrate“ (engl. Alternative Least Squares, ALS) abgeschätzt (Smilde et al., 2004). Die Schritte des PARAFAC-ALS-Algorithmusses werden wie folgt beschrieben:

- 1) Annahme der Anzahl der Analyten/Fluorophore ( $F$ )
- 2) Initialisierung der Matrizen  $\underline{B}$  und  $\underline{C}$
- 3) Abschätzung der Matrix  $\underline{A}$  von Matrizen  $\underline{X}$ ,  $\underline{B}$  und  $\underline{C}$  mittels der Methode der Alternativen Kleinsten Quadrate:  $\underline{A} = \underline{X} \underline{Z}^T (\underline{Z} \underline{Z}^T)^{-1}$ . Hier ist  $\underline{Z}$  die Matrix von  $z_f = b_f \otimes c_f$
- 4) Abschätzung der Matrix  $\underline{B}$  wie Matrix  $\underline{A}$
- 5) Abschätzung der Matrix  $\underline{C}$  wie Matrix  $\underline{A}$
- 6) Weiterführung der Schritte 3, 4 und 5 bis zur Konvergenz



Mit dem PARAFAC-ALS-Algorithmus können die geeigneten Matrizen  $\underline{A}$ ,  $\underline{B}$  und  $\underline{C}$  bestimmt werden. Hier  $c_f$  ist die relative Konzentration vom  $f$ -ten Fluorophor. Das Spektrum vom  $f$ -ten Fluorophor kann danach durch die Gleichung  $I_f = a_f \otimes b_f$  erzeugt werden. Dadurch können die Fluorophore in den Gemischen identifiziert und quantifiziert werden.

Das PARAFAC-Modell wurde schon für die Zerlegung der mehrdimensionalen Mischsignale der Fluoreszenz zur Identifizierung von Fluorophoren verwendet (Bro, 2003; Christensen et al., 2006; Callejon et al., 2012; Zhou et al., 2013). In der vorliegenden Forschungsarbeit wurden die Identifizierung und die Quantifizierung der Dieselkraftstoff-/Biodieselmotorkraftstoffkomponenten durch das PARAFAC-Modell unter Einsatz der „N-Way Toolbox für MATLAB“ (Andersson und Bro 2000) durchgeführt, die unter (Online II) abgerufen werden können.

### 5.7 Multiple lineare Regression (OLS)

Die Umrechnung der durch das PARAFAC-Modell abgeschätzten relativen Konzentrationen der Analyten auf die Volumenanteile für die Multi-Dieselmotorkraftstoffkomponenten-Gemische ist komplexer als die für die Zwei-Dieselmotorkraftstoffkomponenten-Gemische. Dazu wird die multivariate Kalibration mit multipler linearer Regression (engl. Ordinary Least Squares regression, OLS) eingeführt (Martens und Naes, 1998; Bünting, 1999; Bro, 2003).

Durch die multivariate Kalibration können Variablen  $\underline{Y} \in \mathbb{R}^{K \times J}$  durch andere Variablen  $\underline{X} \in \mathbb{R}^{K \times N}$  vorhergesagt werden. So kann es sich für die multivariate Kalibration der Fluoreszenz-Messungen bei  $\underline{X}$  um die 2D-Fluoreszenzspektren von den Proben handeln, die aus  $N$  Kanälen von  $K$  Proben handeln (z. B. für EEM einer Fluorimeter-Messung aus  $N = J$  (Anzahl der Anregungswellenlängen)  $\times$   $I$  (Anzahl der Emissionswellenlängen)), um die Konzentrationen der  $J$  Fluorophore (Dieselmotorkraftstoff-/Biodieselmotorkraftstoffkomponenten) zu bestimmen.

Wenn die Fluoreszenzspektren von Biokraftstoffgemischen aus dem linearen Mischungsmodell (LMM) folgen, kann  $\underline{Y}$  hinreichend genau durch

$$\underline{Y} = \underline{X} \cdot \underline{Z} \quad \text{Gl. 5-17}$$

berechnet werden, wobei  $\underline{Z} \in \mathbb{R}^{N \times J}$  die Koeffizientenmatrix des linearen Modells ist.

Die Aufgabe der multivariaten Regression besteht in der Bestimmung der Koeffizienten  $\underline{Z}$ . Bei der multiplen linearen Regression (OLS) wird die Koeffizientenmatrix  $\underline{Z}$  durch Inversion von  $\underline{X}$  berechnet. Da die Matrix  $\underline{X}$  ( $\in \mathbb{R}^{K \times N}$ ) in der Regel nicht quadratisch ist, müssen die Regressionskoeffizienten  $\underline{Z}$  über die generalisierte Pseudoinverse  $\underline{X}^{\dagger}$  von  $\underline{X}$  bestimmt werden:

$$\underline{Z} = \underline{X}^{\dagger} \cdot \underline{Y} \quad \text{Gl. 5-18}$$

Die Pseudoinverse wird wie folgt berechnet (Martens und Naes 1998; Bünting, 1999):



$$\underline{X}^+ = \underline{X}^T (\underline{X} \cdot \underline{X}^T)^{-1} \quad \text{Gl. 5-19}$$

$\underline{X}^T$  ist die transponierte Matrix von  $\underline{X}$ .

Damit kann die Koeffizientenmatrix  $\underline{Z}$  aus den Matrizen  $\underline{Y}$  (Konzentrationsmatrix) und  $\underline{X}$  (Datenmatrix der 2D-Spektren) von den zu kalibrierenden Standard-Lösungen bestimmt werden. Danach können die Konzentrationen ( $\underline{Y}_{\text{vorhergesagt}}$ ) von den zu testenden Proben durch Einsatz der Matrix  $\underline{Z}$  und der gemessenen Datenmatrix ( $\underline{X}_{\text{gemessen}}$ ) der 2D-Spektren in Gl. 5-17 vorhergesagt werden. Ein Blockdiagramm eines Kalibrations-Validations-Zyklus ist in Abbildung 5-4 dargestellt.

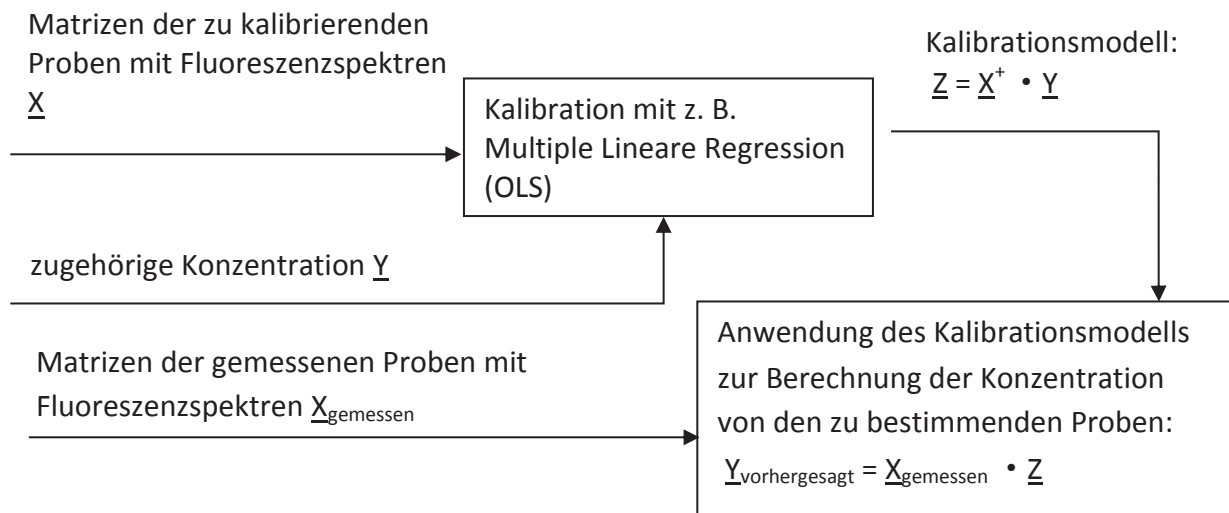


Abbildung 5-4 Blockdiagramm eines Kalibrations-Validations-Zyklus

## 6 Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden statische Fluoreszenzspektroskopie und zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie angewendet, um verschiedene Kraftstoffe zu unterscheiden und um Biodiesel zu identifizieren. Weiterhin wurde eine Fluoreszenz-Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität und des Alterungsgrades von biodieselhaltigen Kraftstoffen entwickelt.

### 6.1 Validierung der ZLIF-Messung

#### Abschätzung des Einflusses der Pulsdauer

Der Einfluss der Laserpulsdauer auf die Berechnung der realen Fluoreszenzlebensdauer kann einfach abgeschätzt werden: Zuerst wurden die realen Fluoreszenz-Exponentialfunktion  $I(t)$  mit Lebensdauern von 2, 5, 10, 20, 50 und 100 ns in Gl. 3-4 eingeführt, bei der Gerätefunktion  $P(t)$  von Laserpuls mit den verschiedenen Laserpulsdauern (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ns) angenommen sind. Damit wurden die entsprechenden gemessenen Fluoreszenzsignale berechnet und danach wurde durch Gl. 3-3 die Lebensdauer bestimmt. Durch Vergleich der gemessenen Lebensdauer und der realen Lebensdauer wurden die relativen Fehler in Prozenten angegeben (Abbildung 6-1).

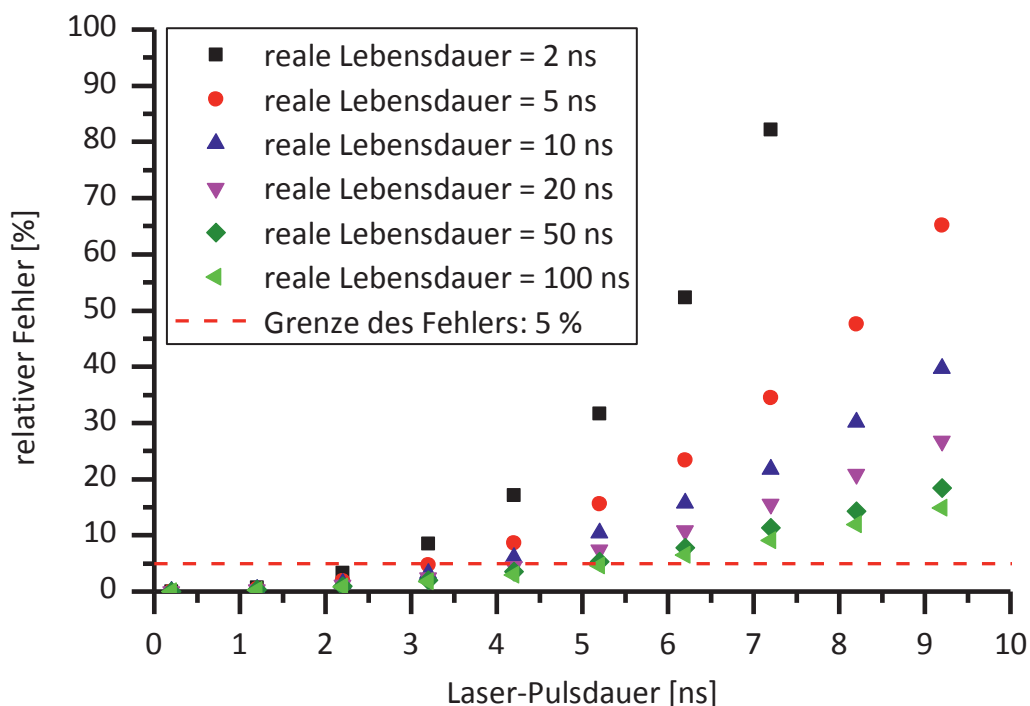


Abbildung 6-1: Einfluss der Pulsdauer auf die Berechnung der Fluoreszenzlebensdauer

Es ist zu sehen, dass es für die Berechnung der realen Fluoreszenzlebensdauer von 5 ns (rote Punkte in Abbildung 6-1) bei einer Laserpulsdauer von ca. 3 ns schon über 5 % Fehler gibt. Die Fehler für die Berechnung der realen Fluoreszenzlebensdauer von 100 ns (grüne Punkte

in Abbildung 6-1) liegen bei einer Laserpulsdauer von ca. 5 ns über 5 %. Die Fluoreszenzlebensdauern von den in dieser Forschungsarbeit verwendeten Kraftstoffen betragen ca. 1 bis 100 ns, die Laserpulsdauer der ZLIF beträgt ca. 7 ns. Daher muss die Störung aufgrund der Laserpulsdauer bei der Berechnung der realen Fluoreszenzlebensdauer durch Gl. 3-5 bis Gl. 3-8 kompensiert werden.

### Kalibrierung der Laserleistung

Zu Beginn der Arbeit musste das Optimos-Messsystem optimiert werden, da es nicht zufriedenstellend funktionierte. Das technische Kernproblem war, dass die Innentemperatur des Messsystems höher war als der Zertifizierungsbereich des Lasers, und daher die Laserleistung des im Jahr 2001 eingebauten Lasers nicht mehr stabil war. Trotz des Einbaus eines Kühlungssystems von der Firma Optimare konnte die in der Bedienungsanleitung angegebene Stabilität der Laserleistung nicht erreicht werden.

Im Folgenden sind die Maßnahmen aufgezeigt, mittels derer die Messergebnisse korrigiert werden konnten. Die Korrektur wurde durch eine simultane Messung der Laserleistung während der ZLIF-Messungen erreicht. Wegen der schwankenden Laserleistung variierte die Fluoreszenzintensität bei Messungen an verschiedenen Tagen stark (Abbildung 6-2). Diese Schwankungen sorgten bei der quantitativen Analyse der Zusammensetzung des Kraftstoffs für große Missweisungen. Die mögliche Ursache der Schwankung der Laserintensität könnte die Empfindlichkeit der Laserleistung auf die Umgebungstemperatur gewesen sein. Während der Untersuchungen variierte die Raumtemperatur um ca. 2 bis 5 °C.

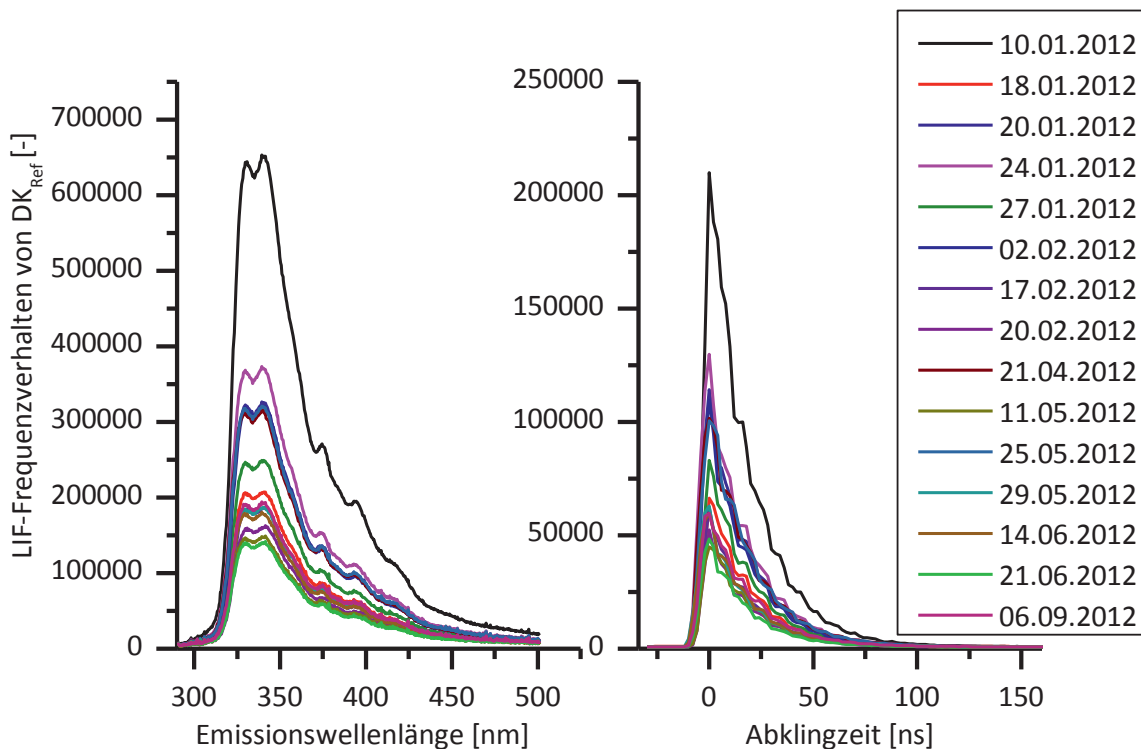


Abbildung 6-2: Frequenz-/Abklingverhalten für  $DK_{ref}$  an verschiedenen Tagen aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm

Um die zeitaufgelösten Fluoreszenzeigenschaften zu untersuchen, wurde angenommen, dass während einer einzelnen Messung (ca. 2 Minuten) die Laserleistung stabil war und eine lineare Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenzintensität und der Laserleistung gegeben war. Damit sollte für dieselbe Probe das Frequenz- und Abklingverhalten der normierten Fluoreszenzintensitäten, die auf die maximale Intensität von derselben Messung normiert wurden, identisch sein.

Zur Überprüfung dieser Annahmen wurden das zu unterschiedlichen Zeiten gemessene Frequenz-/Abklingverhalten desselben Kraftstoffs ( $DK_{Ref}$ ) auf den maximalen Wert normiert und danach verglichen. Es zeigt sich, dass die neuen normierten Frequenz-/Abklingverhalten identisch waren (Abbildung 6-3). Daraus folgt, dass die Schwankung der Fluoreszenzintensität hauptsächlich von der instabilen Laserleistung verursacht wurde.

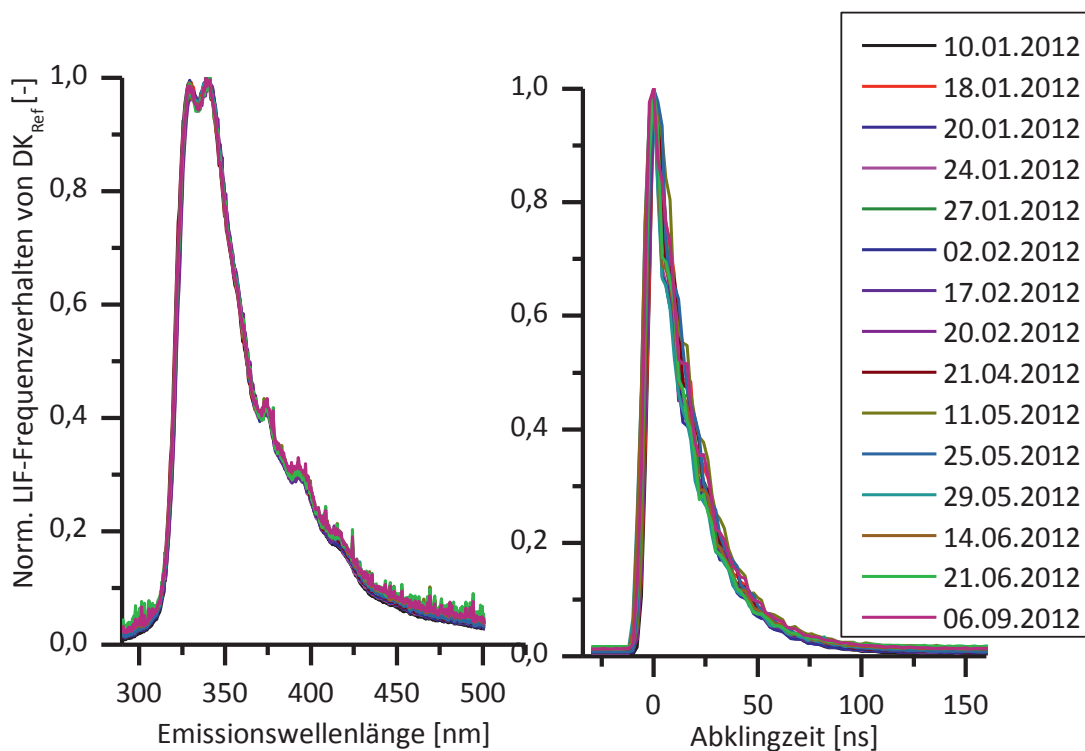


Abbildung 6-3: Normiertes Frequenz- und Abklingverhalten für  $DK_{Ref}$  an verschiedenen Tagen aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm

Um die erforderlichen genauen quantitativen Messungen von Biodieselskraftstoffblends über einen Zeitraum von Tagen bzw. Monaten zu erreichen, mussten die Messungen bei gleicher Laserleistung verglichen werden. Bei dem Ende August 2012 von der Firma Optimare eingebauten Lichtleitersystem handelte es sich um ein Y-förmig aufgebautes Bündel aus UV-transparenten Quarzfasern. Damit konnte während der Messung der Kraftstoffe die Laserleistung durch einen Leistungssensor (PE10, Ophir) simultan gemessen werden (Abbildung 6-4). Das Lichtleitersystem und der alten Leiter sind mit den Sub-Miniature-A-Steckverbindern (engl. SubMiniature version A connector, SMA) angeschlossen, welche die Hochfrequenzbauteile mit Koaxialkabeln lösbar verbinden können.

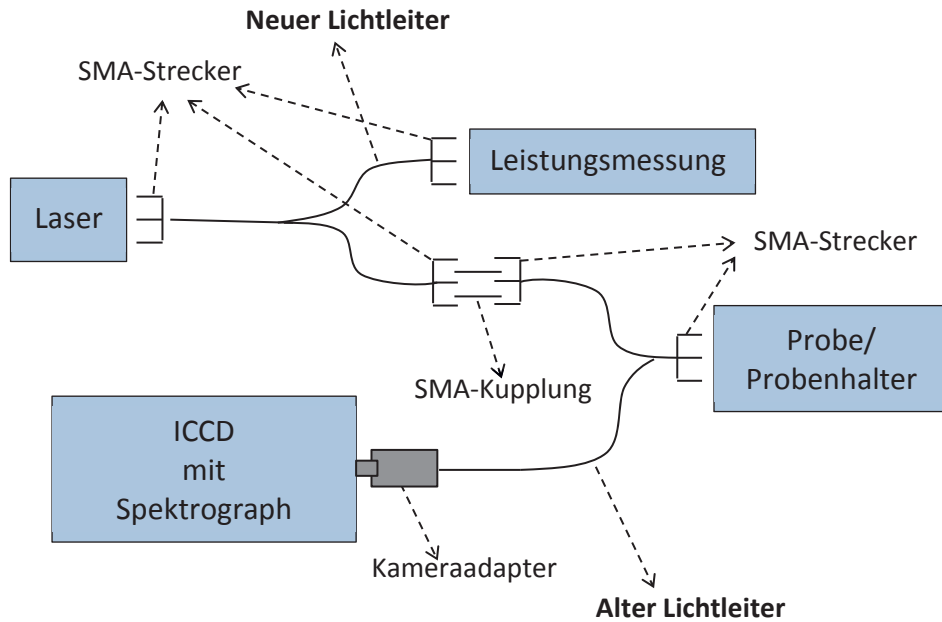


Abbildung 6-4: Schematische Zeichnung des Lichtleitersystems zur Validierung der ZLIF-Messungen

Die Laserleistungen wurden während der ZLIF-Messungen gemessen und im PC gespeichert. Dabei wurde für jeden Kraftstoff die laufende Kalibrierung des Fluoreszenzsignals auf das Lasersignal bestimmt. Diese Kalibrierkurven konnten zur Korrektur der ZLIF-Messungen verwendet werden. Die Messergebnisse konnten durch die Korrektur verbessert werden. Die ermittelte Schwankung der Laserleistung lag bei ca. 10 %.

Trotzdem ist eine stabile Laserleistung zum Erlangen der genauen absoluten Fluoreszenzintensität (Schwankung < 1 %) nötig. Dies gilt besonders für die quantitative Analyse mit einer hinreichenden Messgenauigkeit des Bioanteiles und für das Unterscheiden der Biokraftstoffblends mit ähnlichen Zusammensetzungen (Gemische aus fossilem DK und verschiedenen Biokraftstoffen sowie Gemische aus fossilem DK und gleichen Biokraftstoffen mit verschiedener Konzentration), da die Spektren der 3D-Diagramme (besonders das Frequenzverhalten) von solchen Biokraftstoffblends ähnlich sind. In diesem Fall liegen die hauptsächlichsten Unterschiede nur in den absoluten Werten der Fluoreszenzintensität, die von der Laserleistung abhängig ist oder im Abklingverhalten, weil die Lebensdauer des angeregten Zustands in Biokraftstoffblends von den verschiedenen Bioanteilen abhängig ist.

## 6.2 Bestimmung der Fluorophore in Kraftstoffen

Die Bestimmung der Fluorophore im fossilen Dieselkraftstoff, Biodiesel und HVO wird in den folgenden Kapitelabschnitten vorgestellt und diskutiert.

### 6.2.1 Bestimmung der Fluorophore im fossilen Dieselkraftstoff

In der Literatur wird beschrieben, dass im Dieselkraftstoff üblicherweise Fluorophore Aromaten und PAK vorliegen (Ma et al., 1996; Saitoh und Takeuchi, 2006). Zur Bestimmung



der Fluorophore wurde der Referenz Dieselkraftstoff zuerst mittels GC-MS analysiert und die möglich fluoreszierenden Komponenten der Kraftstoffe bestimmt. Um zu bestimmen, ob diese Fluorophore als Leitsubstanzen (Hauptfluorophore) bei Fluoreszenzmessungen zur Identifizierung und zur Charakterisierung der Kraftstoffe verwendet werden können, wurden die zeitaufgelösten Fluoreszenzeigenschaften der durch GC-MS-Messungen bestimmten Komponenten mittels ZLIF gemessen.

Zur Bestimmung der Einzelsubstanzen im fossilen Dieselkraftstoff wurde als Vertreter dieser Gruppe CEC-Referenzdieselmkraftstoff (DK9; Tabelle 4-1) ausgewählt. Er soll stellvertretend für alle anderen auf Fluorophore untersucht werden. Das Gaschromatogramm des CEC-Referenzdieselmkraftstoffs DK9 wird in Abbildung 6-5 gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde das GC-Diagramm in drei Retentionszeitbereichen vergrößert und die AK/PAK, die von der MS-Analyse erkannt wurden, im Diagramm aufgezeigt (Abbildung 6-6). Die Analyse zeigt, dass Alkane und Aromaten mit eins, zwei und drei Ringen am häufigsten gefunden wurden.

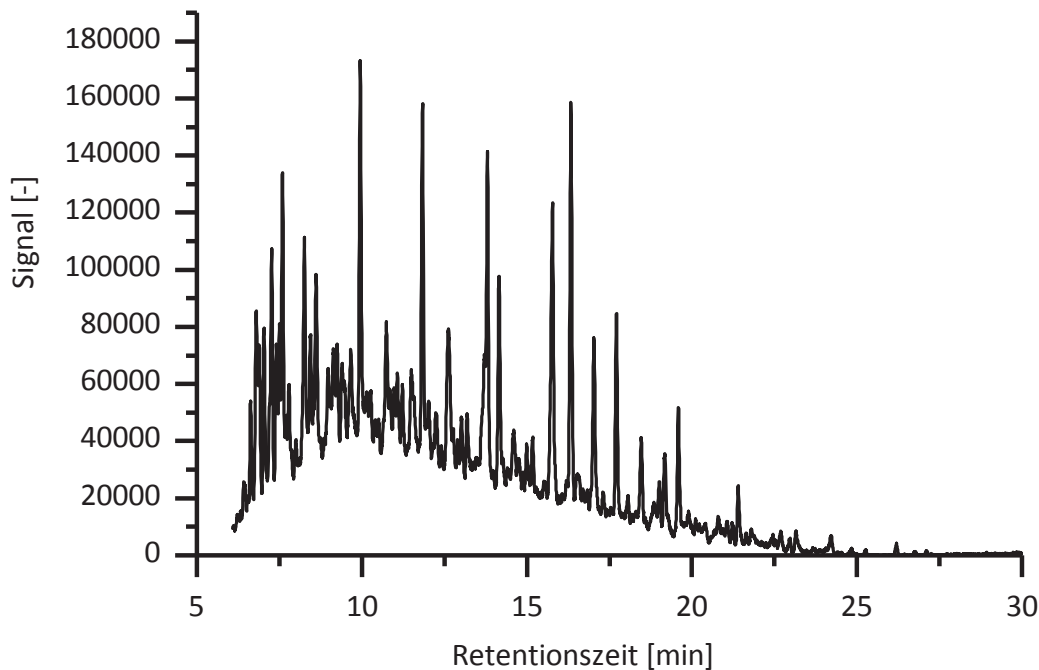


Abbildung 6-5: Gaschromatogramm für Referenz-Dieselmkraftstoff DK<sub>Ref</sub>



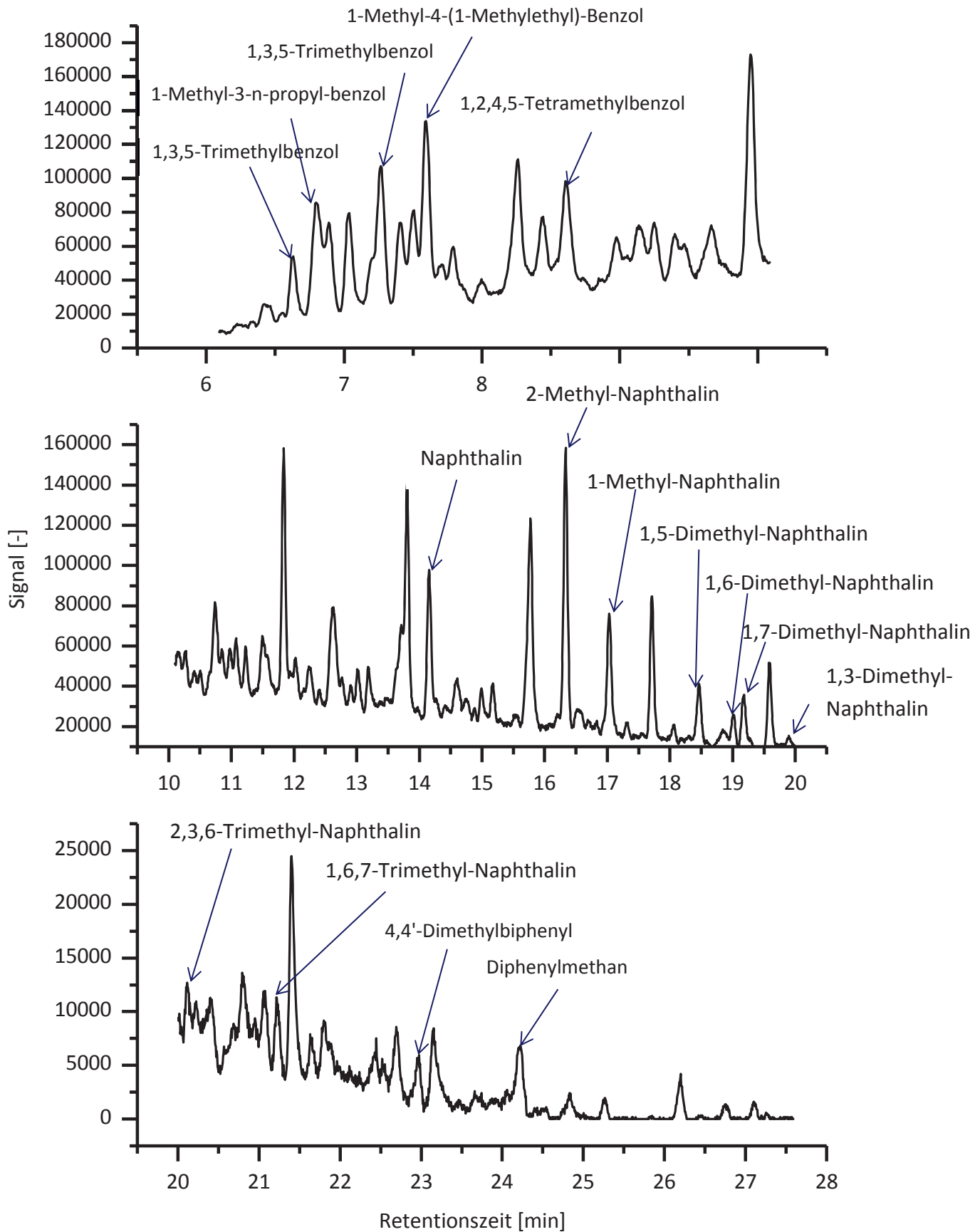


Abbildung 6-6: GC-MS-Messungen für Referenz Dieselmotorkraftstoff bei den Retentionszeiten von 5 bis 10 Minuten (oben), 10 bis 20 Minuten (mitte), 20 bis 28 Minuten (unten); die möglich fluoreszierenden Inhaltsstoffe werden gezeichnet

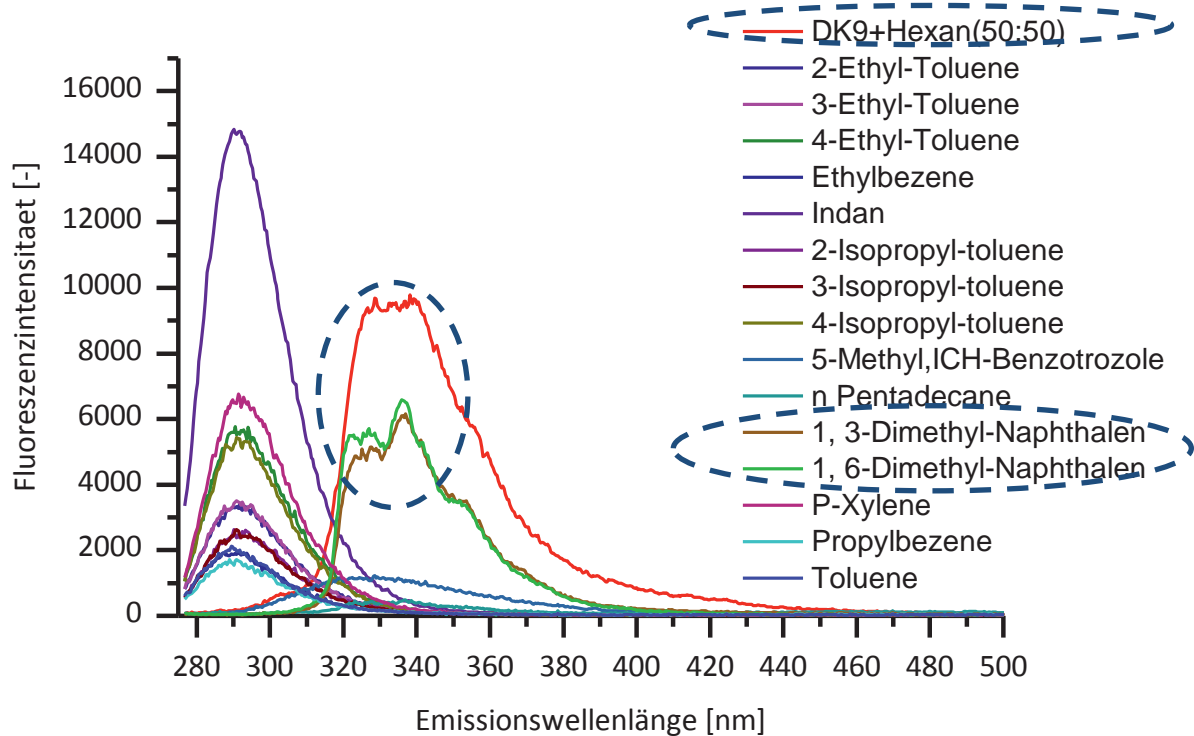


Abbildung 6-7: Vergleich des Frequenzverhaltens von DK9 und möglichen Fluorophoren, aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm

Von den gefundenen Substanzen wurden Standards gekauft und mittels ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm wurden ihre Fluoreszenzspektren ermittelt. Dazu wurden sie in Hexan auf 1000 ppm verdünnt. Das Frequenzverhalten dieser Standards wurde mit dem Frequenzverhalten von DK9 verglichen (Abbildung 6-7). In der Abbildung ist zu sehen, dass die Fluoreszenzbande von Dimethyl-Naphthalin (z. B. 1,3-Dimethyl-Naphthalin und 1,6-Dimethyl-Naphthalin) die von DK9 überlappen.

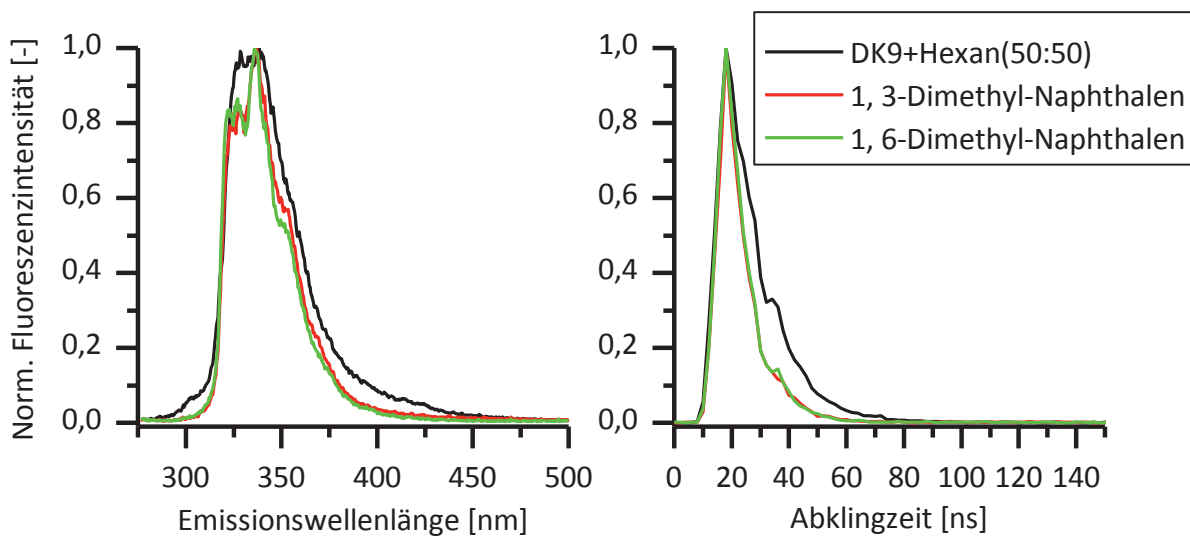


Abbildung 6-8: Vergleich der ZLIF-Messung (bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm) von DK9 und Dimethyl-Naphthalin (links: Frequenzverhalten, rechts: Abklingverhalten bei einer Emissionswellenlänge von 338 nm)



Zur weiteren Bestätigung, dass die Dimethyl-Naphthaline die Hauptfluorophore im Referenzkraftstoff sind, kann neben dem Frequenzverhalten auch das Abklingverhalten betrachtet werden. In Abbildung 6-8 sind dafür das auf dem maximalen Wert der Fluoreszenzintensität normierte Frequenz- bzw. Abklingverhalten von DK9 und das von 1,3- und 1,6-Dimethyl-Naphthalin vergleichend dargestellt. In der linken Abbildung ist zu sehen, dass das Frequenzverhalten von Dimethyl-Naphthalin dem von DK9 nahezu gleicht. Die entsprechende Lebensdauer aus dem Abklingverhalten (bei Emissionswellenlänge für die maximale Intensität: 338 nm) von DK9 und von den Naphthalin-Derivaten ist ebenfalls fast identisch (Abbildung 6-8 rechts). Das heißt, dass die Fluorophore (1,3-Dimethyl-Naphthalin und 1,6-Dimethyl-Naphthalin) als Hauptfluorophore des DK9 angenommen werden können. Das Ergebnis stimmt auch mit dem Ergebnissen von Saitoh und Takeuchi (2006) überein.

### 6.2.2 Bestimmung der Fluorophore in Biodiesel

In vielen Literaturstellen wurde gezeigt, dass Vitamin E eine deutliche Fluoreszenz bei der Emissionswellenlänge von 311 nm, 317 nm, 320 nm und 525 nm (Aranda et al., 1989; Sayago et al., 2004; Kyriakidis und Skarkalis, 2000),  $\beta$ -Carotin Fluoreszenz bei der Emissionswellenlänge zwischen 530 nm und 560 nm (Riel et al., 1983; Bondarev et al., 2000; Kleinegris et al., 2010) sowie Chlorophylle bei der Emissionswellenlänge von ca. 670 nm aufweist (Niewiadomski et al., 1965; Paavoh und Sandro, 1973; Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2005; Kleinegris et al., 2010; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Cert et al., 2000).

In den Untersuchungen hatten einige vom Thünen-Institut für Agrartechnologie gelieferten Biokraftstoffe, z. B. RME7, eine deutliche Fluoreszenz. Mittels GC-MS konnte Butylhydroxytoluol (BHT) nachgewiesen werden. Durch ZLIF-Messungen eines BHT-Standards, welcher ähnliches Fluoreszenzverhalten zeigte, konnte dies nochmals bestätigt werden. Die Emissionswellenlänge für die maximale Fluoreszenzintensität lag in beiden Fällen bei ca. 320 nm (Abbildung 6-9). Daher wurde BHT als Leitsubstanz für ZLIF-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm zur Unterscheidung der Biodiesel angewendet, sofern BHT in ihnen Verwendung fand.

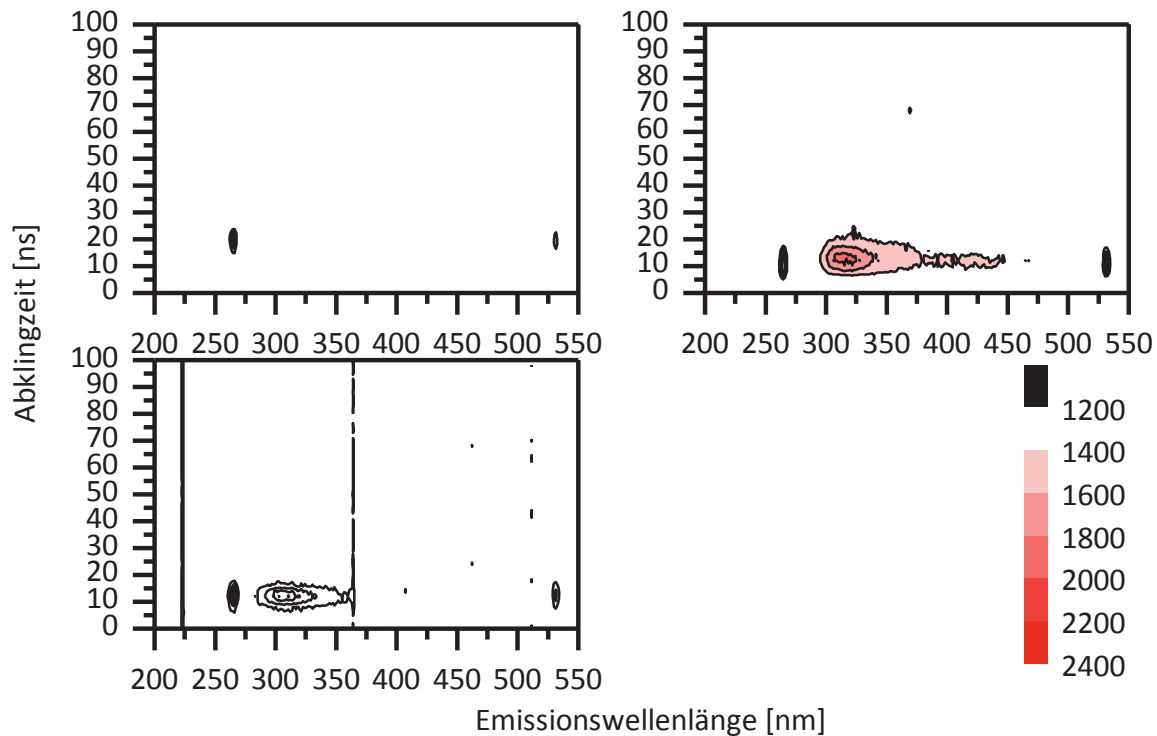


Abbildung 6-9: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (oben links: RME, oben rechts: BHT in Hexan (1000 ppm), unten: RME mit BHT)

Abbildung 6-9 zeigt, dass keine Fluoreszenz von RME bei der Anregungswellenlänge von 266 nm gefunden werden konnte. Jedoch besitzt das im RME vorhandene Vitamin E eine Fluoreszenz bei Emissionswellenlängen von ca. 320 nm, 365 nm, 380 nm und 525 nm (Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2005; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Franke et al., 2010; Kleinegris et al., 2010; Cert et al., 2000; Kongbonga et al., 2011; Yang et al., 2013). Das heißt, dass die Anregungswellenlänge von 266 nm für Messung von reinem Biodiesel ungeeignet ist, die ohne Probevorbereitung (ohne Verdünnung) gemessen wurden, da die bei dieser Anregungswellenlänge (266 nm) emittierte Fluoreszenz wieder von den Inhaltsstoffen in Biodiesel stark absorbiert werden kann. Um die geeignete Anregungswellenlänge für die Messung von reinem Biodiesel zu bestimmen, wurden die EEM von RME mittels Fluorimeter gemessen. Durch einen Vergleich der EEMs von RME und destilliertem RME (keine Antioxidantien) konnte diese Fluoreszenz eindeutig den Antioxidantien (Vitamin E bei EM = 525 nm und Chlorophyll bei EM = 670 nm) zugeordnet werden (Abbildung 6-10). Das Ergebnis entspricht den Erwartungen und der Literatur (Sikorska et al., 2005; Kongbonga et al., 2011).

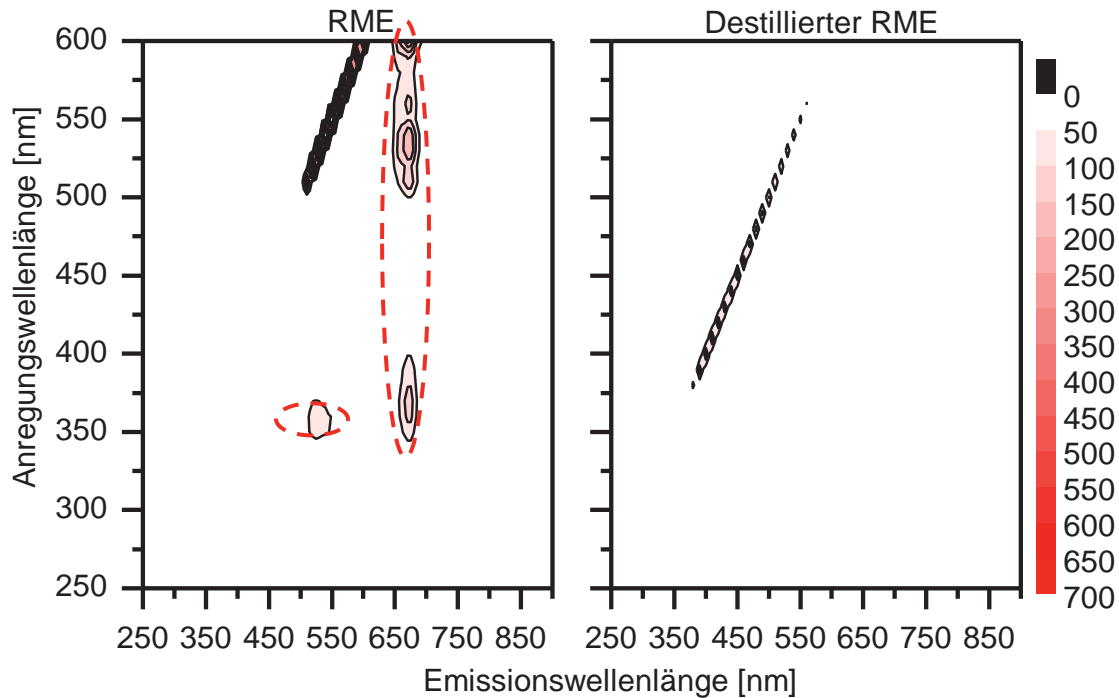


Abbildung 6-10: Die EEM-Fluoreszenzspektren (links: frischer RME von ASG; rechts: destillierter RME von ASG)

In veröffentlichten Studien wurde berichtet, dass für gealtertes FAME diese Oxidationsprodukte, die bei der Alterung entstandenen Hydroperoxide, Epoxide und Oligomere sind, die aktiven Fluorophore sind (Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2004; Magalhães et al., 2014; Fan et al., 2013).

Dazu wurden Epoxide, die durch die Alterung des Z-9-Octadecensäuremethylesters in Diethylether nach der Methode von Lie Ken Kie und Pasha hergestellt wurden (Lie ken Jie und Pasha, 1998), gemessen. Das EEM-Spektrum der Epoxide ist in Anhang A5 gezeigt. Die Anregungswellenlängen/Emissionswellenlängen für die Peaks sind: 340 nm/405 nm, 350 nm/445 nm und 360 nm/450 nm.

Für langfristig gealtertes RME können Oxidationsprodukte, z. B. Oligomere als Fluorophore wirken, da diese eine klare Fluoreszenz bei Wellenlängen von ca. 430 - 500 nm und einer Anregungswellenlänge von 266 nm zeigen (Abbildung 6-11). Zur Überprüfung wurde die Oligomere mittels ZLIF bei der Anregungswellenlänge von 266 nm gemessen. Die Oligomere wurden aus einem 100 Stunden gealterten RME extrahiert und dann in Diethylether (1000 ppm) gelöst. Wie gealtertes RME zeigen die Oligomere eine klare Fluoreszenz bei Wellenlängen von ca. 400 - 500 nm (Abbildung 6-11, unten links).

## 6 Ergebnisse

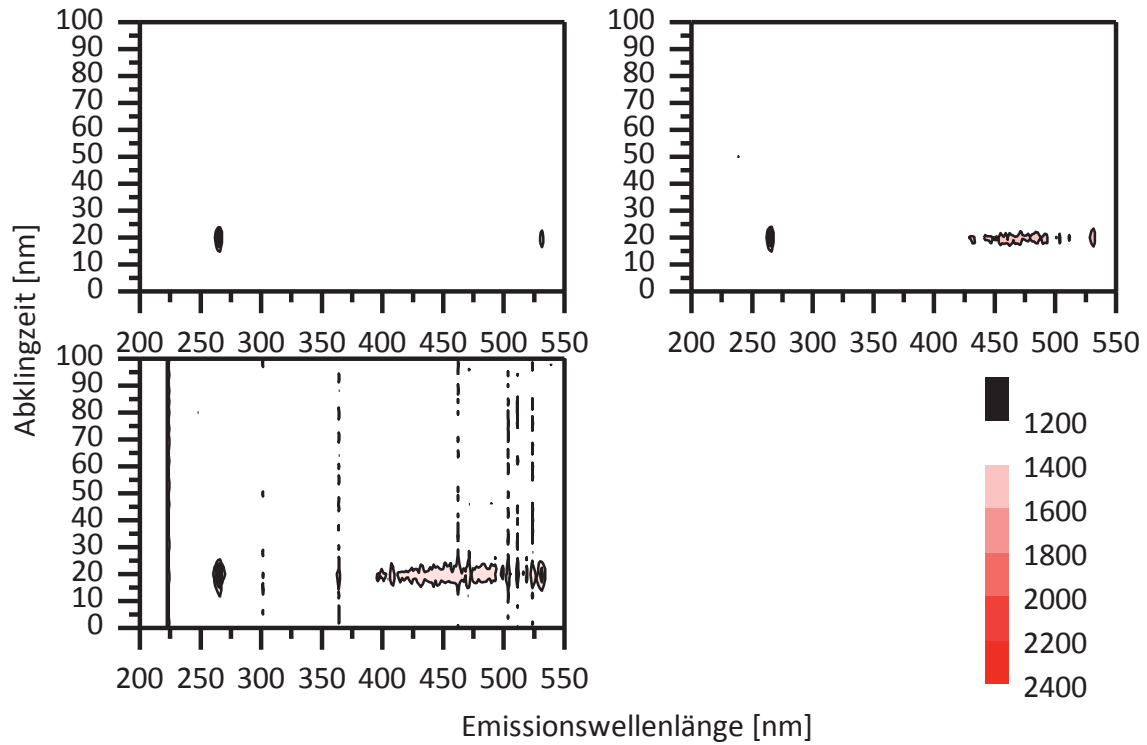


Abbildung 6-11: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (oben links: RME, oben rechts: gealtertes RME 100 h, unten: Oligomer in Diethylether(1000 ppm))

In Abbildung 6-12 ist das 3D EEM-Fluoreszenzspektrum von Oligomeren und Polymeren dargestellt.

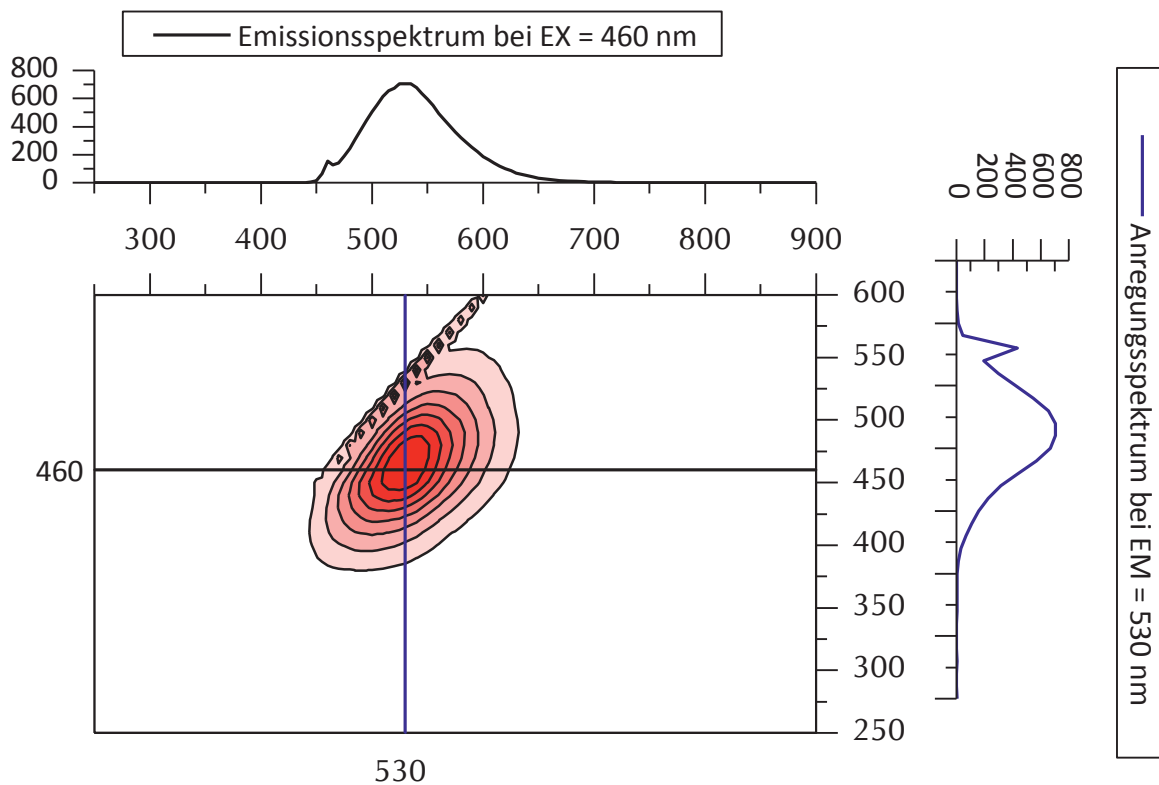


Abbildung 6-12: EEM-Fluoreszenzspektrum von separierten Oligomeren aus gealtertem RME 100 h

Die Abbildung zeigt eine starke Fluoreszenz von Oligomer/Polymere im Bereich von Anregungswellenlängen zwischen 360 und 520 nm sowie von Emissionswellenlängen zwischen 400 nm und 600 nm. Die Anregungs-/Emissionswellenlängen für die Maximalen Fluoreszenz sind 460 nm/530 nm. Die Struktur der Oligomere konnte bisher nicht aufgeklärt werden, so dass auch nicht bekannt ist, welche funktionellen Gruppen die Fluoreszenz bewirken. Jedoch wurden die Rotverschiebung des Absorptions-/Emissionsmaximums bei der Fluoreszenz-Messung der gealterten Biodieselskraftstoffe beobachtet. Es ist zu vermuten, dass eine weitere Alterung von Hydroperoxide/Epoxide, bei der Oligomere durch Additionsreaktion aus den ähnlichen Einheiten von Epoxiden/Hydroperoxide gebaut wurden und damit die Absorptions-/Emissionsmaxima der Fluoreszenz in den Rotbereich verschieben wurden. Die weitere Untersuchung der Alterung von Biodiesel wird in Teilkapitel 6.6 beschrieben.

Weiterhin wurden die verschiedenen Biodieselsorten (JME, KME, RME, LME, PME und SME) mittels der ZLIF und dem Fluorimeter untersucht. Die Unterscheidung von Biodiesel mit der vorhandenen ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm ist nicht sicher möglich, da bei der Anregungswellenlänge nur eine geringe Fluoreszenz gemessen werden kann (Abbildung 6-13). In der Abbildung wird gezeigt, dass die Biodiesel RME, SME, PME und LME kaum Fluoreszenz bei der Anregungswellenlänge von 266 nm aufweisen. Bei den Biodieselsorten KME und JME kann aufgrund des Additivs BHT (ca. 320 nm, siehe Abbildung 6-9) oder Vitamin E (320 nm, 334 nm, 365 nm, 380 nm und 525 nm, siehe Anhang A2) eine klare Fluoreszenz bei den Emissionswellenlänge zwischen 300 nm und 380 nm beobachtet werden.

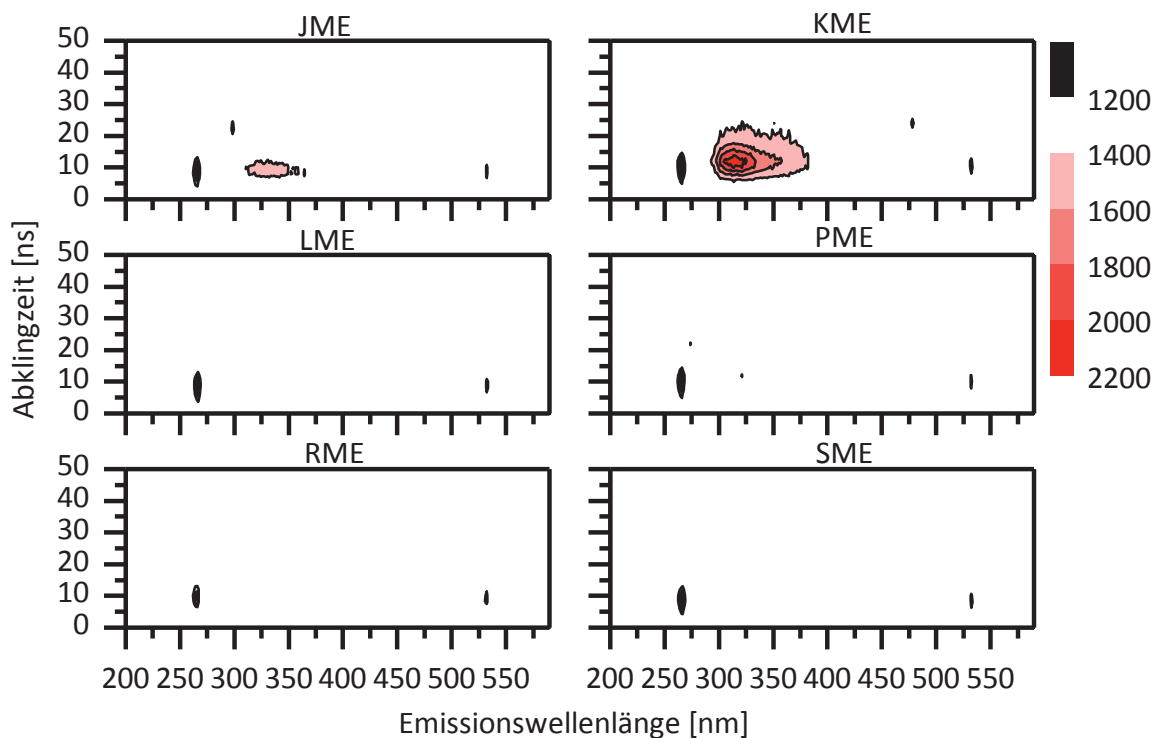


Abbildung 6-13: 3D ZLIF-Fluoreszenzspektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm von sechs verschiedenen Biokraftstoffen

Die Messergebnisse der Biodieselsorten mit der ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm sind in Abbildung 6-14 dargestellt. Es ist zu sehen, dass alle Biodieselsorten eine klare Fluoreszenz bei der Anregungswellenlänge von 355 nm aufweisen und miteinander verglichen werden können.

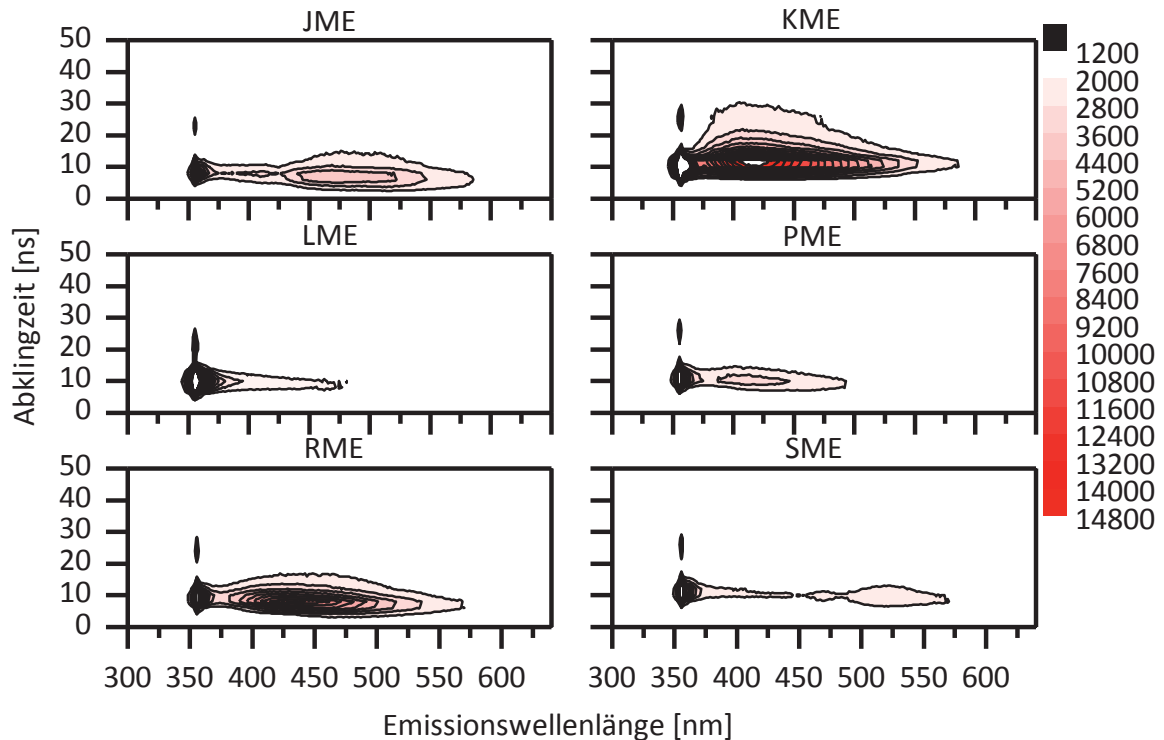


Abbildung 6-14: 3D ZLIF-Fluoreszenzspektren bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm von sechs verschiedenen Biokraftstoffen

Die Fluoreszenzspektren, die mittels Fluorimeter aufgenommen wurden, zeigen, dass Biodiesel im Bereich von 250 bis 900 nm unter den Anregungswellenlängen zwischen 250 und 600 nm fluoresziert (Abbildung 6-15). Die stärkste Fluoreszenz zeigt Biodiesel bei Anregungswellenlängen von 360 - 550 nm. Im Vergleich mit den Messergebnissen der ZLIF-Messungen wird aus den 3D EEM-Fluoreszenzspektren das 2D Diagramm in der Abbildung 6-16 extrahiert. In diesem sind die bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm gemessenen Fluoreszenzintensitäten über der Emissionswellenlänge dargestellt.



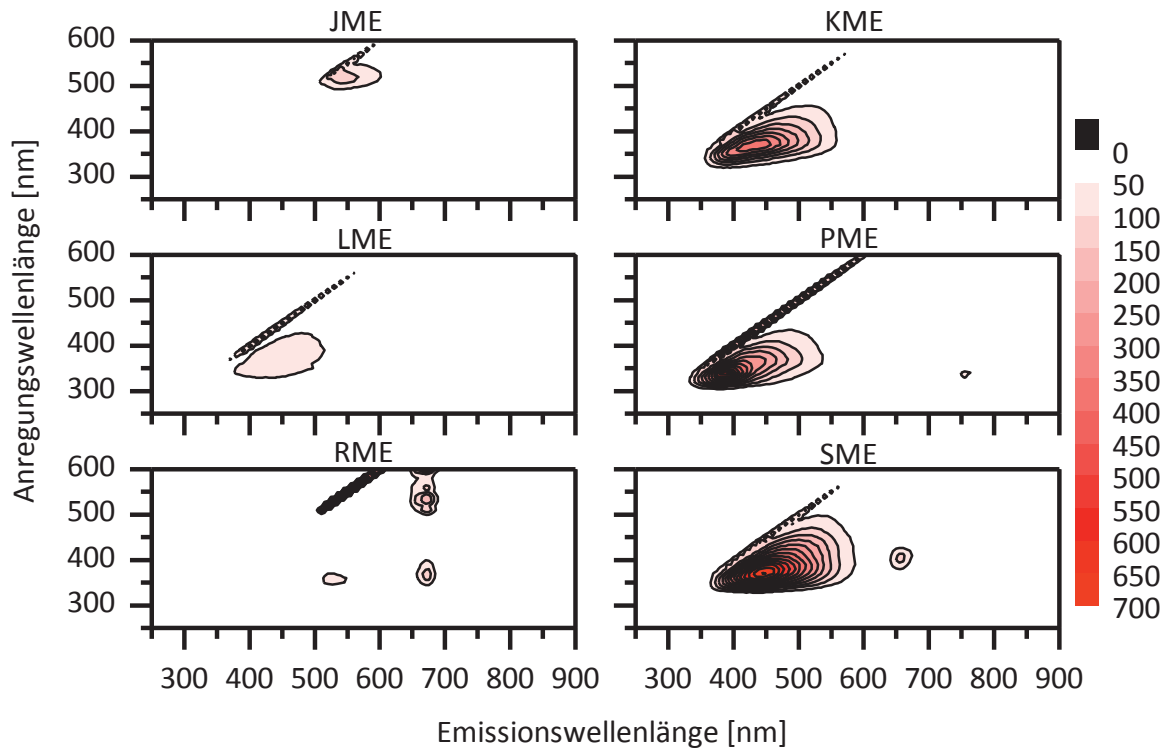


Abbildung 6-15: EEM-Fluoreszenzspektren von sechs verschiedenen Biodieselsorten

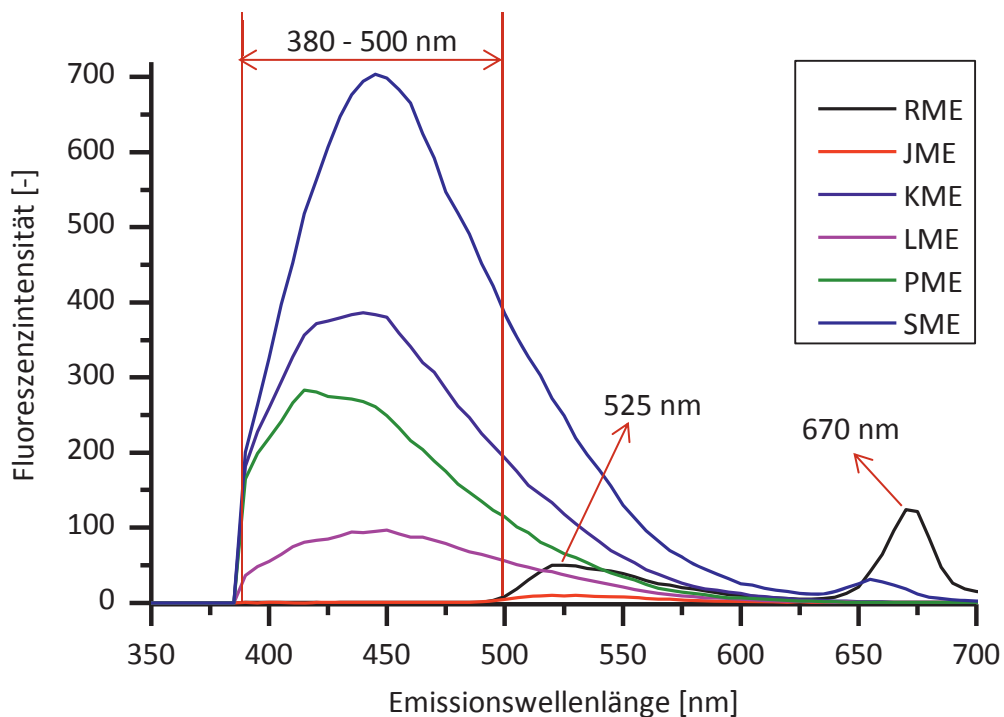


Abbildung 6-16: Emissionsspektren aus der Fluorimeter-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm von verschiedenen Biodieselsorten

Das Diagramm zeigt die Fluoreszenz der sechs Biodieselsorten bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm. Erkennbar sind deutliche Unterschiede im Fluoreszenzverhalten. Hier zeigt sich, dass SME, KME, PME und LME bei den



Emissionswellenlängen zwischen 380 nm und 500 nm eine hohe Fluoreszenz besitzen. Diese ist möglicherweise mit Vitamin E oder Oxidationsprodukten (Epoxide, Hydroperoxyde) assoziiert, die bei der Verfeinerung (engl. Refinement Process) von den Pflanzenölen erzeugt wurden (Cort et al., 1983; Ramos - Lledó et al., 2001; Sayago et al., 2004; Laguerre et al., 2007; Kongbonga et al., 2011). RME und JME haben kaum Fluoreszenz in den Bereichen. Dagegen besitzt RME eine deutliche Fluoreszenz bei den Emissionswellenlängen von 525 und 670 nm. Der Peak bei der Wellenlänge von 525 nm gehört zur Emissionsregion von Vitamin E (Sayago et al., 2004; Kyriakidis und Skarkalis, 2000). Die Fluoreszenz bei der Emissionswellenlänge zwischen 530 nm und 560 nm gehört möglich zu  $\beta$ -Carotin (Riel et al., 1983; Bondarev et al., 2000; Kleinegris et al., 2010). Die Fluoreszenz bei der Emissionswellenlänge von 670 nm stammt von Chlorophyllen (Niewiadomski et al., 1965; Paavoh und Sandro, 1973; Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2005; Kleinegris et al., 2010; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Cert et al., 2000).

Im Gegensatz zu den anderen FAME zeigt JME: JME hat die maximale Fluoreszenz bei der Anregungswellenlänge von ca. 520 nm und Emissionswellenlänge von ca. 540 nm (siehe Abbildung 6-15). Es ist wahrscheinlich, dass die Fluoreszenz von Oligomeren stammt, die während der Lagerung von mehr als zwei Jahren bei Raumtemperatur entstanden sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Biodieselproben sich anhand ihrer statischen Fluoreszenz unterscheiden. Um die zeitaufgelöste Fluoreszenz ebenfalls zur Unterscheidung nutzen zu können, muss die fest eingestellte Anregungswellenlänge von 266 nm auf Wellenlängen zwischen 350 nm und 500 nm erhöht werden. Daher wurde die auf Biodiesel bezogene Analytik mit der ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass der aufgenommene Emissionsmessbereich der ZLIF zwischen 200 und 600 nm liegt und daher die Fluoreszenz der Chlorophylle nicht gemessen werden kann.

### 6.2.3 Bestimmung der Fluorophore im HVO

HVO besteht aus Alkanen und enthält keine Aromaten (Mikkonen 2005; Ruschel 2010). Daher sollte HVO auch keine Fluoreszenz aufweisen. Die ZLIF-Messungen zeigten jedoch eine mit Dieselkraftstoff vergleichbare Fluoreszenzintensität (Fan et al., 2013). Daher wurde versucht, die Fluorophore im HVO zu bestimmen.

Zur Trennung der Fluorophore wurde HVO mit einer Silikagel 60 Chromatographiesäule (polar) nach DIN EN 15553 aufgetrennt. Dazu wurden 50 mL frisches HVO durch 20 g Silikagel 60 aufgetrennt und in vier Fraktionen mit zusammen ca. 18,5 mL aufgefangen. Das restliche HVO (ca. 31,3 mL) wurde durch Dichlormethan von der Säule gespült und danach im Rotationverdampfer aufkonzentriert. Die aufgenommenen Proben wurden mittels GC-MS, UV-Vis, GPC und ZLIF analysiert.

Das Silikagel 60 verfärbte sich sofort nach Kontakt mit HVO rot (Abbildung 6-17). Dieses Phänomen konnte leider nicht geklärt werden.



Abbildung 6-17: Verfärbung des Silikagels 60 nach Kontakt mit HVO

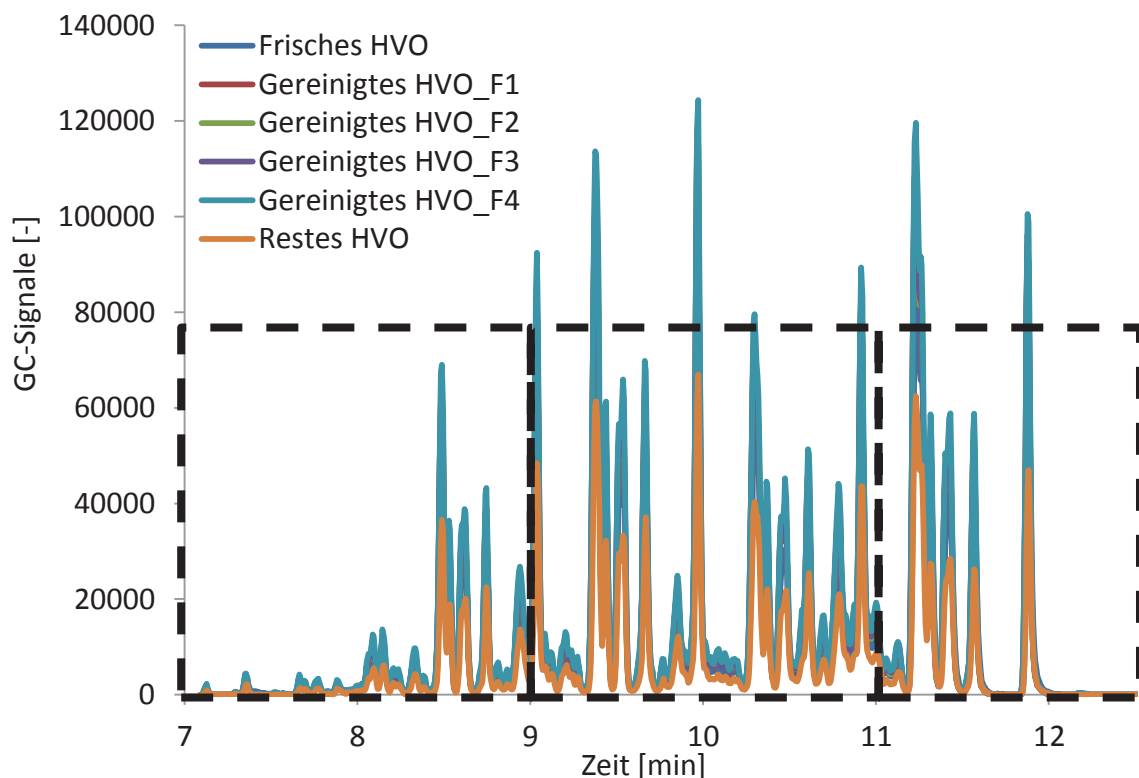


Abbildung 6-18: GC-MS-Messungen für frisches HVO, vier gereinigte Fraktionen von HVO und restliches HVO

Die Ergebnisse der GC-Messungen für das frische HVO, für die vier aufgefangenen Fraktionen und das restliche HVO aus der Säule sind in Abbildung 6-18 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die GC-Diagramme in drei Retentionszeitbereichen vergrößert

(siehe Anhang A9). Die Chromatogramme aller Proben unterscheiden sich nur durch ihre Peakhöhen. Die Peakhöhen sind nicht durch einen internen Standard normiert. Somit kann keine Aussage über die absolute Konzentration einzelner Substanzen gemacht werden. Insgesamt konnte hier keine Auftrennung der Bestandteile des HVO festgestellt werden.

Die ZLIF-Messungen für das frische HVO und das restliche HVO zeigten, dass beide eine starke Fluoreszenz hatten und ihre ZLIF-Spektren fast gleich waren. Das restliche HVO, das durch Dichlormethan gespült und anschließend im Rotationverdampfer aufkonzentriert wurde, hatte eine stärkere Fluoreszenzintensität als das frische HVO, da die Konzentration der Fluorophore im restlichen HVO größer war als die im frischen HVO. Dagegen unterscheiden die Fluoreszenzspektren für die vier gereinigten Fraktionen (Abbildung 6-19). Die erste Fraktion zeigt keine Fluoreszenz und die zweite Fraktion nur eine schwache Fluoreszenz. Die dritte und vierte Fraktion haben sichtbare Fluoreszenz (Abbildung 6-19). Damit konnte das unbekannte Fluorophor im HVO aufkonzentriert werden. Jedoch reichte diese Konzentration immer noch nicht aus, um es im GC-MS zu identifizieren.

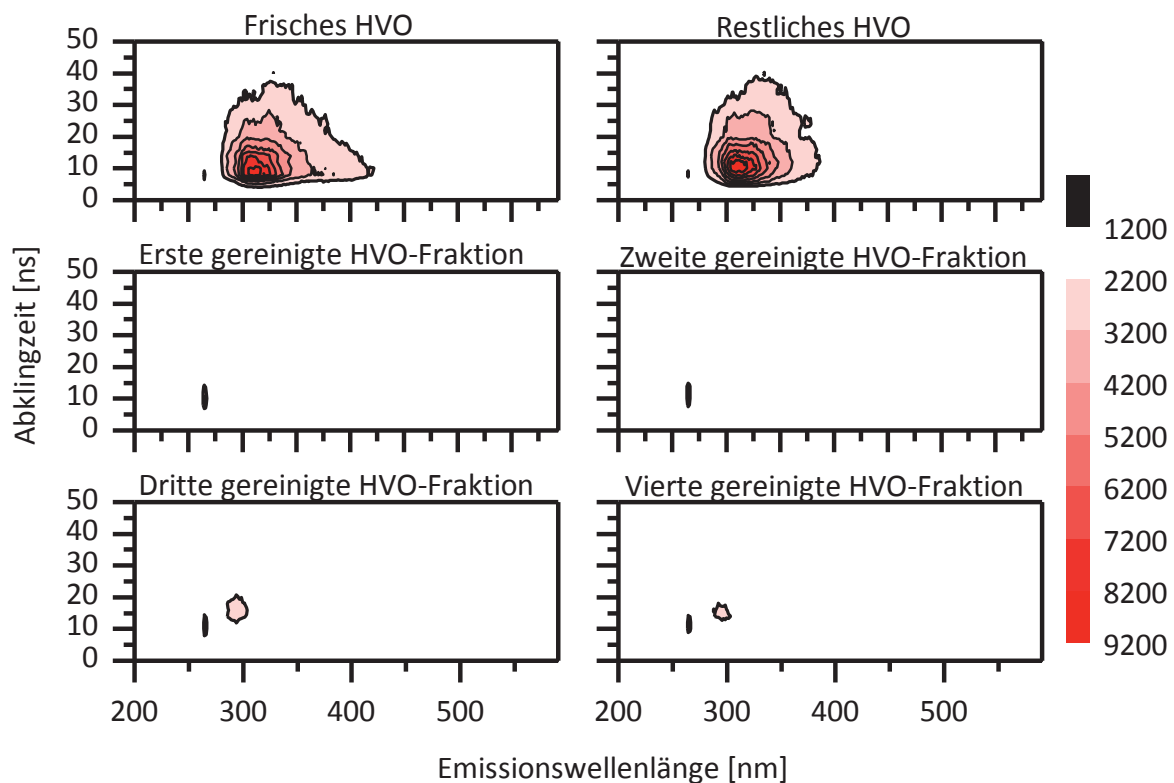


Abbildung 6-19: ZLIF-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm für: frisches HVO, restliches HVO und die vier gereinigten HVO-Fractionen

Eine Literaturrecherche zu Additiven im HVO ergab, dass polare Additive zur Erhöhung der Kältestabilität in Kraftstoffen verwendet werden. Diese sind Reaktionsprodukte von Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid (BTDA) mit Aminoalkoholen oder Aminen mit langkettigen Kohlenwasserstoffgruppen (di-(hydrogenated tallow) amine) (US-Patent 5156655).

Da die Additive (Fluorophore) vermutlich große Moleküle sind, konnten diese nicht mit der GC-Methode analysiert werden. Damit die Fluorophore im HVO trotzdem bestimmt werden konnten, wurden die Proben mittels GPC mit UV-Detektor untersucht, um die Molmasse der möglichen Fluorophore abzuschätzen. Wie in Kapitelabschnitt 4.2.4 dargestellt, kann die aus GPC-Messung bestimmte Molmasse eine Annäherung an die tatsächliche Molmasse sein. Vor den GPC-Messungen wurden einfache UV-Vis-Messungen der Proben durchgeführt, um die geeignete Absorptionswellenlänge für den UV-Detektor der GPC zu bestimmen.

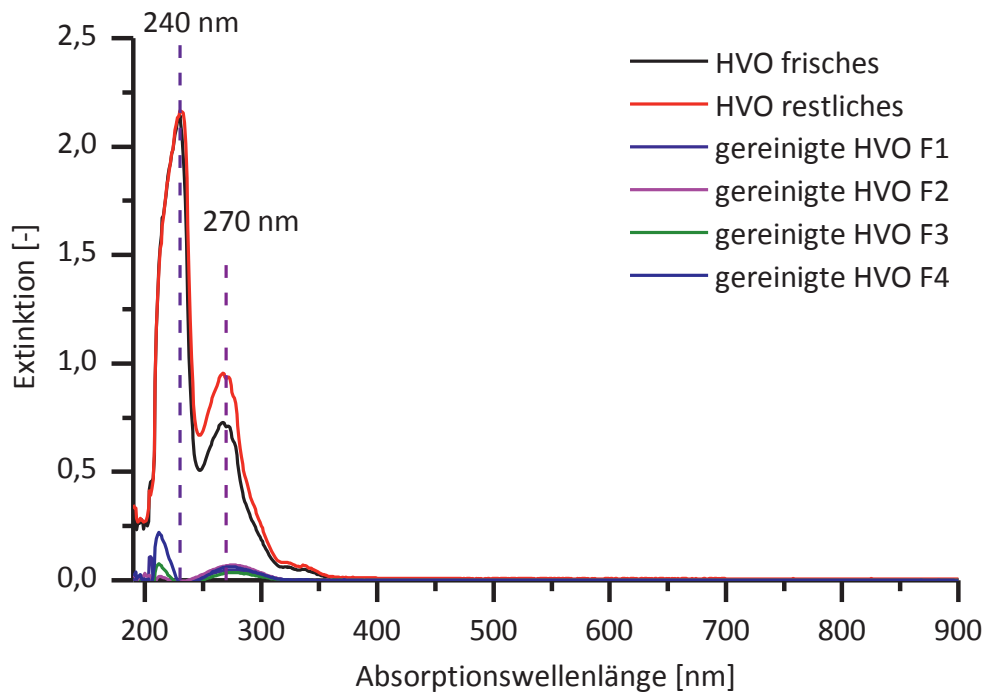


Abbildung 6-20: UV-Vis-Messungen für: frisches HVO, vier gereinigte Fraktionen von HVO und restliches HVO

Die UV-Vis-Absorptionsspektren in Abbildung 6-20 zeigen, dass die größten Unterschiede zwischen dem frischen HVO und dem restlichen HVO, die jeweils viele Fluorophore enthalten, und den gereinigten HVO-Fraktionen mit wenigen Fluorophoren bei den Wellenlängen von 240 nm und 270 nm liegen. Diese Absorptionswellenlängen wurden am UV-Detektor der GPC eingestellt.

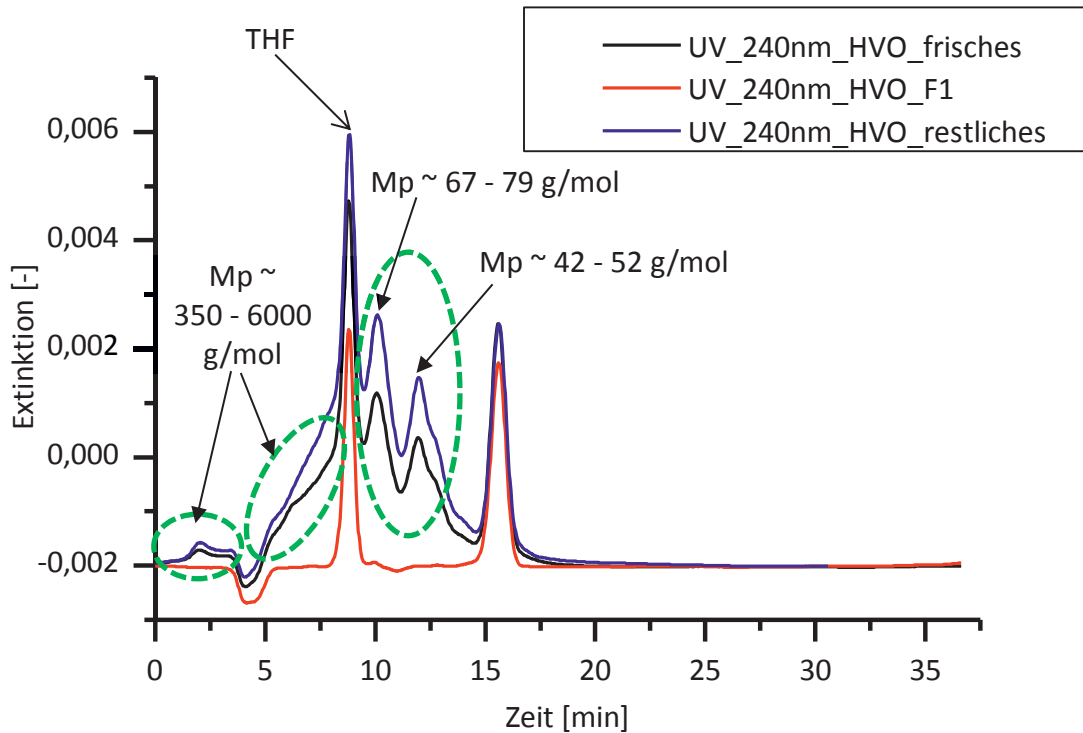


Abbildung 6-21: GPC-Messungen mit UV-Detektor (bei einer Wellenlänge von 240 nm) für das frische HVO, die erste gereinigte HVO-Fraktion und das restliche HVO

Die GPC-Messungen mit einem UV-Detektor bei 240 nm (Abbildung 6-21) zeigen, dass das frische HVO und das restliche HVO drei Peaks bei den gleichen Zeitpunkten besitzen, bei denen die gereinigte Fraktion keine UV-Absorption zeigt. Die relativen Molmassen bei diesen Zeitpunkten können durch die Kalibrierungskurve abgeschätzt werden. Aus dem Massenverteilungsdiagramm sind die möglichen relativen Molmassen  $M_p$  der unbekannt Moleküle ca. 42, 67 und 350 - 6000 g/mol. Da die Moleküle mit den relativen Molmassen von 42 und 67 g/mol kleiner als Tetrahydrofuran (THF) sind, ist es unwahrscheinlich, dass es sich hierbei um Fluorophore handelt. Damit bleiben die Makromoleküle mit einer relativen Molmasse zwischen 350 - 6000 g/mol als mögliche Fluorophore im HVO übrig.

Eine weitergehende Aufklärung der Molekülstruktur wurde in der Forschungsarbeit nicht vorgenommen. Für weitere Untersuchungen reichte die Information aus, dass die Fluoreszenz von HVO auf der Fluoreszenz eines Additivs basiert.

#### 6.2.4 Zusammenfassung von Teilkapitel 6.2

Die Einflüsse von verschiedenen Komponenten auf die Fluoreszenzeigenschaften der Fluorophore in Dieselkraftstoffen können durch die Änderung der Fluoreszenzintensität, der Emissionswellenlängen und der Lebensdauer beobachtet werden. Die Komponenten und die möglichen Fluorophoren in Dieselkraftstoffen sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Auf Basis der Ergebnisse von der vorliegenden Forschungsarbeit und von den Literaturen sind die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen dieser möglichen Fluorophore in Tabelle 6-2 zusammengefasst.



Tabelle 6-1: Übersicht der möglicher Komponenten in Dieselkraftstoffen

Komponenten-Gruppen	Chemische Strukturen	Fluoreszenzeigenschaften
gesättigte/ungesättigte Kohlenwasserstoffe	kurz-/langkettige Alkane mit/ohne Verzweigung; Alkene ohne konjugierte Doppelbindungen; Alkine	keine Fluoreszenz
Monoaromaten, PAK	einzelne oder mehrere Benzolringe <sup>a</sup>	sehr starke Fluoreszenz, Hauptfluorophor
gesättigte/ungesättigte Fettsäuremethylester aus Biokraftstoffen	mit/ohne Doppelbindungen: z. B. Octadecansäuremethylester (C18:0); Z-9-Octadecensäuremethylester (C18:1); Z,Z-9,12-Octadecensäuremethylester (C18:2), Z,Z,Z-9,12,15-Octadecatriensäuremethylester (C18:3) usw. <sup>b</sup>	keine Fluoreszenz
Alkohole	OH-Gruppe	keine Fluoreszenz
kurzkettige Säuren	Ameisensäure und Essigsäure als Hauptsäuren <sup>c</sup>	keine Fluoreszenz
natürliche Antioxidantien in Biodiesel	Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen (Carotinoide) <sup>d</sup> oder aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Tocopherole und Chlorophylle) <sup>e</sup>	Fluoreszenz bei Anregungswellenlängen größer als 300 nm
synthetisierte Antioxidantien	Butylhydroxytoluol (BHT), Tributylcitrat (TBC)	Fluoreszenz bei Anregungswellenlänge kleiner 300 nm.
Hydroperoxide und Epoxide aus gealtertem Biodiesel	Epoxyverbindungen	Schwache Fluoreszenz bei EX = 266 nm, starke Fluoreszenz bei EX = 360nm bis 400 nm <sup>f</sup>
Oligomere aus dem gealtertem Biodiesel	mehrere strukturell gleiche oder ähnliche Einheiten von Epoxiden	Schwache Fluoreszenz bei 266 nm <sup>g</sup> oder hohen Anregungswellenlängen <sup>h</sup> .

a: Ma et al., 1996; Saitoh und Takeuchi, 2006

b: Bamgboye und Hansen, 2008; Akbar et al., 2009; Dauqan et al., 2011; Ogawa et al., 2009, Fang und McCormick, 2006; Osmont et al., 2007

c: Ogawa et al., 2009, Fang und McCormick, 2006

d: Riel et al., 1983; Bondarev et al., 2000; Kleinegris et al., 2010

e: Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2005; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Franke et al., 2010; Kleinegris et al., 2010; Cert et al., 2000; Kongbonga et al., 2011; Yang et al., 2013

f: statisches Fluoreszenzspektrum von Epoxiden aus C18:1 in Diethyl Ether in Anhang A5

g: ZLIF-Spektrum von Oligomern aus gealtertem RME in Abbildung 6-11

h: statisches Fluoreszenzspektrum von Oligomern aus gealtertem RME in Abbildung 6-12

*Tabelle 6-2: Die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen der Fluorophore*

Fluorophore	Absorptions-/Emissionsmaxima	Anmerkung
Vitamin E ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\alpha$ -Tocopherole)	290 nm/320 nm <sup>a</sup> , 294 nm/325 nm <sup>b</sup> , 325 nm/365 nm <sup>a</sup> , 298 nm/334 nm <sup>c</sup> , 340 nm/380 nm <sup>a</sup> , 350-360 nm/ 525 nm <sup>d</sup> ; 295 nm/311-317 nm <sup>e</sup> ,	Die Wellenlängen wurden bei dieser Arbeit bestätigt.
Chlorophylle <sup>f</sup>	370 nm/670 nm, 410 nm/670 nm, 510 nm/670 nm, 530 nm/670 nm and 560 nm/670 nm	Die Wellenlängen wurden bei dieser Arbeit bestätigt.
$\beta$ -Carotin <sup>g</sup>	425 nm/530 nm, 451 nm/527 nm, 457 nm/534 nm, 463 nm/540 nm, 350- 550 nm/560 nm	
Zeaxanthin <sup>h</sup>	400 - 450 nm/555-560 nm	
Butylhydroxytoluol (BHT) <sup>i</sup>	300 nm/320 nm	Die Wellenlängen wurden bei dieser Arbeit bestimmt.
Tributylcitrat (TBC) <sup>j</sup>	270 nm/295 nm	Die Wellenlängen wurden bei dieser Arbeit bestimmt.
Hydroperoxide/Epoxide	370 nm/450 nm <sup>k</sup> , 340 nm/405 nm <sup>l</sup> , 350 nm/445 nm <sup>l</sup>	Die Wellenlängen wurden bei dieser Arbeit bestätigt
Oligomers/Polymer	440 - 460 nm/505 - 530 nm <sup>m,n</sup>	EX/EM steigten mit der Alterungsdauer (Rotverschiebung). Die Wellenlängen wurden bei dieser Arbeit bestimmt.

a: statisches Fluoreszenzspektrum von  $\alpha$ -Tocopherolen (Vitamin E) in n-Hexan in Anhang A2

b: aus (Cort et al., 1983)

c: aus (Ramos-Lledó et al., 2001)

d: aus (Kyriakidis und Skarkalis 2000; Sayago et al., 2004)

e: aus (Aranda et al., 1989)

f: aus (Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2005; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Cert et al., 2000)

g: Riel et al., 1983; Bondarev et al., 2000; Kleinegris et al., 2010

h: Wieslaw et al., 1990

i: statisches Fluoreszenzspektrum von Butylhydroxytoluol (BHT) in n-Hexan in Anhang A3

j: statisches Fluoreszenzspektrum von Tributylcitrat (TBC) in n-Hexan in Anhang A4

k: Sayago et al., 2004; Laguerre et al., 2007; Kongbonga et al., 2011; Magalhães et al., 2014; Fan et al., 2013

l: statisches Fluoreszenzspektrum von Epoxiden aus C18:1 in Diethyl Ether in Anhang A5

m: ZLIF-Spektrum von Oligomers aus gealtertem RME in Abbildung 6-11

n: statisches Fluoreszenzspektrum von Oligomers aus gealtertem RME in Abbildung 6-12





Tabelle 6-1 zeigt, dass Einflussmöglichkeiten auf einzelne Fluorophore durch aus neun Substanzgruppen mit mehr als 100 Einzelsubstanzen untersucht werden müssten, um die Wechselwirkungen genau zu bestimmen. Dies war im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht möglich. Zudem ist es nicht sicher, ob alle Wechselwirkungen auch bei eingehenderer Untersuchung aufgedeckt werden könnten:

Theoretisch kann eine Identifizierung von Dieselkraftstoffblends mittels der Fluoreszenzeigenschaften der dazugehörigen Fluorophore erreicht werden. Dazu muss das zeitaufgelöste oder statische Fluoreszenzspektrum der Dieselkraftstoffblends dem linearen Mischungsmodell (LMM) folgen. Dann kann eine Trennung der Spektren von einzelnen Fluorophoren mit speziellen Auswertalgorithmen (EM-Algorithmus, PARAFAC-Modell usw.) erreicht werden. Jedoch ist dieser Idealfall für die Dieselkraftstoffe aufgrund der Vielfalt der fluoreszierenden und der nichtfluoreszierenden Stoffe sowie durch viele unbekannte Wechselwirkungen nicht gegeben. Es ist auch deutlich, dass aufgrund des Fluoreszenzlöschungseffekts keine lineare Beziehung zwischen Fluoreszenzintensität und Analytenkonzentration auftritt. Auch ist keine Literatur über die ZLIF-Eigenschaften der Fluorophore in Dieselkraftstoffen zu finden. Die publizierten Berichte fokussieren sich auf die Identifizierung und Quantifizierung der Gemische von Fluorophoren in einem geeigneten Lösungsmittel (Bünting, 1999, Ziegenhals, 2008). Die untersuchten Fluorophore sind dabei meistens die 15 EPA-PAK, die von der amerikanischen Bundesumweltbehörde (US-Environmental Protection Agency) zusammengestellt und stellvertretend für die Gruppe der PAK in Umweltproben untersucht wurden (EPA 1982).

In dieser Forschungsarbeit wurde gezeigt, dass eine Identifizierung von Dieselkraftstoffen durch das Vergleichen ihrer gesamten ZLIF-Eigenschaften einschließlich ihrer Wechselwirkungen untereinander erreicht werden kann. Diese Methodik ähnelt der zur Charakterisierung und Identifizierung der Erdöl-Gruppe angewendete Fingerpreterkennungs-Technik (Pharr et al., 1992; Patent US6633043) und ist im Vergleich zur Identifizierung der Kraftstoffe durch die ZLIF-Eigenschaften einzelner Fluorophore einfacher durchführbar.

### 6.3 Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffen anhand ihrer Fluoreszenzeigenschaften

#### 6.3.1 Unterscheidung der Kraftstoffe mittels ZLIF

##### 6.3.1.1 Unterscheidung der kommerziellen Dieselkraftstoffe

Zum Unterscheiden von marktüblichen Dieselkraftstoffen und Biodieselmischungen unterschiedlicher Mineralölkonzerne in Deutschland, z. B. Aral, Shell, OMV, ESSO usw. wurden die zeitaufgelösten Fluoreszenzeigenschaften der Dieselkraftstoffe mittels ZLIF-Methode untersucht. Die ZLIF-Messergebnisse bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm werden in 3D-Diagrammen dargestellt (Abbildung 6-22).

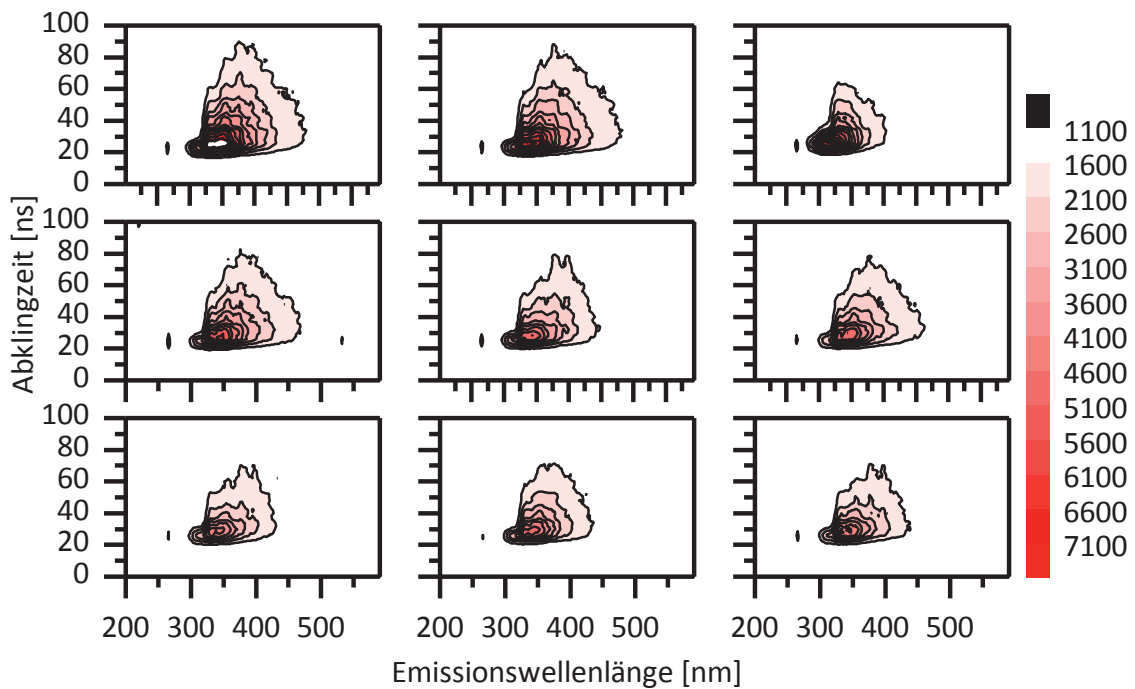


Abbildung 6-22: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm für die verschiedenen, marktüblichen Dieseldieselkraftstoffe (oben von links nach rechts: Agip Diesel, Aral Diesel und Aral Ultimate; mitte von links nach rechts: ESSO Diesel, OMV Diesel, Pinoil Diesel; unten von links nach rechts: Shell Fuel Save, Shell V-Power, Walther Diesel)

Schon mit bloßem Auge ist zu erkennen, dass sich die Kraftstoffe in ihren Spektren unterscheiden. Die Dieseldieselkraftstoffe haben ähnliche Fluoreszenz, können jedoch unterschieden werden.

Zum besseren Vergleich sind die 2D-LIF-Spektren von den drei Dieseldieselkraftstoffen (Aral Diesel, OMV Diesel und Shell Fuel Save) in Abbildung 6-23 beispielhaft gezeigt, die aus oben gezeigten 3-D ZLIF-Spektren extrahiert wurden. Es ist zu sehen, dass die Unterscheidung der drei Dieseldieselkraftstoffe bei den Emissionswellenlängen von ca. 308 nm, 330 nm, 343 nm und 353 nm besonders deutlich sind. Weiterhin ist zu sehen, dass die Spektren von Aral Diesel und OMV Diesel beim Wellenlängenbereich zwischen 280 nm und 330 nm ähnlich sind und ihre Fluoreszenzintensität deutlich größer als die von Shell Fuel Save ist. Vermutlich sind die PAK mit ein und zwei Ringen in Shell Fuel Save in geringeren Mengen vorhanden als in den anderen Dieseldieselkraftstoffen. Dagegen sind die Spektren von Aral Diesel und Shell Fuel Save bei Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 500 nm ähnlich und ihre Fluoreszenzintensität größer als die von OMV Diesel. Die PAK mit mehr als zwei Ringen könnten daher in OMV Diesel in geringerer Konzentration vorliegen, als in Aral Diesel und Shell Fuel Save.

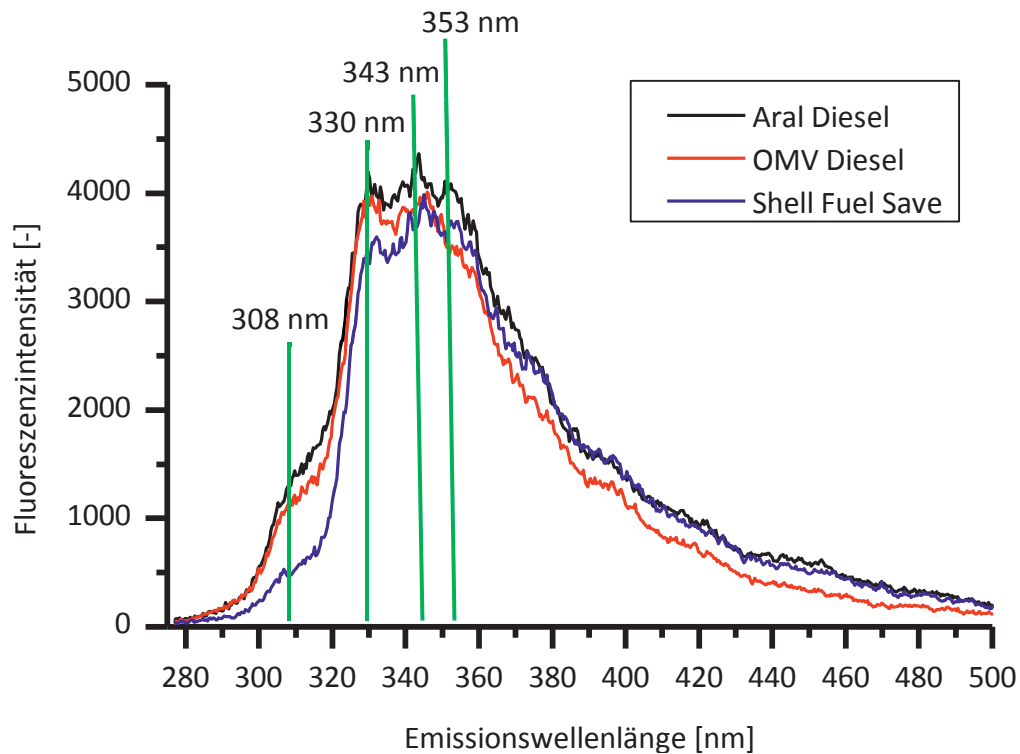


Abbildung 6-23: LIF-Spektren aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm bei marktüblichen Dieselkraftstoffen, die ähnliche Fluoreszenzeigenschaften haben

Anschließend wurden das Abklingverhalten von diesen Dieselkraftstoffen bei der ausgewählten Emissionswellenlänge von 343 nm verglichen, bei der ihre Fluoreszenzintensität maximal ist (Abbildung 6-24). Die Lebensdauer und die Fluoreszenzintensität bei der Emissionswellenlänge von 343 nm sind in Tabelle 6-3 gezeigt. Zur Vereinfachung wurde die Intensität von allen Dieselkraftstoffen auf die von Shell Fuel Save normiert und in Prozent (%) ausgedrückt.

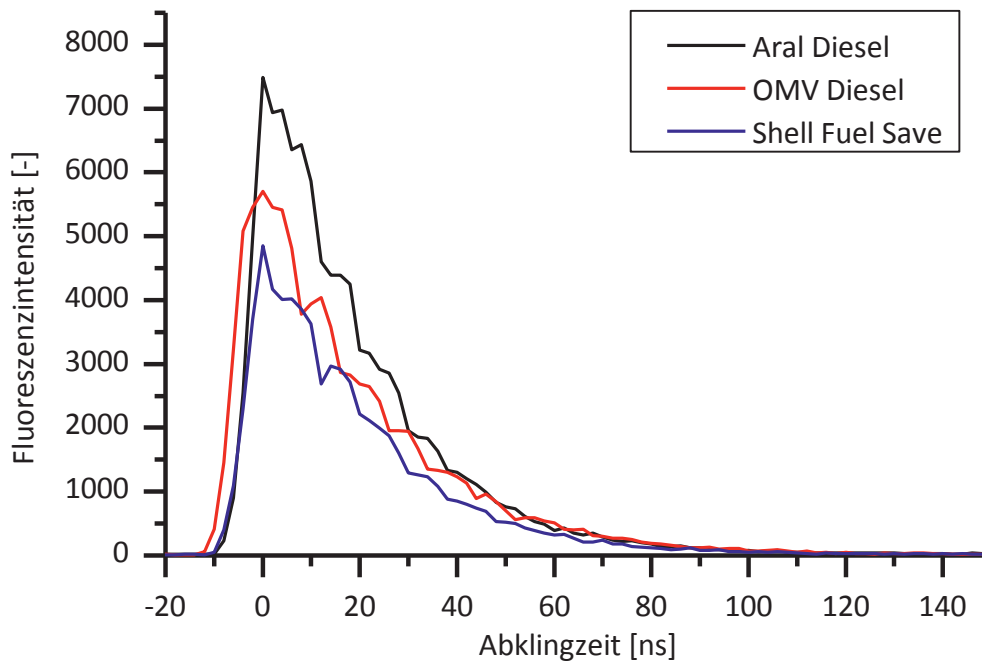


Abbildung 6-24: Abklingverhalten aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm von drei marktüblichen Dieseldieselkraftstoffen bei einer Emissionswellenlänge von 343 nm

Tabelle 6-3: Lebensdauern in ns und Fluoreszenzintensität von drei marktüblichen Dieseldieselkraftstoffen bei einer Emissionswellenlänge von 343 nm und einer Anregungswellenlänge von 266 nm

Dieseldieselkraftstoffe	Lebensdauer [ns]	norm. Fluoreszenzintensität [%]
Aral Diesel	20,2	109
OMV Diesel	22,3	101
Shell Fuel Save	20,9	100

Es ist zu sehen, dass die Lebensdauer von drei Dieseldieselkraftstoffen bei einer Emissionswellenlänge von 343 nm unterschieden werden konnten. Da OMV Diesel die größte Lebensdauer hat, besitzt es die schwächste Polarität (Murov et al., 1993). Die Unterscheidung der Fluoreszenzintensität dieser drei Dieseldieselkraftstoffe ist also deutlich.

Zum Vergleichen und zur Validierung der ZLIF-Messungen wurden Messungen von Aral Diesel, OMV Diesel und Shell Fuel Save mittels GC-MS durchgeführt. Die Gaschromatogramme der drei Dieseldieselkraftstoffe sind fast identisch. Die MS-Analyse zeigt, dass Peaks und damit die im Kraftstoff vorkommenden Substanzen weitgehend identisch sind. Die Konzentrationsverteilung der Hauptinhaltsstoffe variiert in engen Grenzen (Abbildung 6-25). Diese Hauptinhaltsstoffe sind Alkane, die nicht zur Fluoreszenz beitragen. Durch die Vielzahl aller Komponenten konnten die in vergleichsweise geringen Mengen vorkommenden Fluorophore nicht identifiziert werden. Ihre Konzentrationsunterschiede

reichen jedoch aus, um auch ähnliche Kraftstoffe mit gleichen Hauptinhaltsstoffen in leicht unterschiedlichen Konzentrationen zu unterscheiden.

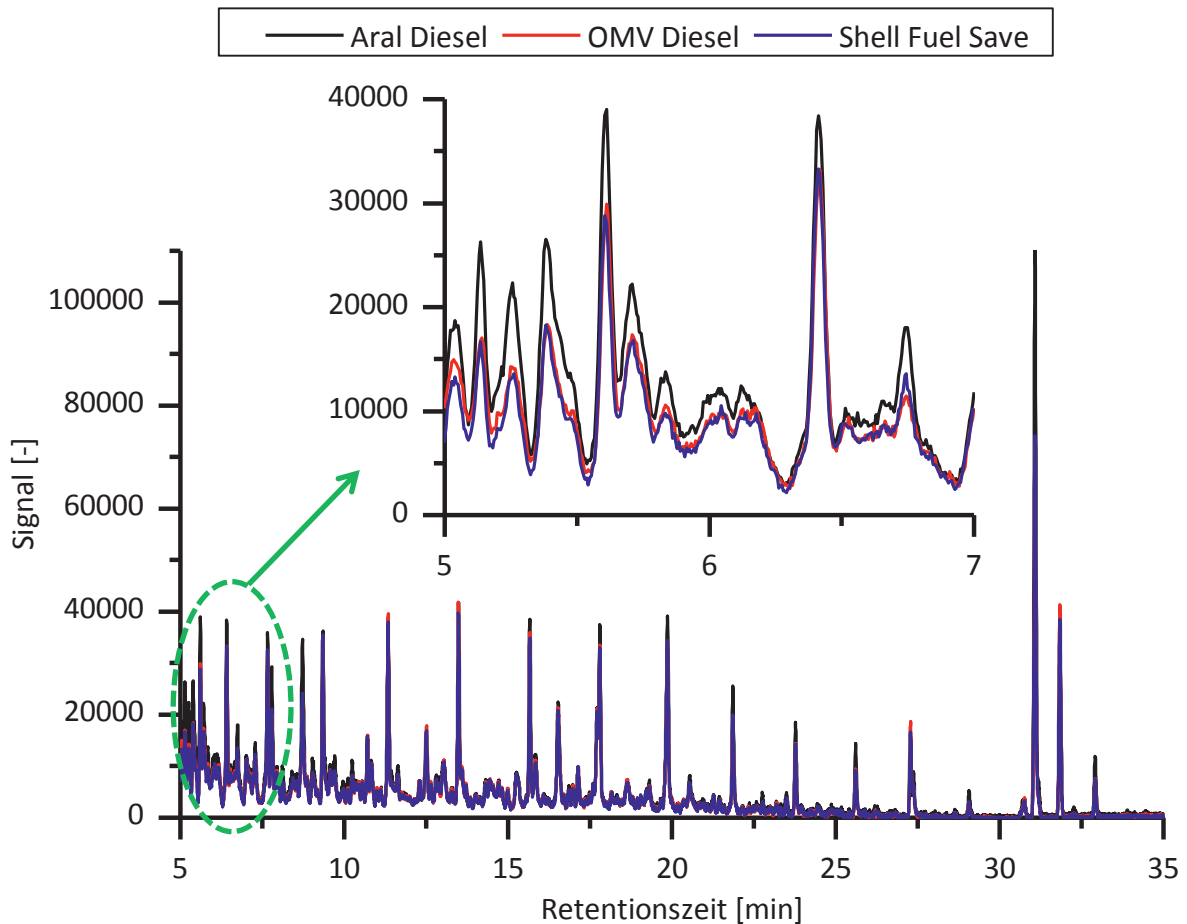


Abbildung 6-25: Gaschromatogramme für Aral Diesel (schwarz), OMV Diesel (rot) und Shell Fuel Save (blau)

### 6.3.1.2 Unterscheidung von Kraftstoffen und Ölen

Von den in der Forschungsarbeit untersuchten Kraftstoffen und Ölen wurden die ZLIF-Spektren entsprechend Kapitelabschnitt 4.2.1.2 gemessen. Als Beispiel werden hier 15 typische Kraftstoffe und Öle ausgewählt, da eine Darstellung aller Kraftstoffe zu unübersichtlich wäre. Diese Kraftstoffe sind die Referenz CEC Dieselkraftstoffe, marktübliche Dieselkraftstoffe von Tankstellen in Deutschland und im Ausland, hydriertes Pflanzenöl (HVO), der Blend P11 aus dem Projekt 1,5. Generation des Thünen-Instituts für Agrartechnologie, Biodiesel (RME und PME) und der gealterter RME (RMEalt), Benzin Shell Super E10, Motoröl und Hydrauliköl. In Abbildung 6-26 und Abbildung 6-27 werden die ZLIF-Spektren dieser Kraftstoffe bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm bzw. 355 nm dargestellt.

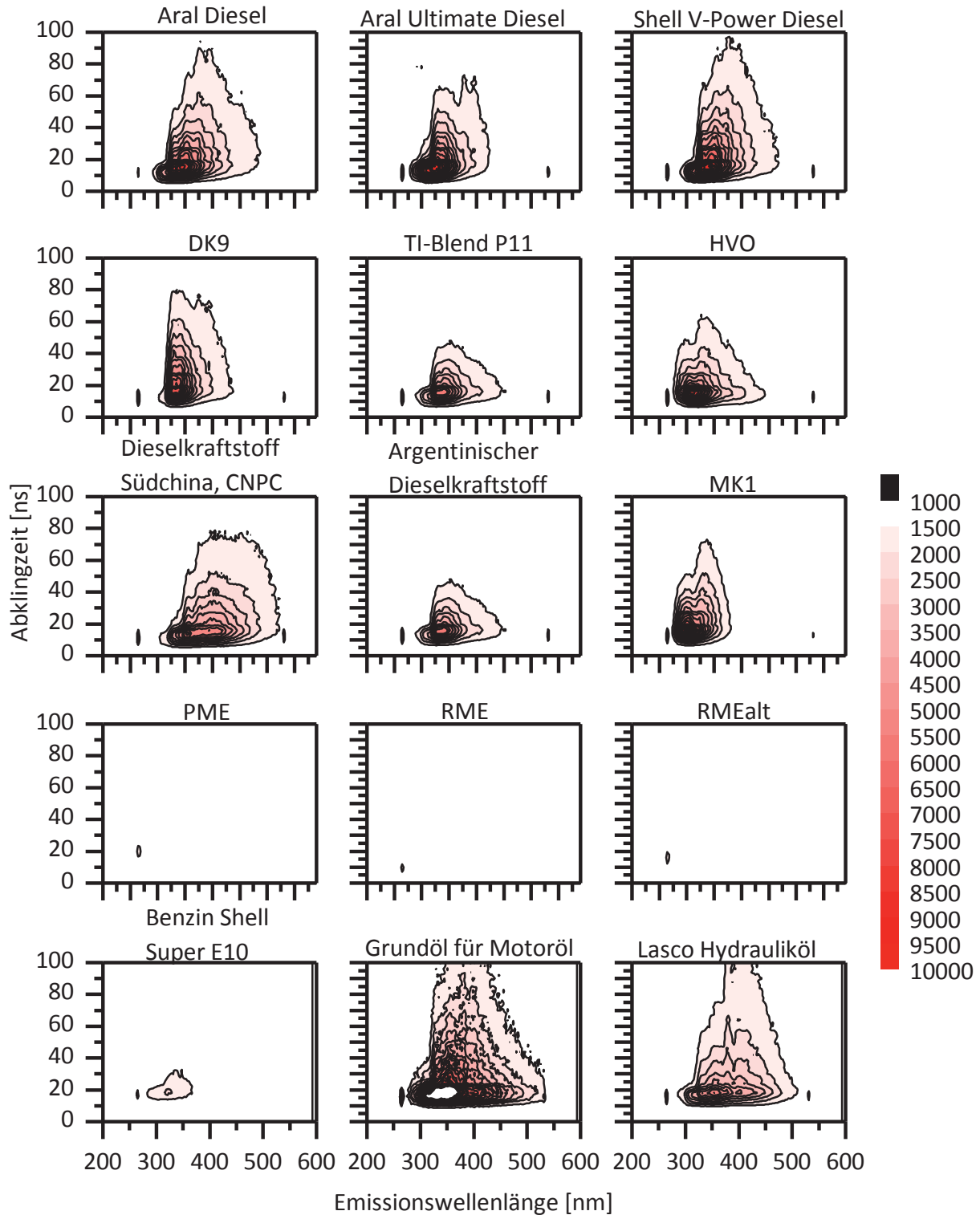


Abbildung 6-26: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm für verschiedene Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoff, Motoröl und Hydrauliköl

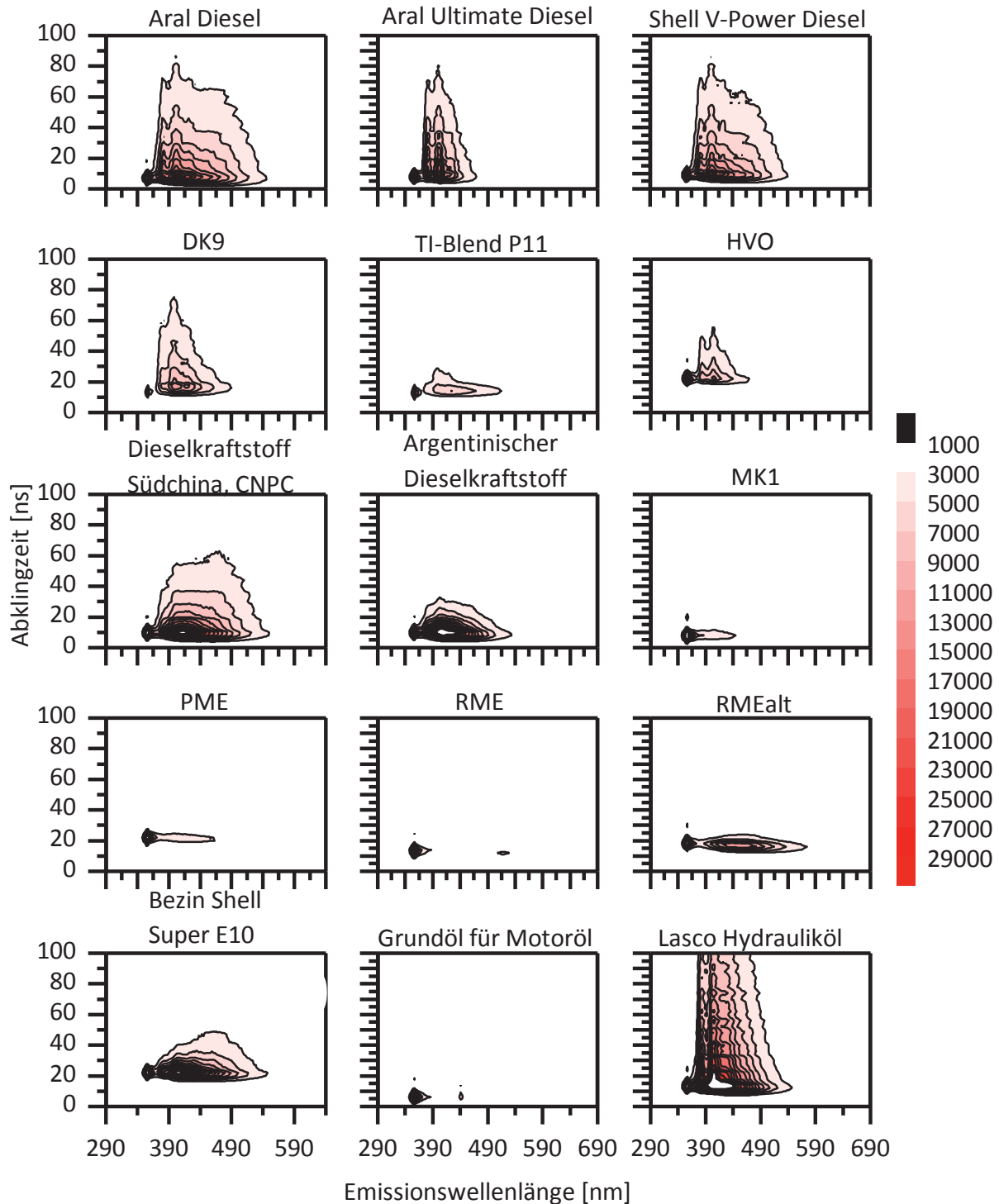


Abbildung 6-27: ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm für verschiedene Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoff, Motoröl und Hydrauliköl

Es ist zu sehen, dass sich die Kraftstoffe in ihren Spektren bei beiden Anregungswellenlängen von 266 nm und 355 nm unterscheiden.

Für jede Kraftstoffprobe wird eine Zwei-Wege-Messmatrix  $\underline{X} \in \mathbb{R}^{W \times Z}$  aufgebaut, die  $W = 552$  Wellenlängen und  $Z = 100$  Zeitpunkte umfasst. Das bedeutet, dass die Messmatrix einer ZLIF-Messung aus 55.200 Messpunkten besteht. Für die Messung von  $K$  Proben wird die



Matrix zu einer (K x W x Z) Drei-Wege-Datenmatrix  $\underline{X}$  zusammengefasst. Diese Datenmatrix besitzt so viele Datenpunkte, dass sie mit dem vorhandenen Computer (Intel® Core™ 2 Duo CPU, 2,20 GHz; Physikalischer Speicher 4 GB, im Cache 1,6 GB) mit einem akzeptablen Zeitaufwand nicht mehr berechnet werden kann.

Wie in Teilkapitel 3.1 beschrieben, kann bei einem einzigen Fluorophor die Lebensdauer bei der Emissionswellenlänge der maximalen Fluoreszenzintensität seine zeitaufgelösten Fluoreszenzeigenschaften am besten widerspiegeln. Für Fluorophorgemische oder Dieseldieselkraftstoff sind die Lebensdauern der charakteristischen Emissionswellenlängen die wichtigsten Parameter, die die Fluoreszenzgemische besitzen.

Die charakteristischen Wellenlängen, bei denen die Lebensdauern berechnet werden, wurden vorher ausgewählt werden. Damit konnte die Lebensdauer der Fluoreszenz der Kraftstoffe am besten beschreiben werden. Durch die Analyse der Fluoreszenzspektren von allen vorhandenen fossilen und biogenen Dieseldieselkraftstoffen wurden die zehn charakteristischen Emissionswellenlängen (300, 328, 338, 355, 377, 396, 407, 414, 423 und 470 nm) ausgewählt. Indem von den 552 aufgenommenen Wellenlängen nur zehn ausgewählt wurden, konnte so die Datenmenge der ZLIF-Messungen stark reduziert werden. Die Lebensdauern bei den Wellenlängen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm wurden wie in Teilkapitel 3.1 berechnet und in eine Datenbank eingegeben (siehe Tabelle 6-4).

*Tabelle 6-4: Lebensdauern in ns von 15 Kraftstoffen und Ölen bei zehn charakteristischen Emissionswellenlängen, bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm*

Kraftstoffe	Charakteristische Emissionswellenlängen [nm]									
	300	328	338	355	377	396	407	414	423	470
Aral Diesel	14,2	11,7	12,1	18,7	29,4	37,7	37,1	39,2	41,3	92,7
Aral Ultimate Diesel	6,5	15,4	16,4	18,5	36,3	62,7	65,2	78,3	100,1	722,5
Shell V-Power Diesel	13,4	14,5	15,0	22,0	34,8	44,3	44,2	46,6	51,2	100,7
DK9	30,7	22,1	21,6	23,6	36,1	51,4	45,2	46,9	44,4	74,0
TI-Blend P11	22,4	22,3	22,6	24,8	35,5	56,7	46,7	67,1	84,5	152,8
HVO	11,6	16,5	18,6	21,0	22,4	22,0	20,7	21,6	22,5	25,8
CNPC Diesel, Südchina	29,2	8,1	8,5	14,5	20,3	22,2	22,0	22,4	23,9	43,7
Argentinischer Diesel	12,4	10,5	10,6	13,0	16,1	17,4	16,6	18,5	18,1	25,4
MK1	10,7	21,5	26,2	31,0	33,1	39,3	38,7	47,5	54,6	69,3
PME	26,9	28,5	37,2	42,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
RME	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	36,2	21,5	34,4	28,9	33,4
RMEalt	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	184,8	197,7	0,0	196,2	122,0





## 6 Ergebnisse

Kraftstoffe	Charakteristische Emissionswellenlängen [nm]									
	300	328	338	355	377	396	407	414	423	470
Benzin Shell Super E10	15,9	12,7	13,6	16,5	21,8	28,0	20,7	31,8	32,2	72,1
Grundöl für Motoröl	7,8	16,1	17,4	21,4	28,5	28,5	27,0	25,4	24,4	20,8
Lasco Hydrauliköl	10,0	17,2	17,7	20,7	32,4	34,0	34,1	35,1	33,3	30,6

Ebenso wurden die Lebensdauern bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm in einer Datenbank gespeichert (siehe Tabelle 6-4).

*Tabelle 6-5: Lebensdauern in ns von 15 Kraftstoffen und Ölen bei zehn charakteristischen Emissionswellenlängen, bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm*

Kraftstoffe	Charakteristische Emissionswellenlängen [nm]									
	383	388	400	410	418	444	460	464	478	525
Aral Diesel	27,3	26,1	27,0	24,3	24,6	26,3	29,5	30,4	33,3	38,8
Aral Ultimate Diesel	27,3	28,2	29,6	28,1	29,8	31,0	36,0	38,5	53,7	79,1
Shell V-Power Diesel	28,4	26,7	28,0	24,8	24,2	26,3	28,8	29,7	32,8	37,9
DK9	34,2	32,4	30,0	25,5	24,3	21,6	23,6	25,4	30,5	41,4
TI-Blend P11	21,7	20,9	18,6	16,2	15,1	12,6	11,7	11,8	11,9	14,5
HVO	21,6	20,2	21,2	20,4	19,9	19,2	19,2	18,4	17,1	20,7
CNPC Diesel, Südchina,	16,1	15,7	16,2	15,2	15,6	19,0	22,8	24,3	28,0	36,8
Argentinischer Diesel	9,5	9,4	9,3	8,9	9,1	10,4	11,6	11,9	13,6	18,0
MK1	16,9	17,7	18,1	16,5	16,0	16,2	16,8	17,5	17,2	23,0
PME	11,2	12,7	12,1	11,2	11,1	12,7	13,0	13,4	14,4	20,4
RME	11,4	15,4	13,3	13,0	11,0	13,2	13,5	13,6	13,5	14,8
RMEalt	8,2	9,9	7,9	7,0	6,5	7,1	7,0	7,2	7,2	9,3
Benzin Shell Super E10	6,9	7,7	7,6	8,5	9,6	13,5	15,6	16,2	18,3	21,5
Grundöl für Motoröl	16,5	21,0	22,1	21,8	22,6	57,1	42,3	49,3	43,3	36,8
Lasco Hydrauliköl	36,0	31,9	35,3	34,7	33,9	32,6	32,0	31,6	30,9	29,7

Wenn keine Fluoreszenz bei den Emissionswellenlängen detektiert werden konnte, wird die Fluoreszenzlebensdauer bei den entsprechenden Emissionswellenlängen als null definiert. Alle Werte der Lebensdauern wurden durch mindestens fünfmal Wiederholungsmessungen ermittelt. Die absolute Abweichung der berechneten Lebensdauern sind ca.  $\pm 0,5$  ns.

### 6.3.1.3 PCA der ZLIF-Messungen von Kraftstoffen

Die zeitaufgelöste Fluoreszenzeigenschaft der verschiedenen Kraftstoffe ist in ZLIF-Spektren und fokussiert sich auf die Lebensdauer. Zur Charakterisierung und Identifizierung der Kraftstoffe kann die PCA-Methode durchgeführt werden.

#### U-PCA der ZLIF-Spektren

Die Dimension der Zwei-Wege-Matrix von neun Dieselkraftstoffen/Biodieselblends (siehe Kapitelabschnitt 6.3.1.2) ist  $9 \times 9200$ . Der Score-Biplot für die ersten zwei Hauptkomponenten (PC1 und PC2) in der U-PCA dieser Matrix wird in Abbildung 6-28 gezeigt. Um den statistischen Messfehler abschätzen zu können, wurde jeder Dieselkraftstoff fünfmal gemessen und in die Abbildung eingetragen.

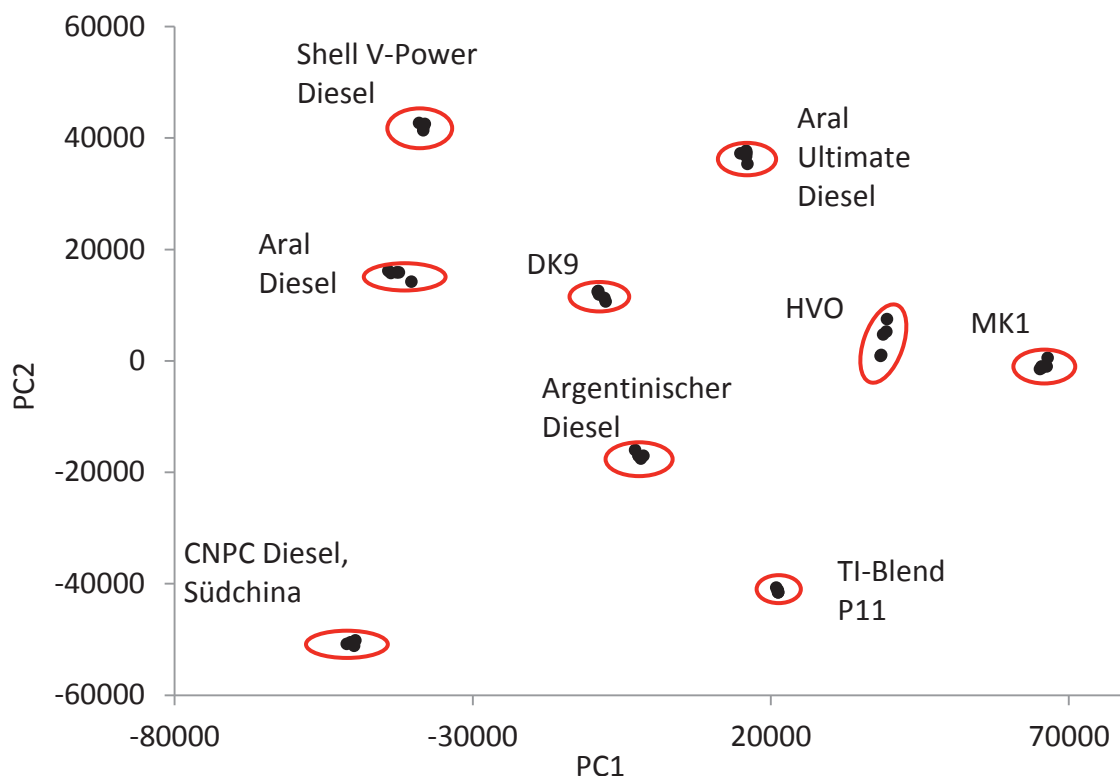


Abbildung 6-28: Score-Biplot für die zwei Hauptkomponenten (PC1:  $p_1 = 67\%$  und PC2:  $p_2 = 26\%$ ) in der U-PCA von der ( $9 \times 9200$ ) Zwei-Wege-Matrix, aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm

In Abbildung 6-28 ist zu sehen, dass die Streuung der Score-Punkte innerhalb jedes Clusters im Vergleich mit dem Abstand der Cluster untereinander sehr klein ist. Des Weiteren sind diese Score-Cluster aufgrund ihrer Lage gut zu unterscheiden. Das heißt, dass es möglich ist, die verschiedenen Dieselkraftstoffe durch ihre ZLIF-Spektren zu unterscheiden. Im Score-Plot ist außerdem gut zu erkennen, dass es die größten Unterschiede von ZLIF-Eigenschaften zwischen Dieselkraftstoff CNPC-Diesel (Südchina) und MK1 gibt.

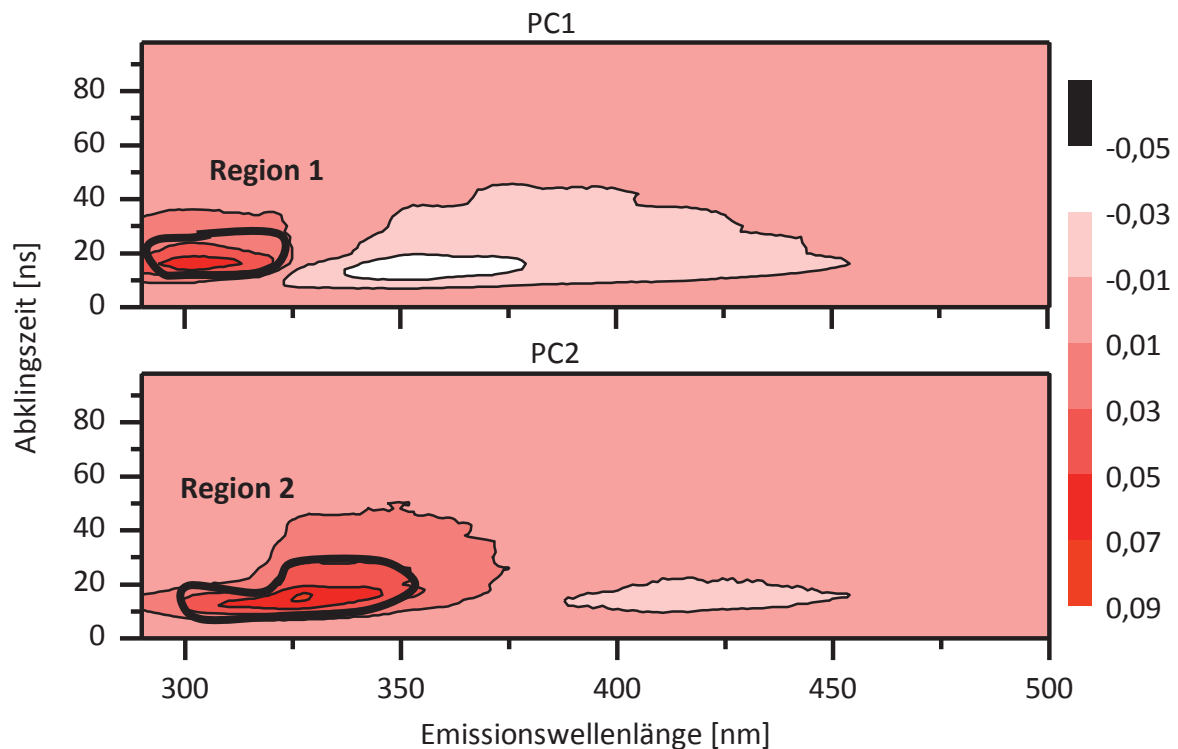


Abbildung 6-29: Ladungs-Plot für PC1 (oben) und PC2 (unten) aus der U-PCA von der (9 x 9200) Zwei-Wege-Matrix [Proben x (Anzahl der Emissionswellenlängen x Anzahl der Abklingzeit)]

Die neu betrachteten Dieseldieselkraftstoffe wurden vor allem entlang der PC1-Achse getrennt. Dieseldieselkraftstoff CNPC-Diesel (Südchina) hat die negativsten Score-Werte, dagegen hat MK1 die positivsten Score-Werte. Abbildung 6-29 (oben) zeigt, dass die hohen Faktorladungen (großer Beitrag) von PC1 in der Region 1 liegen. Diese besitzen die kürzeren Emissionswellenlängen (290 - 320 nm) und Abklingzeiten (15 - 25 ns). Deshalb hat MK 1, der die positivsten Score-Werte in PC1 besitzt, die stärkste Fluoreszenzintensität in dieser Region. Ebenso hat der Dieseldieselkraftstoff CNPC-Diesel (Südchina) der die negativsten Score-Werte im PC1 hat, die schwächste Fluoreszenzintensität in dieser Region.

Im Gegensatz dazu sind die hohen Faktorladungswerte von PC2 auf die Region 2 bezogen die längere Emissionswellenlängen (300 - 360 nm, Abbildung 6-29 unten) und Abklingzeiten (10 - 35 ns) aufweist. Mit PC2 können die Dieseldieselkraftstoffe nicht so gut wie mit PC1 unterschieden werden. Jedoch ist ersichtlich, dass der Dieseldieselkraftstoff CNPC-Diesel (Südchina) und der TI-Blend P11, die die negativsten Score-Werte in PC2 haben, die schwächste Fluoreszenzintensität bei der Region 2 besitzen. Shell V-Power Diesel, der die positivsten Score-Werte in PC2 hat, besitzt die stärkste Fluoreszenzintensität bei der Region 2.

Die Überprüfung der PCA-Methode kann durch das Vergleichen eines originalen ZLIF-Spektrums und eines mit drei Hauptkomponenten zurückgeführten ZLIF-Spektrums durchgeführt (Abbildung 6-30). Die spektrale Ähnlichkeit der beiden kann durch Gl. 5-1 berechnet werden. Die Ähnlichkeit ist über 99%.

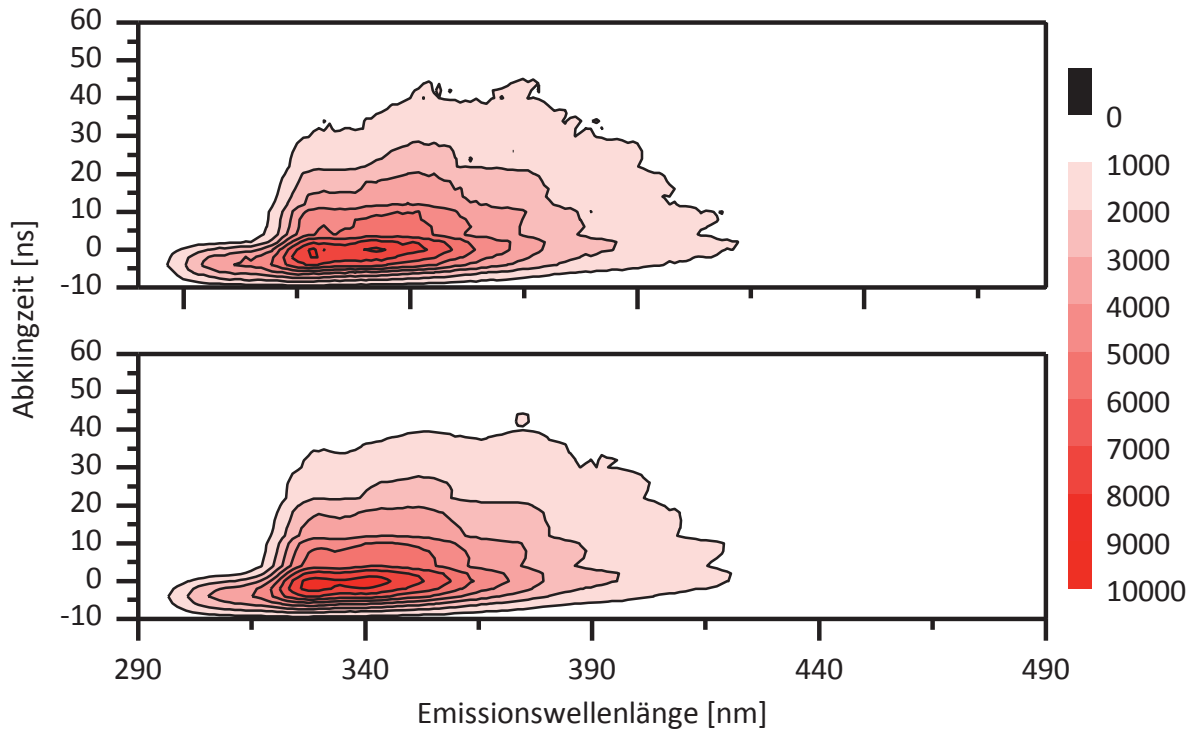


Abbildung 6-30: Vergleichen eines originalen Diagramms (oben) und eines mit drei Hauptkomponenten zurückgeführten ZLIF-Spektrums (unten) (bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm)

#### PCA-Analyse der Fluoreszenzlebensdauer

Wie im Kapitelabschnitt 6.3.1.2 beschrieben, kann anstelle der ZLIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm zur Reduktion der Messdaten die Datenmatrix (Tabelle 6-4) für die Lebensdauern bei den charakteristischen Emissionswellenlängen analysiert werden. Diese Datenmatrix ist eine Zwei-Wege-Matrix und kann direkt mit der PCA-Methode analysiert werden. In Abbildung 6-31 wird der Score-Plot für die ersten zwei Hauptkomponenten in der PCA-Analyse von neun verschiedenen Dieselkraftstoffen gezeigt.

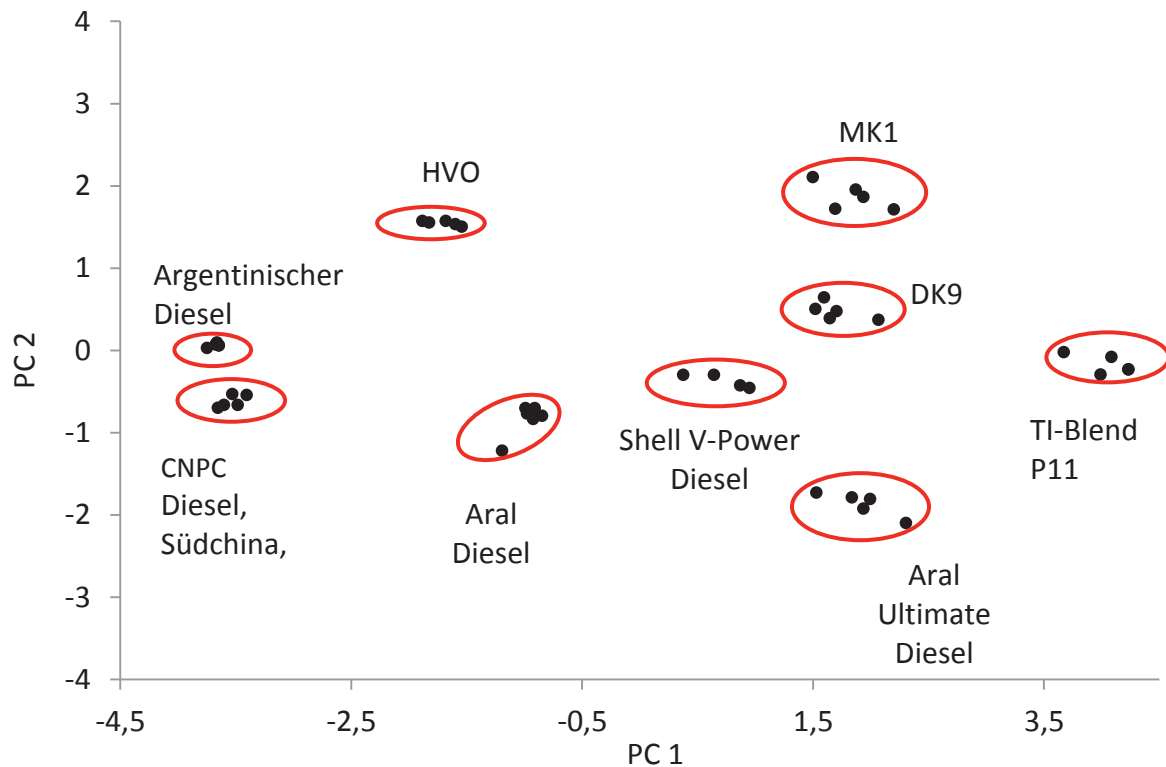


Abbildung 6-31: Score-Plot für die zwei Hauptkomponenten (PC1:  $p_1 = 73\%$  und PC2:  $p_2 = 21\%$ ) in der PCA-Analyse der Fluoreszenzlebensdauer (aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm) von 9 verschiedenen Dieseldieselkraftstoffen und Biodieseldieselblends

In Abbildung 6-31 sind zwei wichtige Informationen ersichtlich. Die Streuung der Score-Punkte innerhalb jedes Clusters ist sehr klein im Vergleich zu dem Abstand der Cluster untereinander. Des Weiteren sind diese Score-Cluster aufgrund ihrer Lage gut zu unterscheiden. Das heißt, dass es möglich ist, die verschiedenen Dieseldieselkraftstoffe und Biodieseldieselkraftstoffgemische durch ihre Lebensdauer zu unterscheiden. Im Score-Plot ist außerdem gut zu erkennen, dass die Score-Cluster von Dieseldieselkraftstoff aus Argentinien und Dieseldieselkraftstoff CNPC-Diesel (Südchina) nahe zusammen liegen und somit ähnliche Fluoreszenzeigenschaften besitzen. Dagegen gibt es die größten Unterschiede von ZLIF-Eigenschaften zwischen den beiden Dieseldieselkraftstoffen und dem TI-Blend P11.

Diese neun Dieseldieselkraftstoffe/Biodieseldieselblends wurden vor allem entlang der PC1-Achse getrennt. Dieseldieselkraftstoff Argentinien und Dieseldieselkraftstoff Südchina, CNPC, haben die negativsten Score-Werte, dagegen hat der TI-Blend P11 die positivsten Score-Werte. Die Faktorladungen in Abbildung 6-32 zeigen, dass die hohen Faktorladungswerte in PC1 auf die langen Emissionswellenlängen (396, 407, 414 und 423 nm, Region 1) bezogen sind. Deshalb hat der TI-Blend P11, der die positivsten Score-Werte in PC1 besitzt, die längsten Fluoreszenzlebensdauern bei diesen langen Emissionswellenlängen. Also besitzen Dieseldieselkraftstoff Argentinien und Dieseldieselkraftstoff Südchina, CNPC, die die negativsten Score-Werte im PC1 haben, die kürzesten Fluoreszenzlebensdauern bei diesen Emissionswellenlängen.

Im Gegensatz dazu ist der hohe Faktorladungswert in PC2 auf die kürzere Emissionswellenlänge (300 nm, Region 2) bezogen. Es ist ersichtlich, dass HVO und MK1 die die positivsten Score-Werte in PC2 haben, die längsten Fluoreszenzlebensdauern bei der kürzeren Emissionswellenlänge von 300 nm besitzen. Aral Ultimate Diesel, der die negativsten Score-Werte in PC2 hat, besitzt die kürzeste Fluoreszenzlebensdauer bei der Emissionswellenlänge von 300 nm.

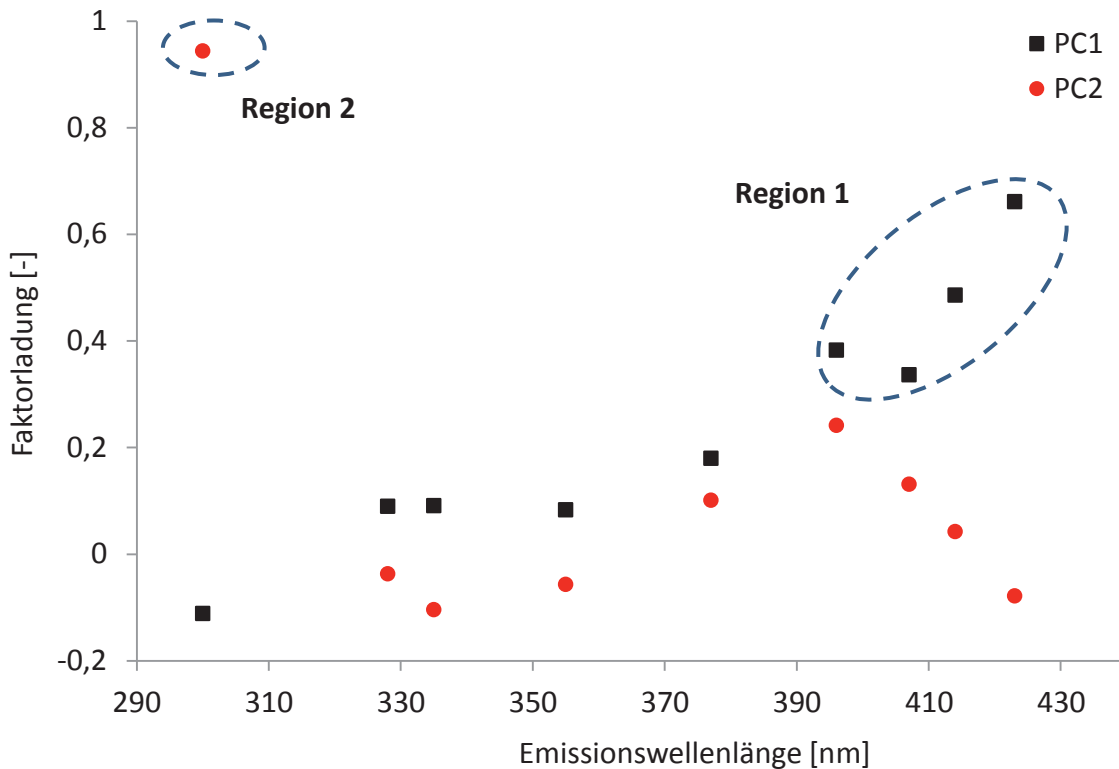


Abbildung 6-32: Ladungs-Plot für die zwei Hauptkomponenten (PC1 und PC2) in der PCA-Analyse der Fluoreszenzlebensdauer (aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm) von neun verschiedenen fossilen und biogenen Dieselkraftstoffgemischen

Es ist zu sehen, dass mittels der PCA-Analyse die Dieselkraftstoffe auch durch die Lebensdauern bei charakteristischen Emissionswellenlängen identifiziert werden können.

Eine einfache Identifizierung der zu testenden Kraftstoffe ist durch die Ähnlichkeit der Score-Werte von zu testenden Kraftstoffen und der von bekannten Kraftstoffen in der Referenzdatenbank zu erreichen (siehe Blockdiagramm in Abbildung 5-2). In dieser Arbeit wurde der euklidische Abstand  $D$  von Score-Werten zwischen dem zu testenden Kraftstoff  $i$  und dem bekannten Kraftstoff  $j$  zur Indikation der Ähnlichkeit verwendet, die in Gl. 5-6 berechnet wurde. Je kleiner der Abstand ist, desto ähnlicher ist der zu testenden Kraftstoff mit dem entsprechenden bekannten Kraftstoff.

Um die Leistungsfähigkeit der Methode zu testen, wurden 54 ZLIF-Spektren (Anregungswellenlänge 266 nm, Spektren siehe Anhang A6) von Kraftstoffen und Ölen in die Datenbank aufgenommen und mit PCA untersucht. Dabei wurden neben den Dieselkraftstoffen auch Ottokraftstoffe, Motoröle und Hydrauliköle getestet und in die Datenbank eingepflegt. Zudem waren mit HVO\_B7 und HVO\_B7\_Zapfsäule zwei Kraftstoffe



dabei, die sich nur in der Art der Lagerung unterschieden. Das HVO\_B7 wurde in einem Fass gelagert, wohingegen HVO\_B7\_Zapfsäule in einem Tank einer öffentlichen Tankstelle gelagert wurde. Die in der Tabelle gezeigten „Standard“-Diesel waren von Tankstellen in Coburg. Diese 54 Proben wurden erneut nach dem Zufallsprinzip in einem Blindversuch gemessen. Die Differenzen der Score-Werte der drei Hauptkomponenten zwischen unbekanntem Kraftstoff und Standardkraftstoffen der Datenbank berechnet. Ein kleiner Differenzwert (euklidischer Abstand  $< 5$ ) bedeutet, dass sich der unbekannte Kraftstoff nur gering von einem bekannten Kraftstoff unterscheidet. Bei der Analyse konnten alle unbekanntem Kraftstoffe bestimmt werden (Tabelle 6-6 und Tabelle 6-7).

Im Allgemein waren die Unterscheidungen von Hydraulikölen, Motorölen, fossilen Dieselkraftstoffen, Biodiesel, Biodieselblends, „Premium“-Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoffen und Kraftstoffen in anderen Ländern miteinander deutlich (größer als 20). Dagegen konnten die HVO und HVO2 Kraftstoffe nicht unterschieden werden, die vom Thünen-Institut für Agrartechnologie bei unterschiedlichen Lieferung-Chargen geliefert wurden. Die CEC-Zertifizierungskraftstoffe DK8, DK9, DK12, DK13 und CEC-RF-06-99 und CEC-RF-06-99-S unterscheiden sich auch mit Differenzen von über 10 voneinander. Differenzen zwischen den „Standard“-Dieselkraftstoff Aral Diesel und Aral LKW Diesel sowie Real Diesel und Shell Fuel Save von den Tankstellen in Coburg ist weniger als 5 und könnte als eine Kraftstoffart angesehen werden. Es ist zu vermuten, dass diese Kraftstoffe von der gleichen Raffinerie geliefert werden. Die Differenz zwischen dem „Standard“-Diesel und Premium-Diesel war sehr deutlich und eine korrekte Identifizierung gelang.

In einigen Fällen wiesen auch fundamental unterschiedliche Fluide wie der Brazil Amostra B50 Diesel zu RME8, Benzin Super E10 zu RME7 sowie VW Schwefelhaltig zu Argentinien Diesel ähnliche Score-Werte auf. Die möglichen Ursachen sind, dass ähnliche Fluorophore in Kraftstoffen und Ölen vorhanden sind oder die Anregungswellenlänge von 266 nm für diese Kraftstoffe nicht geeignet ist. Daher wurde, zur genaueren Unterscheidung, die Fluide noch bei einer weiteren Anregungswellenlänge (355 nm), untersucht.

Im Vergleich mit der ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm wurden zusätzlich noch 17 neuen Kraftstoffe (Biodiesel, gealterte Biodiesel, frisches/gealtertes Hydrauliköl, Biodieselblends, Diesel R33 mit/ohne Additive) und Additive für Diesel R33 mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm untersucht (Spektren siehe Anhang A7; Unterscheidung mit der PCA siehe Anhang B7, Anhang B8 und Anhang B9).

Es ist zu sehen, dass eine Unterscheidung mittels ZLIF-Spektren bei der Anregungswellenlänge von 355 nm auch sehr gut möglich ist. Additive für Diesel R33 konnte sich von allen Kraftstoffen und Ölen deutlich unterscheiden (Differenz  $> 100$ ). Die „Standard“-Dieselkraftstoffe wie Aral Diesel zu Aral LKW Diesel sowie Real Diesel zu Shell Fuel Save Diesel, die bei 266 nm schwer zu identifizieren waren, könnten dagegen bei 355 nm deutlich voneinander unterschieden werden (Differenz  $> 10$ ). Im Vergleich zu 266 nm sind die Unterschiede von Brazil Amostra B50 Diesel zu RME8, Benzin Super E10 zu RME7 sowie VW schwefelhaltig zu Argentinien Diesel bei 355 nm viel signifikanter (Differenzwert von 10 bis zu

134). Jedoch sind bei 355 nm einige Biodiesel (z. B. KME, LME und PME), HVO B7, GtL, MK CARAL55, Grundöl für Motoröl Fuchs F und Fuchs G miteinander schwierig zu unterscheiden (Differenz < 5). Die Ursache für die schlechte Unterscheidung zwischen Biodiesel ist, dass der Emissionsmessbereich des vorhandenen Detektors (ICCD-Kamera) nur zwischen 200 nm und 600 nm liegt und daher die charakteristische Fluoreszenz (670 nm für Chlorophylle) nicht gemessen werden kann (siehe Kapitelabschnitt 6.2.2). Bei den übrigen Kraftstoffe und Öle (HVO B7, GtL, MK CARAL55, Grundöl für Motoröl Fuchs F und Fuchs G) gehen wichtige Informationen verloren, da, sie ihre charakteristischen Fluoreszenzbanden im ultravioletten Bereich haben, die bei der höheren Anregungswellenlänge von 355 nm eine sehr geringe Fluorezenz zeigen (siehe Abbildung 4-8).

Zusammenfassend kann man sagen, dass mittels der Hauptkomponentenanalyse der ZLIF-Spektren bei den Anregungswellenlängen von 266 nm und 355 nm die Kraftstoffe und Öle sehr gut unterschieden werden können. Um die Erkennbarkeit der verschiedenen Fluide noch weiter zu erhöhen, sollten mehr als zwei Anregungswellenlängen genutzt und der Messbereich des Detektors auf bis zu 700nm erweitert werden.





Tabelle 6-6: Identifizierung der gemessenen Kraftstoffe und Öle durch Vergleich mit der PCA-Datenbank aus ZLIF-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (1)

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	
P1	CEC RF 06-99	2	15	25	21	18	41	14	50	15	160	163	136	67	97	44	57	74	87	85	120	24	74	86	84	81	101	68
P2	CEC RF 06-99 S	16	1	23	11	13	51	23	48	9	154	156	127	63	88	37	52	64	80	79	111	23	67	76	74	70	91	55
P3	DK8	26	22	1	14	10	65	18	27	30	173	176	146	44	106	20	32	53	64	62	128	5	88	94	93	87	109	69
P4	DK9	22	10	15	1	6	60	23	39	19	159	161	132	53	92	27	42	54	69	69	114	14	74	80	79	73	95	56
P5	DK10	18	12	11	7	2	57	16	37	21	164	166	137	52	97	27	41	57	70	69	120	10	79	85	84	79	101	63
P6	DK12	43	54	69	64	62	5	54	93	46	151	154	134	111	103	88	101	117	131	130	125	68	74	94	90	93	108	90
P7	DK13	20	25	13	22	16	56	7	34	31	176	179	150	52	111	32	42	65	74	71	133	13	91	99	98	93	114	77
P8	MK CARAL	51	47	25	37	35	89	41	3	56	194	196	165	22	124	15	10	42	44	41	145	27	110	112	112	104	127	85
P9	MK RF 0699	16	10	32	20	22	44	28	57	1	147	149	122	72	83	46	61	72	88	88	106	31	61	71	69	66	87	54
P10	Q8 Heler	156	150	171	157	160	152	169	193	144	4	6	30	197	68	176	190	177	199	202	53	169	83	79	79	88	67	108
P11	Q8 Ishoi	159	152	173	158	162	156	171	194	146	7	5	29	198	69	177	191	177	199	202	51	171	85	80	80	88	67	109
P12	Shell Ishoi	135	127	147	133	136	137	147	167	122	34	34	2	170	42	150	163	148	170	173	23	145	63	53	54	61	39	81
P13	VW Arctic-Diesel	69	63	44	52	51	108	59	24	72	200	201	169	2	130	28	16	31	24	20	148	44	120	119	119	110	131	89
P14	VW B0 EN590	95	85	104	90	94	105	106	123	81	76	77	45	127	4	106	120	106	129	131	26	102	30	10	13	17	7	37
P15	VW GRV Bosch	47	38	21	27	27	86	39	18	48	180	182	150	26	110	2	14	33	43	41	131	23	98	98	98	90	112	70
P16	VW Nato F34	60	53	34	42	41	98	50	14	62	194	196	163	13	123	16	2	31	32	29	143	35	112	112	112	103	125	83
P17	VW Schwefelhaltig	73	62	51	52	53	112	68	42	70	181	183	149	30	110	32	30	3	23	26	128	51	106	100	102	91	112	70
P18	RME7	89	80	64	69	69	128	81	47	89	202	203	169	27	131	45	36	23	3	8	147	64	127	121	123	112	132	91
P19	RME8	87	78	61	67	67	126	77	42	87	205	206	173	21	135	42	31	26	5	1	151	61	129	124	126	115	136	94
P20	Agip Diesel	125	116	135	120	124	131	136	153	112	50	51	17	156	29	136	149	132	155	158	6	132	55	41	43	47	25	66
P21	Brazil Amostra B10	23	20	7	13	8	62	15	31	28	170	172	143	46	103	24	36	55	66	64	125	3	85	92	91	85	106	68
P22	Brazil Amostra B50	89	81	64	70	70	128	80	44	90	207	208	175	24	137	45	34	28	5	3	154	64	1	127	128	117	138	96
P23	Aral Diesel	83	73	92	78	82	93	94	112	69	85	86	55	117	15	96	109	98	121	123	38	90	21	3	4	9	18	29
P24	Aral LKW Diesel	84	74	94	79	83	94	95	114	70	84	85	54	119	13	97	111	99	122	124	37	92	22	2	4	9	17	29
P25	Eso Diesel	79	67	86	72	76	92	89	105	65	93	94	63	109	21	88	102	89	112	115	43	84	27	10	12	2	24	20
P26	OMV Diesel	103	94	113	98	103	111	115	132	90	67	68	36	136	6	115	129	114	137	140	18	111	36	18	20	26	4	46
P27	Pinoil Diesel	70	56	72	58	63	92	78	88	56	112	113	81	91	41	71	83	69	92	95	60	70	42	30	32	21	42	2



	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	
P28	HVO-26-RME-7	23	36	30	36	31	46	14	47	38	181	184	157	66	120	49	57	82	89	86	142	30	96	108	106	103	123	89
P29	REG50	29	37	23	34	29	59	15	35	42	187	190	162	54	123	40	46	73	78	75	145	23	102	111	110	105	126	90
P30	Real Diesel	92	82	101	87	91	102	103	78	78	79	47	124	7	104	117	103	126	129	29	99	28	7	11	14	9	34	
P31	TI-Blend P11	72	64	46	53	53	111	62	27	73	198	200	167	7	128	28	17	26	19	16	146	46	119	117	118	108	129	87
P32	Shell Fuel Save D	97	87	105	91	95	108	108	124	83	76	77	44	127	7	107	120	105	128	131	24	103	34	13	16	17	6	37
P33	Walther Diesel	111	102	122	108	112	117	123	142	98	57	58	26	145	16	125	138	124	147	149	12	120	41	28	29	35	13	56
P34	Aral Ultimate	46	33	26	23	26	84	43	33	41	166	168	136	39	95	16	28	31	49	49	116	27	85	84	84	75	98	55
P35	HVO	62	54	39	43	43	101	54	29	63	184	185	153	18	114	22	20	21	27	27	132	38	105	103	104	94	115	73
P36	HVO B7	82	74	57	63	63	121	73	39	83	200	202	169	18	130	39	29	24	9	7	147	57	124	120	121	111	131	90
P37	HVO 2	64	55	41	44	45	103	56	31	64	183	184	152	20	113	24	22	19	26	26	131	40	105	102	103	93	114	73
P38	HVO 3	63	60	40	50	47	100	51	25	68	198	200	168	17	130	31	25	43	39	35	149	39	118	119	119	110	132	91
P39	Shell V-Power	61	54	76	62	66	65	74	100	48	101	104	78	110	41	85	100	97	119	120	65	75	15	32	28	33	46	38
P40	Bezin ähnlich	60	66	86	77	77	31	74	111	57	130	133	117	128	90	103	117	128	145	144	110	85	60	82	78	84	94	86
P41	Super E10	87	78	62	67	67	126	78	44	87	202	203	169	24	132	43	34	24	4	6	148	62	127	121	123	112	132	91
P42	Fuchs A	142	152	169	162	161	105	153	193	143	158	162	163	211	156	187	201	213	229	228	168	168	131	153	149	158	160	167
P43	Fuchs B	201	213	221	218	216	178	205	239	207	225	228	227	249	224	237	246	258	267	265	231	218	204	222	219	223	226	228
P44	Fuchs C	40	38	43	37	36	68	40	60	40	149	152	123	65	88	50	61	65	79	78	106	38	72	77	77	71	90	57
P45	Fuchs D	112	120	120	120	117	118	110	129	119	187	190	170	130	151	128	134	141	145	143	161	115	135	145	143	141	151	135
P46	Fuchs E	103	111	126	118	117	85	111	148	105	131	134	124	158	114	141	153	159	174	173	124	122	93	111	108	113	116	118
P47	Fuchs F	126	137	131	135	131	131	120	135	137	229	231	210	138	187	140	142	157	155	152	200	127	168	179	177	174	188	166
P48	Fuchs G	42	53	54	54	50	55	40	71	52	167	170	145	81	113	69	77	93	101	99	132	50	90	103	101	98	116	88
P49	Argentien Diesel	74	62	50	52	54	113	67	40	71	184	185	152	27	113	31	28	6	20	23	131	50	109	103	104	94	114	73
P50	CNPC Diesel MC	244	237	256	242	246	242	256	275	232	88	84	110	276	151	258	271	252	273	277	128	254	171	162	163	169	147	189
P51	CNPC Diesel SC	169	159	175	161	166	180	178	190	157	66	64	51	187	77	173	184	161	182	185	54	172	105	87	90	91	72	106
P52	Schwedisch MK 1	70	65	45	55	53	108	58	25	74	203	205	172	7	134	32	21	37	29	24	152	45	123	123	123	114	135	94
P53	CNPC Diesel NC	132	122	140	126	130	141	142	158	119	55	54	23	158	38	140	153	134	156	159	15	138	65	49	51	53	33	71
P54	USA Diesel	67	59	42	48	48	106	58	26	68	191	193	160	12	121	23	16	21	22	20	139	42	112	110	111	101	122	80



Tabelle 6-7: Identifizierung der gemessenen Kraftstoffe und Öle durch Vergleich mit der PCA-Datenbank aus ZLIF-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (2)

	P28	P29	P30	P31	P32	P33	P34	P35	P36	P37	P38	P39	P40	P41	P42	P43	P44	P45	P46	P47	P48	P49	P50	P51	P52	P53	P54	
P1	CEC RF 06-99	22	28	94	70	96	111	46	62	80	63	60	62	35	85	163	216	39	118	117	127	39	72	246	168	68	131	65
P2	CEC RF 06-99 S	35	39	84	64	86	102	35	55	74	55	59	55	38	78	170	226	38	125	124	137	49	62	238	158	66	121	59
P3	DK8	31	27	102	46	102	121	27	40	57	41	40	76	58	62	188	235	43	124	137	131	48	50	256	173	46	139	42
P4	DK9	37	37	88	54	89	107	26	44	64	45	49	62	48	68	180	231	37	124	130	135	49	53	242	160	56	125	49
P5	DK10	30	30	93	54	94	112	30	46	64	46	47	67	49	69	179	229	37	122	129	131	45	55	247	165	54	130	49
P6	DK12	50	61	102	114	107	113	89	106	125	106	101	64	25	130	120	188	66	122	92	133	58	115	240	175	112	135	110
P7	DK13	18	15	107	56	109	126	40	50	67	51	43	79	54	72	179	224	42	117	130	121	39	61	260	179	52	144	52
P8	MK CARAL	49	41	119	26	119	140	30	28	38	29	27	99	83	43	213	254	62	136	160	137	65	36	274	187	24	156	25
P9	MK RF 0699	38	44	80	73	82	97	43	63	83	64	67	48	29	87	162	221	39	125	117	138	50	71	232	154	75	117	68
P10	Q8 Heler	177	184	73	194	76	52	164	180	197	179	193	97	134	198	165	233	144	187	132	226	166	181	92	61	200	46	188
P11	Q8 Ishoi	180	187	74	195	75	53	164	180	198	180	194	99	138	198	172	238	146	190	137	229	169	182	88	56	201	43	188
P12	Shell Ishoi	157	163	46	167	47	27	137	152	169	151	167	77	118	169	174	237	121	172	129	210	146	153	111	47	173	16	160
P13	VW Arcitic-Diesel	68	60	124	6	123	145	37	17	16	18	20	110	101	22	230	262	68	135	170	137	75	25	275	186	8	158	10
P14	VW B0 EN590	117	122	2	124	8	20	93	110	127	109	126	40	82	128	173	238	84	153	124	185	111	110	155	76	131	38	117
P15	VW GRV Bosch	51	45	105	27	105	126	15	21	37	22	32	87	76	42	208	252	54	134	154	140	64	28	259	172	31	141	22
P16	VW Nato F34	60	52	118	15	117	139	27	19	26	20	27	101	91	32	222	262	65	139	167	142	73	25	272	183	19	154	14
P17	VW Schwefelhaltig	81	75	105	23	103	126	27	17	23	16	44	98	99	23	231	272	69	146	172	156	86	4	254	163	36	137	19
P18	RME7	92	84	126	20	123	147	47	27	10	26	43	119	118	4	249	281	83	150	186	155	96	20	272	180	31	157	23
P19	RME8	88	79	129	16	127	150	47	25	6	25	38	120	116	5	247	279	82	148	185	152	93	22	277	185	25	161	20
P20	Agip Diesel	147	152	32	152	32	17	123	137	154	137	154	68	110	154	181	243	110	168	133	204	137	138	123	48	159	7	145
P21	Brazil Amostra B10	29	26	99	49	100	118	30	42	60	42	40	74	55	65	184	229	37	118	131	126	42	52	253	170	48	136	45
P22	Brazil Amostra B50	90	82	131	18	129	152	49	29	9	28	41	123	119	7	250	282	85	151	188	155	96	24	279	187	28	163	23
P23	Aral Diesel	105	110	12	115	16	30	83	100	119	100	116	29	70	120	167	232	73	146	118	176	100	102	166	88	121	49	108
P24	Aral LKW Diesel	106	111	10	116	15	28	84	101	120	101	117	30	72	121	168	233	75	147	119	177	101	103	165	87	122	48	109
P25	Esso Diesel	101	105	17	107	18	37	75	92	110	92	108	30	70	111	173	236	69	145	123	174	96	93	172	91	113	55	100
P26	OMV Diesel	125	131	10	133	13	11	102	118	136	118	134	47	89	136	173	238	92	157	125	191	118	119	145	68	140	29	126
P27	Pinoil Diesel	91	93	35	87	34	56	57	73	90	72	91	40	70	91	186	243	59	141	131	166	88	73	189	103	95	71	80



P28	HVO-26-RME-7	2	10	116	71	118	133	57	67	82	68	55	84	52	88	169	214	50	115	124	116	36	78	267	189	65	152	68	P54
P29	REG50	14	5	119	59	121	137	50	57	70	58	44	90	62	76	181	222	50	116	133	116	39	68	272	191	53	156	57	P53
P30	Real Diesel	114	119	2	121	8	22	90	107	124	106	123	38	80	125	172	235	81	150	122	182	108	108	157	78	128	40	114	P52
P31	Ti-Blend P11	72	64	122	0	121	143	35	15	12	16	26	110	102	18	233	267	70	139	173	143	79	20	273	183	14	156	7	P51
P32	Shell Fuel Save D	119	124	4	124	4	20	93	109	126	109	126	44	85	127	176	239	85	153	126	185	112	110	153	73	131	35	117	P50
P33	Walther Diesel	133	139	20	142	22	4	111	128	145	127	143	54	96	146	171	236	99	160	124	195	125	128	136	62	149	22	135	P49
P34	Aral Ultimate	57	53	90	37	90	111	2	27	45	26	44	74	70	48	203	252	50	136	150	147	67	30	245	158	44	127	31	P48
P35	HVO	66	60	108	15	107	129	25	2	21	3	25	96	92	25	222	256	57	130	160	138	70	18	259	169	22	142	9	P47
P36	HVO B7	83	75	125	12	122	146	43	20	1	20	34	116	112	6	242	273	76	142	179	147	87	20	273	181	22	157	15	P46
P37	HVO 2	68	62	107	16	106	128	26	1	20	2	27	96	93	24	223	257	57	131	160	139	71	16	258	168	24	141	10	P45
P38	HVO 3	59	50	125	23	124	145	42	25	30	26	4	108	96	36	221	247	58	119	157	120	61	39	275	187	12	158	24	P44
P39	Shell V-Power	83	90	41	109	45	53	75	96	116	96	106	1	42	118	147	219	62	138	106	164	83	99	187	115	113	75	102	P43
P40	Bezin ähnlich	73	84	90	130	96	96	100	120	140	120	120	52	28	144	106	190	78	135	88	153	79	127	219	160	130	119	125	P42
P41	Super E10	89	81	126	18	123	147	46	24	6	24	39	119	116	0	247	278	80	146	183	151	93	21	273	181	27	157	20	P41
P42	Fuchs A	148	159	158	213	164	154	186	203	223	204	199	130	115	227	19	144	153	168	87	184	145	213	237	209	210	173	208	P40
P43	Fuchs B	199	207	225	253	228	224	239	244	259	245	229	207	194	264	140	14	190	130	102	141	175	258	285	258	245	232	249	P39
P44	Fuchs C	51	53	83	66	84	101	48	53	72	54	52	65	61	76	177	208	5	92	108	110	33	66	229	148	64	115	60	P38
P45	Fuchs D	109	112	148	134	148	158	131	126	137	127	111	135	126	141	184	148	86	6	91	46	75	141	257	190	126	166	131	P37
P46	Fuchs E	110	120	114	160	118	116	138	148	167	149	142	96	91	170	106	124	91	84	13	115	87	160	209	160	156	128	155	P36
P47	Fuchs F	115	116	184	143	184	196	147	139	147	141	117	164	145	151	200	155	109	45	121	0	88	155	302	233	131	206	142	P35
P48	Fuchs G	39	45	110	85	111	124	73	77	93	78	63	83	62	98	160	183	33	76	94	86	6	91	250	175	78	140	82	P34
P49	Argentien Diesel	80	74	108	20	106	129	28	16	20	14	42	100	100	21	232	272	69	146	173	155	86	2	257	166	33	140	16	P33
P50	CNPC Diesel MC	265	272	155	272	154	135	245	258	273	257	273	185	224	272	238	291	227	258	207	301	251	258	3	93	279	117	266	P32
P51	CNPC Diesel SC	190	195	78	183	75	68	159	169	182	168	187	117	159	181	223	271	148	194	168	234	177	167	95	4	191	44	177	P31
P52	Schwedisch MK 1	67	58	128	13	127	149	42	22	20	23	15	113	103	26	230	259	67	130	168	131	72	32	279	189	2	162	17	P30
P53	CNPC Diesel NC	154	159	40	154	38	29	126	139	155	139	157	78	120	155	192	248	115	169	139	207	143	139	119	37	162	7	147	P29
P54	USA Diesel	69	62	115	7	114	136	29	9	15	9	27	103	97	20	228	263	65	137	168	142	76	16	266	176	18	149	0	P28

### 6.3.2 Unterscheidung der Kraftstoffe mit der Fluorimeter-Methode

In Abbildung 6-33 werden beispielhaft die EEM-Spektren von 15 Kraftstoffen und Ölen dargestellt.

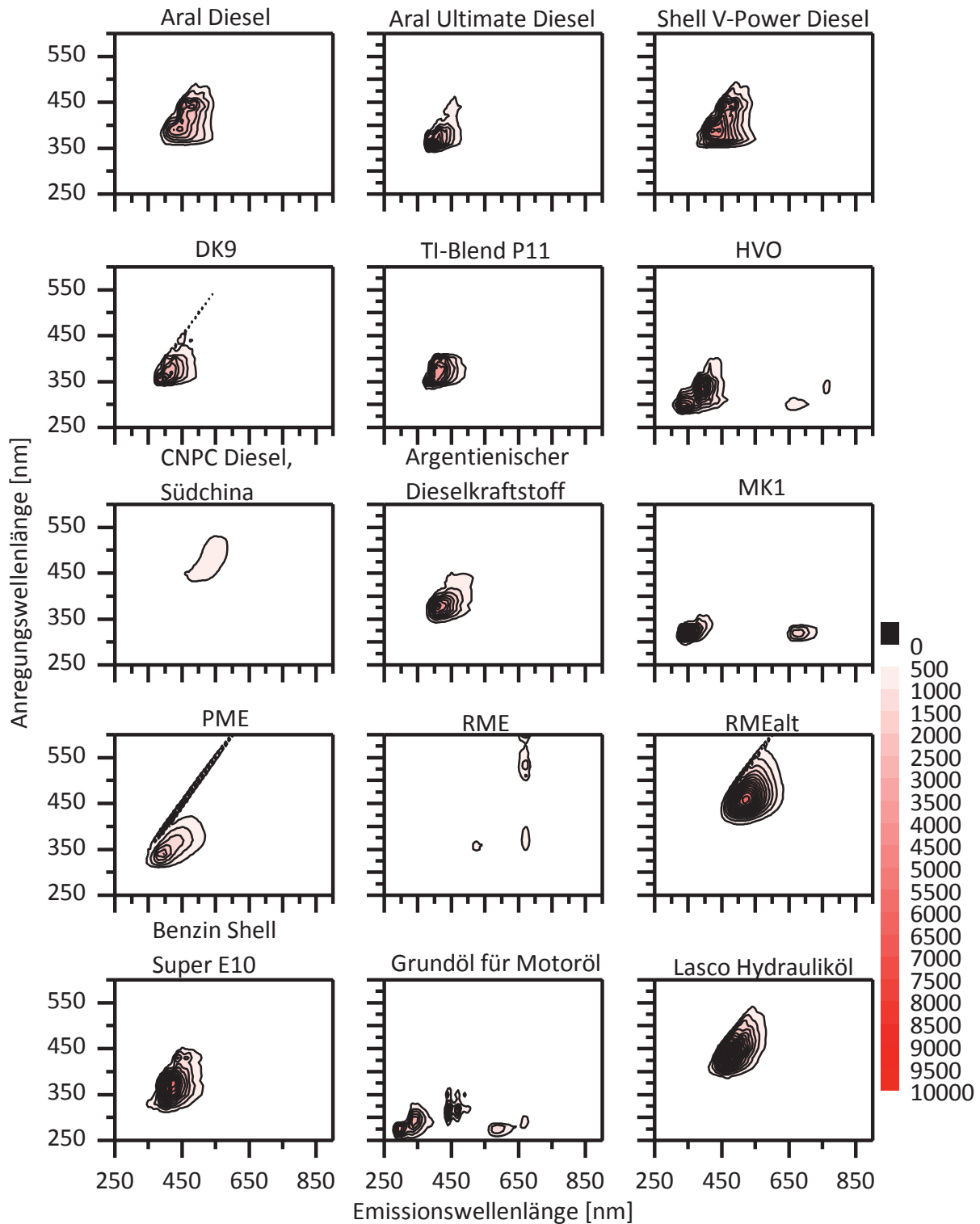


Abbildung 6-33: EEM-Spektren für verschiedene Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoff, Motoröl und Hydrauliköl; EX = 250 nm - 600 nm, EM = 250 nm - 900 nm



Wie die ZLIF-Spektren sind die EEM-Spektren der 15 verschiedenen Kraftstoffe und Öle einzigartig. Im Allgemeinen fluoreszieren die Dieseldieselkraftstoffe mit fossilem Anteil im Bereich von EX/EM = 350 - 400 nm/400-550 nm. Die Fluoreszenz von Hydrauliköl liegt im Bereich von größeren Wellenlängen (EX/EM = 380 - 550 nm/420 - 600 nm), da die Anzahl der Benzolringe von PAK in Hydrauliköl normalerweise größer als in Dieseldieselkraftstoffen oder Benzin ist. Dagegen liegen die Fluoreszenzbanden von Benzin bei relativ niedrigeren Wellenlängen (EX/EM = 325 - 450 nm/350 - 500 nm), da die Anzahl der Benzolringe von PAK in Benzin normalerweise kleiner ist als die in Dieseldieselkraftstoff.

Im Vergleich mit Dieseldieselkraftstoff oder Benzin haben HVO, MK1 und Grundöl weniger aber deutlichere Emissionsmaxima (ca. 300 nm, 350 nm und 400 nm), da ihre Fluorophore (künstliche Additive) viel geringer als im Dieseldieselkraftstoffe oder Benzin vorhanden sind. Die Spektren von Biodiesel und gealtertem RME werden im Kapitelabschnitt 6.2.2 beschrieben.

„Dieseldieselkraftstoff Südchina, CNPC“ unterscheidet sich am deutlichsten von den anderen Kraftstoffen und Ölen, da sein Schwefel-Gehalt (350 ppm, nach chinesischem Norm GB III (2009)) deutlich höher als die andere ist.

Die Dimension der Matrix der EEMs von 15 verschiedenen Kraftstoffen und Ölen ist 15 x 131 x 36 (Anzahl der Proben x Anzahl der EM x Anzahl der EX). Die entsprechende Zwei-Weg-Matrix (15 x 4716) wurde mittels der U-PCA analysiert. In Abbildung 6-34 ist der Score-Plot für die zwei Hauptkomponenten PC1 und PC2 dargestellt.

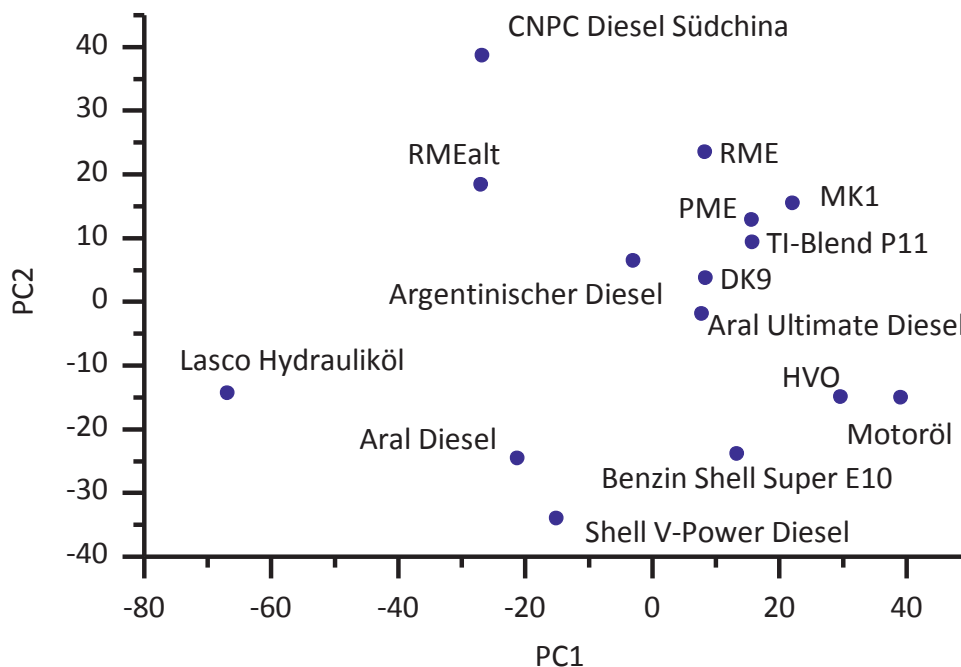


Abbildung 6-34: Score-Biplot für die zwei Hauptkomponenten (PC1:  $p_1 = 62,9\%$  und PC2:  $p_2 = 14,3\%$ ) in der U-PCA von der (15 x 4716) Zwei-Wege-Matrix aus Fluorimeter-Messungen



Es ist zu sehen, dass für PC1 die Unterschiede zwischen „Lasco Hydrauliköl“ und „Basis Motoröl“ am größten sind. Dagegen sind für PC2 die Unterschiede zwischen „CNPC Diesel Südchina“ und „Shell V-Power Diesel“ am größten. Die PCA stimmt mit den EEM-Spektren in Abbildung 6-33 überein und ist jedoch intuitiver und produktiver.

### 6.3.3 Unterscheidung der Dieseldieselkraftstoffe mittels PCA der physikalischen Eigenschaften

Die PCA-Methode kann auch durch Analyse der physikalischen Eigenschaften (Dichte bei 15 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C, Cetanindex usw. nach DIN EN 590) von Dieseldieselkraftstoffen zur Klassifizierung und Identifizierung der Dieseldieselkraftstoffe angewendet werden. Hier wurde die PCA-Analyse der physikalischen Eigenschaften der elf vom Thünen-Institut für Agrartechnologie gelieferten TI-Dieseldieselkraftstoffblends (Zusammensetzungen siehe Anhang B10) sowie der Dieseldieselkraftstoffgemische HVO-26-RME-7 und REG50 durchgeführt:

*Tabelle 6-8: Dichte, Viskosität und Cetanindex von den 13 biogenen TI-Dieseldieselkraftstoffblends 1,5. Generation*

Blends Nr.	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Kinematische Viskosität [mm <sup>2</sup> /s]	Cetanindex [-]
1	763	1,976	94,5
2	771	2,06	86,2
3	775	2,194	83,3
4	776	2,317	83,0
5	774	2,051	86,5
6	786	2,291	74,2
7	780	2,188	79,6
8	799	2,442	73,6
9	804	2,563	68,9
10	815	2,675	61,9
11	793	2,347	68,1
HVO-26-RME-7	824	2,974	63,1
REG50	821	2,976	63,9

Im Vergleich mit der Datenbank der Lebensdauern haben die Variablen in der Datenbank dieser physikalischen Eigenschaften verschiedene Einheiten. Zur Vereinigung sollten zuerst die Variablen  $x$  deshalb durch Gl. 5-5 transformiert werden. Die neue Datenbank der standardisierten Variablen  $z$  wurde mit der PCA-Methode analysiert und die Score-Werte werden im Score-Plot für die zwei Hauptkomponenten PC1 und PC2 dargestellt (Abbildung 6-35).

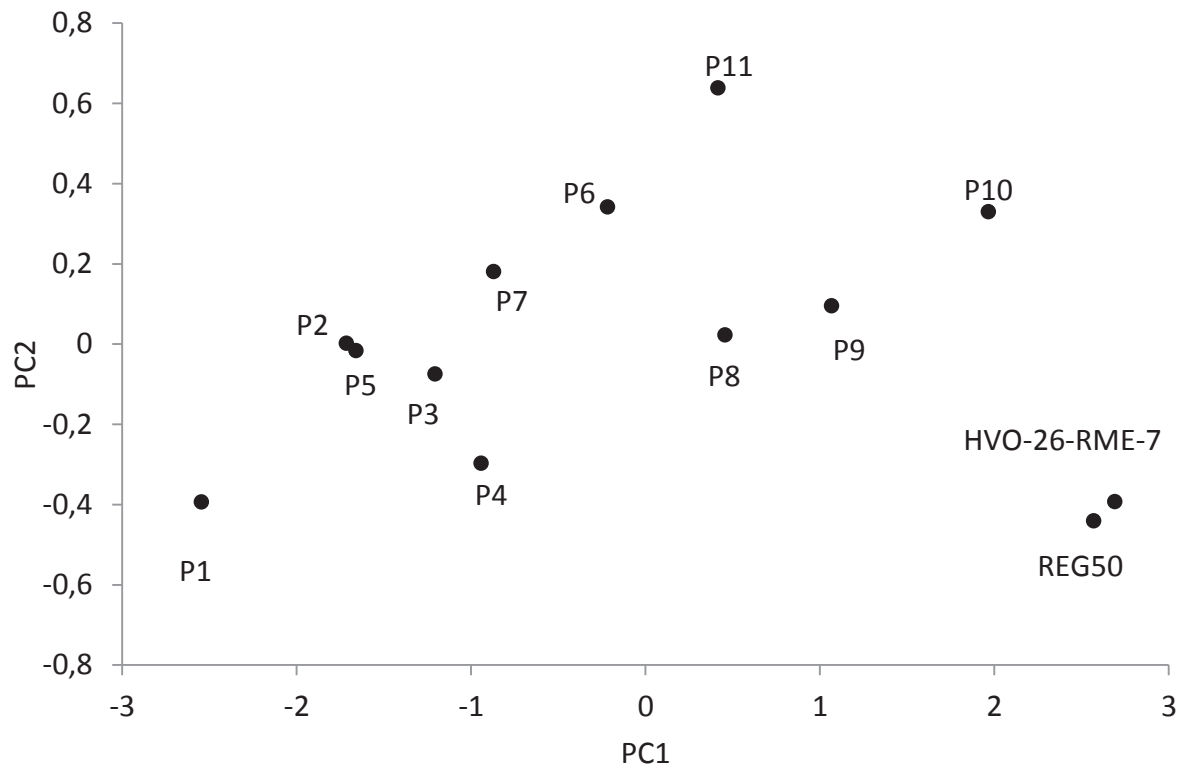


Abbildung 6-35: Score-Plot für die zwei Hauptkomponenten (PC1 und PC2) in der PCA-Analyse für die Datenbank der physikalischen Eigenschaften von 13 biogenen TI-Blends (1,5. Generation)

Abbildung 6-35 zeigt, dass die Score-Werte für die Hauptkomponenten der Biokraftstoffblends P2 und P5 dicht zusammen liegen und in Tabelle 6-8 ist zu sehen, dass die beiden die ähnlichsten Dichten, Viskositäten und Cetanindexe haben. Auch besitzen andere Blends, deren Score-Werte nah beieinander liegen, vergleichbare Dichten, Viskositäten und Cetanindexe. Im Gegensatz dazu haben die Biodieselmkraftstoffblends P1 und HVO-26-RME-7 den größten Unterschied der Score-Werte. Diese beiden Kraftstoffe zeigen auch die maximalen Unterschiede in den in Tabelle 6-8 gezeigten physikalischen Eigenschaften. Somit kann eine Klassifizierung der Dieselmkraftstoffe auch nach ihren physikalischen Eigenschaften durch Multikomponenten-Analyse der PCA-Methode erreicht werden.

Ebenfalls wurde die PCA-Analyse für die Datenbank der Fluoreszenzlebensdauern der entsprechenden TI-Blends mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm durchgeführt. Das Score-Plot wird in der Abbildung 6-36 gezeigt.



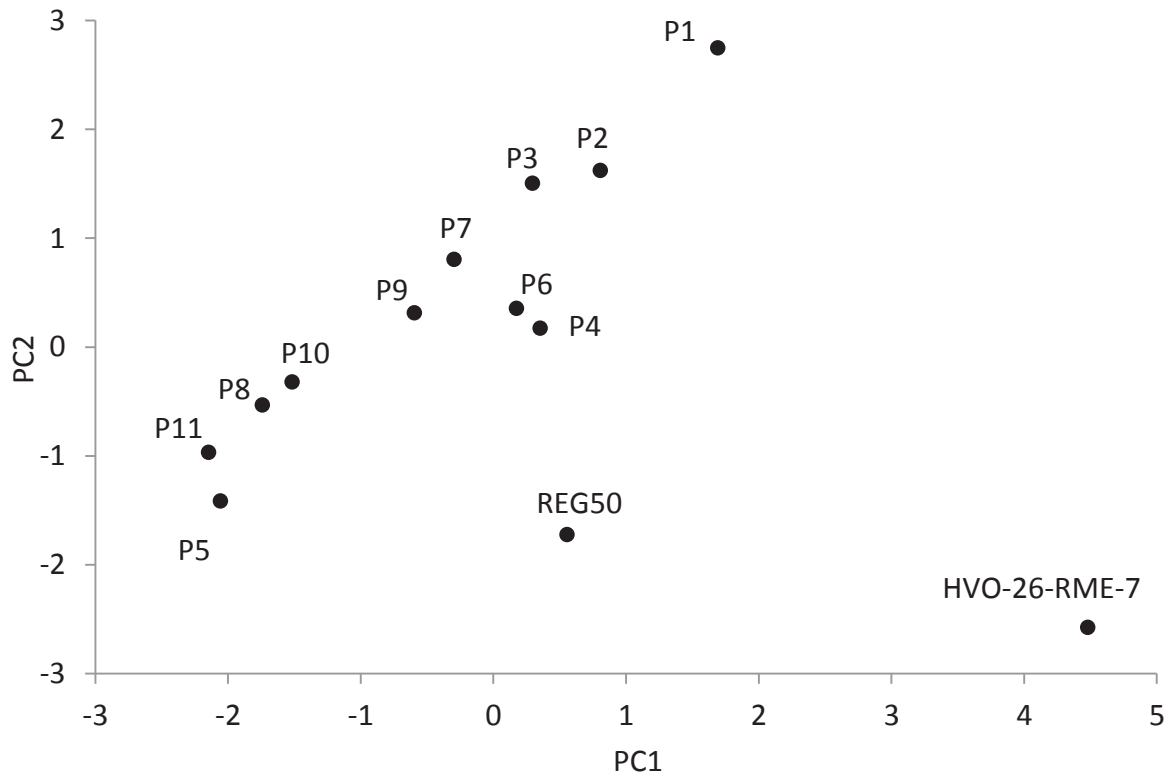


Abbildung 6-36: Score-Plot für die zwei Hauptkomponenten (PC1 und PC2) in der PCA-Analyse für die Datenbank der Lebensdauer von 13 TI-Blends (1,5. Generation) aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm

In Abbildung 6-36 ist zu sehen, dass die Klassifizierung der TI-Blends nach ihren zeitaufgelösten Fluoreszenzeigenschaften möglich ist. Ebenfalls ist gut erkennbar, dass die Unterschiede von HVO-26-RME-7 und REG50 gegenüber den anderen Blends deutlich sind. Jedoch ist die Klassifizierung der TI-Blends nach der Fluoreszenzlebensdauer anders als die nach den physikalischen Eigenschaften (Abbildung 6-35). In Abbildung 6-35 haben die TI-Blends P2 und P5 die ähnlichsten physikalische Eigenschaften, dagegen sind die zeitaufgelösten Eigenschaften von P2 und P5 deutlich zu unterscheiden. Das zeigt, dass die Korrelation zwischen den physikalischen Eigenschaften (Dichte bei 15 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C und Cetanindex) und den zeitaufgelösten Eigenschaften für die TI-Blends nicht vorhanden ist.

#### 6.3.4 Klassifizierung der Kraftstoffe und Öle mittels PLS-DA und SVMs nach den statischen Fluoreszenzeigenschaften

In diesem Teilkapitel werden die Voruntersuchung zur Klassifizierung der Kraftstoffe nach ihren statischen Fluoreszenzeigenschaften mittels PLS-DA- und SVMs-Methode (siehe Teilkapitel 5.4) beschrieben, da im Gegensatz zur vorhandenen ZLIF/LIF-Messtechniken das Fluorimeter die geeigneten Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge für alle Kraftstoffe liefern kann.



Zuerst wurden die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Kraftstoffe und Öle nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften in acht Klassen in Tabelle 6-9 verteilt (Klasse 1: Fossile Dieselmotorkraftstoffe; Klasse 2: Biodiesel; Klasse 3: „Standard“-Dieselmotorkraftstoffe aus den Tankstellen in Deutschland; Klasse 4: „Premium“-Dieselmotorkraftstoffe von Tankstellen in Deutschland; Klasse 5: Benzin; Klasse 6: Hydrauliköle; Klasse 7: Motoröle; Klasse 8: Restliche Kraftstoffe und Öle).

*Tabelle 6-9: Datensätze für Kraftstoffe und Öle in acht Klassen zur Kalibration und Validation*

	Klasse								Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Training	11	18	26	10	4	5	1	10	85
Test	10	10	20	7	4	4	1	10	66
Total	21	28	46	17	8	9	2	20	151

Anschließend wurden insgesamt 151 Kraftstoffe und Öle mit dem Fluorimeter gemessen (EEM-Spektren siehe in Anhang A8). Danach mit der U-PCA die Datenbank der Score-Werte von Hauptkomponenten der 151 Kraftstoffe und Öle aufgebaut, wovon die Score-Werte von 86 Proben als die Trainingsdaten und die von restlichen 66 Proben als Testdaten zur Kalibration der Klassifikation verwendet wurden. Die nötige Anzahl von Hauptkomponenten in der U-PCA war 24, mit der der kumulative Anteil der Varianzen an der Gesamtvarianz der PCA größer als 95 % war. Die Multi-Klassifikation wurden danach mit der PLS- und SVMs-Methode (siehe Teilkapitel 5.4) durchgeführt. Die Kalibration-Ergebnisse der Klassifikation sind in Tabelle 6-10 gezeigt:

*Tabelle 6-10: Kalibration der Klassifikation der Kraftstoffe und Öle mit der SVMs-Methode*

	Klasse								Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Test	10	10	20	7	4	4	1	10	66
PLS falsch	3	1	2	0	0	2	1	3	12
Vorhersagefähigkeit	70	90	90	100	100	50	0	70	86,3
SVMs falsch	1	1	0	0	0	0	0	1	3
Vorhersagefähigkeit	90	90	100	100	100	100	100	90	95,5

Es ist eine gute Klassifikation mit der nichtlinearen SVMs-Methode zu sehen: Ungefähr 96 % von den 66 Kraftstoffen und Ölen konnten richtig klassifiziert werden. Doch noch zwei Kraftstoffe von Klasse 1 und 2 wurden falsch in die Klasse 8 und ein Kraftstoff von Klasse 8 falsch in Klasse 1 zugeordnet. Es liegt nahe, dass die Klasse 8 (Reste) weiterhin unterteilt werden sollte. Die Erhöhung der Klassifikation-Vorhersagefähigkeit des SVMs-Modells könnte auch durch Zunahme der Anzahl der Hauptkomponenten erreicht werden.

Dagegen zeigte die Klassifikation mit der linearen PLS-DA eine nicht so gute Vorhersagefähigkeit der Klassifikation: mit der PLS-DA konnten nur ca. 86 % der 66 Kraftstoffe und Öle richtig klassifiziert werden. 50 % der Proben in der Klasse 6 und sogar alle in der Klasse 7 (Hydraulik- und Motoröle) wurden falsch zugeordnet. Damit wird deutlich, dass nicht alle Kraftstoffe und Öle durch die lineare Methode klassifiziert werden konnten.

### 6.3.5 Clusteranalyse der Kraftstoffe und Öle nach der Fluoreszenzeigenschaften

Eine einfache Clusteranalyse der Kraftstoffe und Öle wurde nach ihren statischen Fluoreszenzeigenschaften mit „k-Means“-Modell (siehe Teilkapitel 5.5) durchgeführt. Als Beispiel wird hier nur die Clusteranalyse nach den Emissionsspektren bei 370 nm aus den Fluorimeter-Messungen von 151 Kraftstoffen und Ölen in Kapitelabschnitt 6.3.4 Kraftstoffen und Ölen in Abbildung 6-37 und Abbildung 6-38 gezeigt.

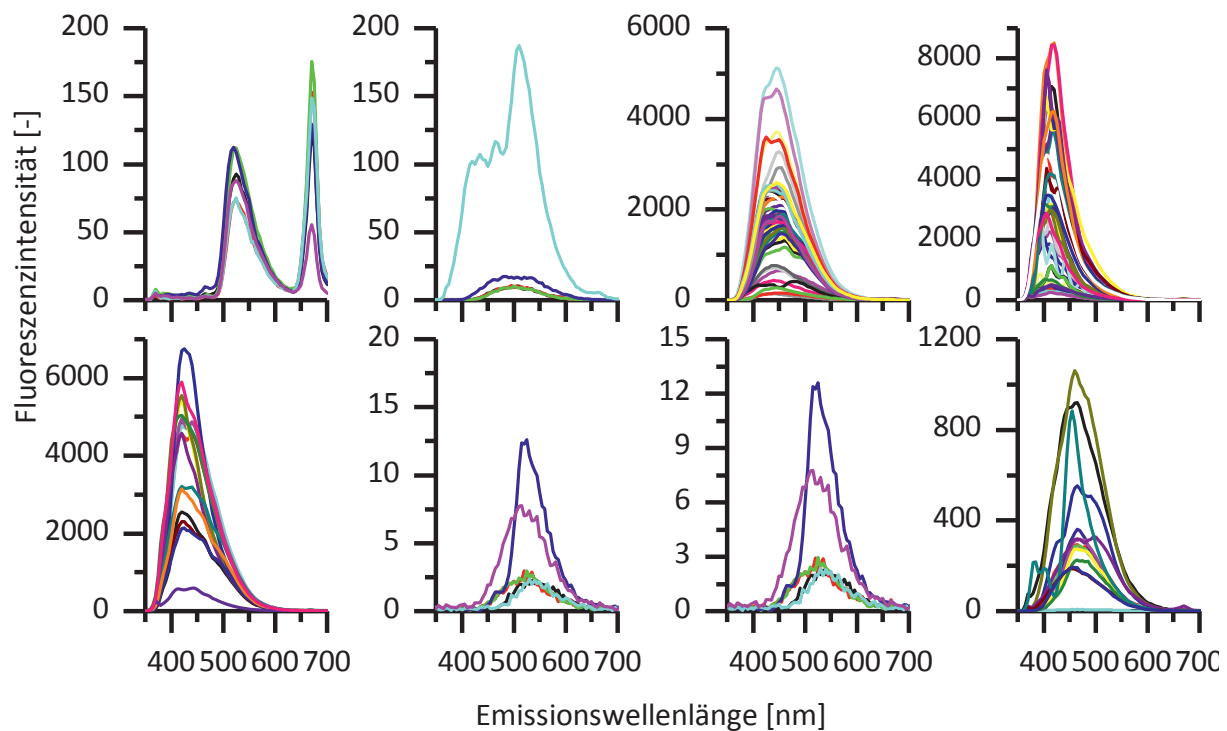


Abbildung 6-37: Spektren für die Clusteranalyse (8 Clusters) der 151 Kraftstoff und Öle mittels k-means von EM-Spektren (bei EX = 370 nm)

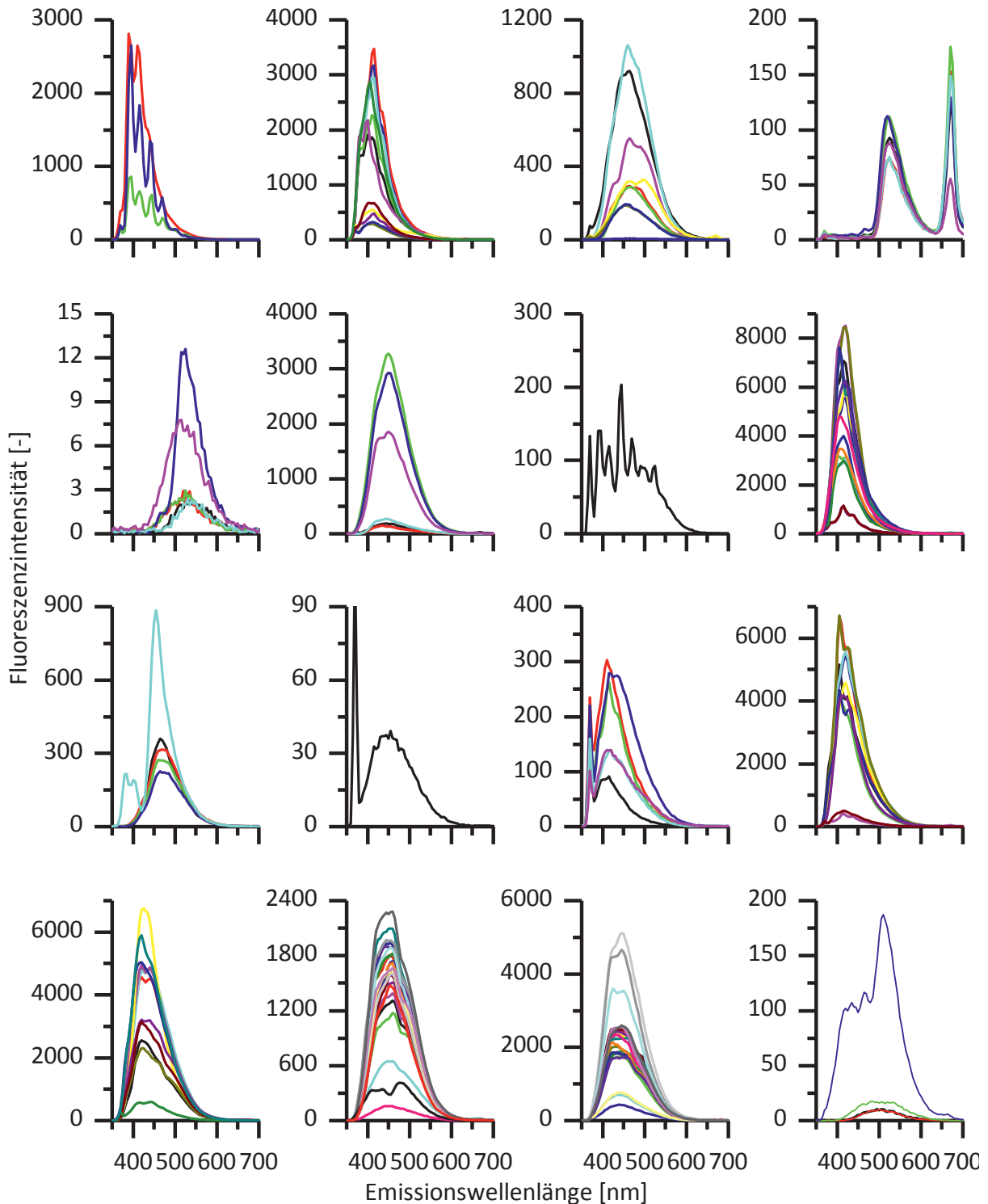


Abbildung 6-38: spektren für die Clusteranalyse (16 Clusters) der 151 Kraftstoff und Öle mittels k-means von EM-Spektren (bei EX = 370 nm)

Vor der Clusteranalyse wurde die Anzahl der Cluster von Kraftstoffen und Ölen als 8 und 16 angenommen. Die Kraftstoffe und Öle wurden dann in den entsprechenden Cluster wie in Teilkapitel 5.5 eingeteilt. In Abbildung 6-38 und Abbildung 6-38 hat jeder Cluster ein Subplot, in dem die Emissionsspektren von den zum Cluster gehörigen Kraftstoffen und Ölen aufgetragen wurden. Es ist zu sehen, dass im gleichen Cluster die Kraftstoffe und Öle



ähnliche Spektren haben. Die Clusteranalyse von 16 Clustern sieht viel besser als die von acht Clustern, weil die Clusteranalyse der Kraftstoffe und Öle nur nach den fluoreszenzspektren Ähnlichkeiten mathematisch durchgeführt wurden und bei der Clusteranalyse im Vergleich mit dem Klassifikation-Modell die Abhängigkeit zwischen den Fluoreszenzeigenschaften und den chemischen Eigenschaften nicht berücksichtigt wurde.

### 6.3.6 Zusammenfassung von Teilkapitel 6.3

Ergebnis der Forschungsarbeit war, dass sich die Biodieselsorten anhand der statischen Fluoreszenzeigenschaften der beinhaltenden Fluorophoren (Vitamin E, Carotinoide, Chlorophylle und mögliche Oxidationsprodukte) unterscheiden (siehe Kapitelabschnitt 6.3.2). Um die ZLIF-Methode ebenfalls zur Unterscheidung nutzen zu können, müssen die Anregungswellenlängen auf den Bereich zwischen 350 nm und 500 nm eingestellt werden. In dieser Forschungsarbeit wurden für die auf die Biodiesel bezogene Analytik die ZLIF-Messungen bevorzugt mit der Anregungswellenlänge von 355 nm durchgeführt (siehe Kapitelabschnitt 6.3.1). Es muss betont werden, dass der aufgenommene Emissionsbereich der ZIF zwischen 200 und 600 nm liegt und die Fluoreszenz der Chlorophylle nicht gemessen werden konnte.

Die fossilen Dieselmotorkraftstoffe und die kommerziellen Dieselmotorkraftstoffe konnten mittels der statischen Fluoreszenzspektroskopie oder der ZLIF bei den beiden Anregungswellenlängen von 266 nm und 355 nm sehr gut unterschieden werden, da die beinhaltenden Fluorophore (PAK) bei den entsprechenden Anregungswellenlängen stark fluoreszieren (siehe Kapitelabschnitt 6.3.1 und 6.3.2).

Zur fluoreszenzspektroskopischen Charakterisierung und Identifizierung der Kraftstoffe ist die explorative Analyse der Kraftstoffe der Hauptkomponenten Analyse (PCA) der Fluoreszenzspektren hilfreich. Auf Basis von der PCA wurden 54 (ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm) und 72 (ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm) Kraftstoffe und Öle schnell und deutlich unterschieden (siehe Kapitelabschnitt 6.3.1.3). Dieses Ergebnis zeigt eine Anwendungsmöglichkeit der Methode zur Online-Überwachung von Kraftstoff und Ölqualitäten. Mittels eines Vergleichs zwischen den qualitätsgeprüften Referenzproben und den zu testenden Proben können fluoreszenzspektrale Abweichungen (euklidischer Abstand, siehe Kapitelabschnitt 6.3.1.3) und somit fehlerhafte Produkte genau identifiziert werden. Nach dem einmaligen Überprüfen durch Reverenzmessungen der Produktqualität (z.B. DIN EN 590) kann das Verfahren Folgeuntersuchungen wie Stichproben, Screening-Tests und online Qualitätsüberwachung übernehmen und extrem vereinfachen.

Weiterhin wurde versucht, die Kraftstoffe nach ihren statischen sowie zeitaufgelösten Fluoreszenzeigenschaften und ihren chemischen Eigenschaften zu klassifizieren und zu clusteranalysieren (siehe Kapitelabschnitt 6.3.4 und 6.3.5). Zur Validierung der Klassifikation wurden die 66 zu testenden Kraftstoff- und Ölproben anhand des Kalibrationsmodells (siehe Kapitelabschnitt 6.3.4) eingeordnet. Es zeigte sich, dass die Klassifikation der Kraftstoffe und Öle mittels ihrer Fluoreszenzeigenschaften möglich ist.

## 6.4 Einfluss des Biodieselanteils von Kraftstoffgemischen auf die Fluoreszenzeigenschaften

In diesem Teilkapitel wurden zur Bestimmung des Biodieselanteils die Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenzintensität sowie der Fluoreszenzlebensdauer und dem Biodieselanteils von verschiedenen Biodieseln bei drei Anregungswellenlängen 266 nm, 355 nm und 370 nm untersucht.

### 6.4.1 Einfluß des Biodieselanteils auf die Fluoreszenzintensität (statische Fluoreszenzlöschung)

#### Anregungswellenlänge: 266 nm

Biodiesel und fossile Dieselkraftstoffe besitzen unterschiedliche Fluoreszenzintensitäten. Bei der Anregungswellenlänge von 266 nm kann kaum Fluoreszenz in Biodiesel gemessen werden. Die Fluoreszenzintensität ist hauptsächlich vom fossilen Kraftstoffanteil abhängig (Abbildung 6-39). Die Emissionswellenlänge für die maximale Fluoreszenzintensität vom fossilen Dieselkraftstoff ist ca. 338 nm (siehe Kapitelabschnitt 6.2.1). Bei gleichbleibender Dieselkraftstoffkomponente ist deswegen der Biodieselanteil eines Kraftstoffgemischs eine gut definierte Funktion der Fluoreszenzintensität bei dieser Emissionswellenlänge.

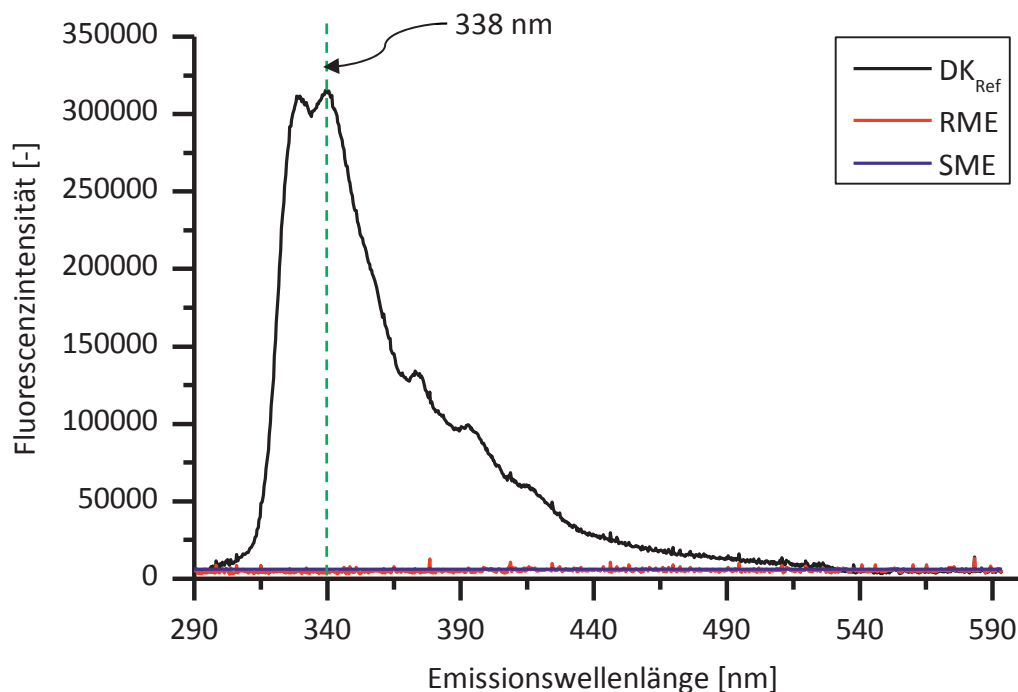


Abbildung 6-39: LIF-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm für DK<sub>Ref</sub> und RME

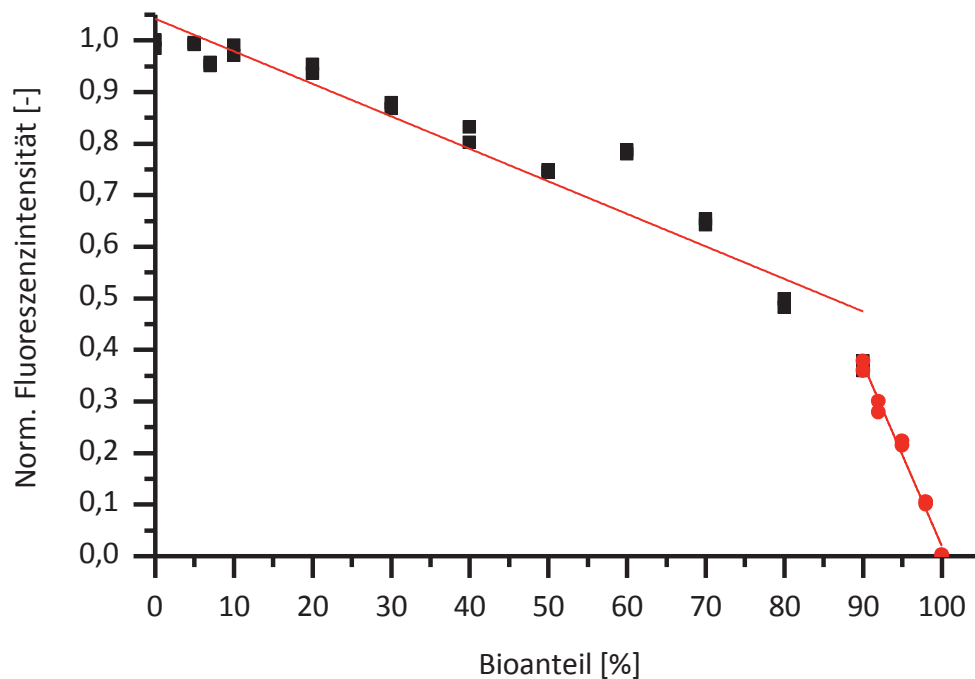


Abbildung 6-40: Abhängigkeit zwischen maximaler Fluoreszenzintensität ( $\lambda_{EM} = 338 \text{ nm}$ ) aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm und Anteil von RME

Zur Kalibrierung wurde das Frequenz- und Abklingverhalten von reinem RME, DK9 und deren Gemische mit Biodieselanteilen von 10 bis 90 Volumenprozent (B0 - B100) gemessen.

Es zeigt sich bis zur Blendstufe B90 ein scheinbar linearer Zusammenhang zwischen dem Biodieselanteil und der Fluoreszenzintensität. Die Fluoreszenz des reinen Biodiesels passte jedoch nicht in diesen linearen Trend. Daher wurden noch drei weitere Blendstufen zwischen B90 und B100 gemessen. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Biodieselanteil wird in Abbildung 6-40 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Steigung bei höherem Biodieselanteil (niedriger fossiler Dieselkraftstoffanteil) steiler ist, als die bei niedrigeren Biodieselanteilen. Dies ist typisch für den Effekt der statischen Selbstfluoreszenzlöschung (engl. Static Self-Quenching) von Fluorophoren (Lakowicz, 2006), der bei niedrigeren Konzentrationen geringer ausfällt als bei hohen Konzentrationen. Im Folgenden wird dies ausführlich diskutiert.

Die Selbstfluoreszenzlöschung tritt häufig bei den Fluoreszenz-Messungen von hoher Fluorophor-Konzentration auf und kann durch Kollisionen von angeregten Molekülen im Grundzustand erfolgen. Das Ausmaß dieses Effektes ist abhängig von der Kollisionsfrequenz und daher umso größer je höher die Konzentration der Analyten ist. Dies kann zu einer negativen Steigung bei hoher Konzentration der Fluorophore führen.

Das Fluoreszenzlöschungsverhalten kann durch die Stern-Volmer-Gleichung wie in Teilkapitel 3.1 beschrieben werden. Für das Selbstfluoreszenzlöschungs-Modell ist  $[Q]$  gleich  $[F]$ . Durch die Anpassung des Stern-Volmer-Modells mit den experimentellen Daten können die zwei Konstanten ( $k$  und  $K_{SV}$ ) bestimmt werden (Abbildung 6-41).

In Abbildung 6-41 ist zu sehen, dass die experimentellen Daten gut mit dem Stern-Volmer-Modell angepasst werden konnten. Die entsprechenden Konstanten wurden damit bestimmt:  $K_{SV} = 3,66$ ,  $k_1 = 4,56$  und  $k_2 = 0$ .

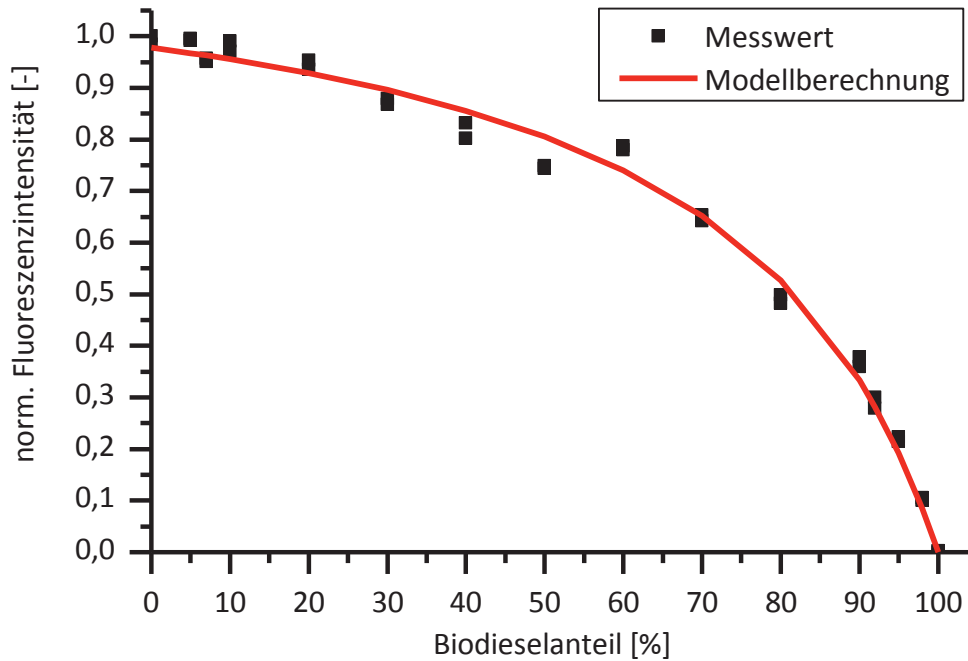


Abbildung 6-41: Anpassung der Fluoreszenzlöschungseffekte der ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm mit Stern-Volmer-Modell

Durch Gl. 3-8 wird gezeigt, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen  $I_0/I$  und dem Biodieselanteil besteht. Durch Prüfung der Linearität der Abhängigkeit zwischen  $I_0/I$  und dem Biodieselanteil wurde geprüft, ob das Stern-Volmer-Modell bei der quantitativen Analyse der Biokraftstoffgemische aus Referenz CEC Dieselkraftstoff und RME angewendet werden kann.



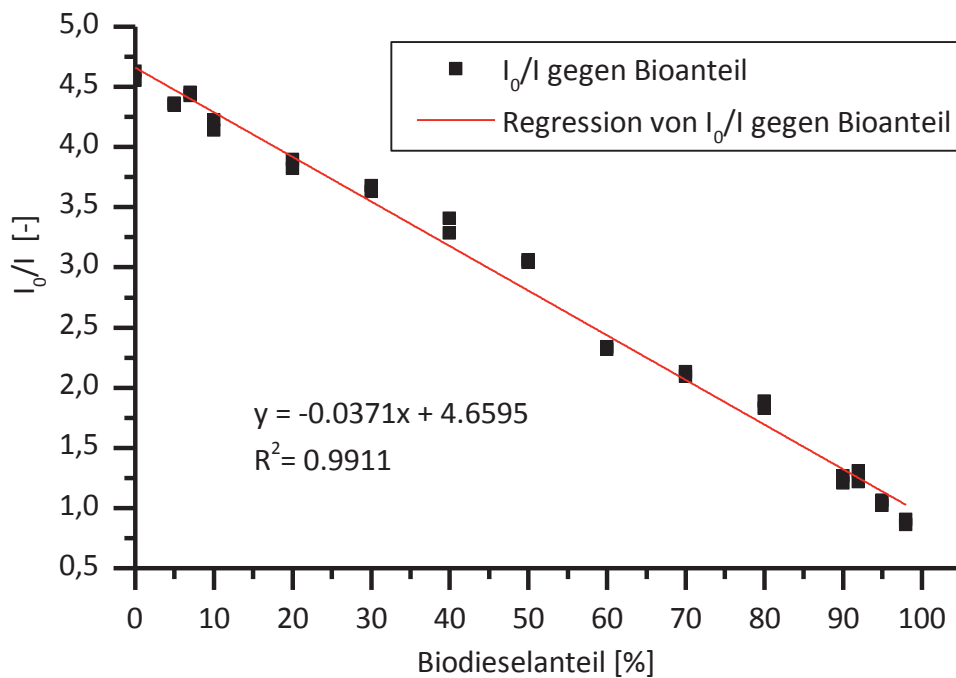


Abbildung 6-42: Prüfung der Linearität zwischen  $I_0/I$  aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm und Biodieselanteil

Die gute lineare Beziehung (Bestimmungskoeffizient  $R^2 = 0,9911$ ) zwischen  $I_0/I$  und dem Biodieselanteil ist in Abbildung 6-42 zu sehen. Es ist somit möglich, den Biodieselanteil in den Kraftstoffgemischen zu bestimmen. Dazu muss jedoch das Fluoreszenzverhalten des eingesetzten Dieselmotors bekannt sein.

#### Anregungswellenlänge: 355 nm

Die Emissionsspektren vom  $DK_{Ref}$ , RME und SME bei der Anregungswellenlänge von 355 nm werden in Abbildung 6-43 gezeigt. Die Emissionswellenlänge für die maximale Fluoreszenzintensität vom fossilen Dieselmotors ist ca. 422 nm. Dagegen liegt die Emissionswellenlänge für die maximale Fluoreszenzintensität von RME bei 525 nm und von SME bei 438 nm.

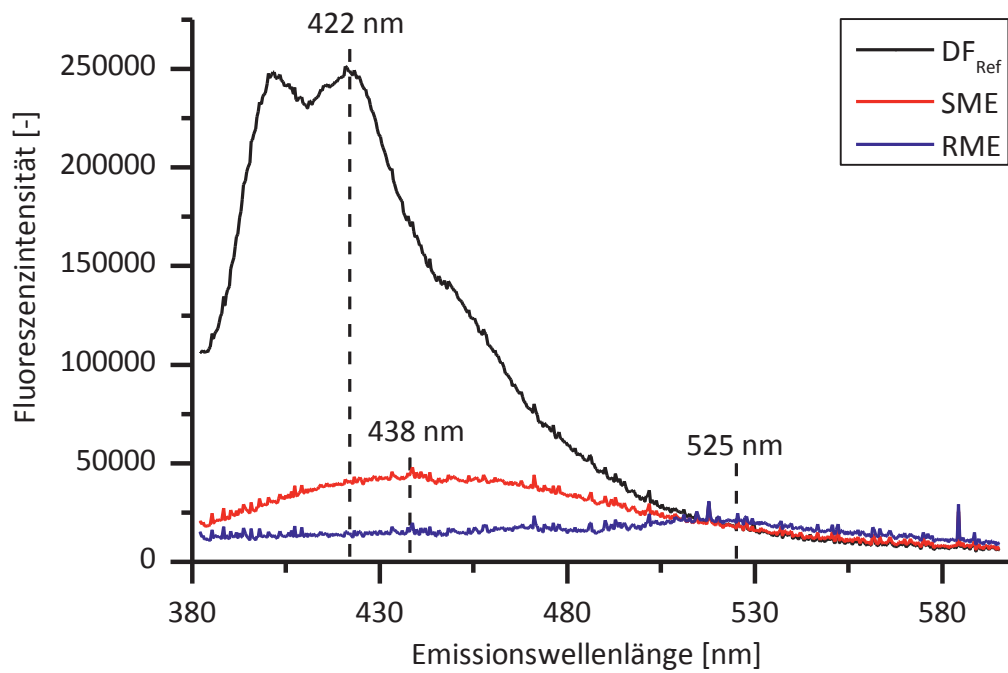


Abbildung 6-43: LIF-Spektren aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm für RME, SME und  $DK_{Ref}$

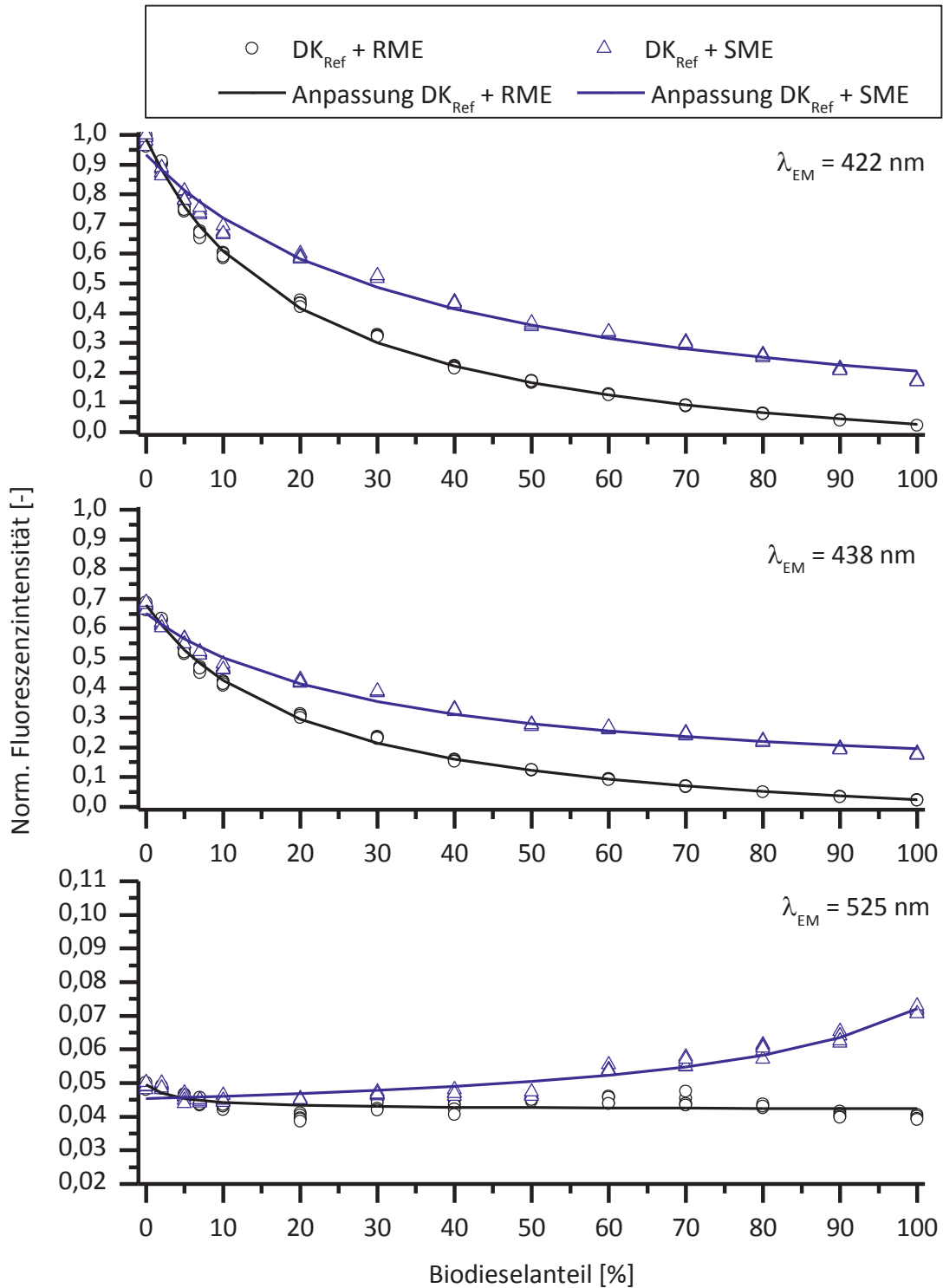


Abbildung 6-44: Anpassung der Abhängigkeit zwischen maximaler Fluoreszenzintensität und Biodieselanteil, bei  $\lambda_{EM} = 422 \text{ nm}$  (Oben),  $438 \text{ nm}$  (Mitte) und  $525 \text{ nm}$  (Unten) aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von  $355 \text{ nm}$

Die Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenzintensität bei den drei charakteristischen Emissionswellenlängen ( $422 \text{ nm}$ ,  $438 \text{ nm}$  und  $525 \text{ nm}$ ) und den Bioanteilen (B0 - B100) ist in Abbildung 6-44 gezeigt. Zur Vereinfachung wurde die Fluoreszenzintensität auf die Maximalwerte vom reinen  $DK_{Ref}$  (bei  $EM = 422 \text{ nm}$ ) normiert.

Im Vergleich mit der Messung bei der Anregungswellenlänge von 266 nm ist deutlich zu sehen, dass die Steigung bei niedrigerem Biodieselanteil (höherer fossiler Dieselkraftstoffanteil) steiler ist, als die bei höheren Biodieselanteilen. Das heißt, dass der Fluoreszenzlöschungseffekt bei niedrigerem Biodieselanteil geringer ausfällt als bei höherem Biodieselanteil. Dies ist typisch für den Effekt der Fluoreszenzlöschung von Biodiesel.

Es ist zu sehen, dass es keine lineare Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenzintensität bei drei Emissionswellenlängen (422 nm, 438 nm und 525 nm) und dem Biodieselanteil aufgrund der starken sekundären Absorption vom Biodiesel gab. Der Quenching-Effekt konnte durch das Stern-Volmer-Modell erklärt werden (siehe Abbildung 6-44). Die Modell-Analyse wurde durch die experimentellen Daten sehr gut bestätigt.

Die Konstante in der Stern-Volmer Gleichung werden in Tabelle 6-11 gezeigt. Es zu sehen, dass sich die Stern-Volmer Konstante  $K_{SV}$  bei den untersuchten Biodieselsorten unterscheiden.

*Tabelle 6-11: Konstante der Stern-Volmer Gleichung zur Anpassung der Abhängigkeit zwischen Fluoreszenzintensität bei charakteristischen Emissionswellenlängen (aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm) und dem Biodieselanteil*

Blends	EM	$k_1$	$k_2$	$K_{SV}$
DK <sub>Ref</sub> + SME	422 nm	0,9337	0,7599	2,7100
	438 nm	0,6511	0,8445	3,3365
	525 nm	0,0454	0,0169	-0,7658
DK <sub>Ref</sub> + RME	422 nm	0,9854	0,1487	4,8279
	438 nm	0,6796	0,1397	4,7092
	525 nm	0,0496	1,1088	25,1363

Also ist es zu erkennen, dass zur Bestimmung des Biodieselanteils der marktüblichen Biodieselblends (Biodieselanteil bis 7 %) die Laserquelle mit der Anregungswellenlänge von 355 nm geeigneter ist als die von 266 nm, da die Unterschiede der Blends mit niedrigem Biodieselanteil bei der Anregungswellenlänge von 355 nm deutlicher sind.

Weiterhin wird in Abbildung 6-45 das 3D Diagramm für die Fluoreszenzintensität der Blends mit verschiedenen Biodieselanteilen bei den drei charakteristischen Emissionswellenlängen gezeigt. Diese Fluoreszenzintensitäten und die entsprechenden Biodieselanteile wurden zur Quantifizierung des Biodiesels als Trainingsdatensatz für die Kalibration angewendet.

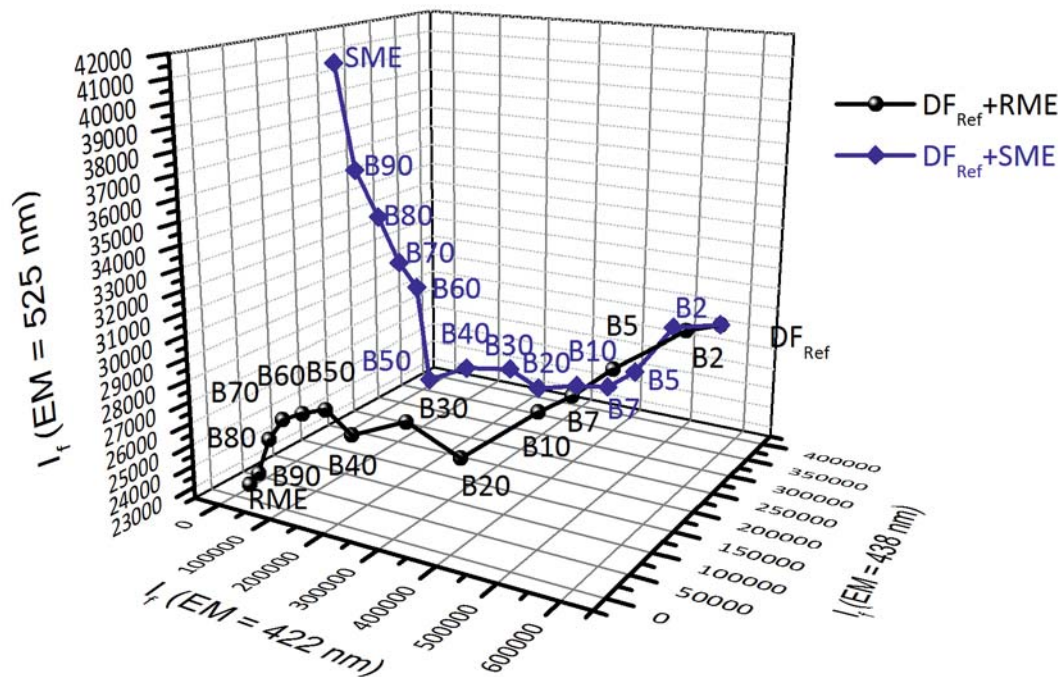


Abbildung 6-45: 3D Diagramm der Fluoreszenzintensität bei drei Emissionswellenlängen (aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm) für Biodieselblends

#### Anregungswellenlänge: 370 nm

Ebenfalls wurde die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität und des Biodieselanteils von den verschiedenen Biodieseln mit dem Fluorimeter untersucht. Im Kapitelabschnitt 6.2.2 wurde gezeigt, dass die Biodieselsorten bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm erkennbar sind und die Unterschiede im Fluoreszenzverhalten deutlich werden. Bei dieser Anregungswellenlänge kann also der fossile Dieselkraftstoff das Anregungslicht stark absorbieren und eine deutliche Fluoreszenz emittieren. Das heißt, dass diese Anregungswellenlänge zur Unterscheidung der Biodieselblends geeignet ist. Danach wurden die entsprechenden Stern-Volmer-Konstanten bestimmt, die für jeden Biodiesel einzigartig sein sollten.

Zur Überprüfung wurden die Biodieselblends aus dem fossilen Referenz-Dieselmkraftstoff  $DK_{Ref}$  und verschiedenen Biodieselmkraftstoffen (JME, KME, LME, PME, RME und SME) bei verschiedenen Konzentrationen (B0, B2, B5, B7, B10, B20, B30, B40, B40, B50, B60, B70, B80, B90 und B100) mit dem Fluorimeter bei der Anregungswellenlänge von 370 nm gemessen. Die Abhängigkeiten der Fluoreszenzintensität bei einer Emissionswellenlänge von 422 nm (Emissionsmaximum von  $DK_{Ref}$  in Abbildung 6-43) und des Bioanteils der verschiedenen Biodieselblends wird in Abbildung 6-46 gezeigt. Tabelle 6-12 zeigt die Stern-Volmer-Konstante für die verschiedene Biodiesele.

Abbildung 6-46 zeigt, dass die Fluoreszenzlöschungseffekte bei verschiedenen Biodieselsorten unterschiedlich sind. Je größer die Stern-Volmer-Konstante ist, desto stärker ist der Fluoreszenzlöschungseffekt. Es ist in Tabelle 6-12 zu sehen, dass JME den größten



Fluoreszenzlöschungseffekt auf die Fluoreszenz in den Blends hat. Die Stern-Volmer-Konstanten von Blends mit KME, SME und PME sind fast Null. Es ergibt sich also eine fast lineare Beziehung zwischen der Fluoreszenzintensität und dem Biodieselanteil. Für die Blends mit PME ist die Stern-Volmer-Konstante negativ. Das heißt, dass  $DK_{\text{Ref}}$  als Quencher für die Blends mit PME fungiert. Zusammenfassend kann man sagen, dass im Gegensatz zur Messung bei der Anregungswellenlänge von 266 nm die Ausprägungen der Fluoreszenzlöschungseffekte hauptsächlich vom Biodiesel herrühren. Damit ist die Identifizierung von Biodiesel möglich.

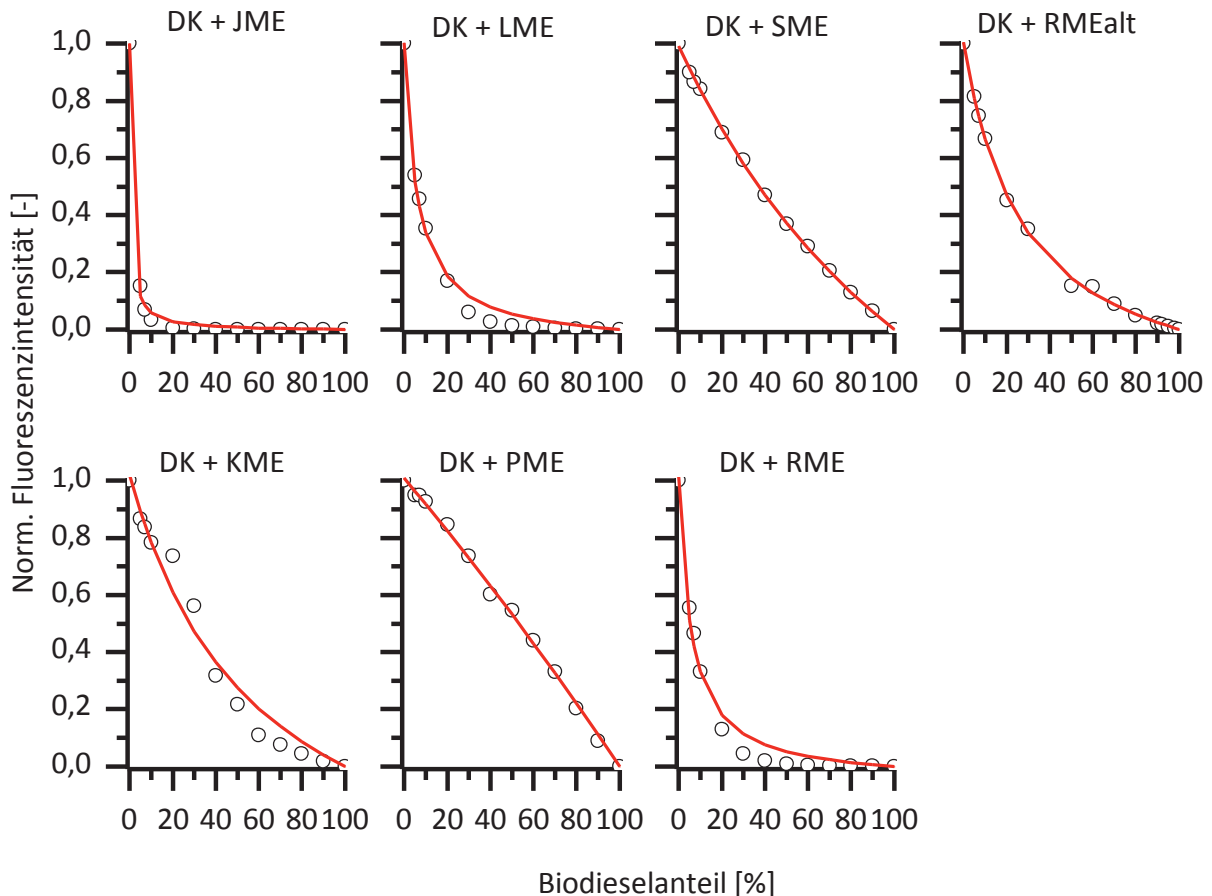


Abbildung 6-46: Anpassung der Stern-Volmer-Modell mit Fluoreszenzintensität bei EX/EM = 370 nm/422 nm (aus Fluorimeter-Messungen) von den Gemische aus Referenz-Dieselmotorkraftstoff und unterschiedlichen Biodieseln



*Tabelle 6-12: Stern-Volmer-Konstanten für die Biodieselmischungen aus den verschiedenen Biodieseln (aus Fluorimeter-Messung bei EX/EM = 370 nm/422 nm)*

	$K_{SV}$
JME	144,3
RME	17,7
LME	16,8
RMEalt	3,6
KME	1,7
SME	0,7
PME	-0,1

Zur Untersuchung des Einflusses von fossilen Kraftstoffen auf die Quantifizierung des Biodieselanteils wurden Messungen von den Blends mit Aral Ultimate, DK12 (Schwefelgehalt = 0,8 ppm) und CEC-RF-06-99 (Schwefelgehalt = 60 ppm, siehe Anhang B1) und verschiedenen Biodieselmischungen (RME, RMEalt, PME und SME) bei verschiedenen Konzentrationen verglichen (Abbildung 6-47). Zum einfachen Vergleich wurde die Fluoreszenzintensität auf die maximale Intensität (bei EM = 422 nm) von DK12 normiert.

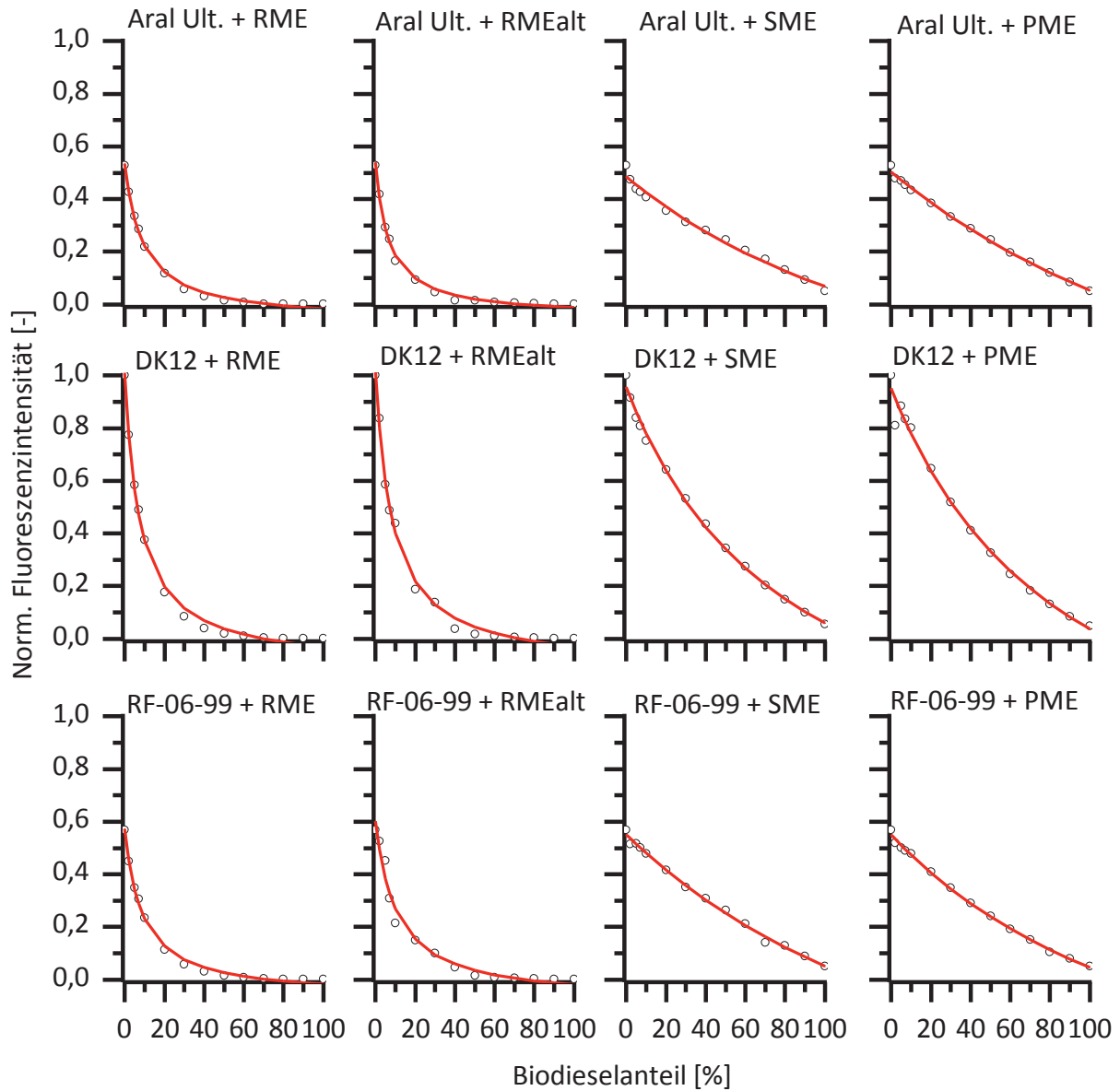


Abbildung 6-47: Anpassung der Stern-Volmer-Modell mit Fluoreszenzintensität bei EX/EM = 370 nm/422 nm (aus Fluorimeter-Messungen) von Gemischen aus verschiedenen fossilen Dieselkraftstoffen und Biodieseln





Tabelle 6-13: Stern-Volmer-Konstanten für Biodieselmischungen aus verschiedenen Biodieselherkünften, Fluorimeter-Messung bei EX/EM = 370 nm/422 nm

	$K_{SV}$
Aral Ultimate + RME	10,94
Aral Ultimate + RMEalt	15,26
Aral Ultimate + SME	0,53
Aral Ultimate + PME	0,41
DK12+ RME	13,31
DK12 + RMEalt	12,00
DK12 + SME	1,21
DK12 + PME	1,09
CEC-RF-06-99 + RME	11,44
CEC-RF-06-99 + RMEalt	9,49
CEC-RF-06-99 + SME	0,48
CEC-RF-06-99 + PME	0,60

Es ist zu sehen, dass im Vergleich zu den Blends mit RME oder RMEalt die Blends mit SME oder PME die Fluoreszenzlöschungseffekte schwach sind. Durch Vergleich der Blends mit DK12 und CEC-RF-06-99 ist zu sehen, dass alle Biodiesel in den Blends mit geringerem Schwefelgehalt die stärkere Fluoreszenzlöschung haben. Die Stern-Volmer-Konstante von diesen Blends zeigt, dass die Fluoreszenzlöschungseffekte nicht nur von Biodieselsorten sondern auch von fossilen Dieselsorten abhängig sind.

#### 6.4.1.1 Diskussion und Zusammenfassung des statischen Fluoreszenzlöschungseffekts

Die mögliche Ursache des statischen Fluoreszenzlöschungseffekts ( $K_{SV}$ ) von Biodiesel ist gemäß Gl. 3-2 die sekundäre Absorption der Fluoreszenz bei der entsprechenden Emissionswellenlänge durch Dieselkraftstoffe und Biodieselskraftstoffe. Die Absorption in der entsprechenden Wellenlänge kann durch die UV-Vis-Spektren gezeigt werden. Die UV-Vis-Absorptionsspektren von  $DK_{Ref}$  und von den Biodieselskraftstoffen sind in Abbildung 6-48 gezeigt. Zur Vereinfachung der Auswertung können die Absorption bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_{EX}$  mit der Extinktion  $E(\lambda_{EX})$  und die sekundäre Absorption der Fluoreszenz bei der entsprechenden Emissionswellenlänge  $\lambda_{EM}$  mit der Extinktion  $E(\lambda_{EM})$  definiert werden. Die gesamte Absorption kann durch das Produkt von  $E(\lambda_{EX})$  und  $E(\lambda_{EM})$  definiert werden.

Bei der Anregungswellenlänge 370 nm tritt Fluoreszenzlöschungseffekt bei der Emissionswellenlänge von 422 nm ein (Abbildung 6-48).  $DK_{Ref}$  und alle Biodiesel können das Anregungslicht der Wellenlänge von 370 nm und die Fluoreszenz der Wellenlänge von 422 nm stark absorbieren. Eine Unterscheidung ist somit möglich. Daher sollte die Identifizierung und Quantifizierung der Biodieselsorte bei der Anregungswellenlänge von 370 nm durchgeführt werden.

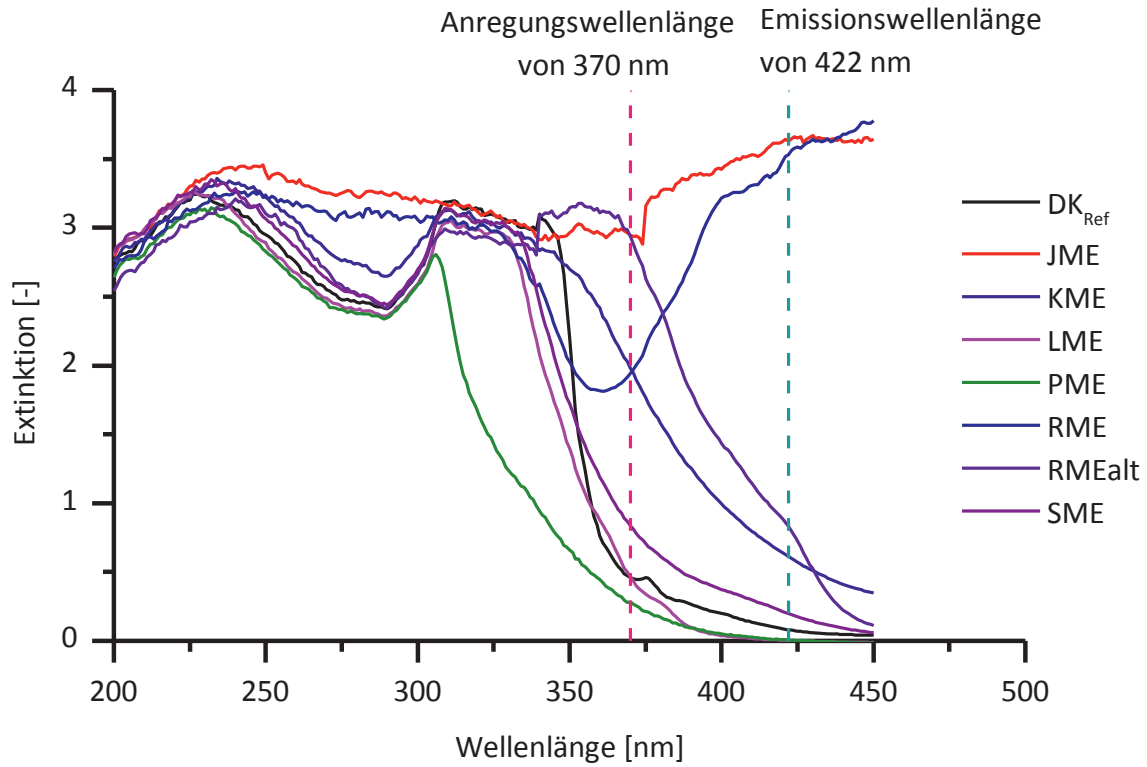


Abbildung 6-48: UV-Vis-Absorptionsspektren (350-450 nm) für DK<sub>Ref</sub>, JME, KME, LME, PME, RME, RME6, RMEalt und SME

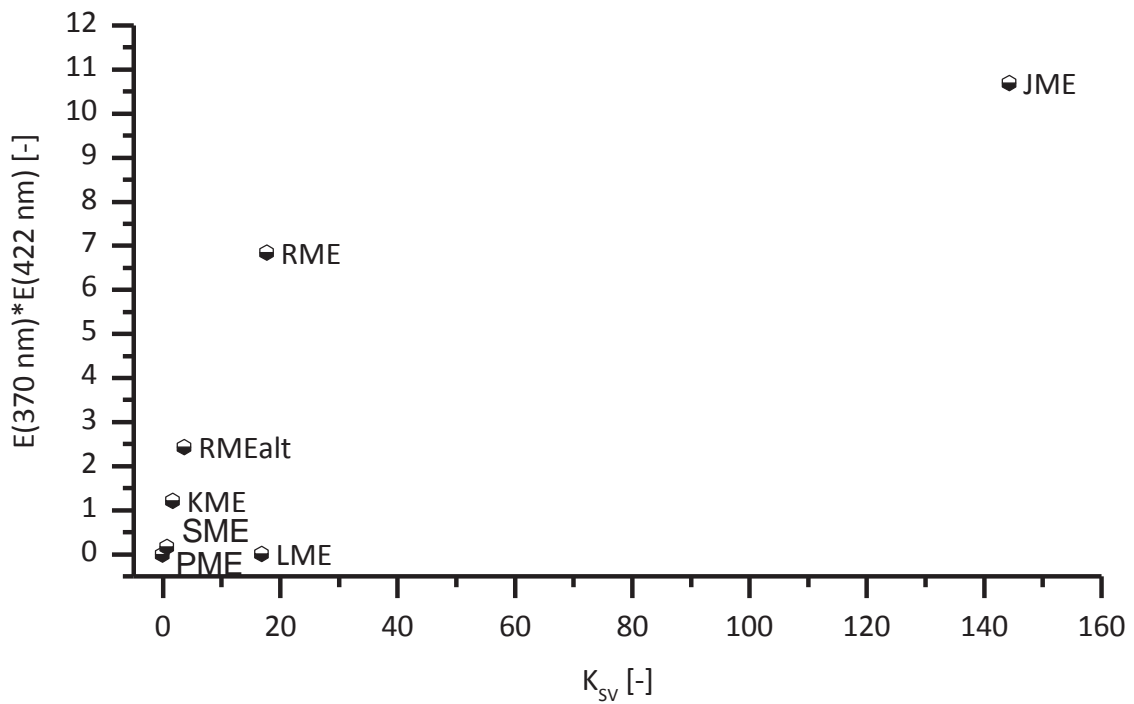


Abbildung 6-49: Abhängigkeit zwischen Fluoreszenzlöschungseffekt ( $K_{SV}$ ) aus Fluorimeter-Messung und Extinktion-Produkt ( $E(\lambda_{EX}) * E(\lambda_{EM})$ ) aus UV-Vis-Messung

Die Abhängigkeit zwischen dem Fluoreszenzlöschungseffekt (Stern-Volmer-Konstante  $K_{SV}$  für Fluorimeter-Messung bei EX/EM = 370 nm/422 nm, siehe Tabelle 6-12) und dem Extinktion-Produkt wurde in Abbildung 6-49 gezeigt. Das Ergebnis entspricht der Erwartung: Die Fluoreszenzlöschungseffekte erhöhen sich mit der Zunahme der Extinktion des Anregungslichts (bei 370 nm) und sekundären Absorption des Fluoreszenzlichts (bei 422 nm) mit einer Ausnahme bei LME. Der Grund für diese Ausnahme konnte leider in dieser Forschungsarbeit nicht geklärt werden.

#### 6.4.2 Einfluss des Bioanteils auf die Fluoreszenzlebensdauer (dynamische Fluoreszenzlöschung)

##### Anregungswellenlänge: 266 nm

Die zeitaufgelöste Fluoreszenz von Kraftstoffblends aus  $DK_{Ref}$  (DK9) und verschiedenen Biodieselsorten wurde ermittelt. Dazu wurden zwei RME-Chargen (RME6 und RME7), gealtertes RME, PME, KME und als Vergleich Hexan verwendet. Die Durchführung der ZLIF-Messungen von Biodieselblends erfolgte gemäß Teilkapitel 5.1. Hier werden beispielhaft für alle Blendstufen die Blendstufen B10 und B50 beschrieben.

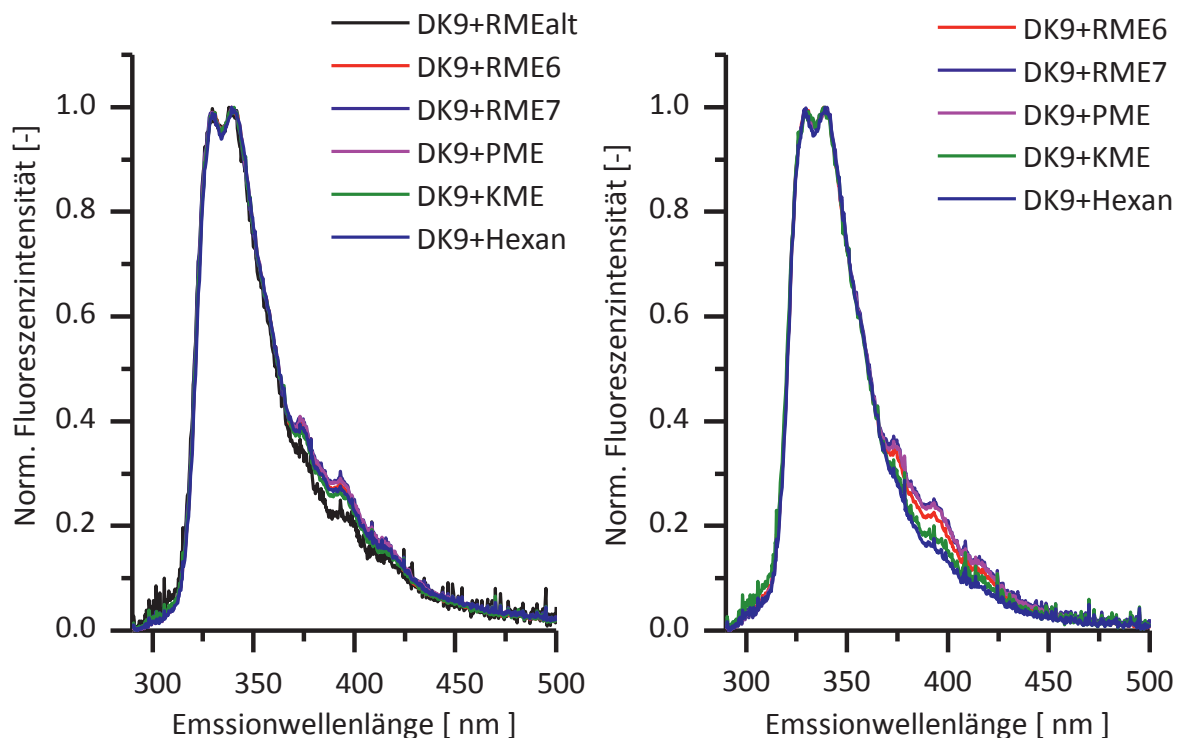


Abbildung 6-50: LIF - Spektren aus ZLIF-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm von Biodiesekraftstoffblends B10 (links) und B50 (rechts) aus DK9 mit verschiedenen Biokraftstoffsorten

Die Messergebnisse der ZLIF-Messung bei der Anregungswellenlänge von 266 nm sind als Gesamtfluoreszenz in Abbildung 6-50 und zeitaufgelöst in Abbildung 6-51 dargestellt. B50 aus DK9 und RMEalt ist aufgrund der zu schwachen Fluoreszenzintensität im Diagramm nicht dargestellt.

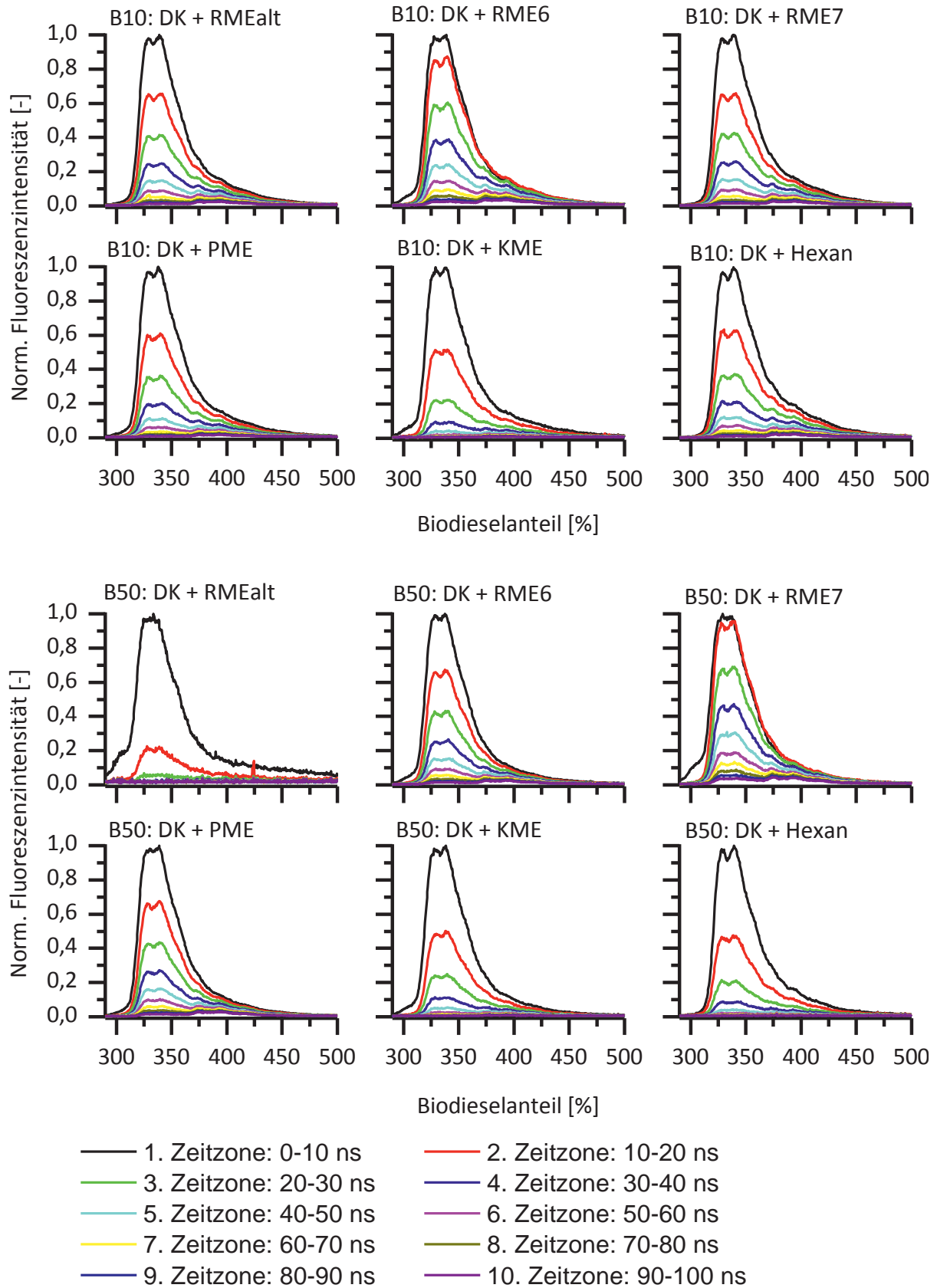


Abbildung 6-51: ZLIF-Messergebnisse bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm von Biodieselblends B10 (oben) und B50 (unten) aus DK9 mit verschiedenen Biodieselsorten



Eine Unterscheidung der Biodieselkomponente aus der Gesamtfluoreszenz (Abbildung 6-50) ist kaum möglich, da sich die Emissionsspektren nicht signifikant unterscheiden. Eine Unterscheidung durch die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie ist aber möglich. Hier unterscheiden sich die Abklingzeiten der Fluoreszenz deutlich (Abbildung 6-51).

In Tabelle 6-14 sind die Lebensdauern der Blends von B10 und B50 bei charakteristischen Emissionswellenlängen gezeigt. Hier sind zwischen den einzelnen Biodieselsorten ebenfalls deutliche Unterschiede zu erkennen. Die mit einer Wellenlänge von 266 nm angeregten Fluoreszenzspektren der Biodieselblends weisen eine maximale Intensität bei der Emissionswellenlänge von 338 nm auf. Deshalb wurde die Änderung der Lebensdauer bei der Wellenlänge von 338 nm graphisch ausgewertet (Abbildung 6-52).

*Tabelle 6-14: Lebensdauern in ns von Biodieselblends aus DK9 und verschiedenen Biodieselsorten bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm*

Biodieselskraftstoffblends	Charakteristische Emissionswellenlängen [nm]								
	300	328	338	355	377	396	407	414	423
B10_DK9+RME6	22,4	21,6	21,3	23,1	36,4	52,1	48,8	53,0	22,4
B50_DK9+RME6	16,0	22,2	22,2	23,8	38,8	62,5	51,6	56,9	16,0
B10_DK9+RME7	16,2	32,1	31,3	35,3	75,5	147	103	105	16,2
B50_DK9+RME7	12,2	38,9	39,2	48,0	89,7	651	236	245	12,2
B10_DK9+RMEalt	14,4	12,5	12,0	13,6	20,0	25,1	23,8	24,8	14,4
B50_DK9+RMEalt	16,3	8,1	8,1	10,1	13,5	17,9	18,1	19,6	16,3
B10_DK9+KME	21,6	18,7	18,5	20,6	30,4	42,6	37,5	40,8	21,6
B50_DK9+KME	14,2	13,9	13,6	14,9	21,2	27,2	28,7	29,4	14,2
B10_DK9+PME	23,3	22,2	22,1	24,1	37,3	55,4	49,0	52,1	23,3
B50_DK9+PME	15,0	23,0	23,0	24,6	39,3	63,0	55,3	63,6	15,0
B10_DK9+Hexan	38,1	20,0	19,3	21,3	30,6	41,9	41,7	42,8	38,1
B50_DK9+Hexan	30,9	12,3	12,1	12,8	16,7	19,9	19,5	22,0	30,9

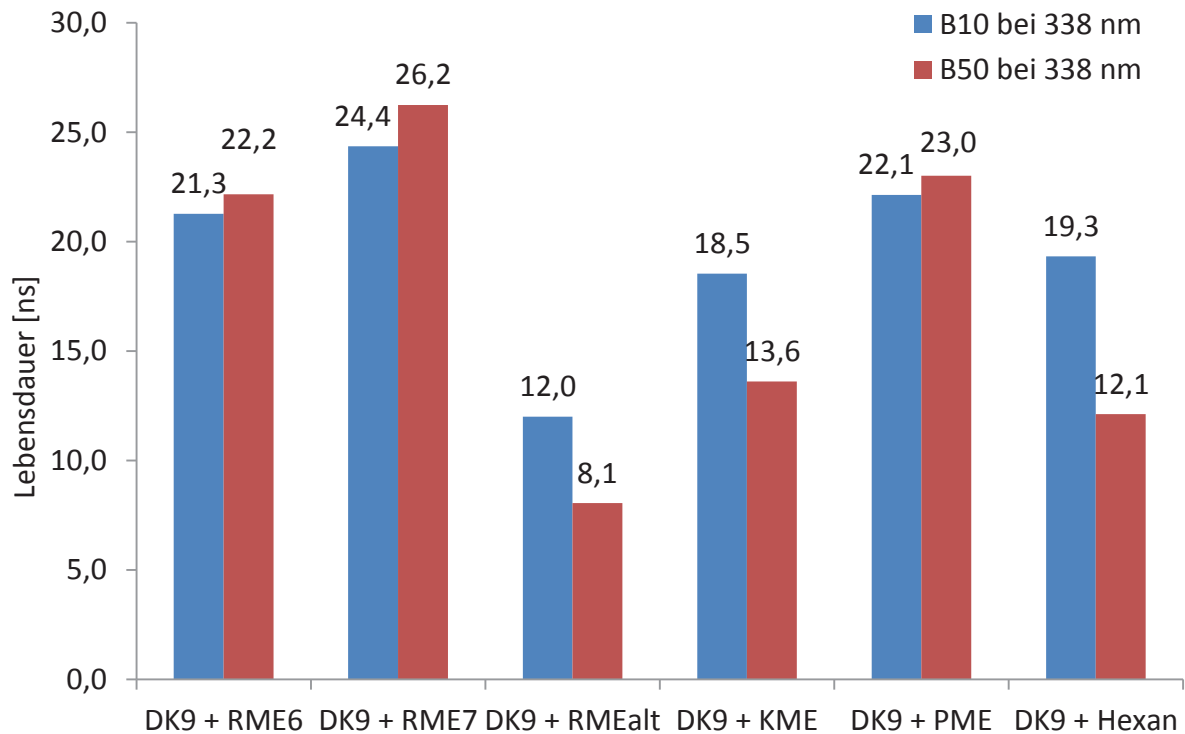


Abbildung 6-52: Vergleich der Lebensdauer bei EM = 338 nm für die Gemische (B10 und B50) aus DK9 mit verschiedenen Biokraftstoffen, Anregungswellenlänge = 266 nm

Die Fluoreszenzlebensdauer von PAK wird stark von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst (Murov et al., 1993). In Abbildung 6-52 ist zu sehen, dass das Gemisch aus DK9 mit gealtertem RME die kleinste Fluoreszenzlebensdauer hat, da das Gemisch Oxidationsprodukte besitzt, die sehr polar sind. Im Vergleich mit der Lebensdauer von reinem DK9 (21,6 ns, siehe Tabelle 6-4) ist die größte Änderung der Lebensdauer beim Gemisch aus DK9 mit gealtertem RME festzustellen: Diese verringerte sich um ca. 50 % gegenüber dem DK9.

Die Fluoreszenzlebensdauer für die Gemische aus DK9 mit gealtertem RME, KME und Hexan, die relative kleine Fluoreszenzlebensdauer haben und relativ polar sind, verringerten sich mit der Zunahme des Biodieselanteils (die Polarität nimmt zu). Dagegen stiegen leicht die Lebensdauern für Gemische aus DK9 mit RME6, RME7 und PME mit der Zunahme des Biodieselanteils (die Polarität nimmt zu). Die Anomalie kann möglicherweise durch die in Biodiesel beinhalteten Fluorophore hervorgerufen werden, die die Fluoreszenzlebensdauer verlängern können.

Damit ist es nicht möglich, durch den Vergleich der Fluoreszenzlebensdauer der Kraftstoffgemische bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm die Änderung der Polarität und der anfallenden Oxidationsprodukte zu messen.

#### Anregungswellenlänge: 355 nm

Die Lebensdauern von Biodieselblends aus DK<sub>Ref</sub> und verschiedenen Biodieselsorten (KME, PME, RME, SME und RMEalt 100 h) bei den charakteristischen Emissionswellenlängen bei



einer Anregungswellenlänge von 355 nm wurden berechnet und in der Tabelle 6-15 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Fluoreszenzlebensdauer von Blends bei verschiedenen Emissionswellenlängen für die Biodieselsorten und die Biodieselanteile einzigartig sind.

*Tabelle 6-15: Lebensdauern in ns von Biodieselblends bei charakteristischen Emissionswellenlängen bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm*

Biodieselblends		Charakteristische Emissionswellenlängen [nm]									
		383	388	400	410	422	444	460	464	478	525
DK <sub>Ref</sub> +KME	B0	16,7	15,4	13,6	12,6	12,2	11,8	12,2	12,4	13,3	17,7
	B2	16,2	15,0	13,3	12,3	12,0	11,6	11,9	12,1	12,9	17,3
	B5	16,0	14,9	13,3	12,3	12,0	11,6	11,9	12,2	13,0	16,8
	B7	15,9	14,9	13,2	12,2	11,9	11,5	11,8	12,1	12,9	16,8
	B10	15,7	14,6	13,0	12,1	11,8	11,5	11,7	12,1	12,7	16,6
	B20	15,2	14,3	12,8	11,9	11,6	11,2	11,5	11,7	12,3	15,5
	B30	14,7	14,0	12,6	11,7	11,4	11,0	11,3	11,5	12,1	15,0
	B40	14,3	13,6	12,4	11,6	11,2	10,9	11,1	11,3	11,7	14,8
	B50	14,2	13,4	12,2	11,4	11,1	10,8	11,0	11,1	11,5	13,9
	B60	13,8	13,1	12,1	11,3	11,0	10,7	10,8	10,9	11,4	13,5
	B70	13,0	12,6	11,6	10,9	10,6	10,4	10,5	10,6	11,0	13,2
	B80	12,9	12,5	11,7	11,0	10,7	10,5	10,5	10,7	11,0	13,5
B90	12,0	11,8	11,1	10,5	10,2	10,2	10,3	10,4	10,8	12,9	
B100	11,2	11,1	10,5	10,1	9,6	9,9	10,1	10,3	10,6	12,7	
DK <sub>Ref</sub> +PME	B0	16,0	15,0	13,2	12,3	12,0	11,6	11,9	12,2	13,0	17,2
	B2	15,8	14,9	13,2	12,3	12,0	11,6	11,9	12,1	12,9	16,5
	B5	16,4	15,3	13,6	12,5	12,1	11,7	12,0	12,3	13,0	16,8
	B7	16,8	15,6	13,6	12,7	12,3	11,8	12,0	12,3	13,0	16,5
	B10	16,8	15,5	13,7	12,6	12,2	11,7	12,0	12,1	12,9	16,0
	B20	16,1	15,2	13,4	12,4	12,0	11,5	11,6	11,7	12,3	14,2
	B30	16,2	15,1	13,4	12,2	12,0	11,3	11,3	11,5	11,8	13,4
	B40	16,3	15,2	13,5	12,3	12,0	11,2	11,3	11,3	11,6	12,9



## 6 Ergebnisse

Biodieselblends		Charakteristische Emissionswellenlängen [nm]									
		383	388	400	410	422	444	460	464	478	525
	B50	15,6	14,8	13,2	12,0	11,7	10,9	10,9	10,9	11,1	12,0
	B60	14,8	14,3	12,8	11,8	11,5	10,7	10,5	10,6	10,7	11,7
	B70	13,7	13,3	12,3	11,1	10,9	10,2	10,1	10,1	10,1	11,1
	B80	12,1	12,0	11,3	10,4	10,1	9,5	9,4	9,5	9,7	10,6
	B90	10,5	10,6	10,1	9,3	9,0	8,9	8,9	9,0	9,1	9,9
	B100	8,5	8,9	8,1	7,8	7,6	8,1	8,4	8,6	8,9	9,6
DK <sub>Ref</sub> +RME	B0	16,6	15,5	13,5	12,5	12,2	11,7	12,1	12,4	13,3	17,9
	B2	16,2	15,3	13,4	12,4	12,0	11,6	11,9	12,2	13,1	17,4
	B5	16,0	15,0	13,3	12,3	12,0	11,5	11,8	12,1	12,9	16,9
	B7	16,1	15,2	13,3	12,3	12,0	11,5	11,8	12,0	12,9	16,5
	B10	16,1	15,2	13,3	12,3	12,0	11,5	11,8	12,0	12,8	16,5
	B20	16,4	15,3	13,5	12,5	12,1	11,6	11,9	12,1	12,7	16,1
	B30	16,7	15,7	13,6	12,5	12,1	11,6	11,7	12,0	12,7	15,3
	B40	16,5	15,8	13,7	12,5	12,2	11,7	11,8	11,9	12,6	15,3
	B50	16,7	16,2	13,8	12,7	12,2	11,9	11,8	12,1	12,8	14,9
	B60	17,0	16,2	13,9	12,7	12,2	12,0	11,9	12,1	12,5	14,4
	B70	17,1	16,4	14,0	12,7	12,4	11,9	12,1	12,3	12,7	14,1
B80	16,7	16,5	14,1	12,9	12,3	12,1	12,6	12,5	13,2	14,3	
B90	12,8	14,3	12,6	11,9	11,2	11,8	11,6	11,7	12,4	13,0	
B100	12,0	16,1	13,0	11,9	10,7	12,3	12,0	12,5	12,7	13,3	
DK <sub>Ref</sub> +SME	B0	16,3	15,2	13,4	12,4	12,1	11,7	12,0	12,3	13,1	17,5
	B2	16,0	15,0	13,3	12,3	12,0	11,6	11,9	12,2	12,8	16,9
	B5	16,1	15,1	13,3	12,4	12,0	11,5	11,9	12,1	12,9	16,4
	B7	16,2	15,3	13,4	12,4	12,0	11,6	11,9	12,1	12,8	16,2
	B10	16,5	15,3	13,5	12,4	12,1	11,7	11,8	12,1	12,8	16,2





## 6 Ergebnisse

Biodieselblends		Charakteristische Emissionswellenlängen [nm]									
		383	388	400	410	422	444	460	464	478	525
	B20	16,2	15,2	13,4	12,4	12,0	11,5	11,6	11,8	12,4	15,2
	B30	16,0	15,1	13,3	12,2	11,9	11,2	11,3	11,4	12,0	14,3
	B40	16,1	15,2	13,3	12,3	11,9	11,1	11,2	11,4	11,6	13,6
	B50	16,4	15,5	13,8	12,5	12,1	11,3	11,2	11,3	11,5	13,6
	B60	16,6	15,5	13,8	12,4	12,0	11,0	10,9	11,0	11,2	12,7
	B70	16,0	15,2	13,6	12,2	11,6	10,9	10,6	10,6	10,9	12,4
	B80	15,0	14,1	12,9	11,5	11,1	10,4	10,0	10,0	10,1	11,5
	B90	13,7	13,3	12,3	10,9	10,3	9,6	9,4	9,5	9,5	10,7
	B100	12,0	11,7	11,1	9,6	9,1	8,6	8,6	8,7	9,0	10,5
DKRef +RMEalt	B0	15,7	14,8	13,2	12,2	11,9	11,5	11,8	12,1	12,8	17,0
	B2	15,0	14,1	12,6	11,8	11,5	11,2	11,6	11,8	12,5	16,3
	B5	14,3	13,6	12,1	11,5	11,2	11,0	11,2	11,6	12,2	16,0
	B7	13,6	13,0	11,7	11,1	10,8	10,7	11,0	11,1	11,8	15,4
	B10	13,1	12,7	11,4	10,8	10,5	10,5	10,8	10,9	11,4	14,6
	B20	11,1	11,3	10,0	9,7	9,4	9,6	9,8	10,0	10,2	13,5
	B30	10,8	11,3	9,9	9,2	8,9	9,2	9,1	9,3	9,5	12,6
	B40	10,1	11,2	9,5	8,9	8,4	8,7	8,5	8,6	8,8	11,8
	B50	10,2	11,5	9,3	8,7	8,1	8,3	8,4	8,3	8,8	11,5
	B60	10,1	11,7	9,3	8,5	7,9	8,2	7,9	8,1	8,4	11,5
	B70	10,1	12,2	9,4	8,4	7,6	8,1	7,9	8,0	8,2	11,4
	B80	10,6	12,8	9,8	8,4	7,5	8,0	7,8	7,8	8,1	11,2
	B90	10,8	13,2	9,8	8,4	7,5	7,9	7,6	7,7	8,0	11,3
	B100	10,9	13,6	10,1	8,4	7,3	7,8	7,6	7,8	8,0	11,3

In Abbildung 6-53 und Abbildung 6-54 wurde die Abhängigkeit zwischen der Lebensdauer bei Emissionswellenlängen von 422 nm und 525 nm gezeigt, die jeweils vom fossilen Referenz-Dieselmotorkraftstoff und von den biogenen Komponenten (Vitamin E) emittiert wurden.

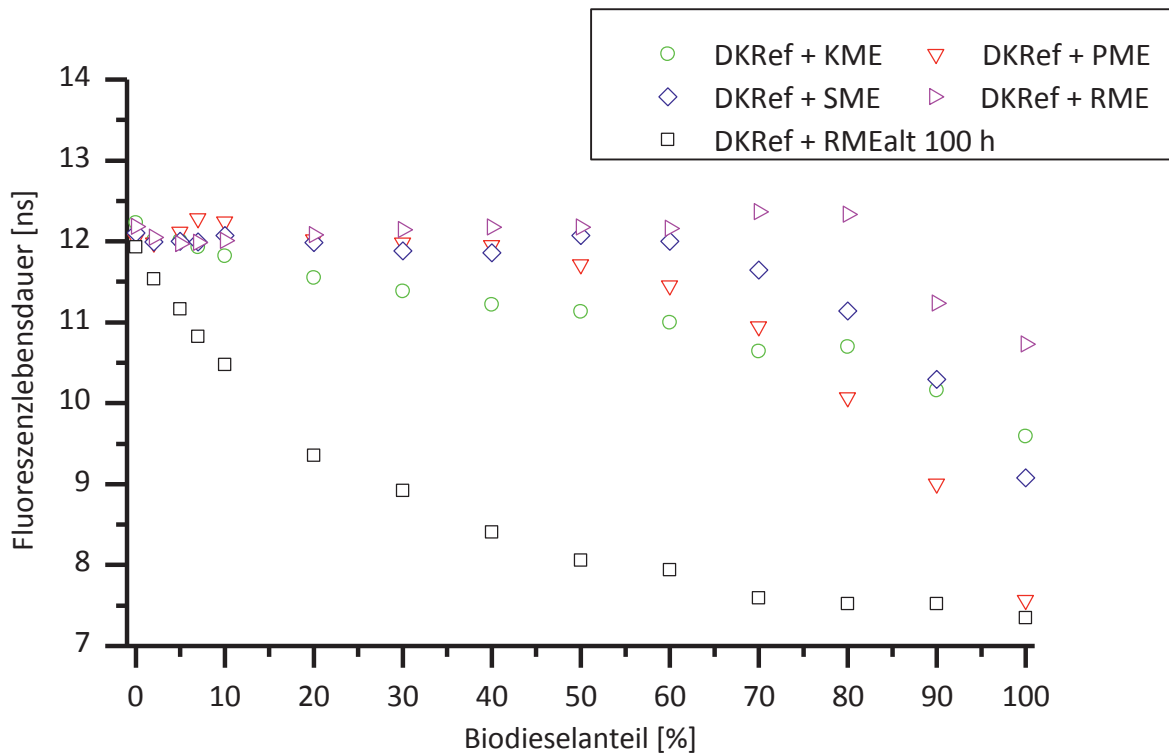


Abbildung 6-53: Vergleich der Lebensdauer bei EM = 422 nm für die Gemische (B0 - B100) aus dem fossilen Referenz-Dieselmotorkraftstoff mit verschiedenen Biokraftstoffen, Anregungswellenlänge = 355 nm

Abbildung 6-53 zeigt, dass für die Blends von DK12 und frischen Biodiesel bei hohen Biodieselanteilen (> 60 %) die Fluoreszenzlebensdauer (bei EM = 422 nm) mit dem Biodieselanteil deutlich absank. Dagegen sank für die Blends von DK<sub>Ref</sub> und gealtertem RME bei niedrigen Biodieselanteilen die Fluoreszenzlebensdauer mit dem Biodieselanteil ab. Dies kann, wie oben beschrieben, mit der sinkenden Fluoreszenzlebensdauer bei Zunahme der Polarität erklärt werden (Murov et al., 1993). Für die Blends von DK<sub>Ref</sub> und frischen Biodiesel bei niedrigen Biodieselanteilen war die Zunahme der Polarität nicht groß (starke dynamische Fluoreszenzlöschung), so dass sich die Fluoreszenzlebensdauer mit dem Biodieselanteil nur leicht änderte. Bei hohen Biodieselanteilen wurde die Polarität der Blends vom Biodiesel dominiert und daher sank die Fluoreszenzlebensdauer deutlich ab. Für die Blends von DK<sub>Ref</sub> und gealtertem RME war sogar bei niedrigen Konzentrationen die Polaritätszunahme aufgrund der großen Polarität vom gealterten RME so stark, dass die Fluoreszenzlebensdauer mit dem Biodieselanteil deutlich absank. Mit der weiteren Zugabe des gealterten RME konnten sich die Fluoreszenzlebensdauer aufgrund der Erreichung der gesättigten Trübung nicht mehr ändern.

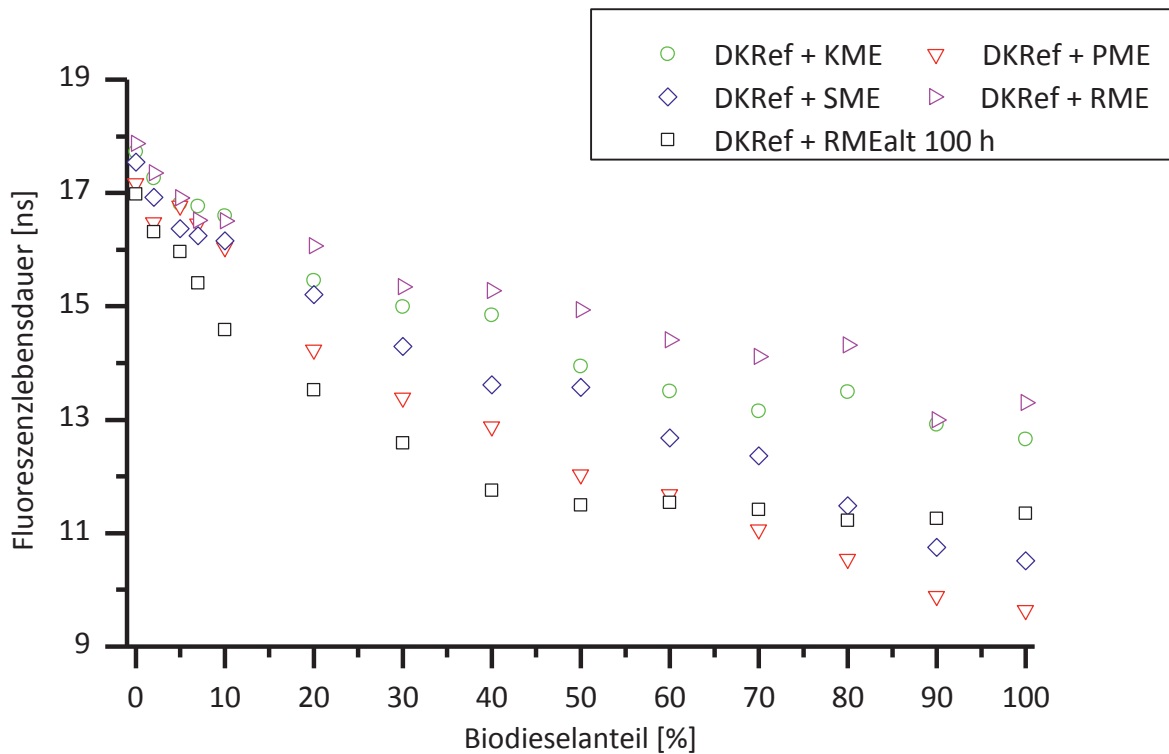


Abbildung 6-54: Vergleich der Lebensdauer bei EM = 525 nm für die Gemische (B10 - B100) aus dem fossilen Referenz-Dieselmotorkraftstoff mit verschiedenen Biokraftstoffen, Anregungswellenlänge = 355 nm

Die Fluoreszenzlebensdauer bei EM = 525 nm in Abbildung 6-54 zeigt mit steigendem Biodieselanteil einen sinkendem Wert. Gegenüber dem Trend bei EM = 422 nm ist die Änderung der Fluoreszenzlebensdauer mit Bioanteil für die verschiedenen frischen/gealterten Biodiesel schon bei niedrigen Biodieselanteilen stark. Die Fluoreszenzlebensdauer bei EM = 525 nm, bei der die Fluoreszenzbande zu Biodiesel gehört, erscheint empfindlicher für die Änderung der Polarität bei niedrigen Biodieselanteilen zu sein. Das heißt, dass im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer bei EM = 422 nm die Lebensdauer bei EM = 525 nm bevorzugt zur Identifizierung und zur Quantifizierung der Biodiesel angewendet werden kann.

Gleichzeitig muss beachtet werden, dass die dynamischen Fluoreszenzlöschungseffekte bei Emissionswellenlängen von 422 nm und 525 nm mit Gl. 3-9 nicht angepasst werden konnten, da keine lineare Abhängigkeit zwischen  $\tau_0/\tau$  bei den beiden Emissionswellenlängen und der Quencher-Konzentration besteht (siehe Abbildung 6-55). Das heißt, dass die dynamische Fluoreszenzlöschung dem Stern-Volmer-Modell nicht entspricht. Die mögliche Ursache ist, dass die dynamische Fluoreszenzlöschung nicht nur vom Biodieselanteil (Polarität), sondern auch von der Wechselwirkung zwischen fossilen Dieselmotorkraftstoffen und Biodiesel (Fluoreszenzüberlagerung, Sekundärabsorption von miteinander usw.) beeinflusst werden kann (Winter und Noll, 1998).

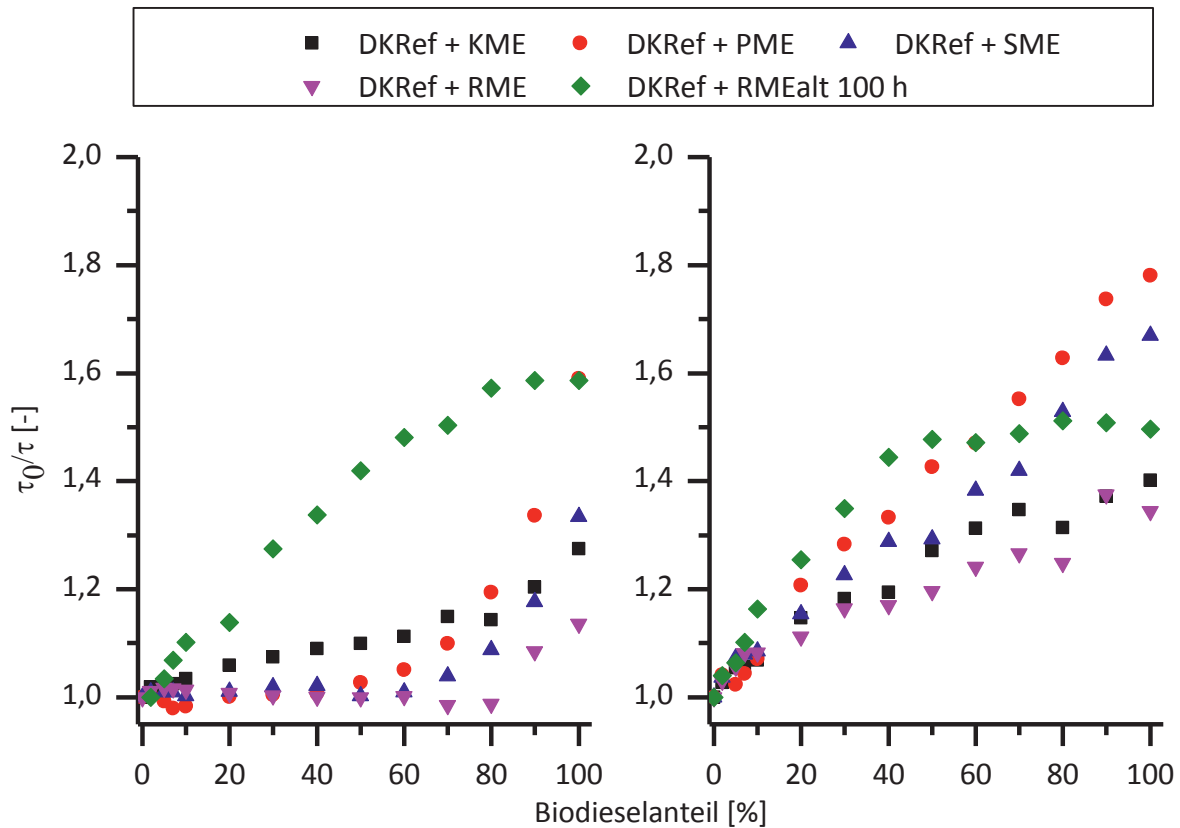


Abbildung 6-55: Prüfung der Linearität zwischen  $\tau_0/\tau$  aus ZLIF-Messung bei einer Emissionswellenlänge von 422 nm (links) sowie von 525 nm (rechts) und Biodieselanteil, Anregungswellenlänge = 355 nm

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Vergleich zur Fluoreszenz-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm (siehe Abbildung 6-52) die Änderung der Lebensdauer bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm mit dem Bioanteil für die verschiedenen Biodieselsorten bei verschiedenen Emissionswellenlängen unterschiedlich ist. Trotzdem konnte mit dem Stern-Volmer-Modell die dynamische Fluoreszenzlöschung erklärt werden. Das heißt, dass die Fluoreszenzintensität und die Lebensdauern bei einer Biodieselsorte und bei einem Bioanteil einzigartig sind. Somit ist die Identifizierung und Quantifizierung des Biodiesels in Blends mittels der Fluoreszenzlebensdauer bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm möglich.

#### 6.4.3 Zusammenfassung von Teilkapitel 6.4

In dem Teilkapitel wurde die Abhängigkeit zwischen den Fluoreszenzeigenschaften und dem Biodieselanteil der Dieselkraftstoffgemische mit verschiedenen Biodieselsorten mittels ZLIF und Fluorimeter untersucht. Die statischen und dynamischen Fluoreszenzlöschungseffekte wurden diskutiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenzlöschungseffekte bei jedem Dieselkraftstoffgemisch einzigartig sind und anhand der Fluoreszenzspektren die Biodieselsorten unterschieden werden können.



## 6.5 Identifizierung und Quantifizierung der Biodieselsorte in Biodieselblends

Teilkapitel 6.4 zeigt, dass durch die Fluoreszenzlöschungseffekte die Bioanteile der Biodieselblends bestimmt werden konnten, in den die Biodieselsorte schon bekannt war. In diesem Teilkapitel wird beschrieben, wie die Biodieselblends aus fossilen Dieselkraftstoffen und verschiedenen Biodieselsorte gleichzeitig identifiziert und quantifiziert werden können.

### 6.5.1 Direkte Bestimmung des Biodieselanteils in Biodieseldieselkraftstoffgemischen

Die Vorhersagefähigkeit des Kalibrationsmodells in Abbildung 6-45 wurde durch Identifizierung und Quantifizierung des Biodiesel in den zu testenden Blends bewertet.

Zuerst wurden 40 zu testende Blends gemischt, die  $DK_{Ref}$  und SME oder  $DK_{Ref}$  und RME beinhalten. In dieser Forschungsarbeit wurde der euklidische Abstand (siehe Gl. 5-6) zwischen den Fluoreszenzintensität (bei drei Emissionswellenlängen von 422 nm, 438 nm und 525 nm sowie bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm) des zu testenden Gemischs  $i$  und des bekannten Gemischs  $j$  zur Angabe der Ähnlichkeit (Vandeginste et al., 1998) angewendet.

Der kleinste Abstand  $D_{min1}$  bedeutet, dass das zutestende Gemisch einem bekannten Gemisch ähnlich ist. Damit kann der Biodiesel im zu testenden Gemisch identifiziert werden. Ebenso wird der zweit kleinste Abstand  $D_{min2}$  berechnet. Anschließend kann nach den beiden Abständen die entsprechenden Biodieselskonzentrationen ( $BX_1$  and  $BX_2$ ) bestimmt werden. Danach wird die Biodieselskonzentration des zu testenden Gemischs mit  $D_{min1}$  und  $D_{min2}$  mit der Hilfe einer linearen Interpolation zwischen den bekannten Konzentrationen ( $BX_1$  and  $BX_2$ ) wie folgt berechnet:

$$\frac{D_{min1}}{D_{min2}} = \frac{c - BX_1}{c - BX_2} \Rightarrow c = \frac{(BX_2 \cdot D_{min1} - BX_1 \cdot D_{min2})}{(D_{min1} - D_{min2})} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Die Ergebnisse zur Vorhersage der Konzentration von  $DK_{Ref}$ , RME and SME in den Gemischen werden in Abbildung 6-56, 57 und 58 gezeigt. In Tabelle 6-16 wurde die Vorhersagefähigkeit zur Identifizierung der Biodieselsorte dargestellt.

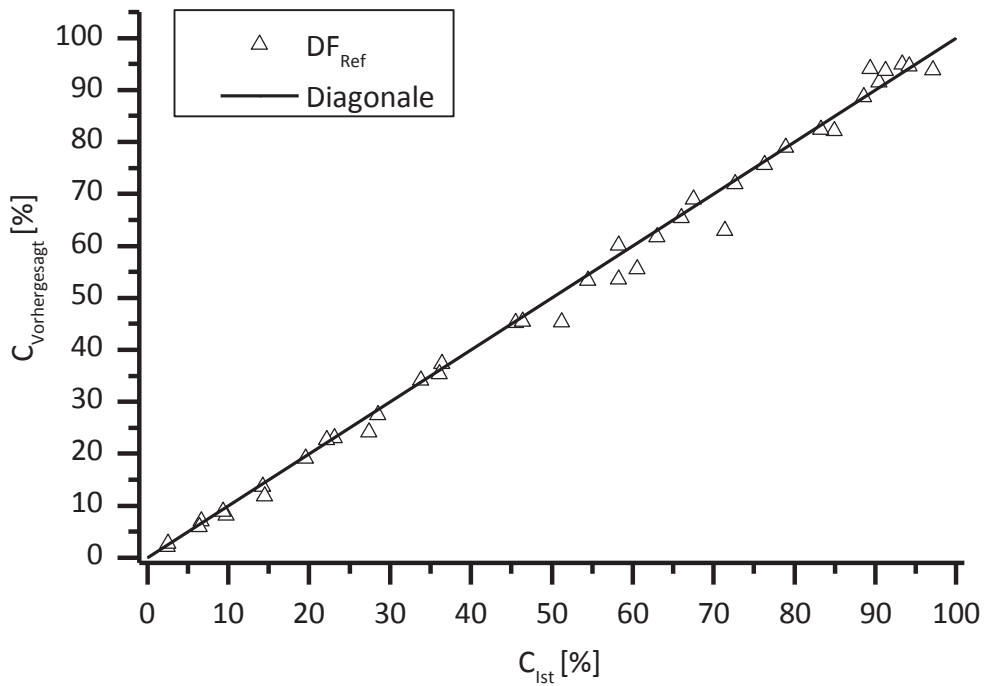


Abbildung 6-56: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für  $DK_{Ref}$  in Biodieselblends mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm

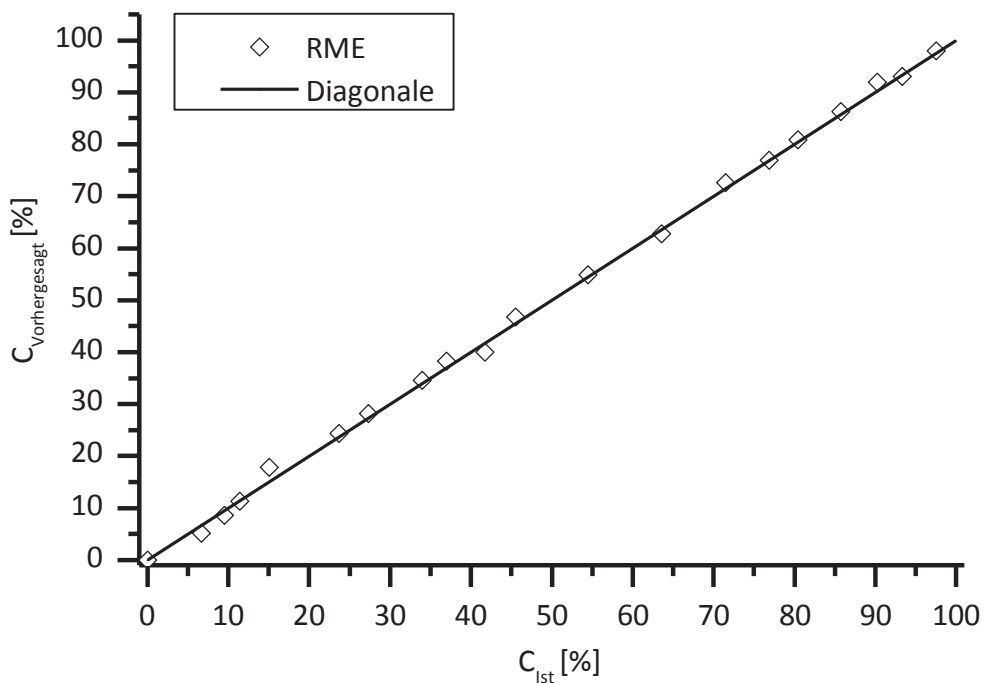


Abbildung 6-57: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für RME in Biodieselblends mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm

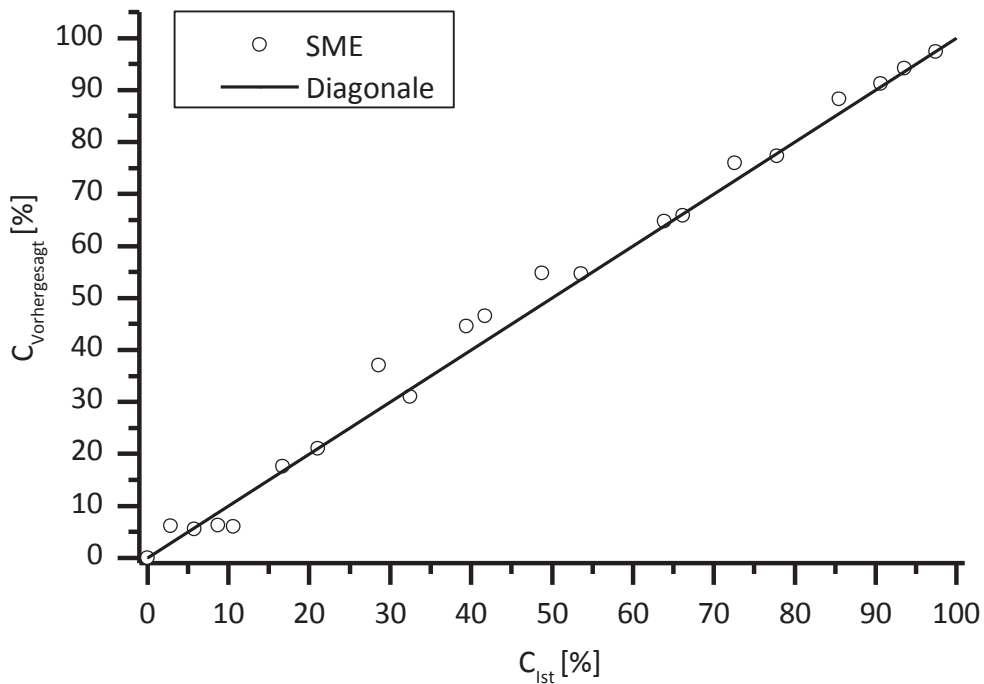


Abbildung 6-58: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für SME in Biodieselblends mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm

Tabelle 6-16: Vorhersagefähigkeit für die Identifizierung der Biodieselsorte in Biodieselblends mit ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm

	RME	SME
richtig	37	37
falsch	1	1

Der fossile Referenzdieselmotorkraftstoff  $DK_{Ref}$  konnte (siehe Abbildung 6-56 und Tabelle 6-16) sogar bei niedriger Konzentration (weniger als 1 %) quantifiziert werden. RME und SME (Abbildung 6-57, Abbildung 6-58 und Tabelle 6-16) konnten in den meisten Blends auch bestimmt werden. Tabelle 6-16 zeigt eine hohe Vorhersagefähigkeit mit dieser Methode: Für alle Blends konnten mehr als 95 % der Biodieselsorten identifiziert werden.

Dabei ist zu beachten, dass die falsche Identifizierung der Biodieselsorte bei kleinem Biodieselmotorkonzentration zu beobachten war.

Außerdem ist zu beachten, dass zur Identifizierung anderen Biodieselsorten, z. B. LME, PME oder KME, ein neuer Kalibrations-Datensatz für die Fluoreszenzintensität bei den entsprechenden charakteristischen Emissionswellenlängen aufgebaut werden muss.



## 6.5.2 Identifizierung und Quantifizierung von Biodieselmischungen mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse

Im Teilkapitel 6.2 wurde gezeigt, dass anhand des Score-Plots die verschiedenen Dieselmischungen, Biodieselmischungen und Öle unterschieden werden können. Als Schlussfolgerung kann angenommen werden, dass die Score-Werte der Hauptkomponentenanalyse der Fluoreszenz von Biodieselmischungen mit fossilem Dieselmischung und verschiedenen Biodieselsorten ebenfalls einzigartig ist.

Die Identifizierung und die Quantifizierung der Biodieselsorte in unbekanntem Mischungen wurde entsprechend dem Blockdiagramm in Abbildung 5-2 durchgeführt: Zuerst wurde eine Datenbank der Score-Werte von Referenz-Biodieselmischungen aufgebaut. Mittels der berechneten Score-Werte und dem Vergleich mit der Referenz-Datenbank kann die Biodieselsorte in unbekanntem Biodieselmischungen identifiziert und quantifiziert werden. Im Folgenden werden beispielhaft die Identifizierung und Quantifizierung von Biodieselmischungen in Biodieselmischungen mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse der statischen Fluoreszenzspektren dargestellt.

### 6.5.2.1 Kalibrations-Modell aus den statischen Fluoreszenz-Messungen

Die Biodieselmischungen aus zwei unterschiedlichen fossilen Referenz-Dieselmischungen (DK12 (Schwefelgehalt = 0,8 ppm) und CEC-RF-06-99 (Schwefelgehalt = 60 ppm)) und verschiedenen Biodieselmischungen (PME, RME, SME sowie RMEalt) wurden bei verschiedenen Konzentrationen (B0, B2, B5, B7, B10, B20, B30, B40, B40, B50, B60, B70, B80, B90 und B100) mit dem Fluorimeter bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm gemessen. Bei dieser Anregungswellenlänge können alle Biodieselsorten erkannt werden (Abbildung 6-16). Die Score-Werte und die Faktorladungswerte wurden nach der PCA-Analyse der Emissionsspektren der Biodieselmischungen berechnet. Der kumulative Anteil der Varianzen der ersten drei Hauptkomponenten an der Gesamtvarianz war 94,6 %. So konnte die nötige Anzahl der Faktoren erreicht werden (siehe Teilkapitel 5.3).

Zur Erklärung der entsprechenden Hauptkomponenten sind in Abbildung 6-59 die Faktorladung der PC1, PC2 und PC3 entlang der Emissionswellenlängen dargestellt.



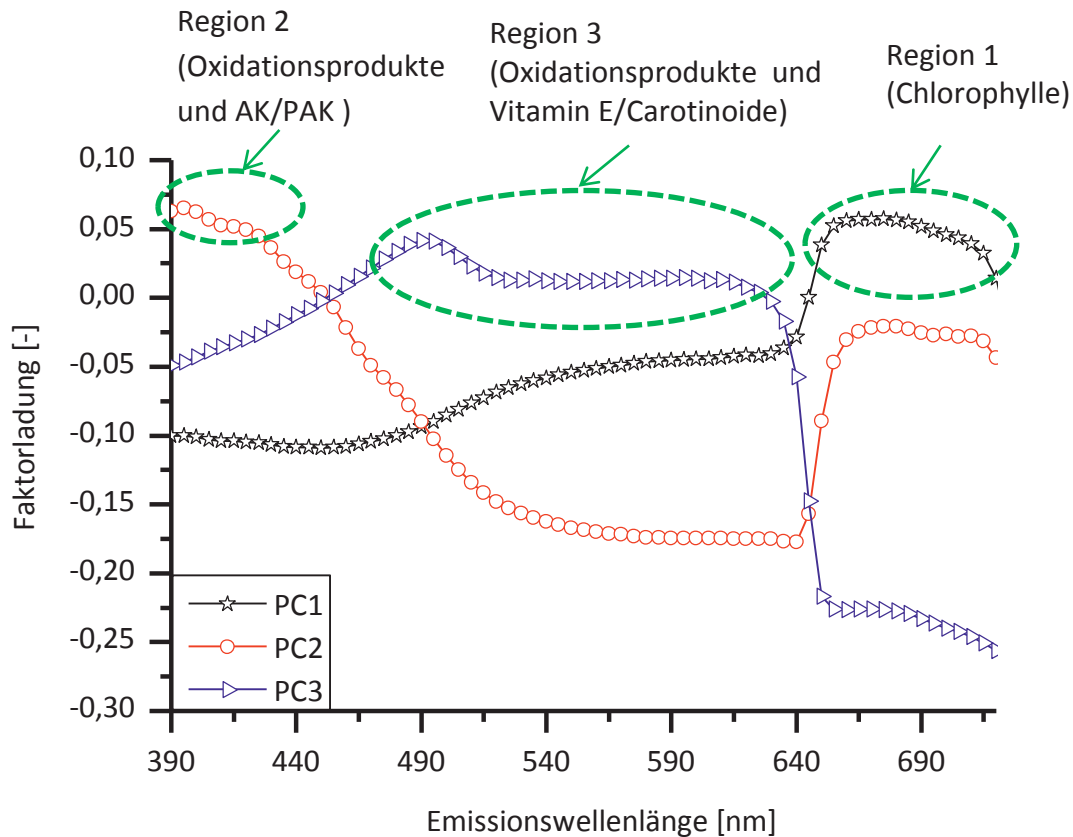


Abbildung 6-59: Ladungs-Plot für PC1, PC2 und PC3 aus der PCA der Emissionsspektren (aus Fluorimeter-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm) von Kraftstoffblends aus verschiedenen fossilen Dieselmotorkraftstoffen und verschiedenen Biodieselmotorkraftstoffen

Es ist zu sehen, dass für PC1 die hohen Faktorladungswerte in der Region 1 (Fluoreszenzbanden bei 650 - 700 nm, die zur Chlorophylle gehört) und die niedrigen Werte in der Region 2 (Fluoreszenzbanden bei 390 - 450 nm, die zu Oxidationsprodukten und AK/PAK gehören) liegen.

Die Verteilungen der Faktorladungswerte von PC2 und PC3 sind wie folgt zu verstehen: Für PC2 liegen die hohen Faktorladungswerte in der Region 1 (ca. 650 - 700 nm) und Region 2 (390 - 450 nm) und dagegen die niedrigen Werten in der Region 3 (ca. 450 - 650 nm, der Vitamin E oder Carotinoiden zugerechnet werden kann). Dagegen liegen für PC3 die hohen Faktorladungswerte in der Region 3 und die niedrigen Werten in der Region 1 und 2. Es muss beachtet werden, dass die Score-Werte in PC2 sowie die Score-Werte in PC3 auf zwei Regionen bezogen sind und damit bei der Analyse mit PC2 oder PC3 immer die Fluoreszenz in zwei Regionen berücksichtigt werden muss.

Der entsprechende Score-Plot der drei Hauptkomponenten wird in Abbildung 6-60 gezeigt.

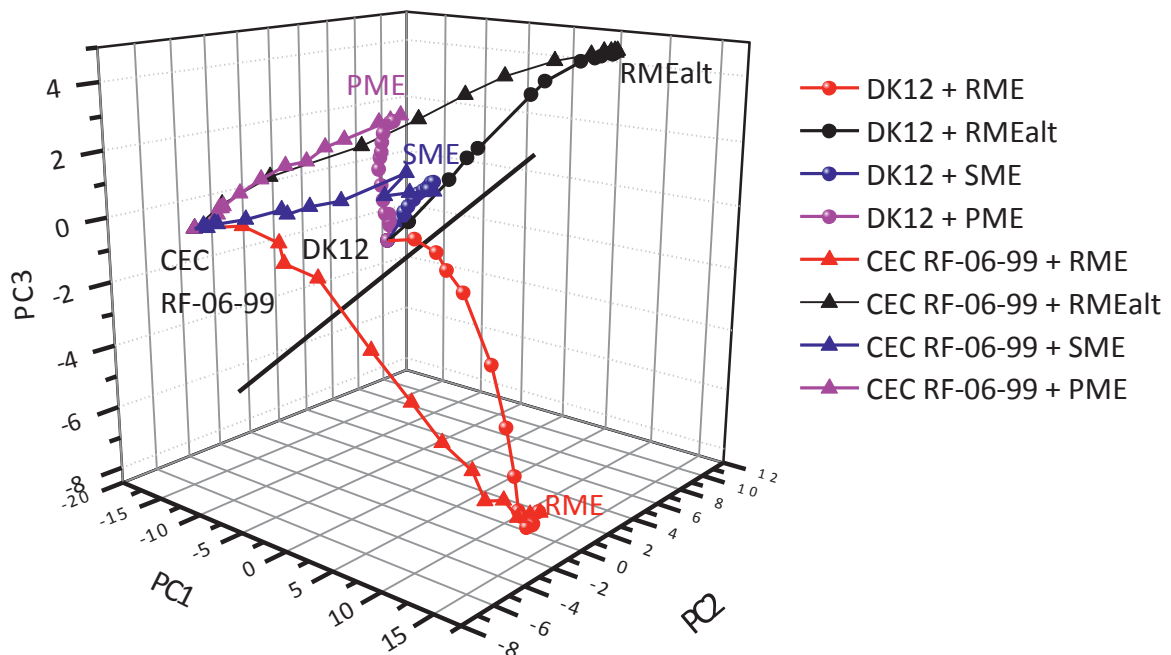


Abbildung 6-60: Score-Plot für die drei Hauptkomponenten (PC1:  $p_1 = 63,5\%$ , PC2:  $p_2 = 20,5\%$  und PC3:  $p_3 = 10,6\%$ ) in der PCA-Analyse der Emissionsspektren (aus Fluorimeter-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm) von Kraftstoffblends aus zwei fossilen Dieseldieselsorten und verschiedenen Biodieselsorten

Es ist zu sehen, dass die größte Unterscheidung zwischen Biodieselsorten und fossilen Dieseldieselsorten in PC1 ist. Die Biodieselsorten haben einen positiven Score-Wert in PC1 und dagegen haben die fossilen Dieseldieselsorten einen negativen Score-Wert in PC1. Außerdem hat RMEalt positive Werte in PC1, PC2 und PC3.

Die Unterscheidung zwischen den Biodieselsorten erfolgt durch die Hauptkomponenten PC2 und PC3. RME hat einen positiven Score-Wert in PC2 und einen negativen Score-Wert in PC3. PME und SME haben einen negativen Score-Wert in PC2 und einen positiven Score-Wert in PC3. Aber der Score-Wert in PC2 von PME ist viel größer als der von SME.

Der Unterschied zwischen den beiden fossilen Dieseldieselsorten ist, dass DK12 einen positiven Wert in PC2 und negativen Wert in PC3 hat. CEC RF-06-99 hat dagegen einen negativen Wert in PC2 und positiven Wert in PC3.

Weiterhin ist zu sehen, dass die reinen fossilen Dieseldieselsorten (DK12 und CEC RF-06-99) und Biodiesel (PME, SME, RME und RMEalt) in deutlich unterschiedlichen Positionen im Score-Plot liegen. Die Biodieselblends liegen entlang ihrer jeweiligen Wege und unterscheiden sich wesentlich und eindeutig nach den Kraftstoffsorten und den Biodieselanteilen.

### 6.5.2.2 Identifizierung und Quantifizierung der Biodieselsorte mittels des Kalibrations-Modells

Es wurden 60 Blends, die aus je einem von zwei unterschiedliche fossile Referenz-Dieselmotoren (DK12 und CEC-RF-06-99) und einer verschiedene Biodieselsorte (PME, RME, SME sowie RMEalt) zusammengesetzt waren, mit dem Fluorimeter bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm gemessen. Ähnlich wie Kapitelabschnitt 6.5.1 wurde der euklidische Abstand zwischen dem Score-Wert des zu testenden Gemisches  $i$  und des bekannten Gemisches  $j$  nach Gl. 5-6 bestimmt. Die Anzahl der nötigen Score-Werte, die nach Gl. 5-4 bestimmt wurde, war drei.

Die Ergebnisse zur Vorhersage der Konzentration von DK12, CEC-RF-06-99, PME, RME, SME und RMEalt in den Gemischen werden in Abbildung 6-61 und 7-62 gezeigt. In Tabelle 6-17 ist die mittlere quadratische Abweichung der Quantifizierung der fossilen Dieselmotoren und der Biodieselsorte dargestellt.

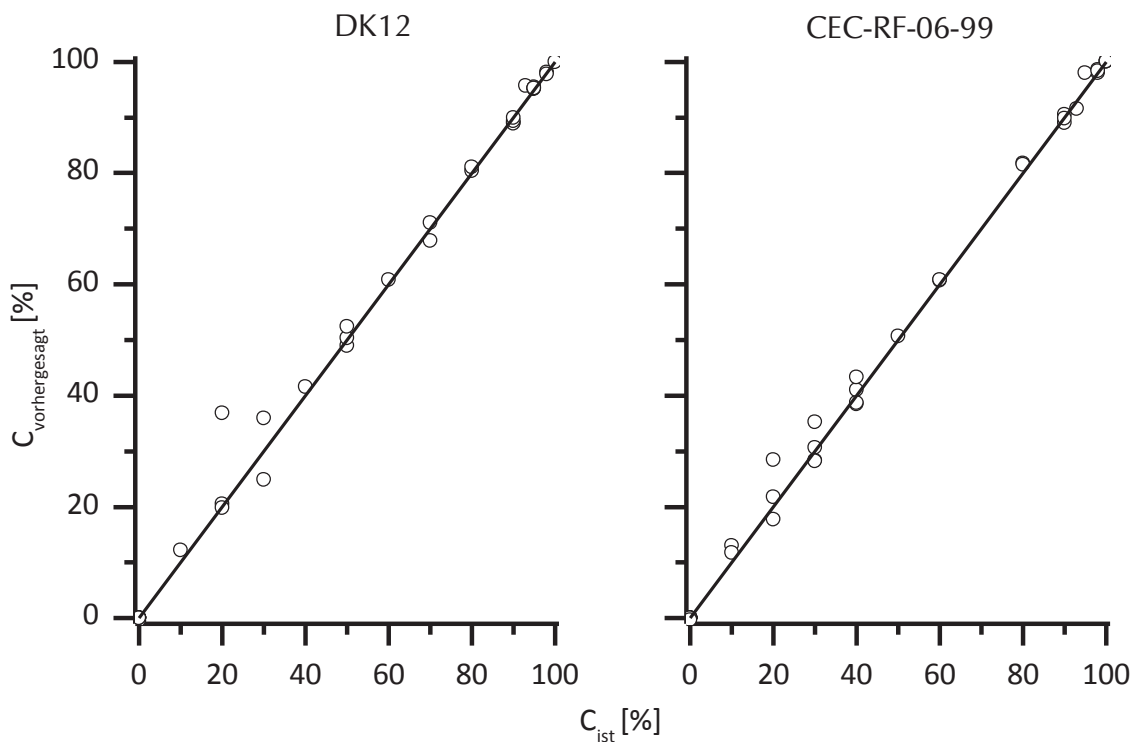


Abbildung 6-61: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für DK12 und CEC-RF-06-99 in Biodieselblends mit Fluorimeter bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm

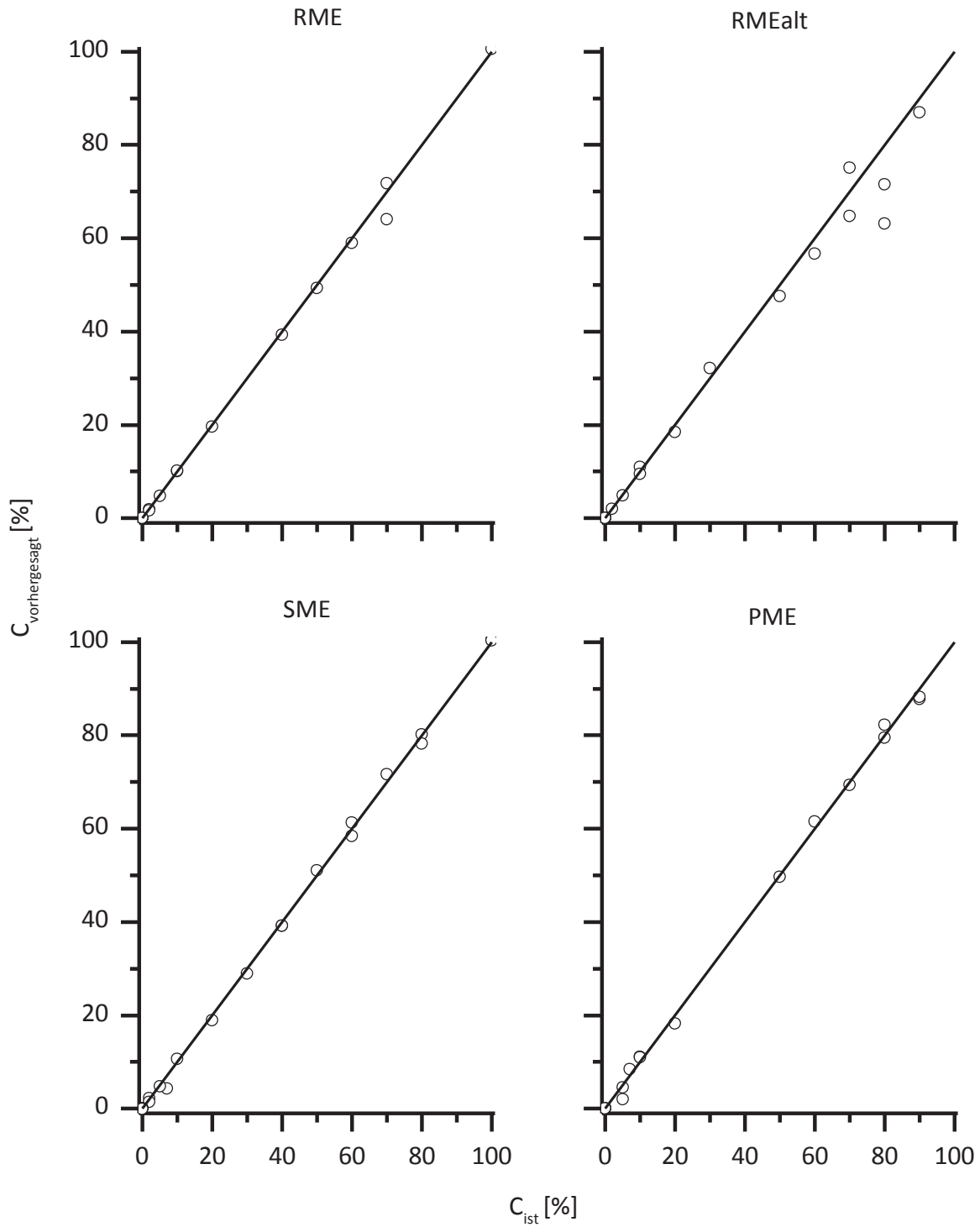


Abbildung 6-62: Vorhergesagte vs. reale Konzentration für RME, RMEalt, SME und PME in Biodieselblends mit Fluorimeter bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm

Tabelle 6-17: Maximale absolute und mittlere quadratische Abweichung bei der Quantifizierung der fossilen Dieselkraftstoffe und der Biodieselsorte mit Fluorimeter bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm

Kraftstoffe	Maximale absolute Abweichung [%]	Mittlere quadratische Abweichung [± %]
DK12	16,8	2,4
CEC-RF-06-99	8,5	1,5
RME	5,9	0,8
RMEalt	16,8	2,6
SME	3,0	0,7
PME	2,7	0,6

Abbildung 6-61 zeigt, dass die beiden fossilen Referenzdieselmotoren DK12 und CEC-RF-06-99 von 0 % bis 100 % sehr gut identifiziert und quantifiziert werden konnten. Die mittlere quadratische Abweichung zwischen den realen und vorhergesagten Konzentrationen für DK12 ist 2,4 % und für CEC-RF-06-99 nur 1,5 %. Auch konnten RME, RMEalt, SME und PME in allen Blends bestimmt werden und die entsprechenden mittlere quadratische Abweichungen betragen weniger als 3 %.

Außerdem ist zu beachten, dass die maximale absolute Abweichung bei Quantifizierung der Kraftstoffe in Blends mit hohen RMEalt-Anteilen (16,8 % in Tabelle 6-17) viel höher als die mit frischen FAME ist. Die mögliche Ursache ist, dass RMEalt aufgrund der hohen Polarität nur in geringerem Umfang in fossilen Dieselmotoren gelöst werden konnte, wodurch eine Trübung in Blends auftrat. Diese heterogene Mischung verursachte bei der Fluoreszenz-Messung Streuungen im Hinblick auf die Fluoreszenzintensität. Bestätigt wird dies am Ergebnis der maximalen absoluten Abweichung während der Quantifizierung von hohen RMEalt-Anteilen.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die fossilen Dieselmotoren und Biodieselsorten in den zu testenden Blends durch ihre Lage im Score-Plot vom Kalibrations-Modell einfach identifiziert und quantifiziert werden können. Für Blends mit hohem Anteil von gealtertem Biodiesel ist eine durch die inhomogene Mischung verursachte Trübung maßgeblich für Ungenauigkeiten.



### 6.5.3 Identifizierung und Quantifizierung von Gemischen aus biogenen und fossilen Dieselkraftstoff mit Hilfe der Parallelen Faktorenanalyse (PARAFAC)

In Kapitelabschnitt 6.5.2 wurden die Ergebnisse zur Identifizierung und Quantifizierung von Biodieselmotoren mit der PCA-Methodik gezeigt. Zum Vergleich werden in diesem Kapitelabschnitt die Ergebnisse von verschiedenen Kraftstoffgemischen dargestellt, die mit der PARAFAC-Analyse ermittelt wurden. Anhand der Fluoreszenzspektren, bzw. der daraus aufgenommenen Anregungs-Emissions-Matrix (EEM) oder ZLIF-Matrix, ist mit Hilfe einer multivariaten Datenanalyse PARAFAC (siehe Teilkapitel 5.6) eine weitreichende Identifizierung und Quantifizierung der Dieselkraftstoffkomponenten in Blends möglich. Dazu werden die Dieselkraftstoffe und Biodieselmotoren, wie in Kapitelabschnitt 6.3.6 beschrieben, insgesamt als fluoreszierende Einheit betrachtet.

#### 6.5.3.1 PARAFAC-Analyse des Drei-Wege-Datensatzes von EEM für Zwei-Dieselmotorkomponenten-Gemische

Das PARAFAC-Modell wurde in dieser Forschungsarbeit zuerst zur Analyse der Drei-Wege-Datenmatrizen von EEMs aus der Messung der statischen Fluoreszenz von Zwei-Dieselmotorkomponenten-Systeme verwendet. Diese Gemische sind selbst hergestellte Laborproben aus zwei beliebigen fossilen oder biogenen Dieselmotoren ( $DK_{\text{Ref}}$  und HVO;  $DK_{\text{Ref}}$  und RME; HVO und RME). Mit diesen Proben wurde eine PARAFAC-Analyse ausgeführt und die Ergebnisse ausgewertet. Anschließend wird die Möglichkeit einer Anwendung dieses Modells für Multi-Dieselmotorkomponenten-Systeme gezeigt.

#### Identifizierung und Quantifizierung von Gemischen aus $DK_{\text{Ref}}$ und HVO

Die Konzentrationen der Dieselmotorkomponenten aus  $DK_{\text{Ref}}$  und HVO sind in Tabelle 6-18 dargestellt. In der linken Tabellenhälfte sind die Volumenanteile der vier Dieselmotorkomponentenmischungen aus  $DK_{\text{Ref}}$  und HVO aufgelistet, die zur Kalibrierung des PARAFAC-Modells verwendet wurden. Die rechte Tabellenhälfte zeigt die Volumenanteile der fünf zu testenden Proben, deren Zusammensetzung auf Basis der Kalibrierung mittels des PARAFAC-Modells identifiziert und quantifiziert wurde. Die PARAFAC-Analysen wurden danach überprüft, ob ihre Ergebnisse mit den volumetrischen Ansätzen übereinstimmen. Es wurde angenommen, dass die Anzahl der Komponenten in dieser PARAFAC-Analyse zwei ist.

In Abbildung 6-63 sind die durch das PARAFAC-Modell abgeschätzten Anregungs- und Emissionsladungen bei zwei Fluorophoreinheiten dargestellt. Die Anregungs- und Emissionsladungen des ersten Fluorophors durch das PARAFAC-Modell sind die Elemente des ersten  $\underline{A}$ -Ladungsvektors ( $a_1$ ) und die Emissionsladungen des ersten Fluorophors sind die Elemente des ersten  $\underline{B}$ -Ladungsvektors ( $b_1$ ). Ebenfalls sind die Anregungs- und Emissionsladungen des zweiten Fluorophors die Elemente des zweiten  $\underline{A}$ -Ladungsvektors ( $a_2$ ) und die Emissionsladungen des zweiten Fluorophors sind die Elemente des zweiten  $\underline{B}$ -Ladungsvektors ( $b_2$ ).

Tabelle 6-18: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus  $DK_{Ref}$  und HVO

Proben zur Kalibrierung			Proben zur Vorhersage		
Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]	Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]
1	5	95	1	4	96
2	10	90	2	12	88
3	50	50	3	35	65
4	90	10	4	78	22
			5	95	5

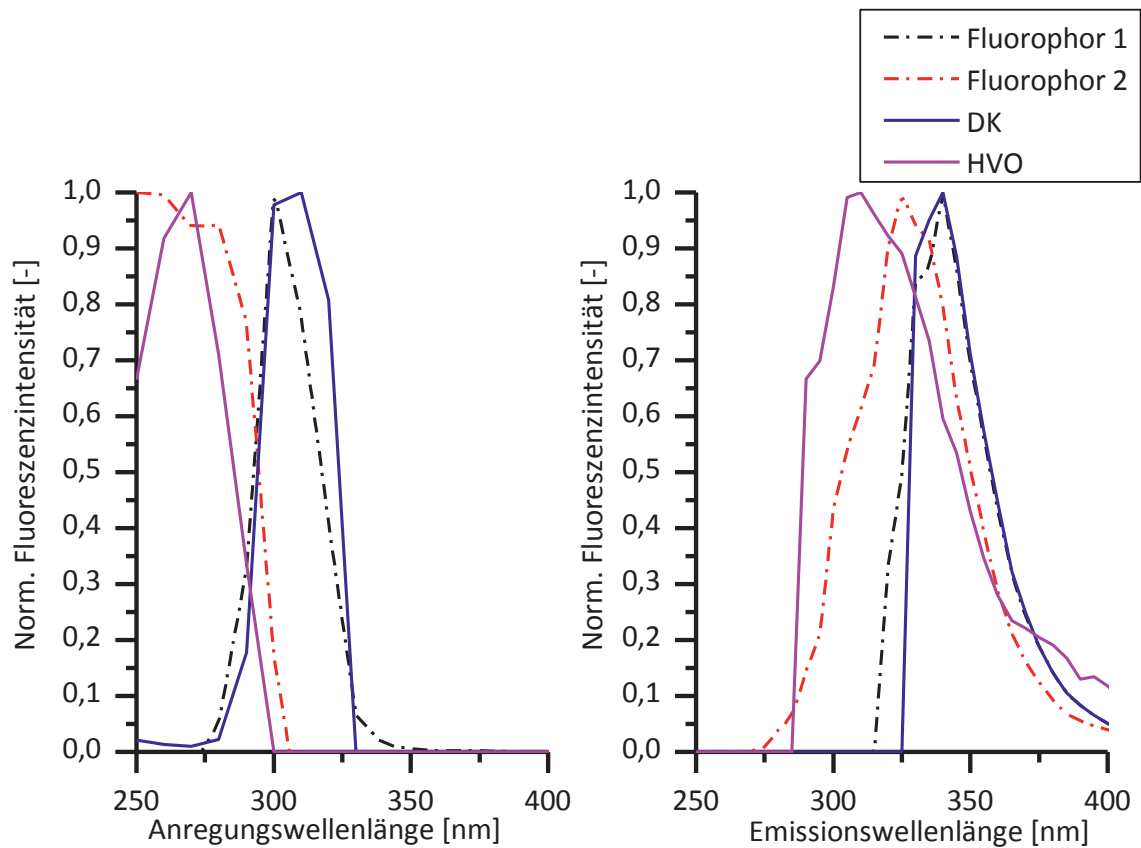


Abbildung 6-63 Vergleich der Anregungs- (links) und Emissionsladungen (rechts) durch PARAFAC-Analyse (durchgezogen) der Gemische aus  $DK_{Ref}$  und HVO mit den gemessenen Spektren der reinen Kraftstoffe (gestrichelt)



Zum Vergleich und zur Überprüfung wurden die gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren der reinen Kraftstoffe bei der Wellenlänge der maximalen Intensität in Abbildung 6-63 eingezeichnet. Um einfacher vergleichen zu können, wurden alle Fluoreszenzintensitäten auf den jeweiligen maximalen Wert normiert. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Anregungs-/Emissionsspektren vom  $DK_{Ref}$  und HVO überlappen.

Abbildung 6-63 zeigt auch, dass die durch das PARAFAC-Modell zerlegten Anregungs-/Emissionsladungen des ersten Fluorophors den gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren von reinem  $DK_{Ref}$  sehr ähnlich sind. Ebenfalls stimmen die zerlegten Anregungs-/Emissionsladungen des zweiten Fluorophors mit den gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren von reinem HVO überein. Das bedeutet, dass die gemischten Fluoreszenzsignale durch das PARAFAC-Modell sehr gut zerlegt werden konnten und die einzelnen Kraftstoffkomponenten in den Gemischen identifiziert wurden.

Die Identifizierung eines unbekanntes Gemischs aus zwei Dieselmotorkraftstoffen konnte ebenso erfolgen. Das Fluoreszenzsignal des Kraftstoffgemischs wurde zuerst durch das PARAFAC-Modell zerlegt, anschließend wurden die zerlegten Anregungs-/Emissionsladungen mit den gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren der bekannten reinen Kraftstoffe verglichen. Damit konnten unbekannte Kraftstoffgemische identifiziert werden. Nachdem die Kraftstoffkomponenten in Kraftstoffgemischen identifiziert wurden, konnten die Konzentrationen der jeweiligen Komponenten durch das PARAFAC-Modell bestimmt werden.

Wie in Teilkapitel 5.6 beschrieben, waren die relativen Konzentrationen der ersten bzw. zweiten Fluorophore in der k-ten Probe das k-te Element der ersten bzw. zweiten C-Ladungsvektoren ( $ck_1$  und  $ck_2$ ). Es musste dabei beachtet werden, dass die durch das PARAFAC-Modell abgeschätzten relativen Konzentrationen der Analyten nicht den Volumenanteilen in den Gemischen entsprachen. Um die Volumenanteile der Dieselmotorkraftstoffe zu bestimmen, musste zuerst die Abhängigkeit zwischen den wahren Volumenanteilen und den relativen Konzentrationen bestimmt werden. Dies erfolgte durch eine PARAFAC-Analyse der vier Standard-Kraftstoffmischlösungen. Die wahren Volumenanteile der Kraftstoffe in den zu testenden Proben konnten danach von den relativen Konzentrationen auf Basis dieser Kalibrierkurve mittels linearer Interpolation umgerechnet werden (Olivieri et al., 2004).

In Tabelle 6-19 sind die durch das PARAFAC-Modell vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$  und HVO in den zu testenden Proben sowie die tatsächlichen Volumenanteile dargestellt.





Tabelle 6-19: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$  und HVO

tatsächliche Volumenanteile			vorhergesagte Volumenanteile		
Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]	Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]
1	4	96	1	5,8	92,3
2	12	88	2	14,9	85,1
3	35	65	3	37,2	62,8
4	78	22	4	87,3	12,7
5	95	5	5	93,5	2,8

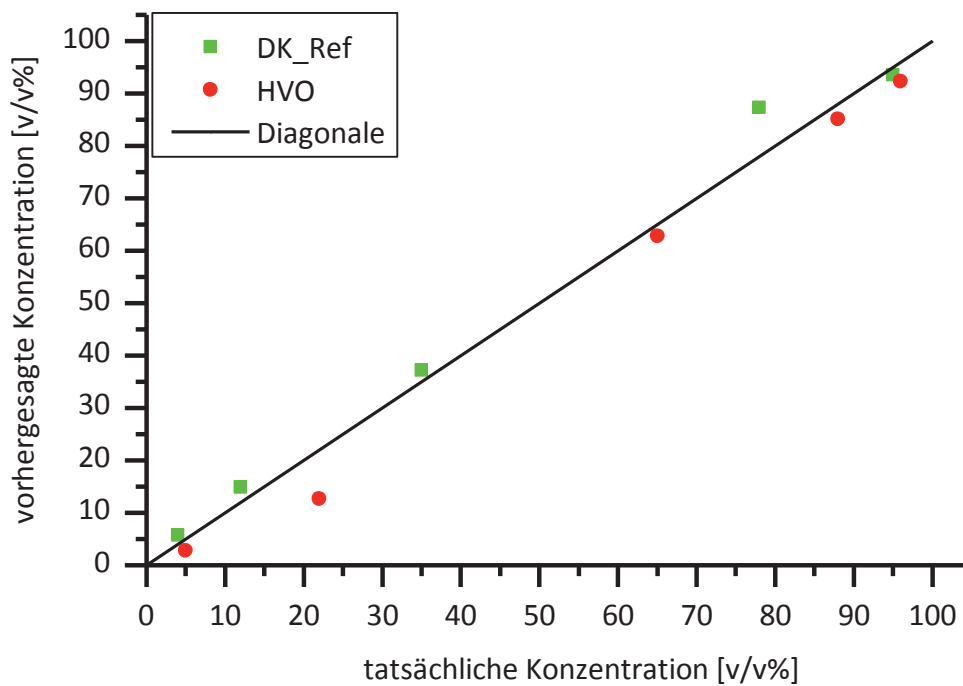


Abbildung 6-64 Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen (Referenzwerte) Konzentrationen (Volumenanteile) von  $DK_{Ref}$  und HVO



In Abbildung 6-64 sind die vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$  und HVO gegen die tatsächlichen Volumenanteile aufgetragen. Es ist zu sehen, dass alle Werte nah an der Diagonale liegen. Das heißt, dass die Volumenanteile der Dieseldieselkraftstoff-HVO-Gemische durch das PARAFAC-Modell sehr gut bestimmt werden konnten.

#### Identifizierung und Quantifizierung von Gemischen aus $DK_{Ref}$ und RME

Die Konzentrationen der Kraftstoffgemische aus  $DK_{Ref}$  und RME sind in Tabelle 6-20 dargestellt. In dieser Tabelle links sind die Volumenanteile der vier Dieseldieselkraftstoffmischungen, die zur Kalibrierung genutzt wurden, gezeigt und rechts die Volumenanteile der vier zu testenden Proben aufgelistet.

*Tabelle 6-20: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus  $DK_{Ref}$  und RME*

Proben zur Kalibrierung			Proben zur Vorhersage		
Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	RME [v/v %]	Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	RME [v/v %]
1	5	95	1	6	94
2	10	90	2	48	52
3	50	50	3	85	15
4	90	10	4	94	6

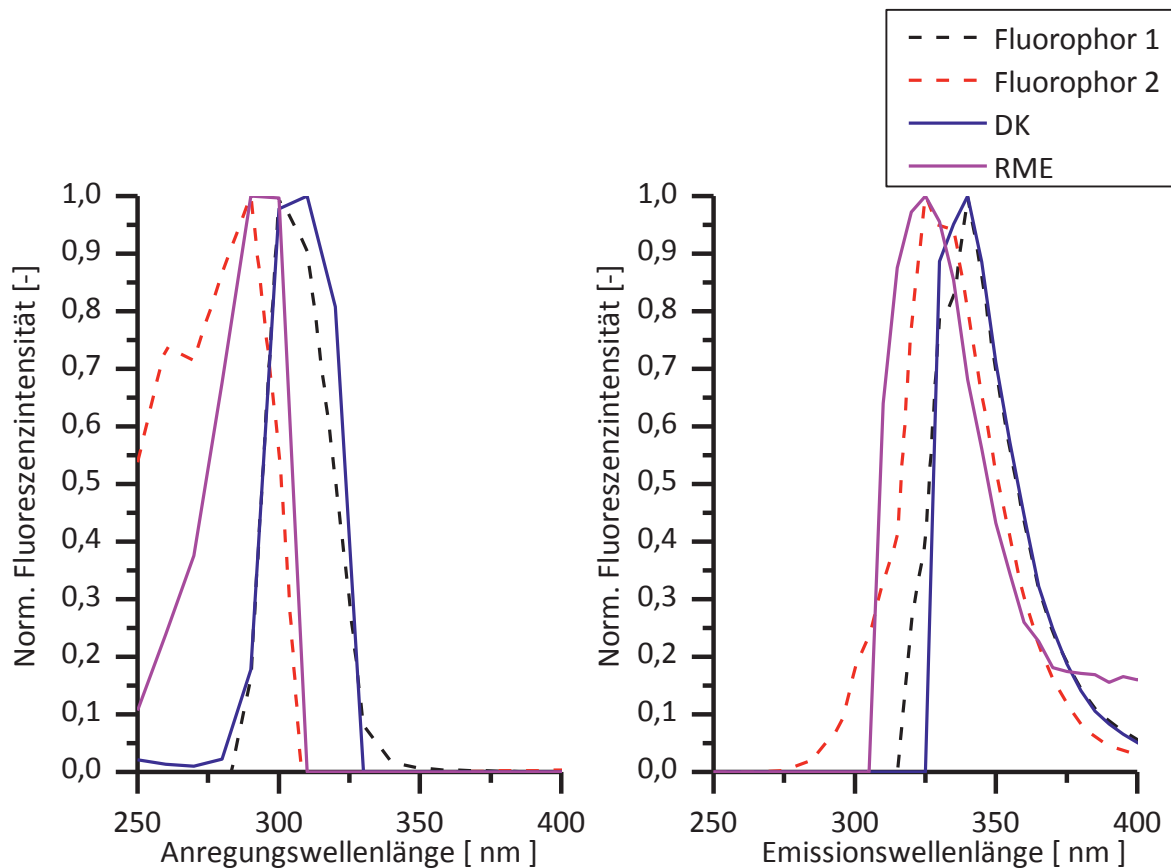


Abbildung 6-65: Vergleich der Anregungs- (links) u. Emissionsladungen (rechts) durch PARAFAC-Analyse (durchgezogen) der Gemische aus  $DK_{\text{Ref}}$  und RME mit den gemessenen Spektren der reinen Kraftstoffe (gestrichelt)

In Abbildung 6-65 sind die durch das PARAFAC-Modell vorhergesagten Anregungs- und Emissionsladungen aus zwei Fluorophoreinheiten dargestellt. Zum Vergleich wurden die gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren des reinen  $DK_{\text{Ref}}$  und RME bei der Wellenlänge der maximalen Intensität ebenfalls aufgetragen. Es ist zu sehen, dass sich die Anregungs- und Emissionsspektren vom  $DK_{\text{Ref}}$  und RME jeweils stark überlappen.

Ebenfalls ist gut zu erkennen, dass die durch das PARAFAC-Modell zerlegten Anregungs- und Emissionsladungen der ersten und zweiten Fluorophore den gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren von reinem  $DK_{\text{Ref}}$  und RME sehr ähnlich sind. Das bedeutet, dass  $DK_{\text{Ref}}$  und RME in dem Zwei-Komponenten-Gemisch durch das PARAFAC-Modell sehr gut identifiziert werden konnten.

Die durch das PARAFAC-Modell vorhergesagten und die tatsächlichen Volumenanteile von  $DK_{\text{Ref}}$  sowie RME in den zu testenden Proben sind in Tabelle 6-21 gezeigt.

Tabelle 6-21: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$  und RME

tatsächliche Volumenanteile			vorhergesagte Volumenanteile		
Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	RME [v/v %]	Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	RME [v/v %]
1	6	94	1	5,9	94,7
2	48	52	2	47,7	52,5
3	85	15	3	92,4	9,2
4	94	6	4	93,5	5,3

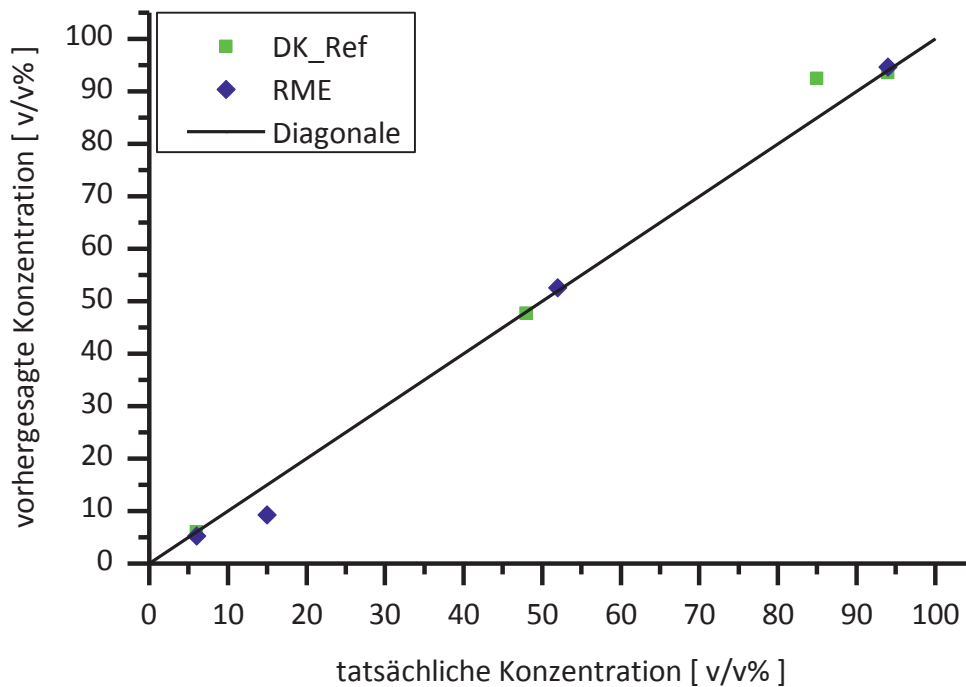


Abbildung 6-66: Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen Konzentrationen von  $DK_{Ref}$  und RME

Weiterhin wurde in Abbildung 6-66 die vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$  und RME gegen die tatsächlichen Volumenanteile aufgetragen. Es ist zu sehen, dass alle Werte nah an der Diagonale liegen. Das heißt, dass die Volumenanteile der Dieselkraftstoff-Biodiesel-Gemische durch das PARAFAC-Modell gut bestimmt werden konnten.



### Identifizierung und Quantifizierung der Gemische aus HVO und RME

Die Konzentrationen der biogenen Dieselkraftstoffgemische aus HVO und RME sind in Tabelle 6-22 dargestellt. Wie oben beschrieben, zeigt die Tabelle (links) die Volumenanteile der vier Dieselkraftstoffmischungen, die zur Kalibrierung genutzt wurden. In der rechten Spalte sind die Volumenanteile der fünf zu testenden Proben eingetragen.

*Tabelle 6-22: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus HVO und RME*

Proben zur Kalibrierung			Proben zur Vorhersage		
Nr.	HVO [v/v %]	RME [v/v %]	Nr.	HVO [v/v %]	RME [v/v %]
1	5	95	1	7	93
2	10	90	2	11	89
3	50	50	3	45	55
4	90	10	4	88	12
			5	95	5

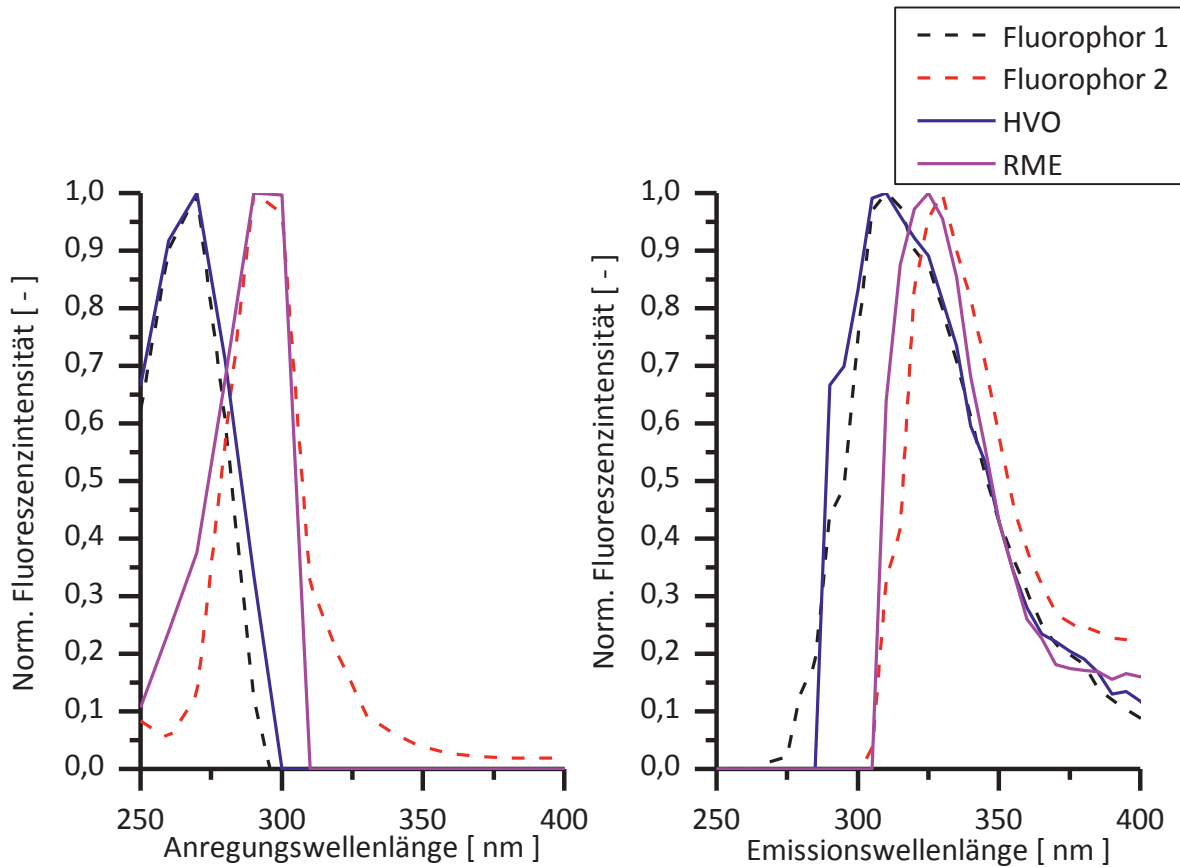


Abbildung 6-67: Vergleich der Anregungs- (links) u. Emissionsladungen (rechts) durch PARAFAC-Analyse (durchgezogen) der Gemische aus HVO und RME mit den von gemessenen Spektren der reinen Kraftstoffe (gestrichelt)

In Abbildung 6-67 ist zu sehen, dass, obwohl sich die Anregungs-/Emissionsspektren vom HVO und RME überlappen, die durch das PARAFAC-Modell zerlegten Anregungs- und Emissionsladungen der ersten und zweiten Fluorophore mit den gemessenen Anregungs- und Emissionsspektren des reinen HVO und RME sehr gut übereinstimmen. Deshalb können HVO und RME in den Zwei-Dieselmotorkraftstoffkomponenten-Gemischen durch das PARAFAC-Modell identifiziert werden.

In Tabelle 6-23 sind die vorhergesagten Volumenanteile von HVO und RME in den zu testenden Proben sowie die tatsächlichen Volumenanteile gezeigt.

Tabelle 6-23: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von HVO und RME

tatsächliche Volumenanteile			vorhergesagte Volumenanteile		
Nr.	HVO [v/v %]	RME [v/v %]	Nr.	HVO [v/v %]	RME [v/v %]
1	7	93	1	5,7	93,7
2	11	89	2	12,5	87,1
3	45	55	3	51,2	48,5
4	88	12	4	86,7	9,2
5	95	5	5	96,6	10,4

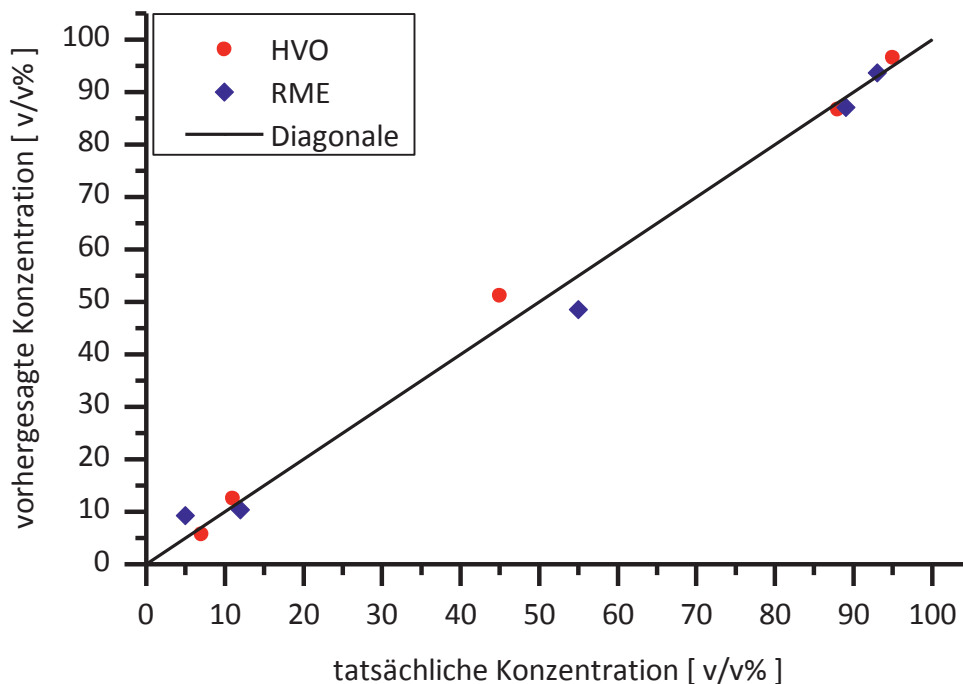


Abbildung 6-68: Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen Konzentrationen von HVO und RME

Abbildung 6-68 zeigt, dass die genauen quantitativen Analysen von HVO und RME in den Zwei-Komponenten-Kraftstoffgemischen mit Hilfe des PARAFAC-Modells erreicht wurden.

### 6.5.3.2 PARAFAC-Analyse des Mehr-Wege-Datensatzes von ZLIF-Spektren für Zwei-Dieselmotorkraftstoffkomponenten-Gemische

In diesem Kapitelabschnitt wird die PARAFAC-Analyse der Drei-Wege-Datenmatrix auf die ZLIF-Messungen von Zwei-Dieselmotorkraftstoffkomponenten-Systemen ausgedehnt. Weil für die



reinen Biodieselskraftstoffe kaum Fluoreszenz mit der eingesetzten ZLIF bei der festen Anregungswellenlänge von 266 nm gemessen werden konnte, wurden nur ZLIF-Messungen der Gemische aus  $DK_{Ref}$  und HVO mittels des PARAFAC-Modells untersucht.

#### Konzentrationen der Proben

In Tabelle 6-24 werden die Konzentrationen der Dieselskraftstoffgemische aus fossilem  $DK_{Ref}$  und biogenem HVO dargestellt. In dieser Tabelle sind links die Volumenanteile der neun Dieselskraftstoffmischungen, die zur Kalibrierung genutzt wurden, eingetragen und rechts die Volumenanteile der sieben zu testenden Proben aufgelistet.

*Tabelle 6-24: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus  $DK_{Ref}$  und HVO*

Proben zur Kalibrierung			Proben zur Vorhersage		
Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]	Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]
1	0	100	1	10	90
2	10	90	2	20	80
3	20	80	3	30	70
4	40	60	4	50	50
5	50	50	5	60	40
6	70	30	6	80	20
7	80	20	7	90	10
8	90	10			
9	100	0			

#### Identifizierung und Quantifizierung

Im Vergleich mit der PARAFAC-Analyse der Drei-Wege-Datenmatrix der EEM, hat der A-Ladungsvektor in der PARAFAC-Analyse von ZLIF-Messungen eine andere Bedeutung. Die Elemente des f-ten A-Ladungsvektors ( $a_f$ ) sind die Abklingzeitladungen des f-ten Fluorophors. Dagegen haben die B- und C-Ladungsvektoren die gleichen Bedeutungen wie die in der PARAFAC-Analyse der EEMs.

In Abbildung 6-69 wurden die Abklingzeit- und Emissionsladungen von zwei Fluorophor-Einheiten dargestellt.



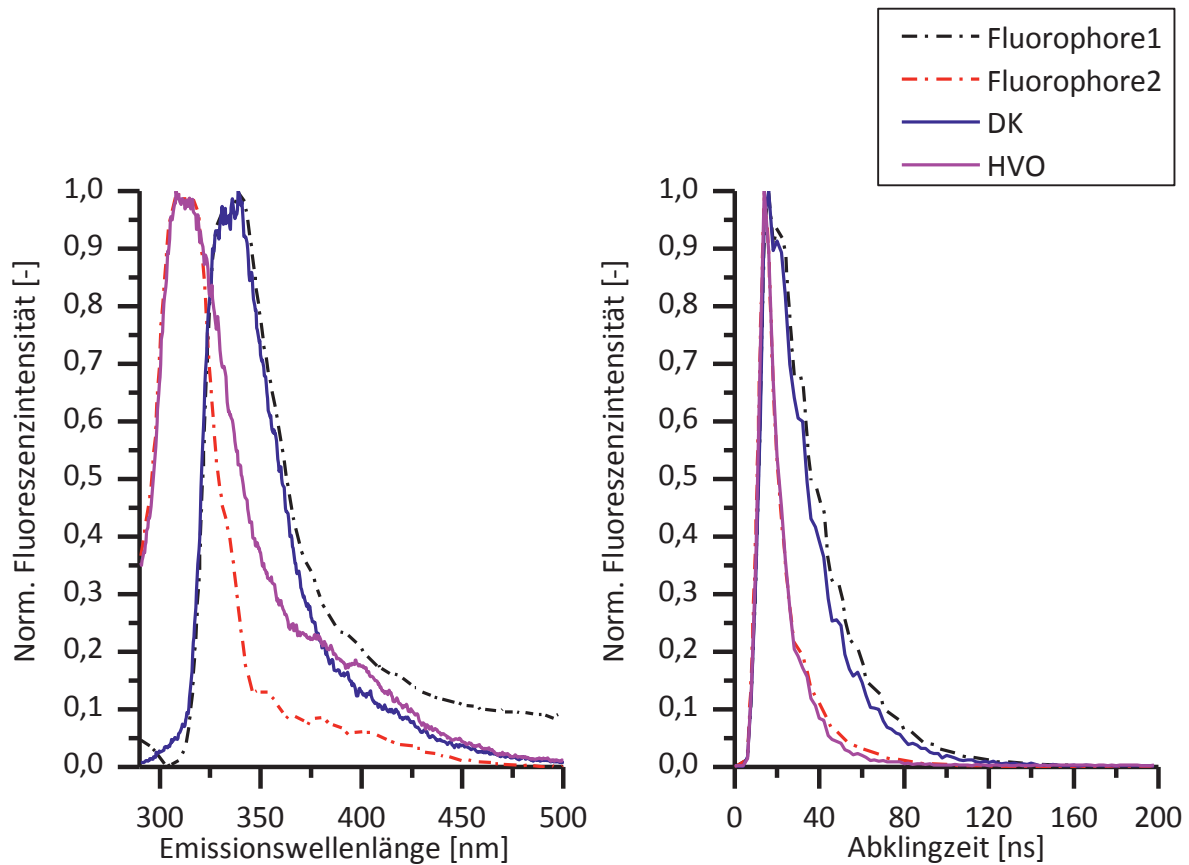


Abbildung 6-69: Vergleich von Emissions- (links) und Abklingzeitladungen (rechts) durch PARAFAC-Analyse der Gemische aus  $DK_{Ref}$  und HVO mit den von gemessenen ZLIF-Spektren der reinen Kraftstoffe

Es ist zu sehen, dass die durch das PARAFAC-Modell vorhergesagten Abklingzeit- und Emissionsladungen des ersten Fluorophors mit den gemessenen Abkling- und Emissionsverhalten von reinem  $DK_{Ref}$  übereinstimmen. Ebenfalls entsprechen die vorhergesagten Abklingzeit- und Emissionsladungen des zweiten Fluorophors den gemessenen Abkling- und Emissionsverhalten von reinem HVO. Das bedeutet, dass die Kraftstoffe  $DK_{Ref}$  und HVO in den Kraftstoffgemischen identifiziert werden können. Im Vergleich mit der PARAFAC-Analyse der Drei-Wege-Matrizen der EEM, ist der Anpassungsgrad der vorhergesagten Spektren mit den gemessenen Spektren von den einzelnen Kraftstoffen höher.

Die tatsächlichen Konzentrationen und die durch das PARAFAC-Modell vorhergesagten Konzentrationen von  $DK_{Ref}$  und HVO werden in Tabelle 6-25 gezeigt.

In Abbildung 6-70 sind die durch das PARAFAC-Modell vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$  und HVO in den zu testenden Proben gegen die tatsächlichen Volumenanteile aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die fossilen Dieselmotorkraftstoffe in den Gemischen von  $DK_{Ref}$  und HVO durch das PARAFAC-Modell sehr gut quantifiziert werden konnten. Die PARAFAC-Analyse der ZLIF-Datenmatrizen lieferte bessere Ergebnisse als bei der Analyse der EEMs, da mit einer höheren Anzahl von Kalibrierstandards gearbeitet wurde und die Unterschiede des



Abklingverhaltens zwischen  $DK_{Ref}$  und HVO im Vergleich mit deren Anregungsspektren deutlicher sind.

Tabelle 6-25: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$  und HVO

tatsächliche Volumenanteile			vorhergesagte Volumenanteile		
Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]	Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]
1	10	90	1	10,0	90,0
2	20	80	2	20,2	79,7
3	30	70	3	30,7	69,4
4	50	50	4	50,9	49,6
5	60	40	5	60,2	39,9
6	80	20	6	80,1	20,0
7	90	10	7	89,5	10,1

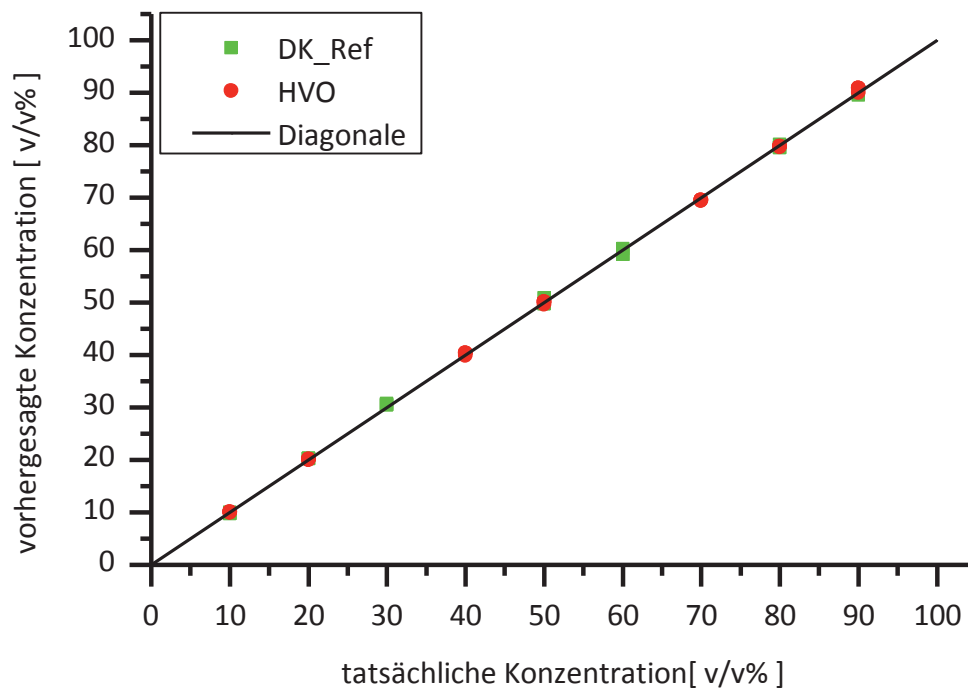


Abbildung 6-70 Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen (Referenzwerte) Konzentrationen von  $DK_{Ref}$  und HVO



### 6.5.3.3 Identifizierung und Quantifizierung für Multi-Dieselmotorkraftstoffkomponenten-Gemische durch multivariate Kalibration mit multipler linearer Regression

Diese multivariate Kalibration wurde zur Bestimmung der Konzentration von Kraftstoffkomponenten in Multi-Komponentengemischen eingeführt. Im konkreten Beispiel wurde die Anwendung der OLS-Regression (siehe Teilkapitel 5.7) auf das Drei-Dieselmotorkraftstoffkomponenten-Gemisch aus  $DK_{Ref}$ , HVO und RME angewendet, das mittels statischer Fluoreszenz analysiert wurde.

Zur experimentellen Überprüfung der Behauptung, dass die OLS-Regression die Konzentration der Dieselmotorkraftstoffe vorhersagen kann, wurden Gemische aus drei Dieselmotorkraftstoffkomponenten ( $DK_{Ref}$ , HVO und RME) hergestellt (Tabelle 6-26):

*Tabelle 6-26: Zusammensetzungen der kalibrierten und zu testenden Gemische aus  $DK_{Ref}$ , HVO und RME*

Proben zur Kalibrierung				Proben zum Test			
Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]	RME [v/v %]	Nr	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]	RME [v/v %]
1	5	95	0	1	89	5	6
2	10	90	0	2	66	16	18
3	50	50	0	3	55	20	25
4	90	10	0	4	79	3	18
5	0	5	95	5	44	33	23
6	0	10	90	6	23	67	10
7	0	50	50	7	14	36	50
8	0	90	10	8	56	17	27
9	95	0	5	9	50	43	7
10	90	0	10	10	67	26	7
11	50	0	50				
12	10	0	90				
13	89	5	6				
14	66	16	18				



In Tabelle 6-27 werden die tatsächlichen und die durch das OLS-Analyse vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$ , HVO und RME in den zu testenden Proben dargestellt.

*Tabelle 6-27: Vergleich der tatsächlichen und vorhergesagten Volumenanteile von  $DK_{Ref}$ , HVO und RME*

tatsächliche Volumenanteile			vorhergesagte Volumenanteile				
Nr.	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]	RME [v/v %]	Nr	$DK_{Ref}$ [v/v %]	HVO [v/v %]	RME [v/v %]
1	89	5	6	1	88,6	5,6	11,2
2	66	16	18	2	63,5	11,2	18,3
3	55	20	25	3	58,9	23,4	16,8
4	79	3	18	4	75,2	8,2	15,2
5	44	33	23	5	47,7	27,5	21,4
6	23	67	10	6	24,2	69,9	8,2
7	14	36	50	7	8,9	37,5	53,3
8	56	17	27	8	55,9	29,0	19,2
9	50	43	7	9	50,2	34,7	14,3
10	67	26	7	10	67,5	22,1	10,4

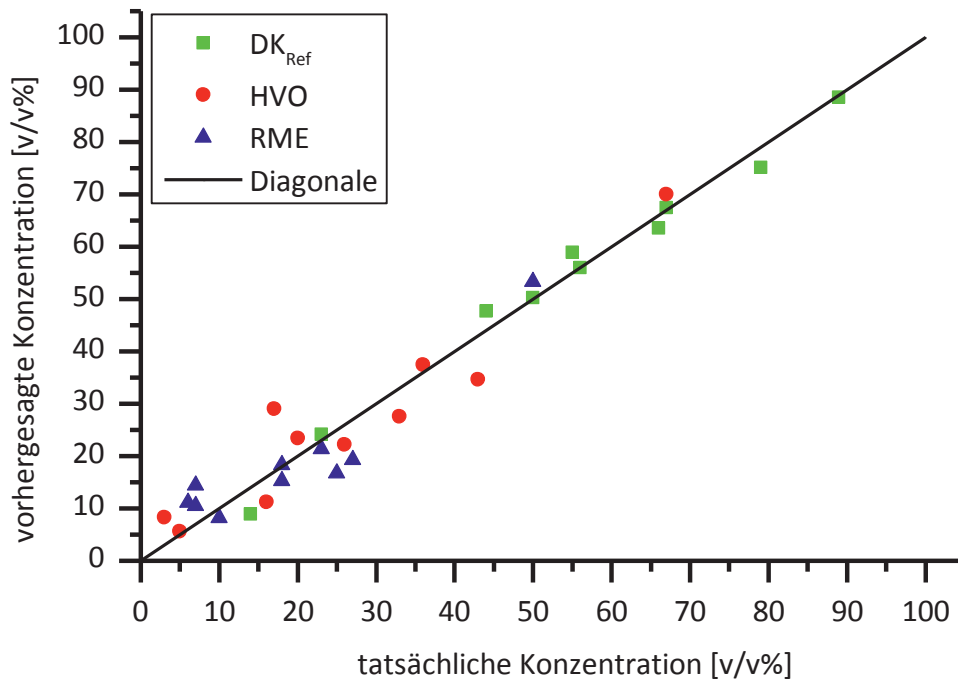


Abbildung 6-71: Vergleich der vorhergesagten (PARAFAC) und tatsächlichen Konzentrationen von  $DK_{Ref}$ , HVO und RME

Abbildung 6-71 zeigt die Ergebnisse über die Vorhersage der Konzentrationen von  $DK_{Ref}$ , HVO und RME in den zu testenden Proben. Es ist zu sehen, dass alle Werte nahe an der Diagonale liegen. Das heißt, dass die Konzentrationen der fossilen sowie biogenen Dieselkraftstoffe in den Gemischen durch die OLS-Regression vorhergesagt werden können.

#### 6.5.4 Zusammenfassung von Teilkapitel 6.5

Die Identifizierung und Quantifizierung von Dieselkraftstoffkomponenten in den zu testenden Gemischen konnte durch ihre Lage im Score-Plot erreicht werden, das durch die Hauptkomponentenanalyse (PCA) von den Fluoreszenzspektren der Referenz Biodieselmischungen aufgebaut wurde.

Weiterhin wurde die parallele Faktorenanalyse (PARAFAC) zur Identifizierung der Dieselkraftstoffe und Biodiesel eingeführt und die Vor- und Nachteile wurden diskutiert. Die Zerlegung und Analyse von ZLIF- und EEM-Drei-Wege-Datensätzen mittels des PARAFAC-Modells erfolgt mit den gleichen mathematischen Routinen. Nur ein

Ladungsvektor unterscheidet sich. Durch die PARAFAC-Analyse lassen sich Dieselkraftstoffkomponenten in einem Zwei-Dieselmkraftstoffkomponenten-Gemisch identifizieren und quantifizieren. Die wahren Volumenanteile der Dieselmkraftstoffkomponenten können aus den durch das PARAFAC-Modell vorhergesagten relativen Konzentrationen auf Basis einer Kalibrierungskurve von den Standardgemischen umgerechnet werden.

Die PARAFAC-Analyse der ZLIF-Drei-Wege-Datenmatrix lieferte bessere Ergebnisse als die Analyse der EEM-Datenmatrix. Die Anwendung des PARAFAC-Modells aus den ZLIF-Spektren zur Identifizierung und Quantifizierung der Kraftstoffkomponenten war aufgrund der nicht vorhandenen Floreszenz von Biodiesel bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm im Rahmen dieser Untersuchungen eingeschränkt.

Weiterhin konnte die Identifizierung und Quantifizierung von Dieselmkraftstoffen in Drei-Komponenten-Systemen durch Einsatz der multiplen linearen Regression (OLS) erreicht werden.

## 6.6 Bestimmung der Oxidationsstabilität und des Alterungsgrads von Biodiesel, fossilen Dieselkraftstoffen und Biodieselblends

In diesem Teilkapitel wird die Entwicklung einer Methodik beschrieben, um die Oxidationsstabilität von Kraftstoffen und deren Blends mit der Fluoreszenz-Methode bestimmen zu können. Dazu wurden die Untersuchung der in den Blends enthaltenen Reinkraftstoffe (DK10 (als  $DK_{Ref}$ ), RME (im Jahr 2014) und HVO) durchgeführt, deren Kraftstoffdaten in Anhang B1, Anhang B2 und Anhang B4 gezeigt wurden. Davon wurden die Oxidationsstabilität und der Alterungsgrad von RME als den Schwerpunkt untersucht, da RME ungesättigte FAME beibehält, die hauptsächlich für die Verschlechterung der Kraftstoffqualität durch die Alterung verantwortlich sind. Nach ausführlicher Literaturrecherche wurde keine Veröffentlichung über die Bestimmung der Oxidationsstabilität von fossilem Dieselkraftstoff, HVO und Biodieseldieselkraftstoffblends mittels Fluoreszenz-Methode gefunden. Deshalb wurden in folgenden Teilkapiteln nur die Ergebnisse für diese Kraftstoffe mit den mittels anderen Methoden (z. B. Rancimat-, GC-MS-, GPC-, FTIR- und Viskosimeter-Messung) aus Veröffentlichungen und eigenen Forschungsarbeit verglichen und validiert.

### 6.6.1 Alterungsverfahren

350 mL Kraftstoff wurde in einen 500 mL Dreihals-Rundkolben mit 350 mL/min Luft bei 110 °C bis zu 64 Stunden gealtert (Abbildung 6-72). Aufgrund des großen Luftdurchsatzs wurde ein Rückflusskühler zur Verminderung des Austrages von den leichten flüchtigen Edukten und Oxidationsprodukten eingesetzt. Während der Alterung erfolgt in den ersten 12 Stunden jede Stunde eine Probenahme von 2 mL. Bis 40 Stunden wurde alle vier Stunden eine Probe und danach alle acht Stunden eine Probe genommen.

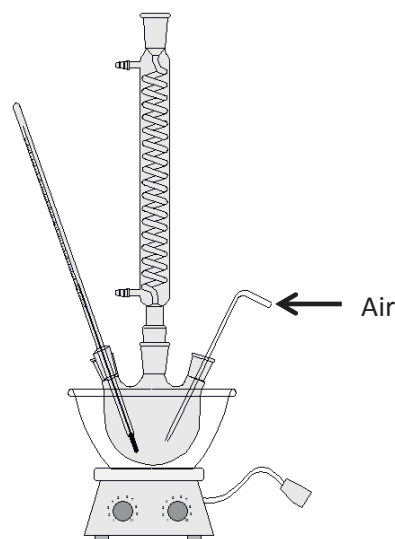


Abbildung 6-72: Aufbau der Alterungsexperiment

Gleichzeitig wurden die Rancimat-Tests (siehe Kapitelabschnitt 4.2.5) nach DIN EN 14112 zur Bestimmung der Oxidationsstabilität der Kraftstoffe durchgeführt. Weiterhin wurden

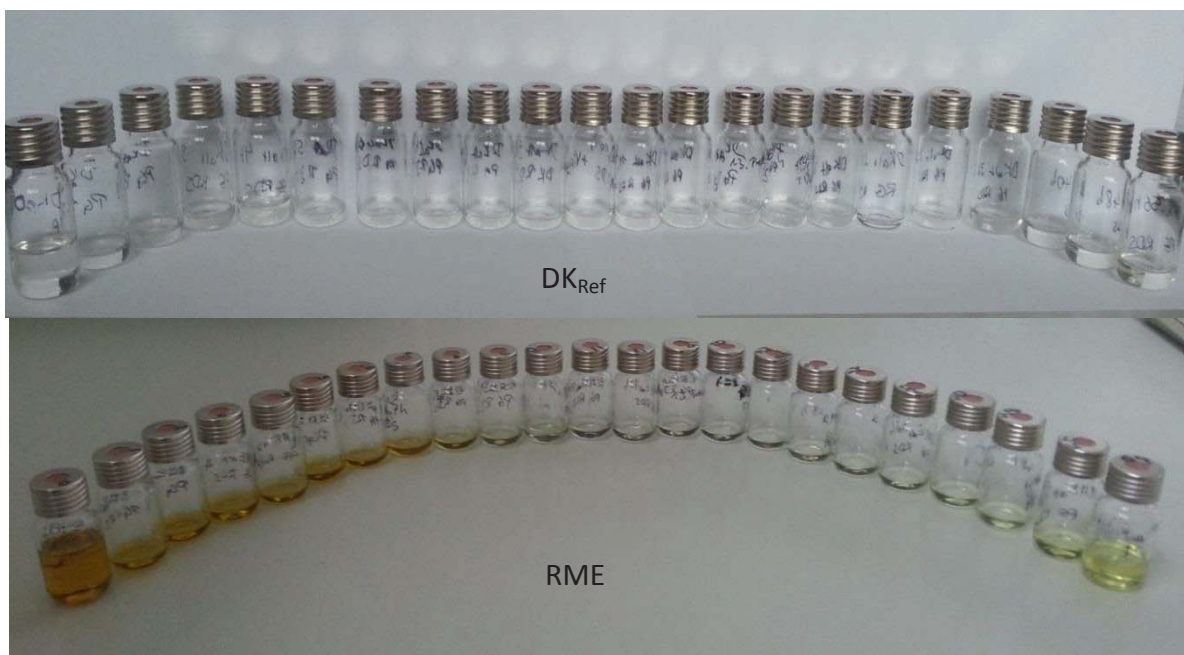
gealterte RME jede Stunde aus den Rancimat-Tests entnommen, die als Referenz für gealterte Kraftstoffe benutzt und mit der Fluoreszenz-Methode gemessen wurden. Die Fluoreszenzspektren des gealterten RME wurden als Referenzen für die Bestimmung des Alterungsgrades bei unbekanntem Alterungsgraden und unbekanntem Alterungsverfahren für gealterte RME verwendet.

Die genommenen Proben wurden im Kühlschrank gelagert. Nach Beendigung der Alterung wurden alle Proben bei Raumtemperatur ( $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ ) mit Fluorimeter, LIF/ZLIF und GC-MS, GPC, FTIR, Dichte/Viskosität gemessen.

Im Kapitelabschnitt 6.2.2 wurde schon qualitativ gezeigt, dass Antioxidantien und Oxidationsprodukte mittels LIF-/ZLIF und Fluorimeter erkannt werden können. In diesem Kapitelabschnitt wird beschrieben, wie die Oxidationsstabilität und der Alterungszustand von Dieseldieselkraftstoffen, Biodiesel und Biodieselmischungen mittels zeitaufgelöster und statischer Fluoreszenzspektroskopie quantitativ bestimmt werden können. Die Ergebnisse wurden mit dem Rancimat-Test verglichen. Die Alterungszustände der Kraftstoffe konnten mit der GC-MS-Analytik durch die Messungen des Abbaus von ungesättigten Moleküle oder der Bildung von Oxidationsprodukte bestimmt werden (Ogawa et al., 2009; Fang und McCormick, 2006). Jedoch ist die GC-MS-Methode zur direkten Messung der gebildeten Oligomere aufgrund der schlechten Verdampfung von diesen nicht geeignet. Daher wurde die GPC-Methode eingeführt.

### 6.6.2 Voruntersuchung der Kraftstoffalterung

In Abbildung 6-73 sind die gealterten Kraftstoffe (fossilen Referenz Dieseldieselkraftstoff  $DK_{\text{Ref}}$ , RME, HVO, Blend B10 und HVO-26-RME-7) bei unterschiedlichen Alterungsstufen gezeigt.





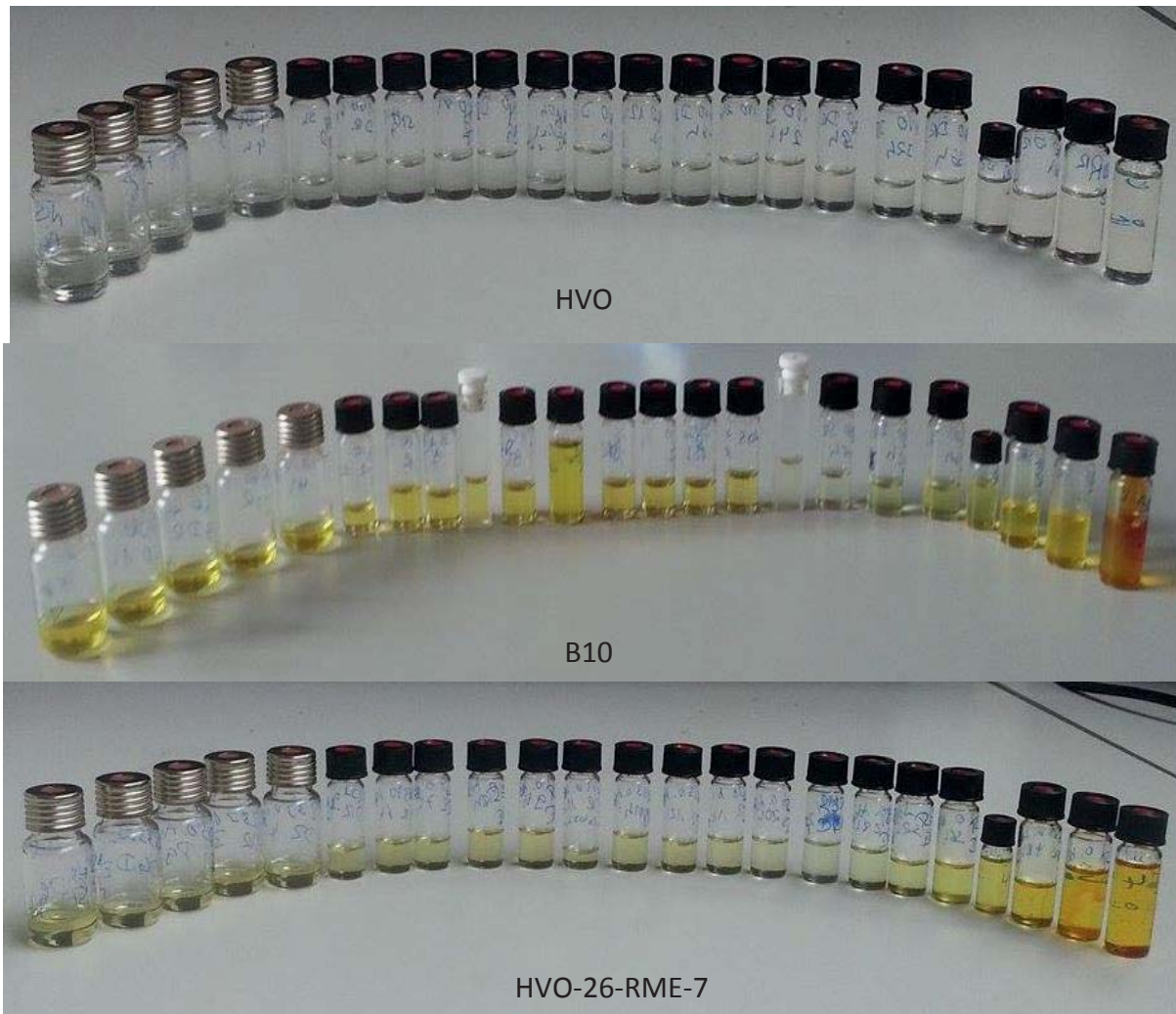


Abbildung 6-73: Fotos der gealterten Kraftstoffe von verschiedenen Alterungszeitpunkten (links nach rechts: 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, 7 h, 8 h, 9 h, 10 h, 11h, 12 h, 16 h, 20 h, 24 h, 28 h, 32 h, 36 h, 40 h, 48 h, 56 h und 64 h), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL Kraftstoffe, 350 mL/min Luft)

Es ist mit bloßem Auge zu sehen, dass bei  $DK_{Ref}$  und HVO kein Farbwechsel während der Alterung stattfand. Dagegen variierte die Farbe des gealterten RME zuerst nach ca. 10 Stunden von dunkelgelb in farblos und nach ca. 28 Stunden in cremefarben. Für die Blends B10 variierte die Farbe nach 20 Stunden von gelb in farblos und nach 32 Stunden in gelb. Bei 64 Stunden ändert sich die Farbe von B10 in rot. Bei HVO-26-RME-7 änderte die Farbe nach 20 Stunden von Cremefarbe in farblos und nach 28 Stunden in gelb.

Es ist zu sehen, dass die Farbänderung der Biodieselblends hauptsächlich von den Oxidationsprodukten von RME verursacht wurde. Dabei fokussierte die Forschung zuerst auf die Farbänderung von RME während der Alterung. Die Farbänderung von RME kann durch die UV-Vis-Analyse erläutert werden. Gleichzeitig wurde die Farbänderung von der emittierten Fluoreszenz während der Alterung bei der LIF-Messung gezeigt.

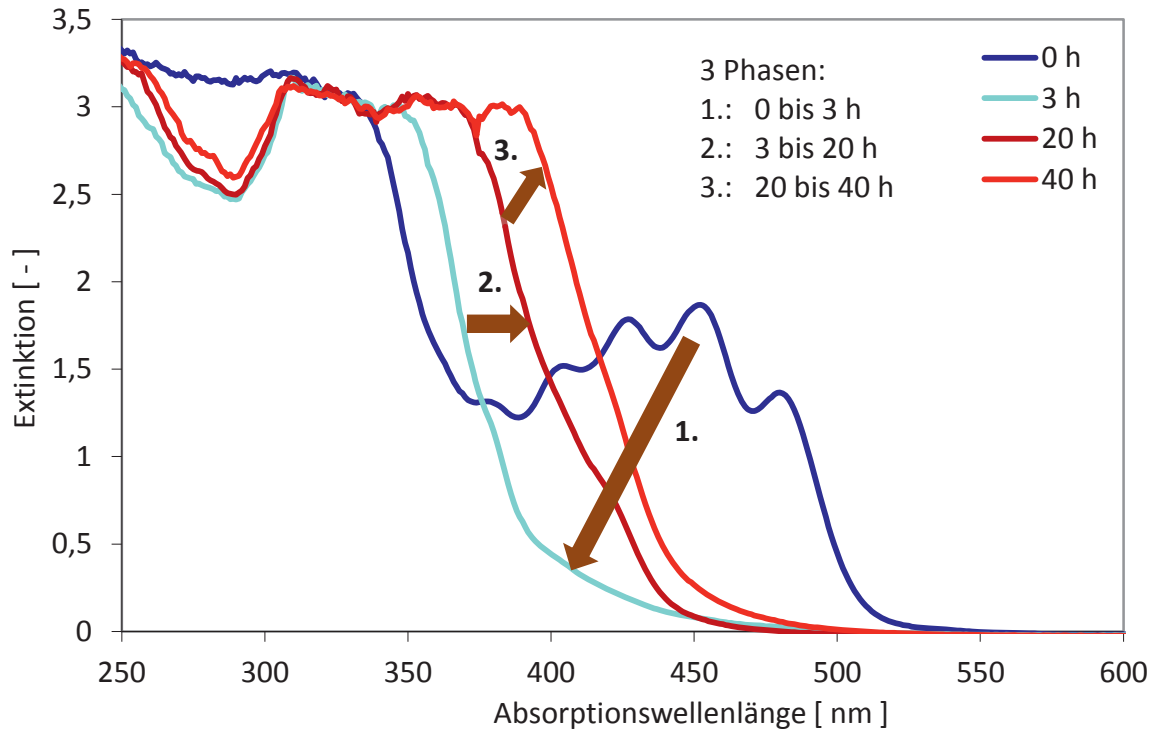


Abbildung 6-74: UV-Vis-Messungen von RME nach 0, 3, 20 und 40 Stunden Alterung (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Die UV-Vis-Messungen während der RME-Alterung sind in Abbildung 6-74 dargestellt. Eine Aussage über die Extinktion kann bei Werten über drei mit dem eingesetzten Gerät nicht mehr getroffen werden, da dann nur noch 0,1 % des eingestrahlenen Lichts transmittiert wird.

Im Absorptionsspektrum von frischem RME sind Antioxidantien (Tocopherole/Carotinoide/Chlorophylle) mit den charakteristischen Absorptionswellenlängen von 400 nm, 423 nm, 451 nm und 477 nm (Abbildung 6-74) zu erkennen. Diese Ergebnisse wurden von Britton et al. (2008) und von Baldermann (2008) bereits gefunden. Das Licht mit den Wellenlängen unter 520 nm wurde stark von frischem RME absorbiert und nur das Licht mit den Wellenlängen größer als 520 nm kann transmittieren. Daher sieht der frische RME dunkelgelb aus. Durch LIF-Messung mit einem UV-Licht (von 405 nm) erscheint der frische RME rot, da Chlorophylle die starke Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 670 nm emittieren (siehe Tabelle 6-2).

Nach drei Stunden Alterung sind diese Antioxidantien stark abgebaut und es tritt oberhalb von 400 nm keine Extinktion mehr auf. Damit ist der gealterte RME farblos. Bei der LIF-Messung erscheint der weiter gealterte RME grün, da Hydroperoxide und Epoxide starke Fluoreszenz bei den Wellenlängen zwischen 400 nm und 500 nm aufweisen (siehe Anhang A5). Eine bathochrome Verschiebung kann sehr gut beobachtet werden (2. und 3. Phase in Abbildung 6-74), die vermutlich durch die Entstehung der Oxidationsprodukte verursacht wurde. Ab einer Alterungszeit von ca. 28 Stunden wurde der gealterte RME wieder cremefarben, da die Oligomerkonzentration zunahm und das Licht bei den Wellenlängen von 420 nm bis 500 nm stark absorbiert wurde. Bei LIF-Messung erscheint der gealterte

RME gelblich-grün, da Oligomere eine starke Fluoreszenz bei den Wellenlängen zwischen 490 nm und 600 nm emittierten (siehe Abbildung 6-12).

Die Farbänderungen bei den UV-Vis- und LIF-Messungen vom gealterten RME sind Tabelle 6-28 zusammengefasst:

*Tabelle 6-28: Vergleich der Farbänderung bei UV-Vis- und Fluoreszenz-Messungen vom gealterten RME (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)*

Probe	Farbe der Probe (UV-Vis-Messungen)	Farbe der emittierten Fluoreszenz (LIF-Messungen unter Anregung mit UV-Licht (EX = 405 nm))
Frischer RME	<b>Dunkelgelb</b> (Vitamin E, Carotinoide und Chlorophylle können das Licht mit Wellenlängen kleiner als 520 nm stark absorbieren)	<b>Rot</b> (Chlorophylle haben starke Fluoreszenz bei der Emissionswellenlänge von ca. 670 nm)
RMEalt (10 h-28 h)	<b>Farblos</b> (Antioxidantien wurden abgebaut, starke Absorption ist bei den Wellenlängen kleiner als 400 nm und das sichtbare Licht kann überall durchleuchten )	<b>Grün</b> (Die entstanden Hydroperoxide und Epoxide haben starke Fluoreszenz bei den Emissionswellenlängen von 400 nm und 500 nm)
RMEalt (ab 28 h)	<b>Creme</b> (Oligomere können das Licht mit Wellenlängen kleiner als 500 nm stark absorbieren )	<b>Gelblich grün</b> (Die entstanden Oligomere haben starke Fluoreszenz bei den Emissionswellenlängen von 490 nm und 600 nm)

Die Rancimat-Tests zur Bestimmung der Oxidationsstabilität dieser Kraftstoffe wurden anschließend durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-75 und Tabelle 6-29 gezeigt. Die Induktionszeiten aus den Rancimat-Tests werden in folgenden Kapitelabschnitten mit den Fluoreszenz-Messungen sowie den GC-MS, GPC, FTIR und Dichte/Viskosität verglichen.

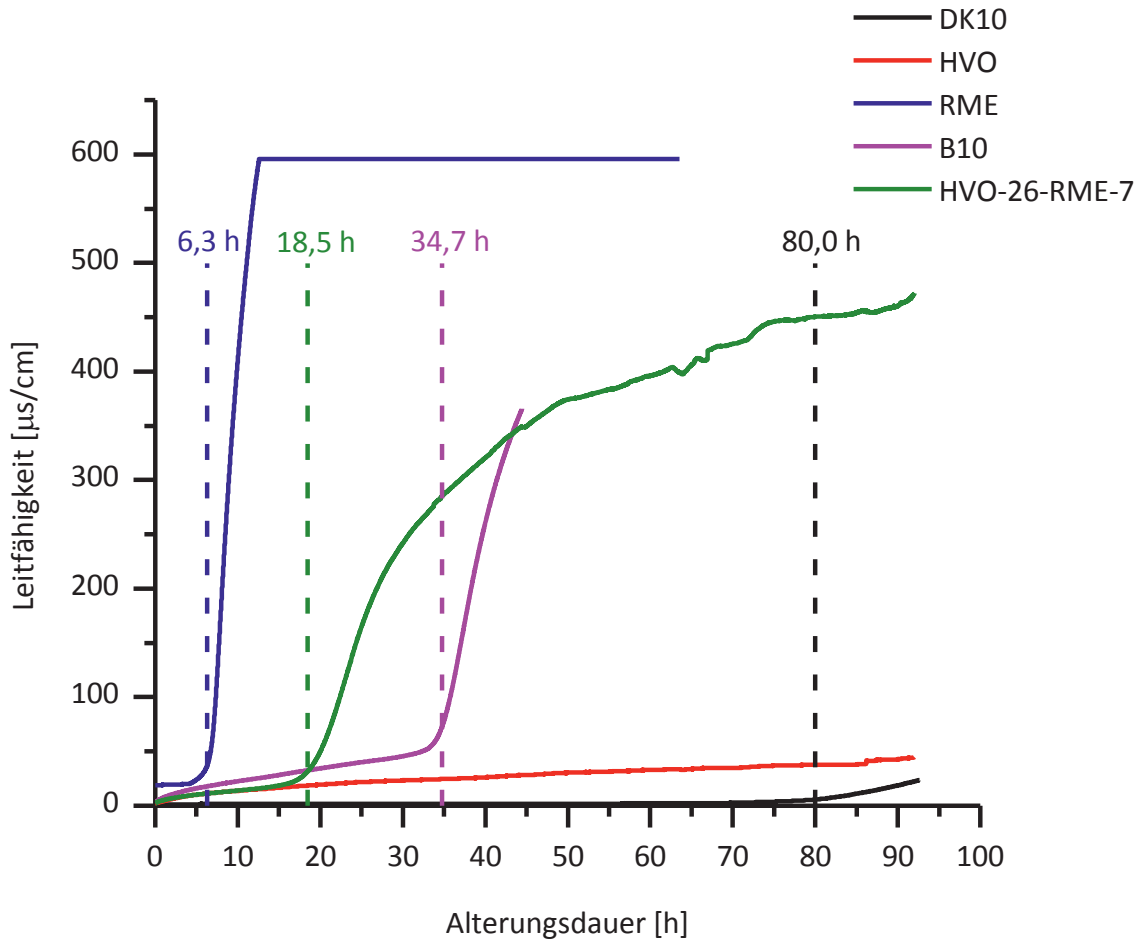


Abbildung 6-75: Rancimat-Tests zur Bestimmung der Oxidationsstabilität der verschiedenen Kraftstoffe (DK<sub>Ref</sub>, HVO, RME, B10 und HVO-26-RME-7)

Tabelle 6-29: Induktionszeit von frischen DK<sub>Ref</sub>, HVO, RME, B10 und HVO-26-RME-7 (Rancimat-Tests)

Kraftstoffe	Induktionszeit [h]
DK <sub>Ref</sub>	80,0
HVO	-
RME	6,3
B10	34,7
HVO-26-RME-7	18,5

### 6.6.3 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung der Oxidationsstabilität und des Alterungszustands von RME

#### 6.6.3.1 Identifizierung der Fluorophore von gealterten RME mit der statischen Fluoreszenzspektroskopie

Zur Identifizierung der Fluorophoren von gealterten RME wurden die Proben mit der statischen Fluoreszenzspektroskopie (Fluorimeter) gemessen, da im Vergleich mit LIF/ZLIF das Fluorimeter für alle Fluorophore die geeigneten Wellenlängen bestimmen kann (EEM-Spektren für Null bis 64 Stunden siehe Anhang A10). Beispielhaft für RME sind die 3D-EEM-

Fluoreszenzspektren bei Alterungszeiten von 0, 10, 20 und 64 Stunden in Abbildung 6-76 dargestellt.

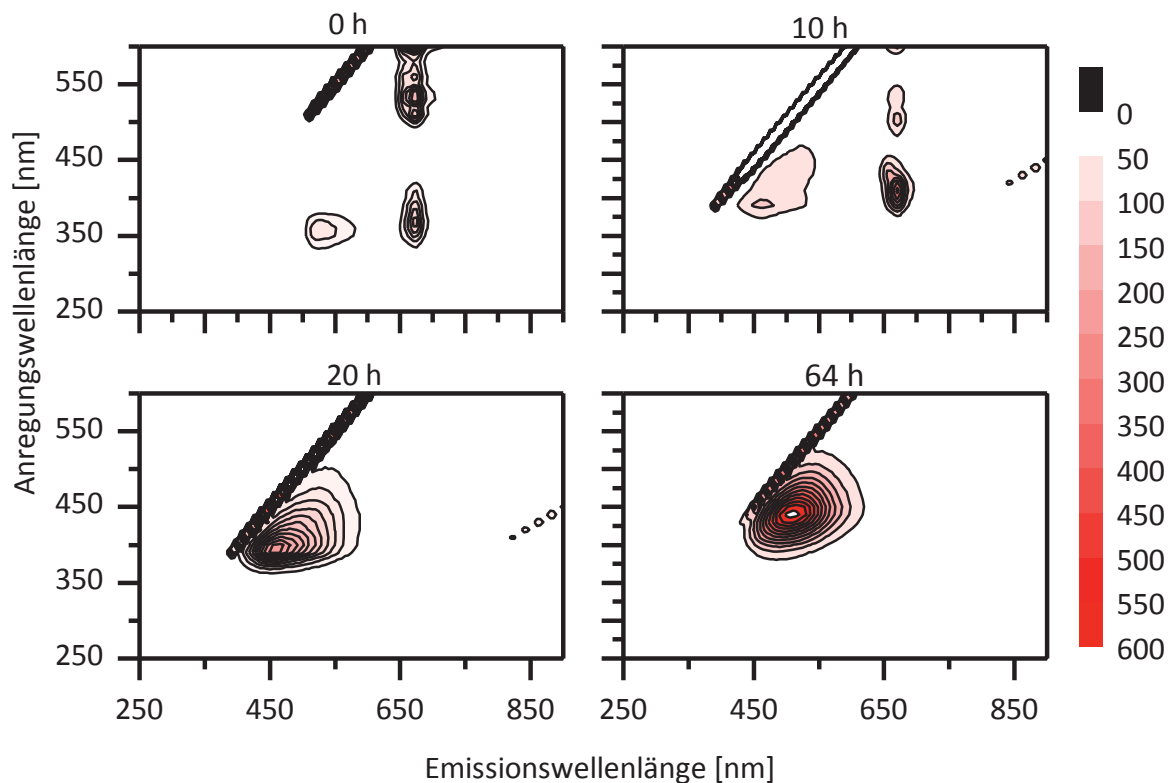


Abbildung 6-76: EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem RME (0 h, 10 h, 20 h und 64 h), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Abbildung 6-77 zeigt die Fluoreszenzspektren für frischen und gealterten RME (Alterungszeitpunkte von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h) bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm. Die Anregungswellenlänge wurde gewählt, da bei ihr die Fluoreszenz von allen Fluorophoren nachweisbar war.

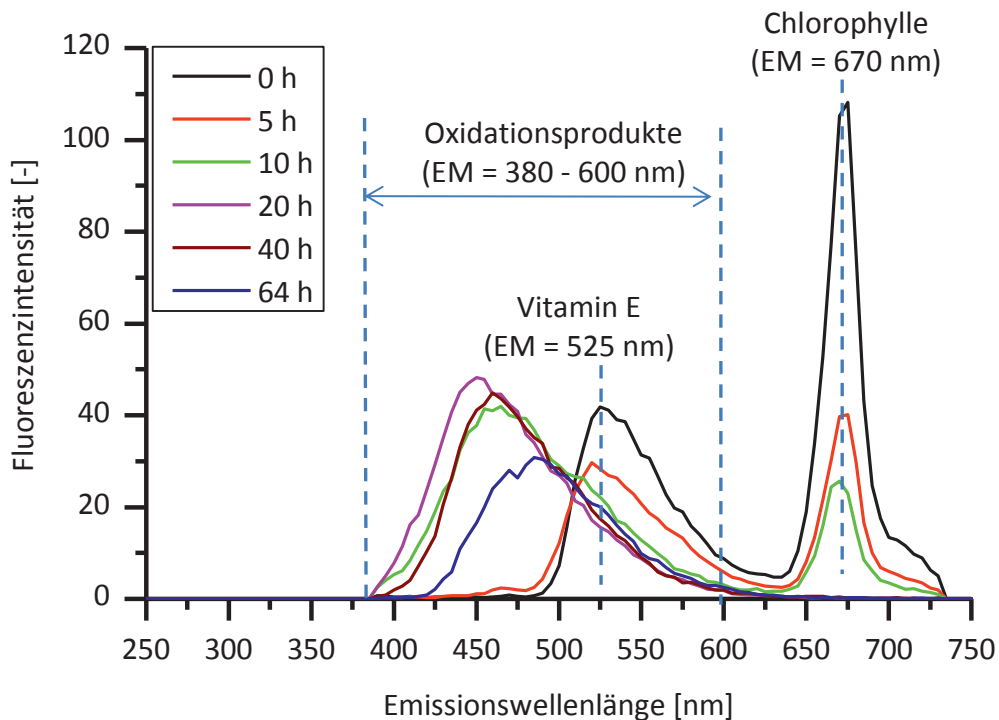


Abbildung 6-77: Emissionsspektren von den RME bei den Alterungszeitpunkten von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft), aus Fluorimeter-Messung bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm

Es ist zu erkennen, dass frischer RME eine deutliche Fluoreszenz bei den Emissionswellenlängen von ca. 525 und 670 nm (Abbildung 6-76, links oben und Abbildung 6-77) zeigt. Die Bande bei einer Wellenlänge von 525 nm gehört zur Emissionsregion von Vitamin E (Sayago et al., 2004; Kyriakidis und Skarkalis, 2000), welches als natürliches Antioxidans im Biodiesel vorhanden sein kann. Die Fluoreszenz bei der Emissionswellenlänge von 670 nm gehört zu Chlorophyll, welches ebenfalls als natürliche Antioxidant im Biodiesel vorhanden sein kann (Niewiadomski et al., 1965; Paavoh und Sandro, 1973; Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2005; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Cert et al., 2000). Auch wurden die charakteristischen Anregungswellenlängen für Chlorophylle im frischen RME in Abbildung 6-78 gefunden.

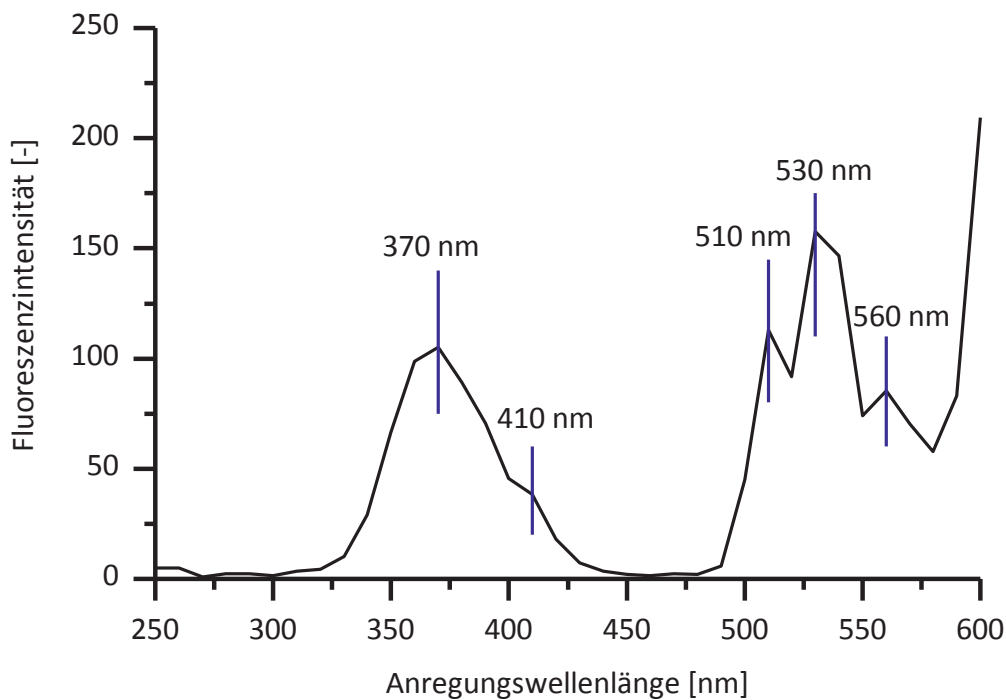


Abbildung 6-78: Anregungsspektren von frischem RME aus Fluorimeter-Messung bei einer Emissionswellenlänge von 670 nm

Ungefähr 20 Stunden gealterter RME besitzt bei den Emissionswellenlängen zwischen 380 nm und 500 nm eine starke Fluoreszenz (Abbildung 6-76, links unten und Abbildung 6-77). Diese ist auf Oxidationsprodukte (Hydroperoxide) zurückzuführen, welche bei der Alterung entstehen (Magalhães et al., 2014).

Es ist zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität bei EX/EM von 370 nm/670 nm mit der Alterungszeit abnahm. Demgegenüber war eine Zunahme der Fluoreszenzintensitäten bei EX/EM von 400 - 500 nm/670 nm in den ersten Stunden der Alterung (null – zehn Stunden; Abbildung 6-76, rechts oben) auf den Effekt Sekundärabsorption zurückzuführen (Britton et al., 2008; Baldermann, 2008) und erreichte neben der Induktionszeit von 7,1 h (siehe Anhang B2) das Maximum. Das Fluoreszenzemissionslicht im Bereich von 400 - 500 nm, das durch die bei der Alterung entstandenen Oxidationsprodukte erzeugt wird, kann von Antioxidantien absorbiert werden. Diese wiederum senden bei einer Emissionswellenlänge von 670 nm Fluoreszenzstrahlung aus. Dieses Phänomen verschwindet nach der Induktionszeit.

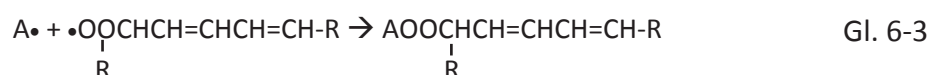
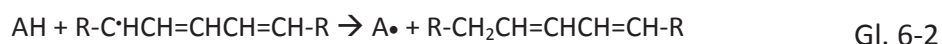
Mit zunehmender Alterungszeit wurde die Fluoreszenz von Oligomeren/Polymeren bei den Anregungswellenlängen von ca. 440 nm und den Emissionswellenlängen von ca. 505 nm (Abbildung 6-76, rechts unten und Abbildung 6-77) verstärkt. Die maximale Fluoreszenzintensität von den Alterungsprodukten verschob sich mit zunehmender Alterungszeit in Richtung höherer Anregungs-/Emissionswellenlängen.



Im Vergleich mit dem 3D EEM-Fluoreszenzspektrum von reinem Oligomer (Abbildung 6-12) ist zu sehen, dass in allgemein eine Absorptions- und Emissions-Rotverschiebung beobachtet wird, bei der das Absorptionsmaximum von 440 nm nach 460 nm und Emissionsmaximum von 505 nm nach 530 nm verschoben ist. Diese Rotverschiebung der Absorptions-/Emissionsmaxima kann wie folgt erklärt werden:

Erstens: Die Addition der Alkoxy-Seitenketten an dem Phenyl würde eine Rotschiebung zulassen. Zweitens: Die Absorption und Emission von den Oligomeren/ Polymeren kann durch Verbindung der Kohlen rotgeschoben werden (Sýkora et al., 2005; Jesenská et al., 2009; Winter und Noll, 1998; Kroon, 2013).

Der erste Weg kann gemäß dem Mechanismus durchgeführt werden, bei dem die freie Radikale oder Peroxidradikale während der Alterung abgefangen und beseitigt werden können (Baltes, 2000):



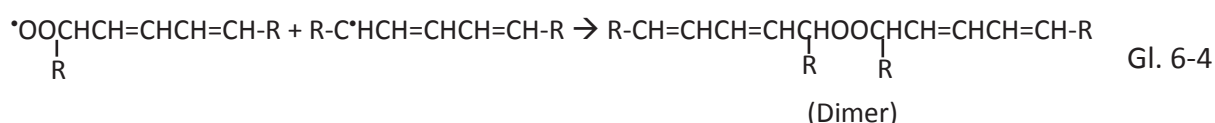
AH: Antioxidantien

$\text{R}\cdot\text{C}^*\text{HCH}=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{R}$ : freie Radikale

$\begin{array}{c} \cdot\text{OOCHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ : Peroxyradikale

Der Mechanismus zeigt auch die Möglichkeit von Resonanzstabilisierung mit Antioxidantien. Somit wird der radikalische Kettenmechanismus gestoppt (Feßmann und Orth, 2002). Die Addition der Alkoxyketten an den Antioxidantien kann zu einer Rotverschiebung der Absorptions-/Emissionswellenlängen von Fluorophoren führen.

Der zweite Weg kann einem Mechanismus für die Bildung der Oligomere aus Peroxyradikalen/Epoxiden (konjugierten Verbindungen) folgen (Fang und McCormick, 2006):



### 6.6.3.2 Bestimmung der Oxidationsstabilität vom RME mit der Fluoreszenz-Methode

Die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen der Fluorophore Vitamin E, Chlorophylle, Hydroperoxide/Epoxide und Oligomere/Polymere von frischen und gealterten RME wurden schon in Tabelle 6-2 gezeigt.

Danach wurde durch den Vergleich mit Rancimat-Messungen untersucht, ob die Oxidationsstabilität vom RME mit der Fluoreszenz-Methode berechnet werden konnte. Da die Fluoreszenz von Vitamin E teilweise von den Fluoreszenzbanden der Oxidationsprodukte überlagert wurde, konnte sie stark von deren Signal gestört werden. Daher wurden nur die Fluoreszenzsignale von Chlorophyllen zur Bestimmung der Oxidationsstabilität verwendet.



Weil die Kraftstoffqualität (Oxidationsstabilität) im Wesentlichen von den Oxidationsprodukten abhängig ist, konzentrierte sich die Forschung dann auf die alterungszeitabhängige Fluoreszenz der Oxidationsprodukte, die in Abbildung 6-79 dargestellt ist.

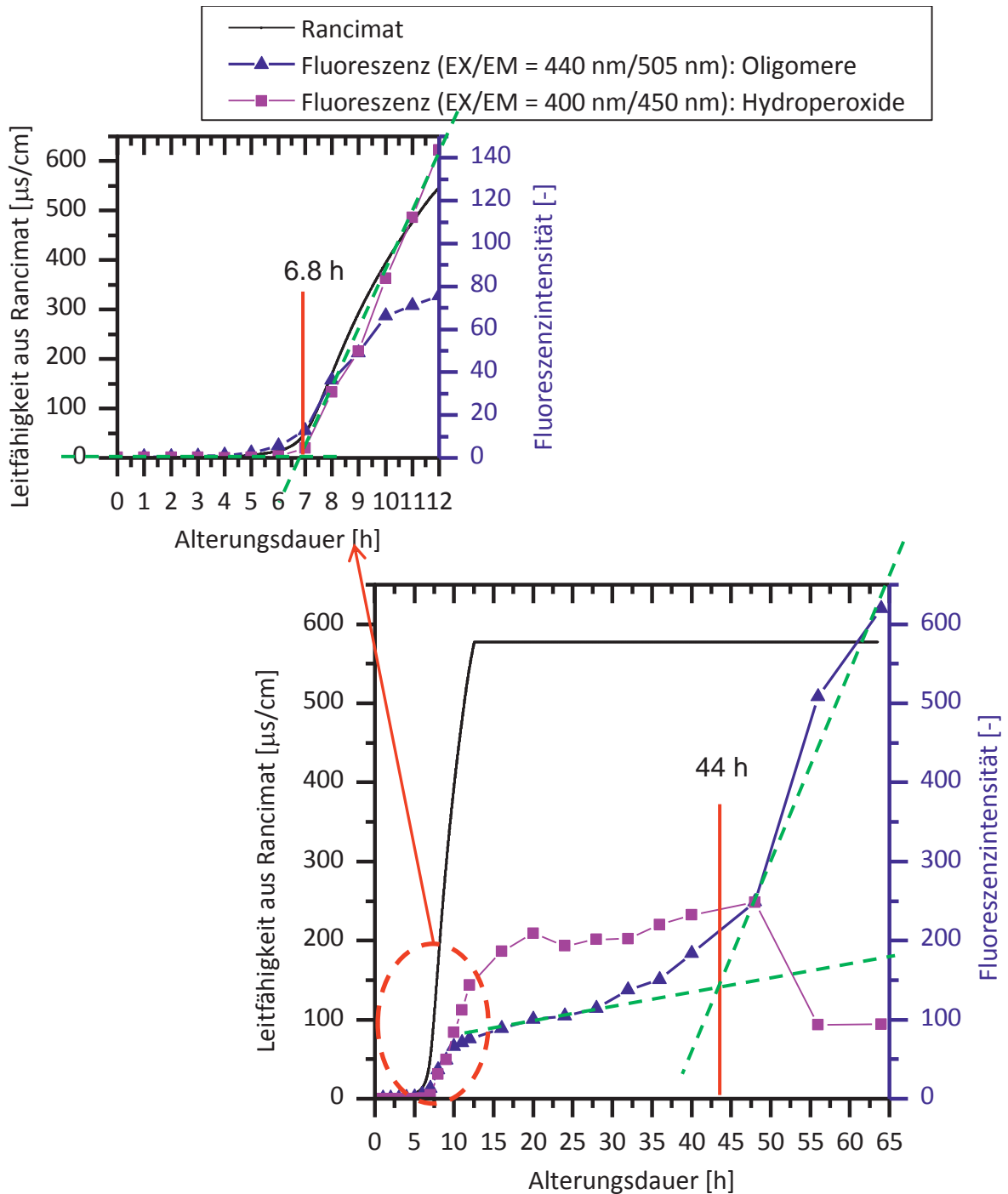


Abbildung 6-79: Vergleich von Messsignalen aus Rancimat- und aus Fluorimeter-Messungen von gealterten RME-Proben (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)



Mit der ähnlichen Berechnungsmethode wie bei der Rancimat-Methode (siehe Kapitelabschnitt 4.2.5) konnte die Induktionszeit aus den alterungszeitabhängigen Fluoreszenzsignalen bestimmt werden (Abbildung 6-79 links). Dazu wurde das Maximum der zweiten Ableitung von der alterungszeitabhängigen Fluoreszenzintensität bestimmt. Der Wert (6,8 Stunden) entsprach der Induktionszeit bei Rancimat-Tests derselben RME-Probe (6,3 Stunden, siehe Abbildung 6-75).

Zu beachten ist hierbei, dass die plötzliche Veränderung von Oligomeren (Abbildung 6-79 links, blaue Kurve) erheblich durch die Hydroperoxide (Abbildung 6-79 links, violette Kurve) beeinträchtigt wurde, da die Fluoreszenz von beiden nebeneinander liegt. Somit waren die Tendenz der Fluoreszenz von beiden ähnlich (Abbildung 6-79 links).

Mit fortschreitender Alterungsdauer (nach 20 Stunden), wurde eine zweite Veränderung bei der Fluoreszenz-Messung durch die Oligomeren gefunden (Abbildung 6-79 rechts). Sie zeigt eine erhebliche Steigerung der Fluoreszenzintensität von den Oligomeren bei der Alterungsdauer von 44 Stunden (Abbildung 6-79 rechts, blaue Kurve). Umgekehrt hat sich die Fluoreszenzintensität von Hydroperoxiden nach ca. 48 Stunden deutlich verringert (Abbildung 6-79 rechts, violette Kurve).

Abbildung 6-80 zeigt eine hohe Korrelation (Korrelationskoeffizienten = 0,98825/0,99033) zwischen der Leitfähigkeit im Rancimat-Test und der Fluoreszenzintensität von Hydroperoxiden und Oligomeren bei der RME-Alterung bis 12 Stunden. Weil nach einer Alterungsdauer von ca. 12 Stunden die Leitfähigkeit die Obergrenze des Messbereichs von Rancimat (580  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) überschritt, konnte kein Vergleich mit dieser Methode durchgeführt werden.

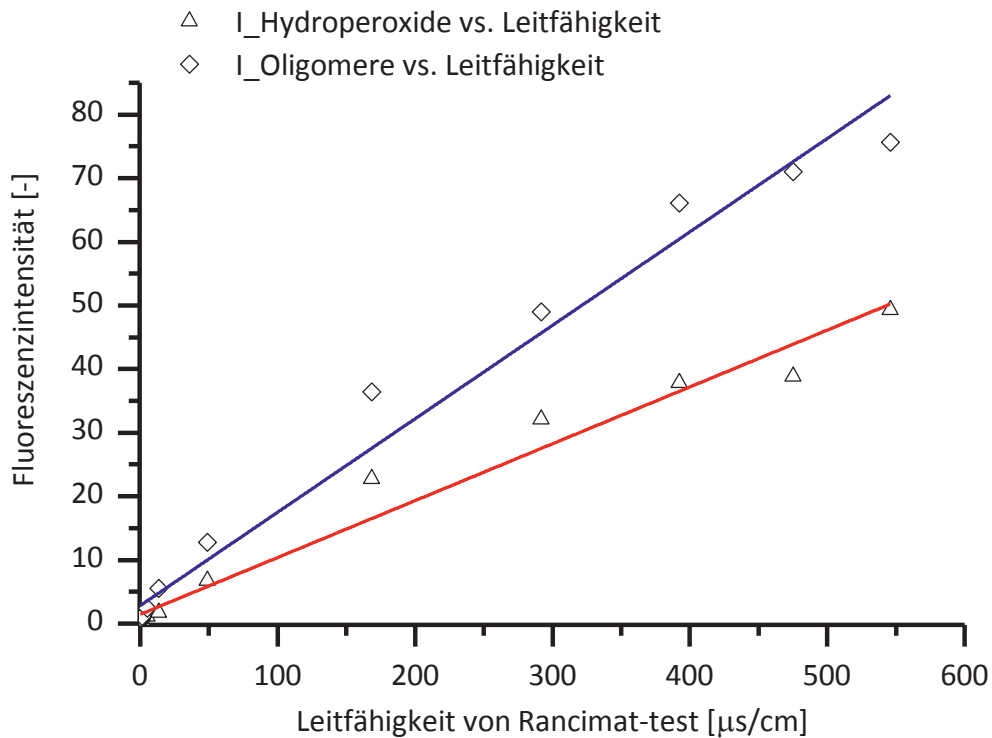


Abbildung 6-80: Leitfähigkeit (Rancimat) vs. Fluoreszenzintensität (Fluorimeter) von Hydroperoxiden und Oligomeren gealterten RME-Proben (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Das Ergebnis in Abbildung 6-80 zeigt, dass die Bestimmung der Oxidationsstabilität mittels der Fluoreszenz-Methode mit einer Alterungsmethode (analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft) möglich ist. In Kapitelabschnitt 6.6.3.3 wird eine Methodik zur online Bestimmung der Oxidationsstabilität und des Alterungsgrads von FAME gezeigt.

In Abbildung 6-81 sind die Alterungsmessungen von RME mit verschiedenen Methoden vergleichend dargestellt (Rancimat (schwarz), Fluorimeter mit EX = 440 nm und EM = 505 nm (blau) und ZLIF in diskontinuierlicher Messung mit EM = 444 nm bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm (dunkelgelb)). Die ZLIF-Spektren für gealterte RME von null bis 64 Stunden sind in Anhang A11 gezeigt.

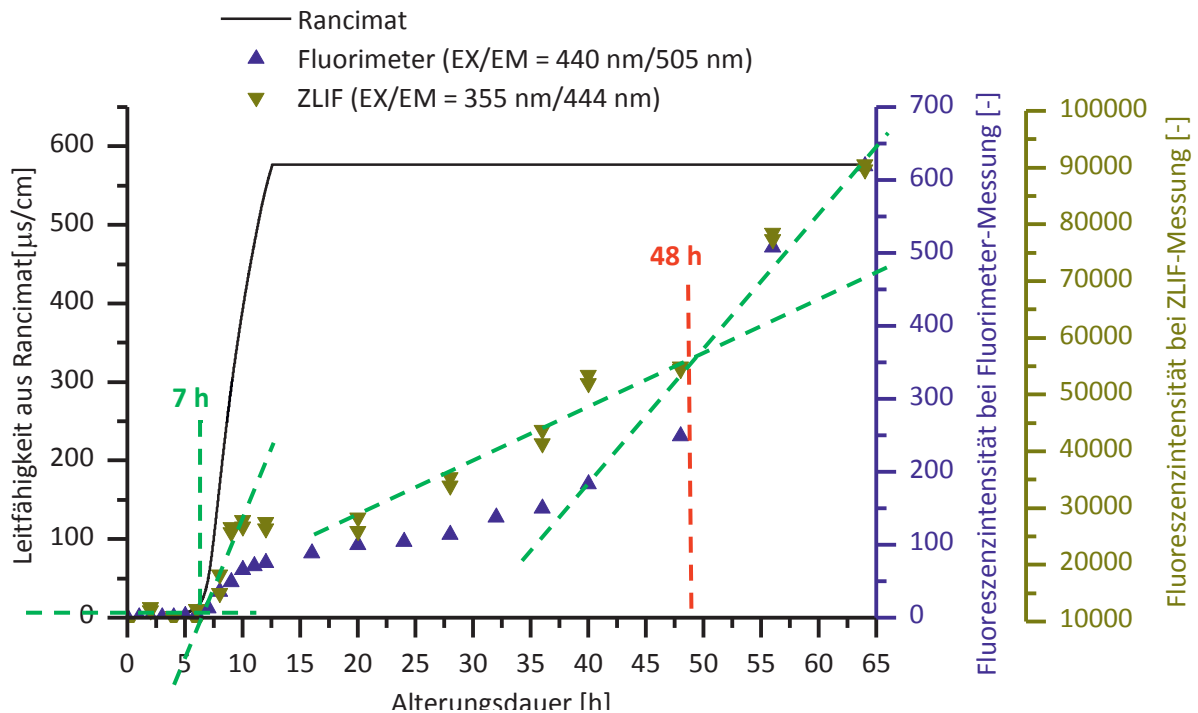


Abbildung 6-81: Vergleich von Messsignalen aus Rancimat-, Fluoreszenz (EX/EM = 440 nm/505 nm) und ZLIF-Messungen (EX/EM = 355 nm/444 nm) von gealterten RME-Proben (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Die LIF-/ZLIF-Messergebnisse schwankten aufgrund der instabilen Laserleistung und der relativ schwachen Fluoreszenz bei der Anregungswellenlänge von 266 nm. Gleichzeitig muss beachtet werden, dass das in RME ursprünglich enthaltene Vitamin E (Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Cert et al., 2000) die ZLIF-Messungen von Oligomeren zu Beginn der Alterung verfälschen kann, da die Wellenlänge der maximalen Fluoreszenz von Vitamin E bei Wellenlängen zwischen ca. 330 nm und 525 nm liegt. Diese Antioxidantien waren nach ca. drei Stunden abgebaut und wirkten sich danach nicht mehr auf die Bestimmung der Oligomere aus. Chlorophyll, deren Fluoreszenz (bei EM = 670 nm) die Obergrenze des Messbereichs vom Detektor der ZLIF überschritt, konnten nicht mit ZLIF gemessen werden.

In Abbildung 6-81 ist zudem anhand der ZLIF-Daten zu erkennen, dass die Bildung von ersten Oxidationsprodukten (Hydroperoxiden) ca. 7 Stunden und von zweiten Oxidationsprodukten (Oligomeren) nach ca. 48 Stunden einsetzte. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus den Fluorimeter-Messungen überein. Ein Anstieg des Säureaustrags aus dem Kraftstoff und der damit einhergehende Leitfähigkeitsanstieg im Rancimat trat erst nach ca. 6,3 Stunden auf (Abbildung 6-79).

### 6.6.3.3 Online Bestimmung der Oxidationsstabilität und des Alterungszustands von FAME mit der Fluoreszenz-Methode

Die Induktionszeit (Oxidationsstabilität) von FAME ist die Zeit in Stunden, die diese bei gleichen definierten beschleunigten Oxidationsverfahren stabil bleiben. Die Bestimmung der

Oxidationsstabilität von FAME dauert mit Rancimat in der Regel mehrere Stunden. In dieser Arbeit wurde eine Methodik entwickelt, um die Oxidationsstabilität sowie den Alterungsgrad von FAME schnell und direkt vorherzusagen.

Der Alterungsgrad wird hier als die Zeit definiert, die der Kraftstoff im Rancimat gemäß DIN EN 14112 über die Induktionszeit hinaus gealtert wurde.

Die direkte Bestimmung der Oxidationsstabilität und des Alterungsgrads der zu testenden FAME konnte durch einen Vergleich ihrer Fluoreszenz mit der Fluoreszenz von Referenzproben, die in Rancimat gealtert wurden, bei charakteristischen Anregungs- und Emissionswellenlängen erreicht werden. Im Detail wird diese Methode für RME im Folgenden gezeigt.

Nach einer Alterungsdauer von ca. 12 Stunden schrit die Leitfähigkeit die Messbereichs-obergrenze des Rancimats ( $580 \mu\text{s}/\text{cm}$ ) über, konnte somit das Vergleichsverfahren nur für die RME, die bis 12 Stunden gemäß DIN EN 14112 gealtert wurden, verwendet werden. Da Hydroperoxide und Chlorophylle die Fluoreszenz in diesem Alterungsstadium (0-12 h) dominierten, konnte die vorhandene ZLIF zur Messung der Chlorophylle nicht verwendet werden und die Untersuchung wurde nur mit dem Fluorimeter durchgeführt.

Die RME-Proben, die als Referenzproben genutzt wurden, sind in Tabelle 6-30 dargestellt.

*Tabelle 6-30: Referenzproben von RME aus dem Rancimat-Test bei verschiedenen Alterungszeitpunkten*

Probe Nr.	Alterungsdauer [h]
1	0
2	1
3	2
4	3
5	4
6	5
7	6
8	7
9	8
10	9
11	10
12	11
13	12

Die erste Probe ist RME, der bei  $110^\circ\text{C}$  ohne Luftstrom 15 Minuten in Rancimat gealtert wurde. Die zweite Probe ist RME, der in Rancimat bei  $110^\circ\text{C}$  mit Luftführung von  $10 \text{ L/h}$  eine Stunde gealtert wurde. Die dritte Probe wurde zwei Stunden gealtert, und so weiter. Die Experimente für jeden Messpunkt wurden zweimal wiederholt (Serie A & Serie B). Alle



Proben wurden dann mit dem Fluorimeter F-4500 bei Raumtemperatur ( $20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ ) gemessen.

Die Leitfähigkeiten des Endpunkts beider Serien des Rancimat-Tests sind in Abbildung 6-82 dargestellt. Gleichzeitig wurde zur Kontrolle eine separate Alterungsmessung (schwarze durchgezogene Linie) über den gesamten Zeitraum im Diagramm aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die beiden Serien sowie die Kontrolle-Messung miteinander sehr gut übereinstimmen. Die Induktionszeit vom RME beim Rancimat-Test betrug 6,3 h.

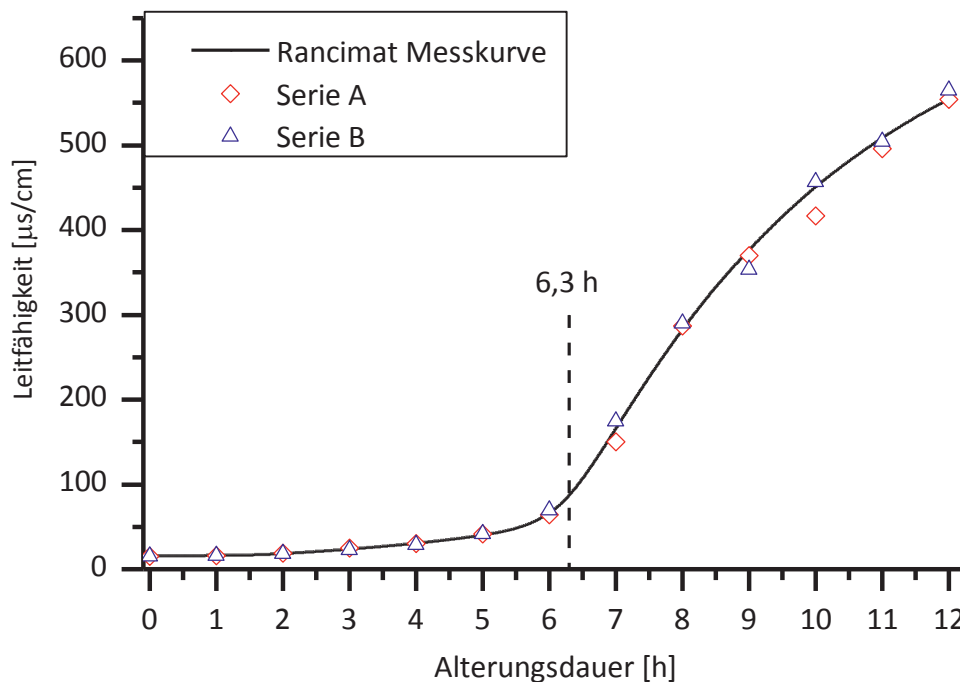


Abbildung 6-82: Leitfähigkeit von zwei Alterung-Serien von RME aus Rancimat-Tests

Die alterungszeitabhängigen Fluoreszenzintensitäten von Hydroperoxiden (EX/EM = 400 nm/450 nm) und Chlorophylle (EX/EM = 370 nm/670 nm) sind in Abbildung 6-83 dargestellt. Dabei wurden die Mittelwerte aus den beiden Messserien verwendet.

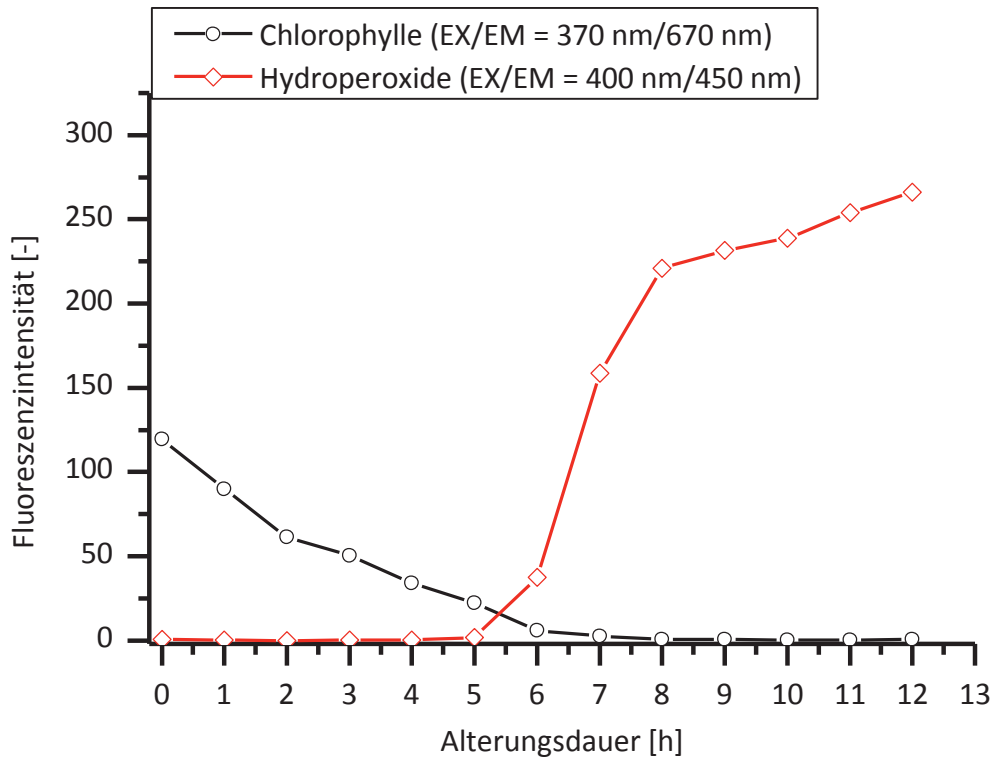


Abbildung 6-83: Alterungszeitabhängige Fluoreszenzintensität (Fluorimeter) von Hydroperoxiden und Chlorophyllen in RME

Bei einer Alterungsdauer zwischen null und fünf Stunden ist eine Fluoreszenz von Hydroperoxiden nicht zu erkennen. Nach sieben Stunden wurde Chlorophyll komplett abgebaut und die Fluoreszenz der Hydroperoxide steigt stark an. Zur Bestimmung der Alterungsgrade von RME kann somit die Fluoreszenz der beiden Fluorophore verwendet werden. Dies deckt sich mit der beobachteten Induktionszeit aus dem Rancimat. Mit nur zwei Variablen kann RME mit unterschiedlichen Alterungsdauern deutlich unterschieden werden. Für unbekanntes RME kann somit der Alterungsgrad durch einen Vergleich der Fluoreszenzintensität von Hydroperoxiden und Chlorophyllen vorhergesagt werden.

Zur Vorhersage der Oxidationsstabilität und des Alterungsgrads von RME wurde die Abbildung 6-84 wie folgt modifiziert: die Induktionszeit von 6,3 h wird als Null-Wert einer standardisierten Alterungsdauer definiert. Die Oxidationsstabilität und der Alterungsgrad von unbekanntem RME können nach seiner Lage in Abbildung 6-84 vorhergesagt werden. Wenn die standardisierte Alterungsdauer positiv ist, ist der RME gealtert und hat keine Oxidationsstabilität (= 0) mehr. Wenn die standardisierte Alterungsdauer negativ ist, ist noch keine Alterung (Alterungsgrad = 0) eingetreten und die Oxidationsstabilität entspricht dem Absolutwert der standardisierten Alterungsdauer.

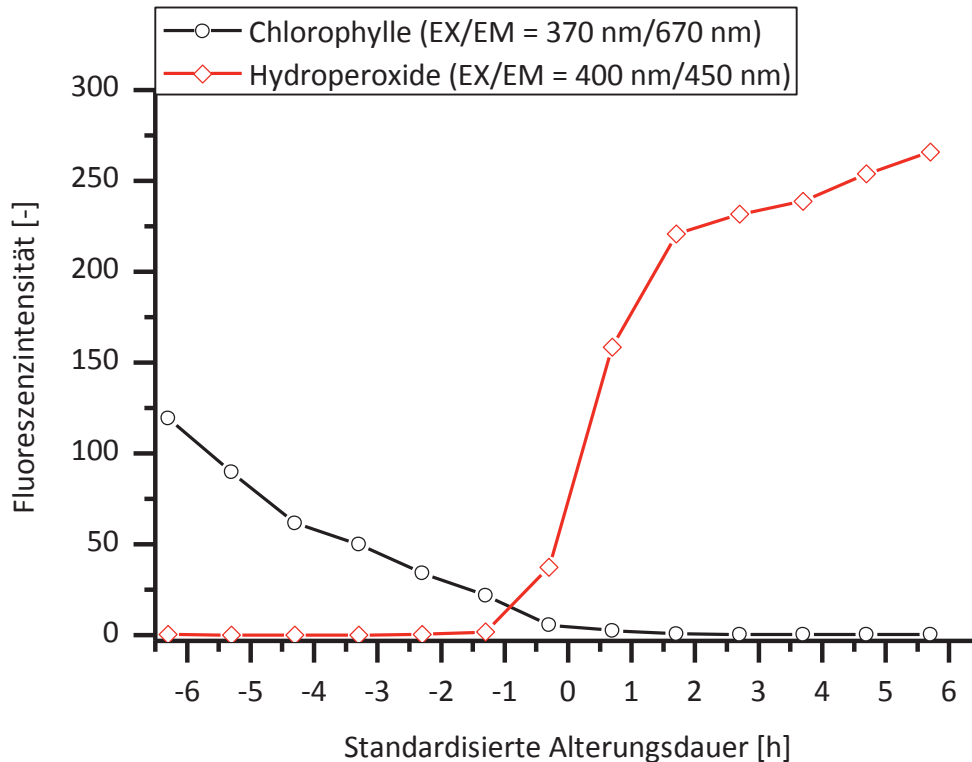


Abbildung 6-84: Kalibration-Biplot der Fluoreszenzintensität (Fluorimeter) von Hydroperoxiden und Chlorophyllen

Zur Validierung und zur Überprüfung der Methodik wurden 15 unbekannte RME, die von verschiedenen Anbietern (ASG, VW und TI) geliefert und über unterschiedliche Zeiträumen bei Raumtemperatur gelagert oder gemäß DIN EN 14112 künstlich gealtert wurden, mit dem Fluorimeter gemessen. Die Auswahl und die Alterung wurden von einem Mitarbeiter der Arbeitsgruppe durchgeführt und waren zu Beginn der Messung nicht bekannt. Nach der Lage dieser gealterten RME in Abbildung 6-84 konnten ihre Alterungsgrade und Oxidationsstabilität durch multivariate Kalibration (PLS-Regression, siehe Teilkapitel 5.4; MATLAB-Code siehe Anhang C2) bestimmt werden (Tabelle 6-31). Auch wurden die Oxidationsstabilitäten (Induktionszeiten) von diesen RME mit dem Rancimat bestimmt (Tabelle 6-31).

Abbildung 6-85 zeigt eine graphische Darstellung der gemessenen und der vorhergesagten Oxidationsstabilität für die unbekanntes RME-Proben.

Tabelle 6-31: Reale Oxidationsstabilität (Rancimat) sowie die vorhergesagten Alterungsgrade und Oxidationsstabilitäten (Fluorimeter) der unbekanntes RME-Proben

Nr. der unbekanntes RME <sub>alt</sub>	Oxidationsstabilität nach Rancimat [h]	Vorhersagter Alterungsgrad [h]	Vorhersagte Oxidationsstabilität [h]
1	0,02	3,9	0,0
2	0,02	1,8	0,0



## 6 Ergebnisse

Nr. der unbekanntes RME <sub>alt</sub>	Oxidationsstabilität nach Rancimat [h]	Vorhersagter Alterungsgrad [h]	Vorhersagte Oxidationsstabilität [h]
3	0,02	2,7	0,0
4	0,03	1,6	0,0
5	0,04	5,1	0,0
6	6,03	0,0	6,0
7	5,60	0,0	5,9
8	5,13	0,0	5,7
9	3,74	0,0	4,6
10	3,11	0,0	3,8
11	1,60	0,0	1,7
12	0,24	0,0	0,9
13	0,02	0,1	0,0
14	0,01	1,1	0,0
15	0,01	1,3	0,0

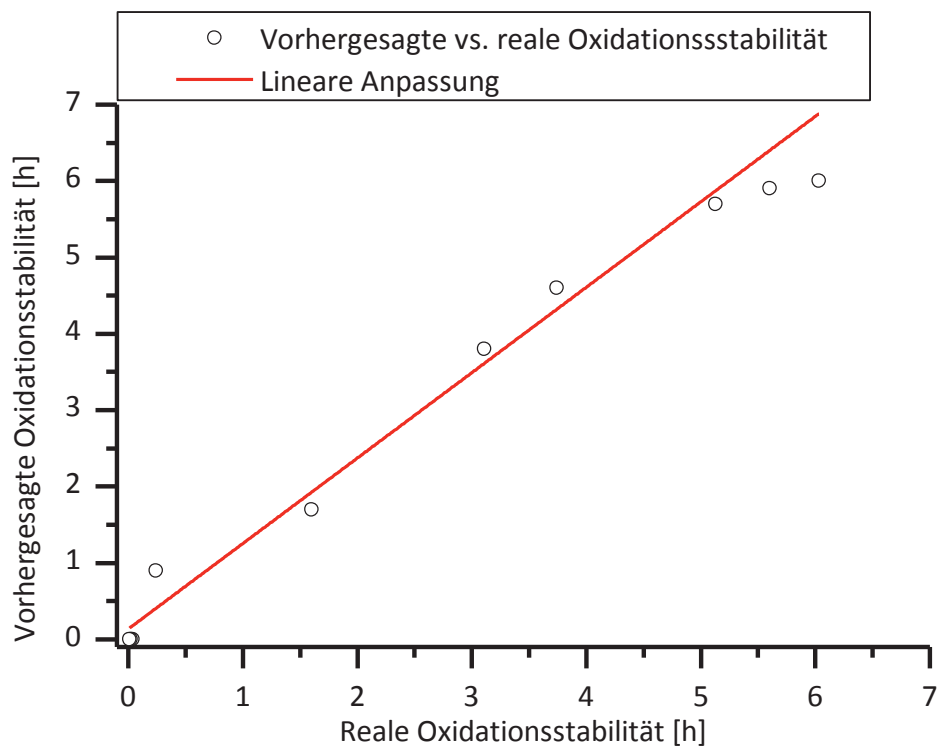


Abbildung 6-85: Vergleich der Oxidationsstabilität nach Fluorimeter- und mit Rancimat-Methode für unbekanntes RME-Proben

Es zeigt sich für die unbekanntes RME-Proben eine hohe Korrelation (Korrelationskoeffizient = 0,99068) zwischen der vorhergesagten Oxidationsstabilität mit dem Fluorimeter und der realen Oxidationsstabilität, die mit dem Rancimat bestimmt wurden.

Weiterhin wurde die oben beschriebene Methodik zur Vorhersage der Oxidationsstabilität von PME und SME angewendet. Zur Bildung eines Kalibrationsdiagramms wurden PME und SME, die von Analytik-Service Gesellschaft (ASG) im Jahr 2014 geliefert wurden (Kraftstoffdaten siehe Anhang B2), jeweilig von null bis zwölf Stunden gemäß DIN EN 14112 gealtert. Die EEM-Spektren der PME- und SME-Referenzproben befinden sich in Anhang A12 und Anhang A13. Die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen für PME und SME sind in Tabelle 6-32 dargestellt:

*Tabelle 6-32: Die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen für PME und SME*

FAME	charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen [nm]
	360 nm/440 nm
PME	390 nm/455 nm
	400 nm/465 nm
	360 nm/435 nm
SME	410 nm/475 nm
	410 nm/670 nm
	490 nm/540 nm

Zur Validierung wurden für PME und SME jeweils fünf Proben künstlich von einem Mitarbeiter der Arbeitsgruppe gealtert. Durch multivariate Kalibration (PLS-Regression, siehe Teilkapitel 5.4) wurden der Alterungsgrad und die Oxidationsstabilität vorhergesagt (siehe Tabelle 6-33). Ebenfalls wurde die Oxidationsstabilität der FAME mit dem Rancimat bestimmt (siehe Tabelle 6-33).

In Abbildung 6-85 ist die gemessene und der vorhergesagte Oxidationsstabilität für die zu testenden PME- und SME-Proben dargestellt.

Tabelle 6-33: Reale Oxidationsstabilität (Rancimat) sowie die vorhergesagten Alterungsgrade und Oxidationsstabilitäten (Fluorimeter) von den zu testenden PME- und SME-Proben

FAME	Nr. der unbekannt Proben	Oxidationsstabilität nach Rancimat [h]	Vorhersagter Alterungsgrad [h]	Vorhersagte Oxidationsstabilität [h]
PME	1	7,51	0,0	9,70
	2	6,42	0,0	7,08
	3	3,33	0,0	3,34
	4	2,18	0,0	2,60
	5	0,03	2,38	0,0
SME	1	1,83	0,0	2,08
	2	0	0,0	0,27
	3	0	1,66	0,0
	4	1,64	0,0	2,16
	5	0,01	3,38	0,0

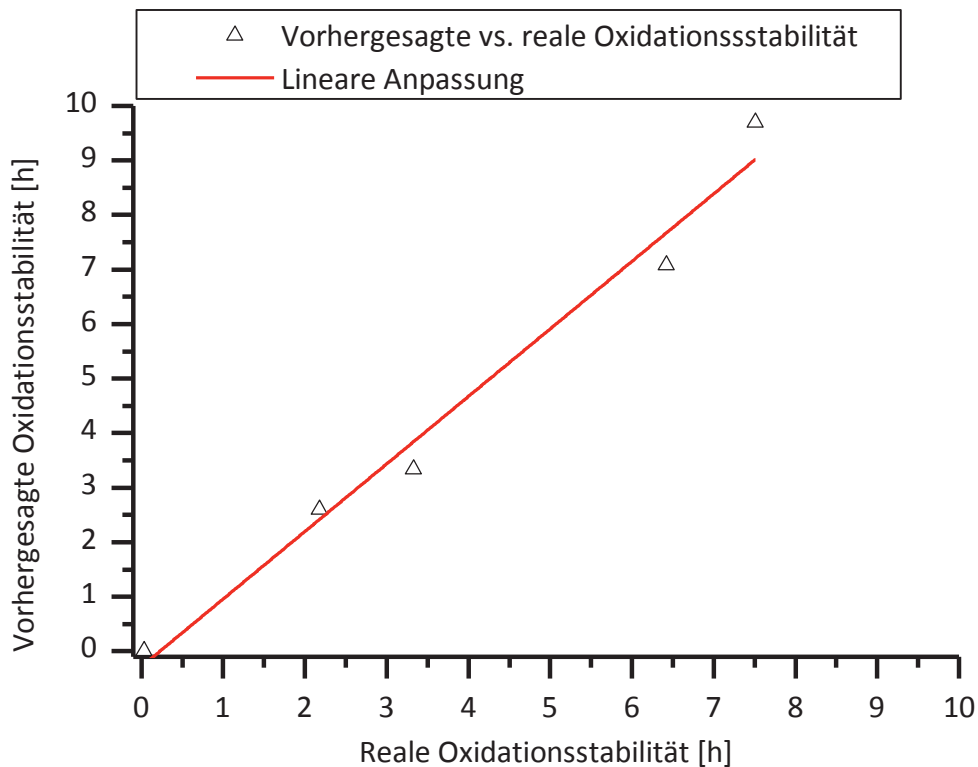


Abbildung 6-86: Vergleich der Oxidationsstabilität nach Fluorimeter- und mit Rancimat-Methode für unbekannte PME-Proben

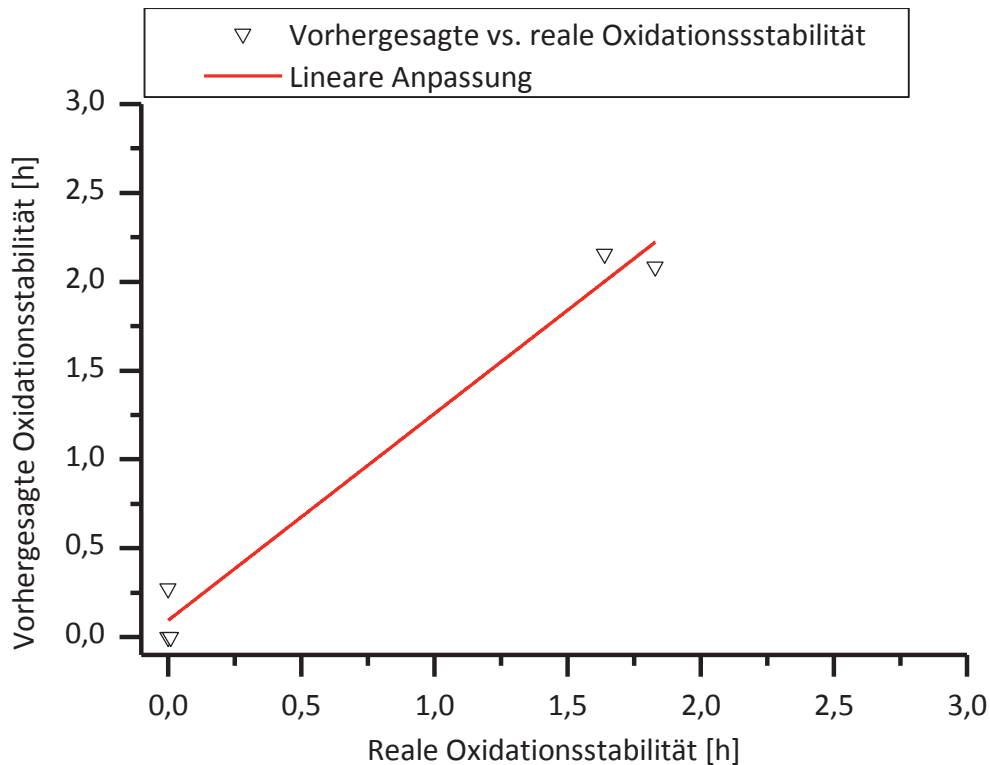


Abbildung 6-87: Vergleich der Oxidationsstabilität nach Fluorimeter- und mit Rancimat-Methode für unbekannte SME-Proben

Es ist zu sehen, dass für die beiden FAME-Proben ein hoher Korrelationsgrad (Korrelationskoeffizient für PME ist 0,99013 und für SME 0,99036) zwischen der vorhergesagten Oxidationsstabilität mit dem Fluorimeter und dem Rancimat besteht.

Meira et al. berichteten über die Vorhersage der Oxidationsstabilität von SME und Sojaöl anhand der gesamten statischen Fluoreszenzspektren mittels der multivariaten Datenanalyse (PLS-Regression) (Meira et al., 2011). Dabei wurden die gesamten statischen Fluoreszenzspektren (EEM von 24 Anregungswellenlängen zwischen 230 nm und 775 nm sowie 1.142 Emissionswellenlängen zwischen 230 nm und 800 nm) mittels der Hauptkomponenten-analyse explorativ analysiert, um die wichtigsten Informationen der statischen Fluoreszenzspektren zu extrahieren. Das Ergebnis der vorhergesagten Oxidationsstabilität zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen der statischen Fluoreszenz- und der Rancimat-Messung (Korrelationskoeffizient für Sojaöl ist 0,99276 und für SME 0,97951). Gegenüber der Arbeit von Meira et al. kann in Abbildung 6-85, Abbildung 6-86 und Abbildung 6-87 gezeigt werden, dass durch die Fluoreszenzintensität von zwei bis vier charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen der Antioxidantien und Oxidationsprodukte, die Oxidationsstabilität vorhergesagt werden kann.

Im Vergleich mit der Methode von Meira et al. ist der Vorteil dieser entwickelten Methodik, dass die verarbeitenden Daten erheblich reduziert werden können. Auch kann durch die Benutzung der Fluoreszenzintensität anstelle der Hauptkomponenten die Bewertung der Oxidationsstabilität einfacher und deutlicher durchgeführt werden. Dadurch können Laserdioden anstelle einer Lampe mit Monochromator als Anregungsquelle für einen Sensor

verwendet werden. Diese Vorteile sind für einen online Ölqualitätsensor hilfreich und wichtig. Außerdem wurde im Vergleich zur Arbeit von Meira et al. die Methodik in dieser Forschungsarbeit mit den externen FAME-Proben überprüft. Die Menge der charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen von FAME ist beschränkt (siehe Kapitelabschnitt 6.2.2). Die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen von FAME können mittels des Fluorimeters oder mit Literaturangabe einfach und schnell bestimmt werden. Somit scheint die direkte Bestimmung der Oxidationsstabilität von reinem FAME mit Hilfe der Fluoreszenzmethode, auch ohne eine lang dauernde Rancimat-Messung, möglich zu sein. Hierfür ist das Erstellen einer Datenbank mit Kalibrationsmodelle für verschiedene Biodieselsorten nötig.

Es muss beachtet werden, dass die Anwendung dieser Methodik und der Methode von Meira et al. zur direkten Bestimmung der Oxidationsstabilität von FAME mit synthetisierten Antioxidantien, FAME-Gemische oder Biodieselskraftstoffblends noch eingeschränkt ist. Die Einflussfaktoren, z. B. Zusammensetzung von synthetisierten Antioxidantien, Biodieselanteil, Aromaten, PAK usw., können bei der Bestimmung der Oxidationsstabilität nicht vernachlässigt werden, damit würde das entsprechende Kalibrationsmodell einen hohen Arbeitsaufwand erfordern.

#### 6.6.3.4 Vergleich und Validierung mit anderen Analyse-Methoden

Zur Validierung der Fluoreszenz-Messung und zur Untersuchung der Abweichung zwischen der Fluoreszenz- und Rancimat-Messungen werden die entsprechenden gealterten Kraftstoffe mit GC-MS, GPC, FTIR und Viskosimeter untersucht.

##### GC-MS-Analyse

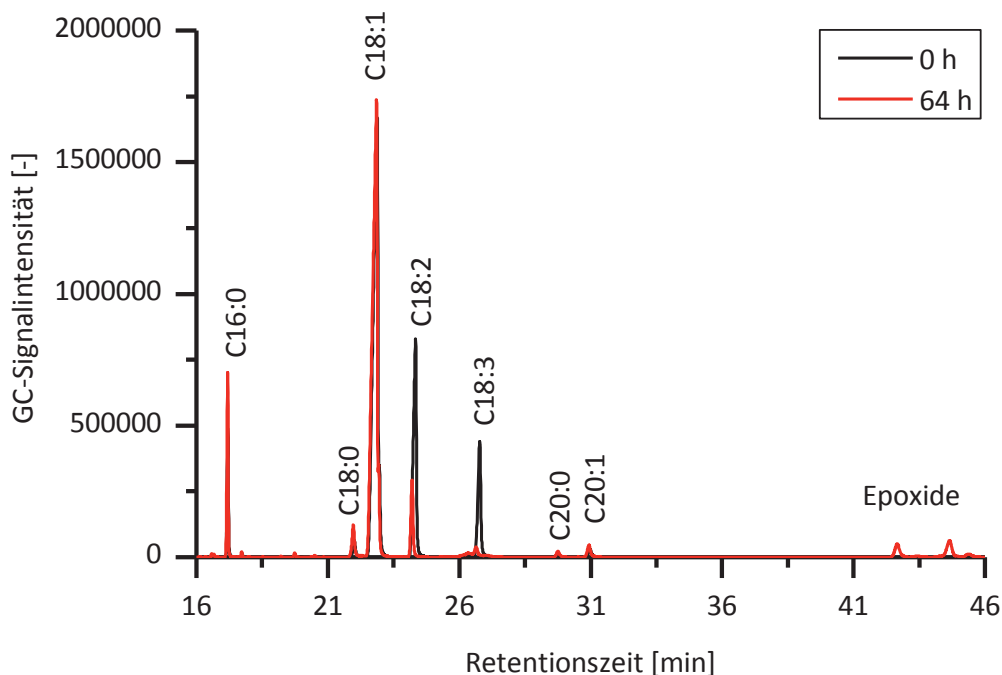


Abbildung 6-88: Gaschromatogramme für frischen und gealterten RME bei 64 Stunden (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

In Abbildung 6-88 sind zuerst die Chromatogramme für den frischen RME und den gealterten RME bei 64 Stunden dargestellt. GC-MS-Analyse wurde gezeigt, dass die ungesättigten Fettsäuremethylester (C18:1, C18:2, C18:3 und C20:1) während der Alterungszeit abgebaut und Epoxide (Methyl 9,10-Epoxyoctadecanoate) gebildet wurden. Die Messsignale der GC-MS-Analyse wurden auf das Signal von Hexadecansäuremethylester C16:0 normiert, der aufgrund fehlender ungesättigter Bindungen während der Alterung stabil bleibt und deshalb als Referenz genutzt wird.

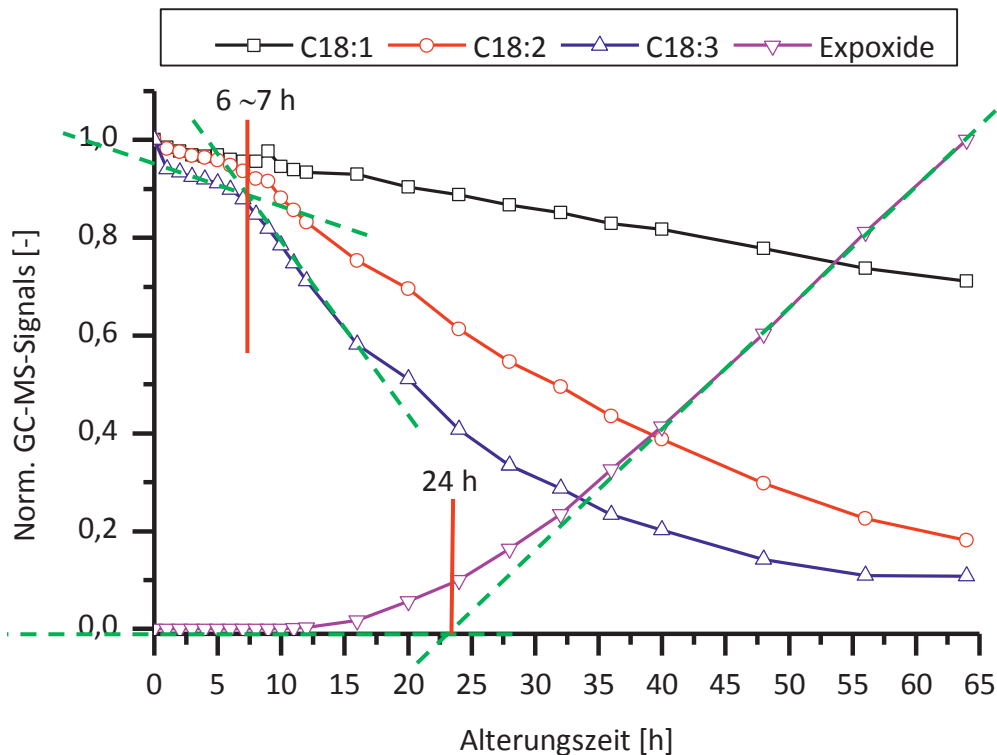


Abbildung 6-89: Zeitliche Messungen von C18:1, C18:2, C18:3 und Epoxiden von gealtertem RME mittels der GC-Methode (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

In Abbildung 6-89 ist der zeitliche Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester C18:1, C18:2, und C18:3 sowie der Epoxide dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Signale für jede Komponente auf den maximalen Wert normiert. Es ist zu erkennen, dass bereits zu Beginn der Alterung der Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester erkennbar ist und die deutliche Veränderungen für die ungesättigten Fettsäuremethylester nach einer bestimmten Alterungszeit (zwischen 6 bis 10 Stunden) auftraten, die sich an der Induktionszeit aus den Rancimat-Tests (6,3 Stunden, siehe Abbildung 6-75) und den Fluoreszenz-Messungen (6,8 Stunden, siehe Abbildung 6-79) annähert.

Abbildung 6-89 zeigt ferner, dass Epoxide bis 10 Stunden nicht erkannt werden konnten. Danach sollte die Bildung der Epoxide nach einer bestimmter Alterungsdauer (ca. 24 Stunden) durch einen Reaktionsmechanismus pseudo-nullter Ordnung beschrieben werden. Das heißt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der Edukte ist. Die mögliche Ursache ist: Die Zwischenprodukte Hydroperoxide anstelle Epoxide konnten



zuerst gebildet werden, wodurch war die Bildungszeit von Epoxide größer als die Induktionszeit von ungesättigten Fettsäuremethylestern. Nach einer Alterungsdauer von 24 Stunden ist ein deutlicher Rückgang der ungesättigten Fettsäuremethylester festzustellen, der zu einem linearen Anstieg der Epoxide führt. Die Sauerstoffmenge während der Alterung war konstant und somit auch fortlaufend im Überschuss vorhanden. Damit war die Bildungsreaktionsgeschwindigkeit von Epoxiden fast unabhängig von der Konzentration der Edukte (wie Reaktion pseudo-nullter Ordnung).

In Abbildung 6-90 ist zur Untersuchung des Abbaureaktionsmechanismus die logarithmische Auftragung der normierten GC-MS-Signale (nach der Induktionszeit) von C18:1, C18:2 und C18:3 gegen die Alterungszeit dargestellt.

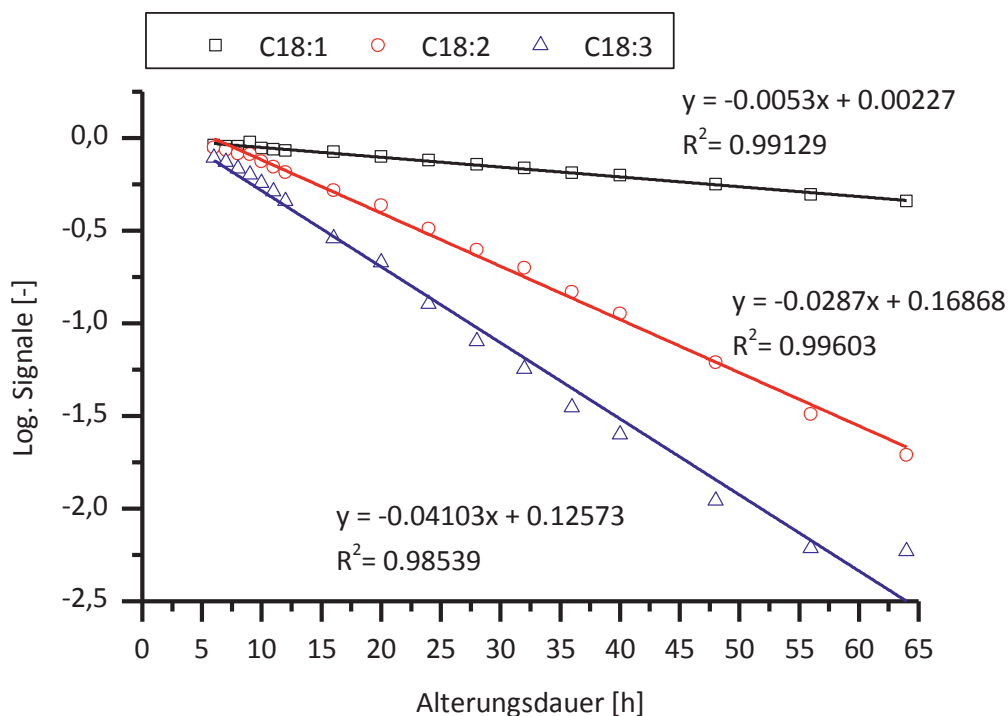


Abbildung 6-90: Logarithmierte Werte der GC-MS-Signale über der Alterungsdauer für RME (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Eine sehr gute lineare Beziehung ist in Abbildung 6-90 zu sehen. Damit kann der Abbau solcher ungesättigten Fettsäuremethylester durch einen Reaktionsmechanismus erster Ordnung beschrieben werden. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante, die durch die Steigung der Geraden beschrieben wird, von C18:3, C18:2 und C18:1 ist ca. 8 zu 5 zu 1. Die Alterungsgeschwindigkeit von C18:3 ist demnach ungefähr achtmal schneller als die von C18:1. Die Ergebnisse entsprechen der Literatur (Jain und Sharma, 2012; Chuck et al., 2012; Bär et al., 2013).

### GPC-Analyse

Zusätzlich wurden gelpermeationschromatographische Messungen (GPC) der Proben durchgeführt, um Oligomere im gealterten RME zu detektieren, die durch die GC-MS-Analyse nicht analysiert werden konnten.

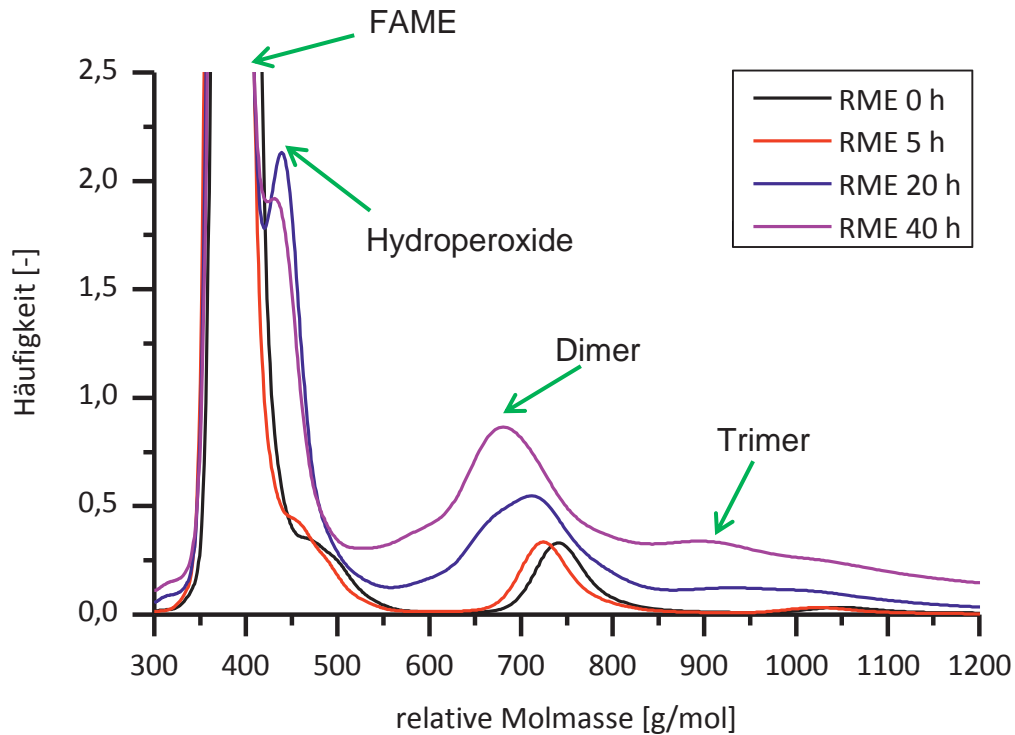


Abbildung 6-91: Auswertung der GPC-Messungen von frischem und gealtertem RME (0 h, 5 h, 20 h und 40 h), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Abbildung 6-91 zeigt das Messsignal des Brechungsindexdetektors der GPC-Messungen von frischem und gealtertem RME. Es ist zu sehen, dass mit fortlaufender Alterungsdauer der Anteil von großen Molekülen zunimmt und der von Fettsäuremethylestern abnimmt. In der Literatur wurde berichtet, dass im Vergleich zum Messsignal von Fettsäuremethylester (z. B. Z-9-Octadecensäuremethylester (C18:1)) mit bekannter Molmasse Oligomere nach ihren relativen Molmassen eingeordnet werden konnten (Chuck et al., 2012; Kerkering, 2014). Im Folgenden wird die Einordnung der Hydroperoxide, Epoxide und Oligomere (Dimere, Trimere) in gealtertem RME untersucht, die als signifikante Fluorophore bei der Fluoreszenz-Messung verwendet wurden.

Die aus Epoxidierung des Z-9-Octadecensäuremethylesters (nach der Methode von (Lie Ken Kie und Pasha, 1998)) hergestellten Epoxide wurden den GPC-Messungen von RME 40 Stunden gegenübergestellt (Abbildung 6-92). Hierbei zeigt sich, dass es zu einer Überlagerung des vom RME erzeugten Peaks und der Epoxide bei einer relativen Molmasse von ca. 380 g/mol kommt. Abbildung 6-92 zeigt verdeutlicht, dass im synthetisierten Epoxid neben dem Hauptpeak auch ein Peak bei ca. 440 g/mol detektiert wird. Hierbei handelt es sich möglicherweise um Hydroperoxide, eine instabile Vorstufe der Epoxide und Oligomere, die mittels GC/MS nicht detektierbar sind. Dieser im synthetisierten Epoxid vorhandene Peak ist auch im RME enthalten (Abbildung 6-91), welcher sich während der Alterung zunächst auf- und mit fortlaufender Alterungsdauer wieder abbaut. Dieser Befund entspricht der Literatur: Der Literatur ist zu entnehmen, dass Hydroperoxide während der Alterung von RME



zunächst aufgebaut und anschließend wieder abgebaut werden (Ogawa et al., 2008; Laguerre et al., 2007; Kongbonga et al. 2011).

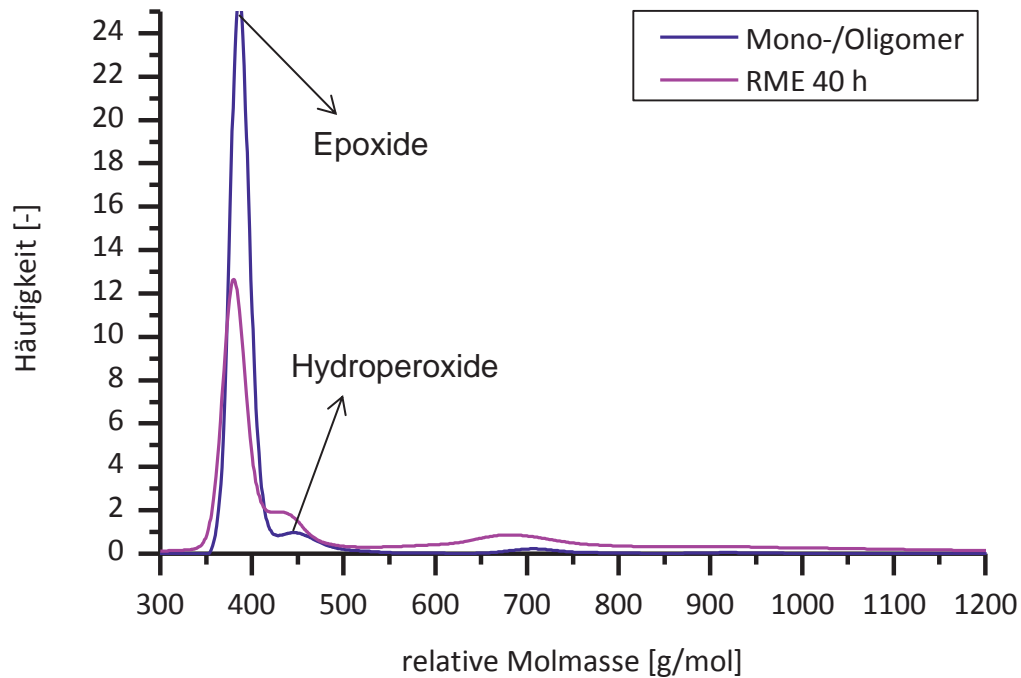


Abbildung 6-92: Massenverteilung vom gealterten RME 40 h und Epoxide (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Zur besseren Übersichtlichkeit wurde das Massenverteilungsfenster vergrößert (Abbildung 6-93). Dabei wurden die während der Epoxidsynthese entstehenden Di- und Trimere den gebildeten Di- und Trimeren des gealterten RME, gegenübergestellt. Hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

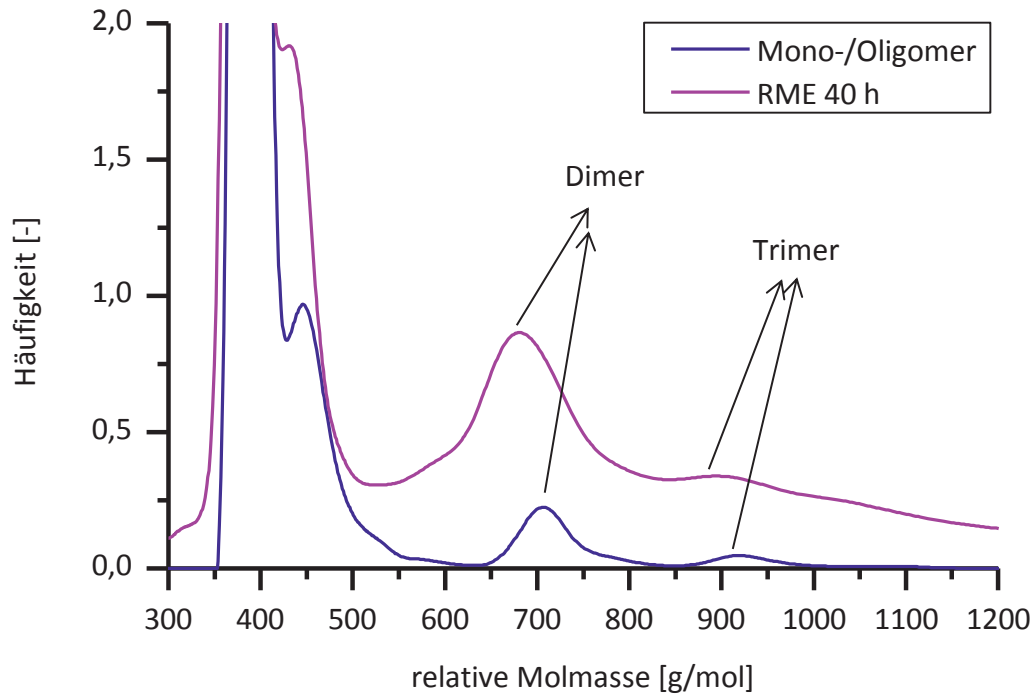


Abbildung 6-93: Vergrößerung der Massenverteilung von gealtertem RME 40 h und Epoxide (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Weiterhin enthält schon der frische RME höhermolekulare Anteile (siehe Abbildung 6-91). Hierbei handelt es sich vermutlich um Glyceride, die bei der Umesterung des Pflanzenöls nicht vollständig umgesetzt wurden. Zur Verifizierung wurde ein Glyceridgemisch-Standard (Mono-/Di-/Triglyceride aus Z-9-Octadecensäuremethylester (C18:1)) mittels GPC gemessen und mit denen des frischen RME verglichen (Abbildung 6-94).

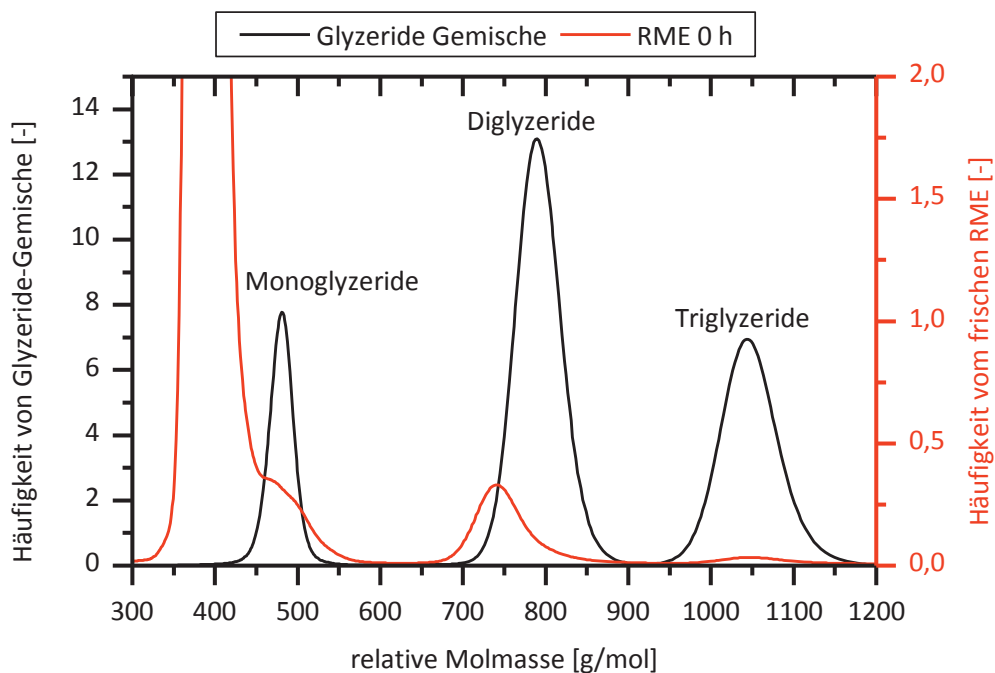


Abbildung 6-94: Massenverteilung von frischem RME und einem Standard bestehend aus Mono-, Di- und Triglyceriden

Es ist zu erkennen, dass die Molmassen der großen Moleküle von frischem RME mit dem Molmassebereich der Mono-/Di-/Triglyzeride übereinstimmen. Die geringfügige Abweichung der Peaks kann damit erklärt werden, dass im RME neben dem Z-9-Octadecensäuremethylester (C18:1), welches ausschließlich zur Synthese der Epoxide verwendet wurde, auch C18:2 und C18:3 Anteile vorhanden sind. Auch diese Anteile können aufgrund ihrer ungesättigten Verbindung während ihrer Oxidation epoxidiert werden.

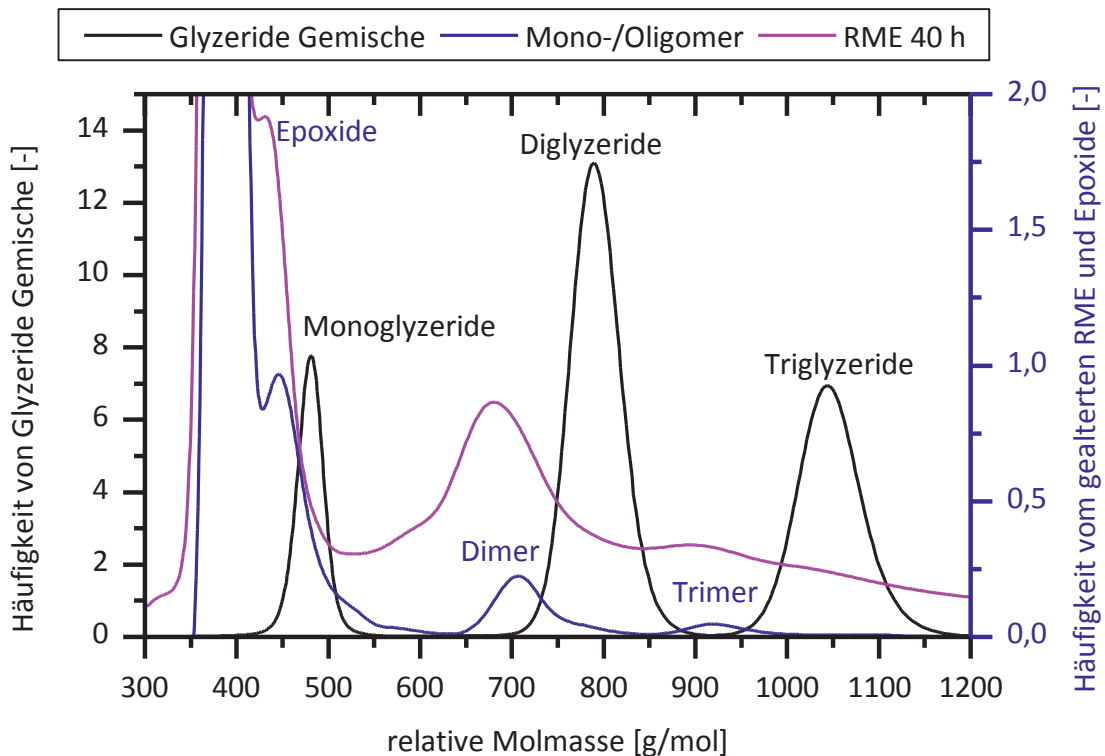


Abbildung 6-95: Massenverteilung von gealtertem RME, von Mono-/Oligomer und von einem Standard aus Mono-, Di- und Triglyceriden (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Ausgehend aus den bisherigen Ergebnissen kann nun auch die in Abbildung 6-91 gezeigte Verschiebung der Di- und Trimere hin zu kleineren Molmassen während der Alterung erklärt werden: Diese weisen anfangs eine höhere relative Molmasse im frischen RME enthaltenen Mono-/Di-/Triglyzeride (480 g/mol, 790 g/mol und 1044 g/mol) auf, als die der gebildeten Epoxide, Dimere und Trimere (440 g/mol, 700 g/mol und 920 g/mol) während der Alterung (Abbildung 6-95). Im Hinblick auf die GPC-Resultate werden mit zunehmender Alterung die Glyzeridanteile im RME durch die gebildeten Oligomere überlagert.

Zum Vergleich wurden die alterungszeitabhängigen GPC-Signale von der relativen Molmasse 440 g/mol und die Fluoreszenz-Signale bei EX/EM = 400 nm/450nm (von Hydroperoxiden) in Abbildung 6-96 aufgetragen.

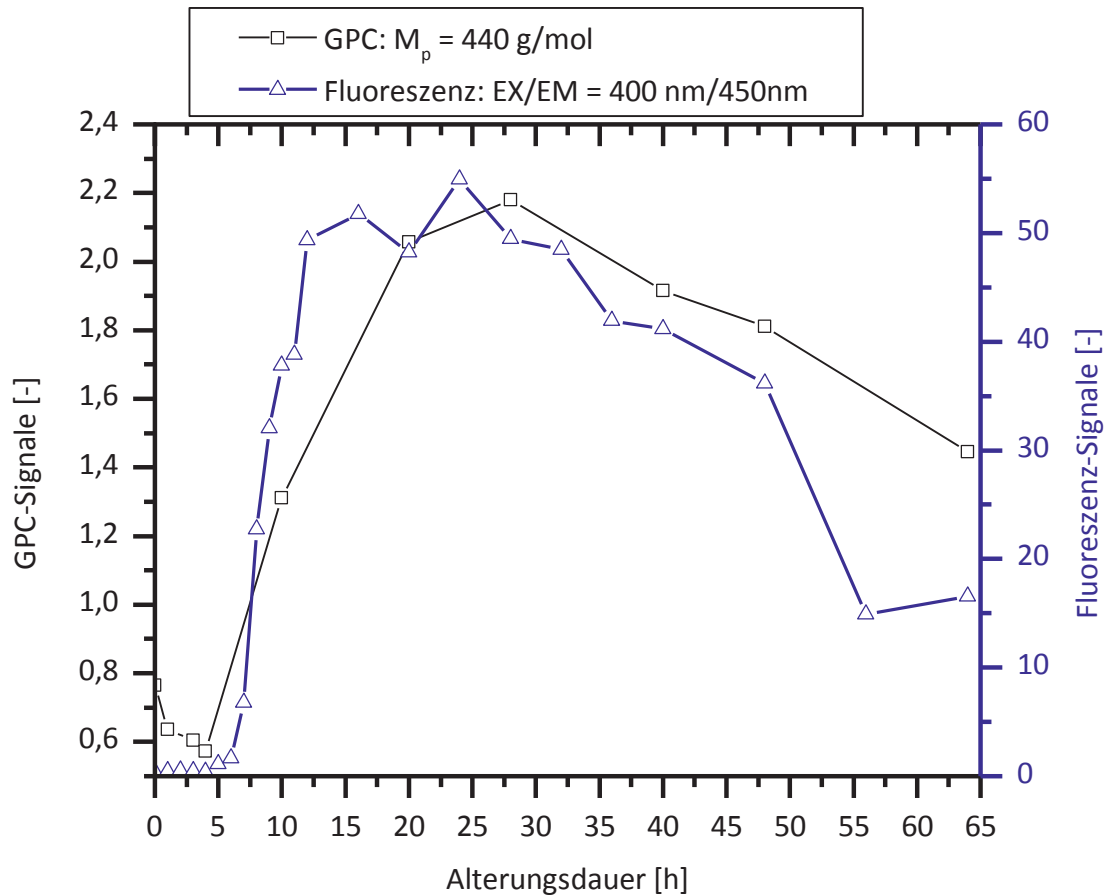


Abbildung 6-96: Vergleich der alterungszeitabhängigen GPC- und Fluoreszenz-Signale von Hydroperoxiden

Es ist zu sehen, dass die Messungen von Hydroperoxiden mit beiden Methoden miteinander sehr gut übereinstimmen. Auch konnte die Induktionszeit aus den GPC-Messungen auf ca. sechs Stunden bestimmt werden.

#### FTIR-Analyse

Die IR-Absorptionsspektren des frischen und gealterten RME 64 h sind in Abbildung 6-97 dargestellt. Nach Tabelle 4-4 konnten die Funktionsgruppen in RMEalt der Wellenzahl zugeordnet werden. So wurden die Infrarotbande bei  $3010\text{ cm}^{-1}$  den C-H-Streckschwingungen von Alkenylverbindungen und bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  O-H-Streckschwingung von Alkoholen und Säuren zugeordnet. Die Absenkung der Alkenyl-Gruppe ( $3010\text{ cm}^{-1}$ ) zeigte deutlich den Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester während der Alterung. Hingegen wurde durch die Zunahme der OH-Gruppe ( $3640\text{ cm}^{-1}$ ) die Bildung der Oxidationsprodukte bestätigt.

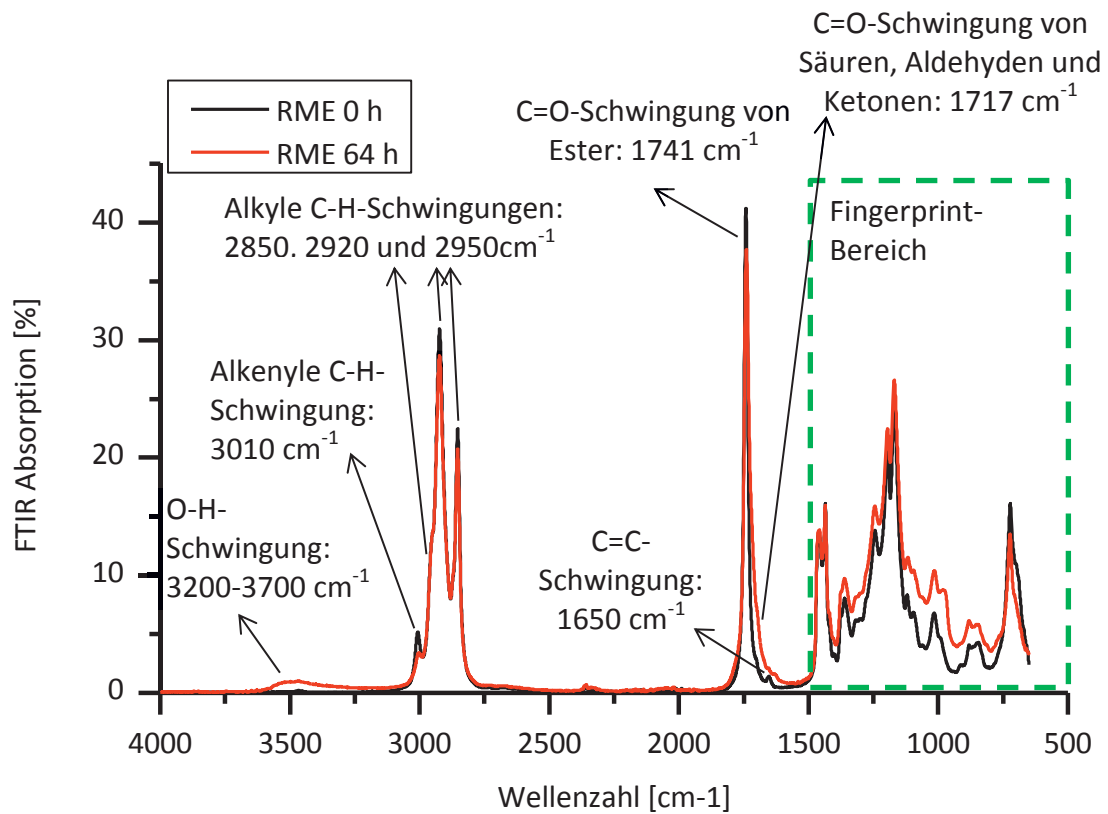


Abbildung 6-97: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten RME bei Alterungsdauern von 0 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

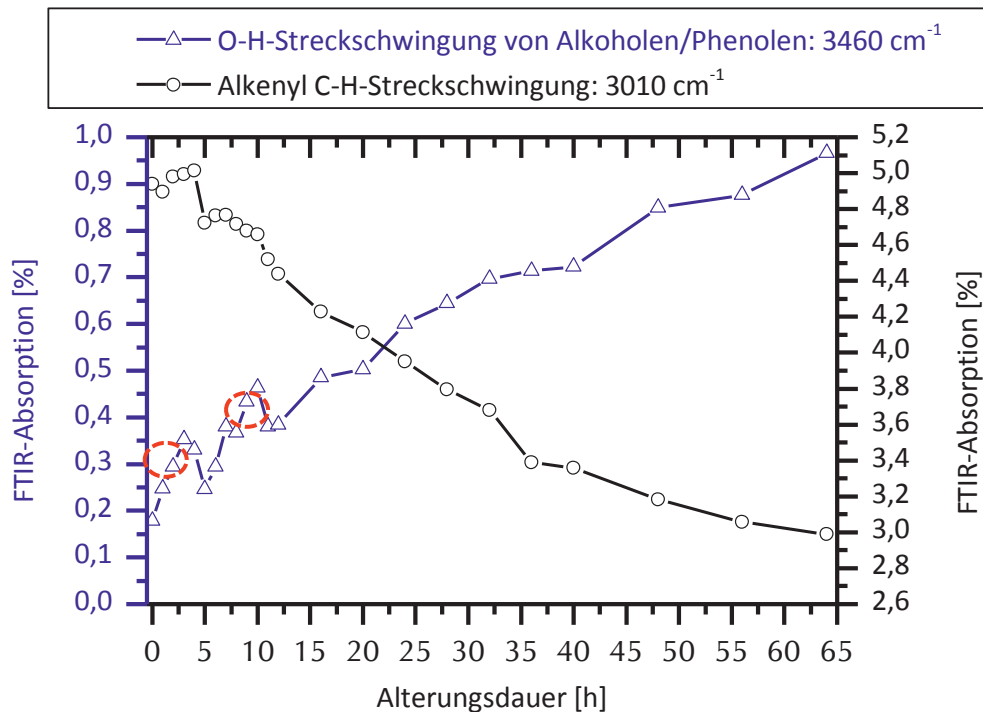


Abbildung 6-98: Vergleich der alterungszeitabhängigen FTIR-Absorptionen von Alkenyl C-H- und OH-Gruppen (bei den 3010  $\text{cm}^{-1}$  und 3460  $\text{cm}^{-1}$ ), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)



Die alterungszeitabhängige IR-Absorption bei 500 und 4000  $\text{cm}^{-1}$  sind in Abbildung 6-98 dargestellt. Es ist zu sehen, dass das Signal der Alkenyl C-H-Streckschwingung (3010  $\text{cm}^{-1}$ ) aufgrund des Abbaus der ungesättigten C=C-Bindungen (siehe GC-MS-Analyse in Abbildung 6-89) ab der vierten Stunde kontinuierlich absank. Die O-H-Streckschwingung von Alkoholen/Phenolen stieg bereits ab der ersten Stunde an und erhöhte sich während der Alterung kontinuierlich. Diese Ergebnisse entsprechen der Literatur (Fang und McCormick, 2006; Kerkering, 2014). Jedoch gab es zwei Haltepunkte, einen bei vier Stunden und einen bei elf Stunden, an denen die O-H Streckschwingungen absanken. Die mögliche Ursache ist, dass sich die Alkohole bei den Alterungszeitpunkten in Säuren umwandelten (Fang und McCormick, 2006).

Im Vergleich mit den Fluoreszenz-Messungen von Hydroperoxiden/Oligomeren (zwei Induktionszeiten: 6,8 Stunden und 44 Stunden) ist zu sehen, dass der erste Induktionszeitpunkt bei der Fluoreszenz-Messung für die Hydroperoxide nach dem Abbau der alkenylen C-H-Gruppen (4 - 5 Stunden) auftraten (siehe Abbildung 6-99).

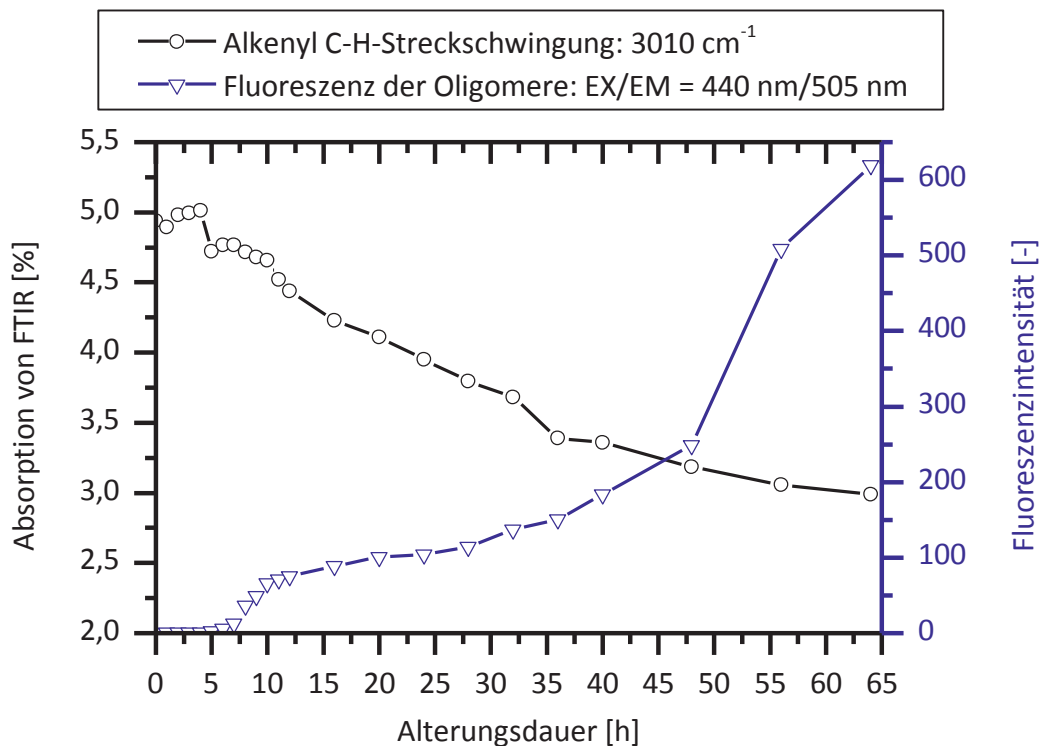


Abbildung 6-99: Fluoreszenz-Messungen vs. FTIR-Messungen für RMEalt (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

### Viskosimeter-Analyse

In Abbildung 6-100 sind die kinematische Viskosität (bei 40 °C) und die Dichte (bei 15 °C) von RME zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten 0, 10 und 64 Stunden gezeigt.

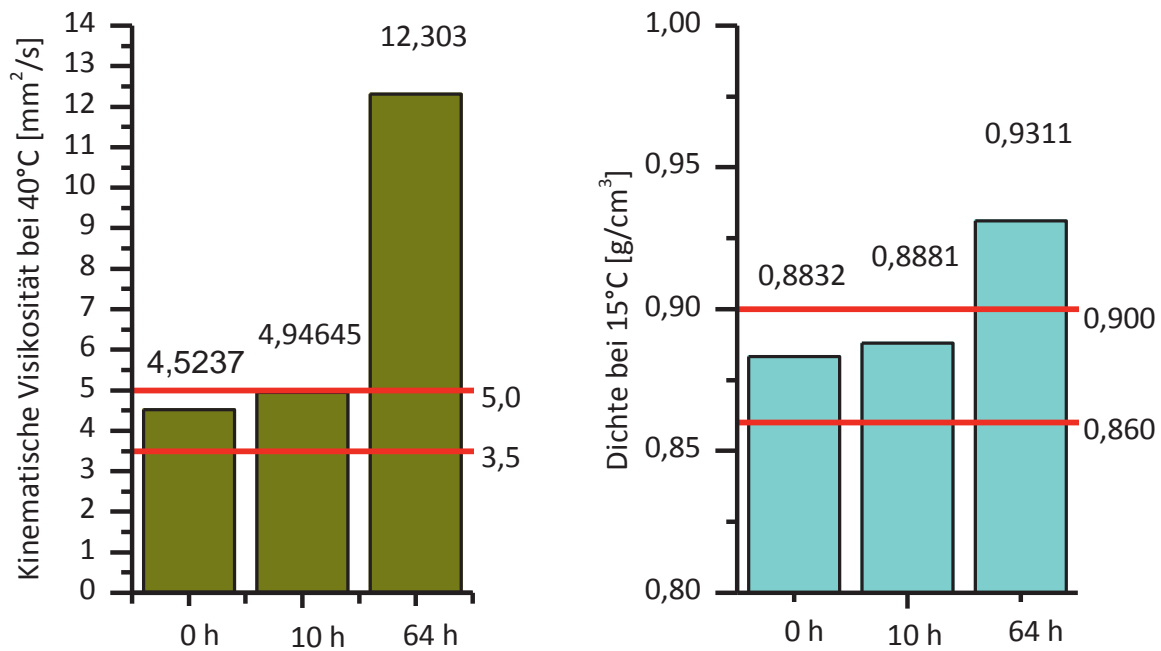


Abbildung 6-100: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (links) von RME zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

Es ist zu sehen, dass die kinematische Viskosität von RME zum Alterungszeitpunkt 10 h die Obergrenze (5 mm<sup>2</sup>/s, rote Linie in Abbildung 6-100 links, gemäß DIN EN 14214) erreichte. Dagegen war die Dichte der gealterten RME bis 10 h noch kleiner als die Obergrenze (0,90 g/cm<sup>3</sup>, rote Linie in Abbildung 6-100 rechts, gemäß DIN EN 14214). Es ist ein starker Anstieg der kinematischen Viskosität und der Dichte im Alterungszeitbereich zwischen zehn Stunden und 64 Stunden festzustellen. Vergleich mit den Fluoreszenz- und Rancimat-Messungen wird die Zunahme der kinematischen Viskosität und der Dichte nicht von Säuren, sondern von den Oligomeren verursacht. In Abbildung 6-101 werden die zeitabhängigen Verläufe für die Viskosität/Dichte der gealterten RME und für die Fluoreszenz-Messungen der dazu gehörten Oligomere verglichen. Ferner wird die Korrelation der beiden physikalischen Parameter mit der Fluoreszenz-Messungen in Abbildung 6-102 dargestellt.

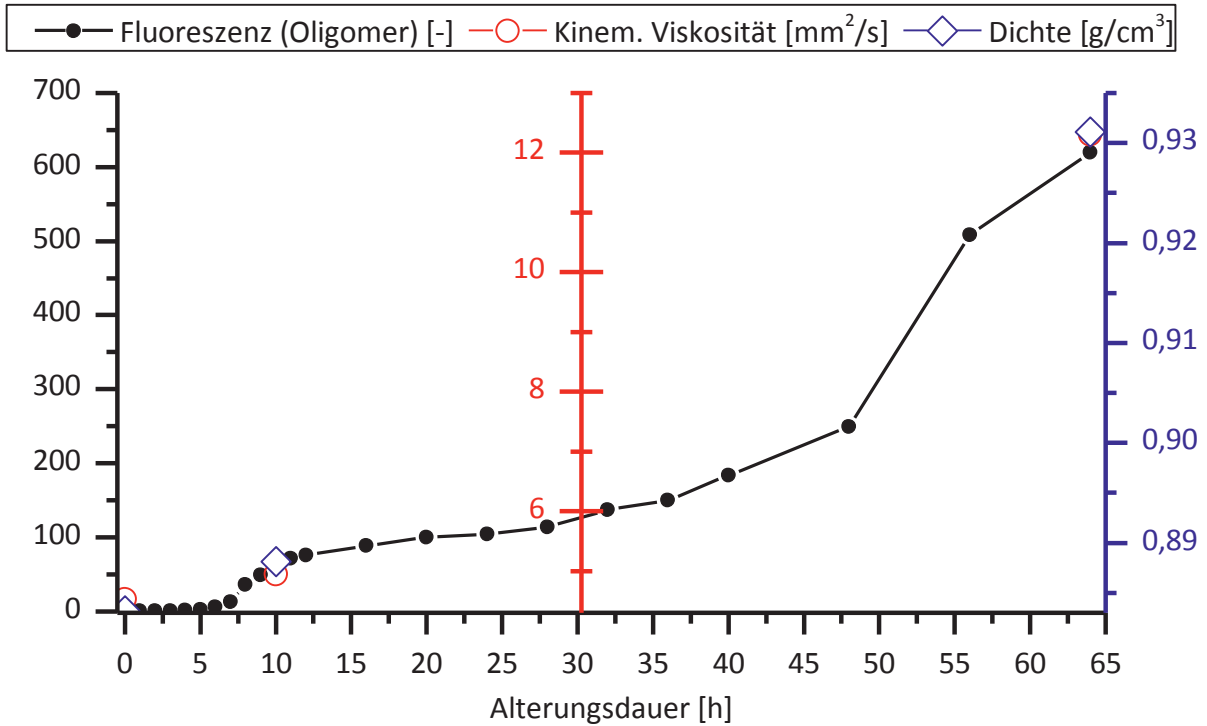


Abbildung 6-101: Vergleich von kinematischer Viskosität, Dichte und der Fluoreszenz-Messung von Oligomeren (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)

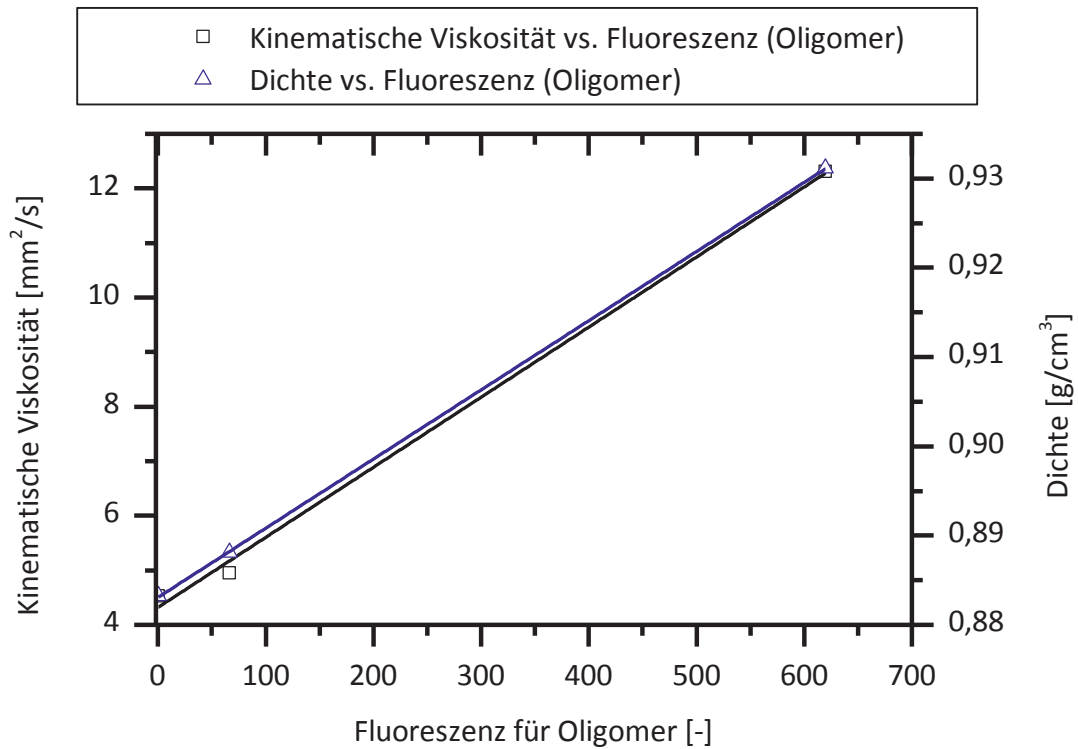


Abbildung 6-102: Korrelation zwischen der kinematischen Viskosität/Dichte und den Fluoreszenz-Messungen von Oligomeren (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL RME, 350 mL/min Luft)



Abbildung 6-102 zeigte einen gleichen Trend für die Änderung der physikalischen Parameter und der Fluoreszenzintensität von Oligomeren in RME während der Alterung. Das heißt, dass es einen Zusammenhang zwischen den Oxidationsprodukten (Hydroperoxiden und Oligomeren) und den physikalischen Eigenschaften geben könnte und daher die Bewertung der Kraftstoffqualität mit Fluoreszenz-Methode möglich sein kann.

#### 6.6.4 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung der Oxidationsstabilität von fossilem Referenzdieselmotorkraftstoff ( $DK_{Ref}$ ) und HVO

Die gealterten  $DK_{Ref}$  und HVO wurden mittels Fluorimeter gemessen (EEM-Spektren von null bis 64 Stunden siehe Anhang A14 und Anhang A15). Beispielhaft sind die EEM-Fluoreszenzspektren von  $DK_{Ref}$  und HVO bei Alterungszeiten von 0, 10, 20 und 64 Stunden in Abbildung 6-103 und Abbildung 6-104 dargestellt.

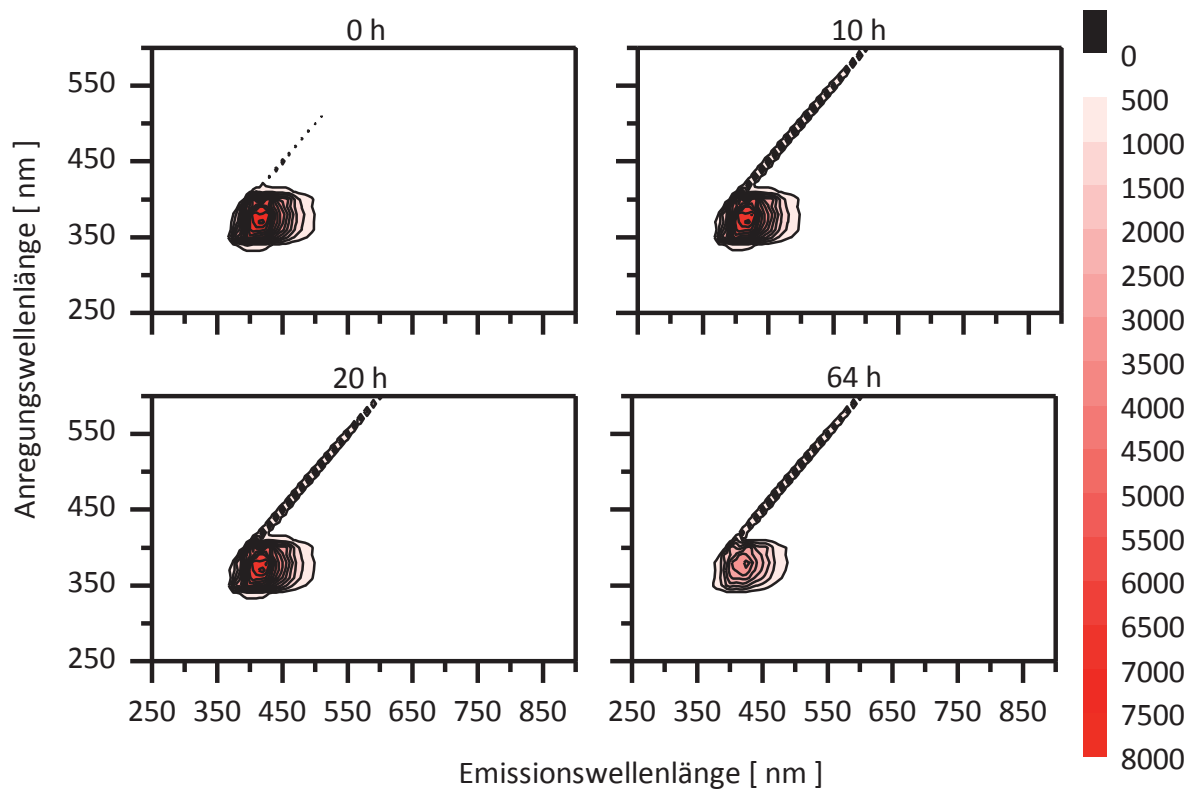


Abbildung 6-103: 3D EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem  $DK_{Ref}$  bei 0 h, 10 h, 20 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL  $DK_{Ref}$ , 350 mL/min Luft)

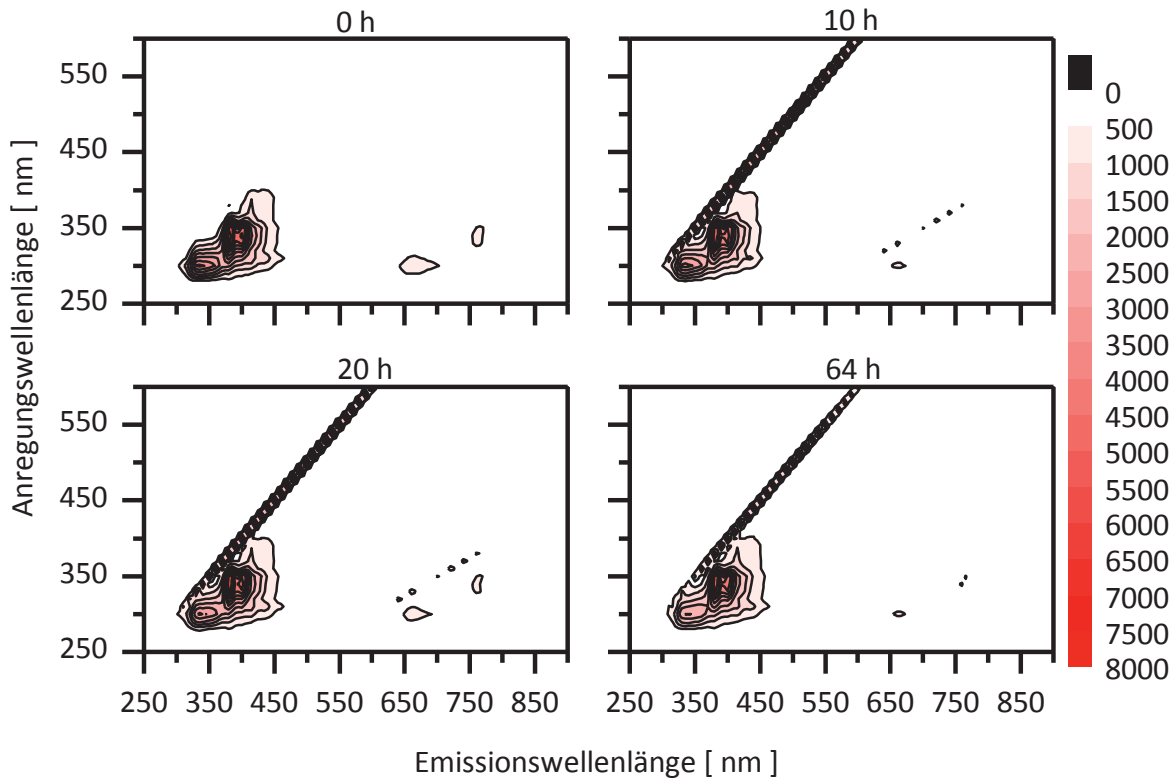


Abbildung 6-104: 3D EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem HVO bei 0 h, 10 h, 20 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO, 350 mL/min Luft)

Es ist zu erkennen, dass im Gegensatz zum RME die beiden Kraftstoffe während den gleichen Alterungsbedingungen viel stabiler waren. Die charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen von  $DK_{Ref}$ , HVO und RME unterscheiden sich voneinander, da ihre Hauptfluorophore nicht gleich sind. In Abbildung 6-105 wurde die Emissionsspektren bei den jeweiligen charakteristischen Anregungswellenlängen für die Diesekraftstoffe bei den Alterungszeitpunkten von 0, 5, 10, 20, 40 und 64 Stunden gezeigt. Die Absorptions-/Emissionsmaxima sind für  $DK_{Ref}$  370 nm/422 nm und für HVO 340 nm/380 nm.

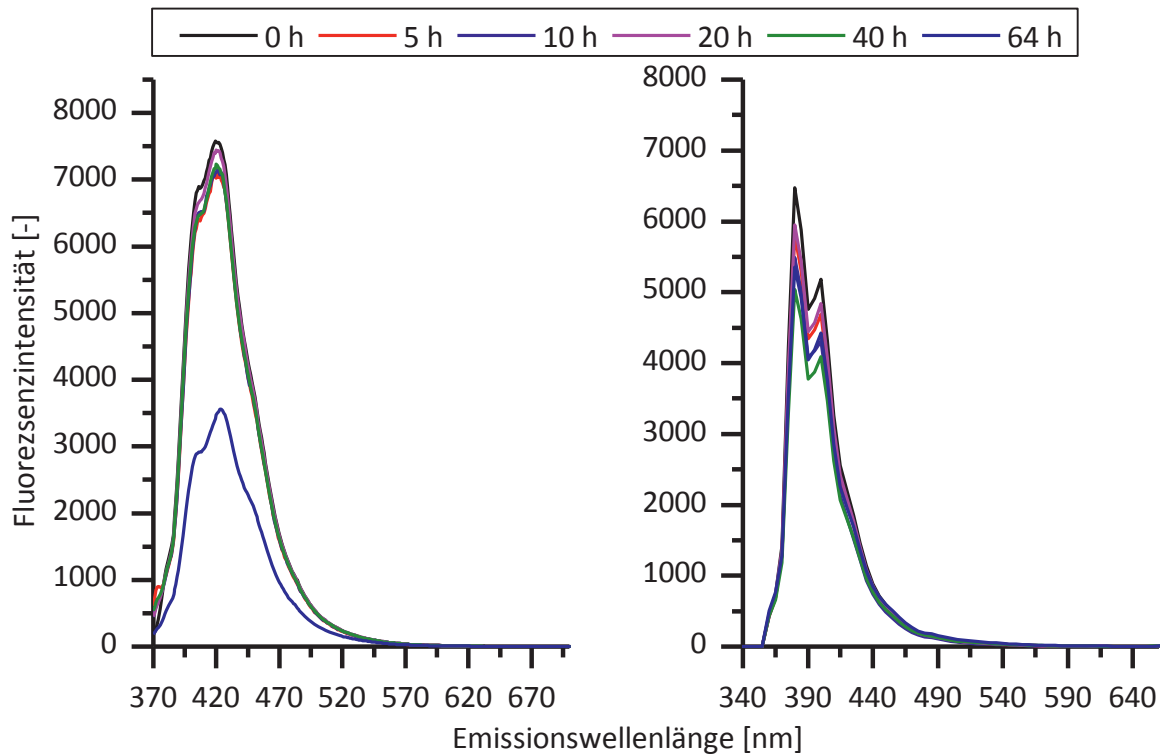


Abbildung 6-105: Emissionsspektren von den  $DK_{Ref}$  (EX = 370 nm, links) und HVO (EX = 340 nm, rechts) bei den Alterungszeitpunkten von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL  $DK_{Ref}$  und HVO, 350 mL/min Luft)

Es ist zu sehen, dass für die beiden Dieselkraftstoffe die Emissionsspektren während der Alterung ähnlich blieben. Jedoch war die Fluoreszenzintensität von  $DK_{Ref}$  von 64 Stunden deutlich kleiner als die der anderen Alterungszeitpunkte.

Die alterungszeitabhängigen Fluoreszenzintensität bei den jeweiligen Wellenlängen für  $DK_{Ref}$  und HVO sind in Abbildung 6-106 dargestellt. Für  $DK_{Ref}$  ergab sich eine Induktionszeit von 50 Stunden. Für HVO konnte keine Induktionszeit bestimmt werden. Sie lag über 90 Stunden. Die Ursache für die Veränderung der  $DK_{Ref}$  war vermutlich der Abbau der im fossilen Dieselkraftstoff beinhaltenen PAK. Dieser wird in den nächsten Abschnitt mit alternativen Methoden untersucht.

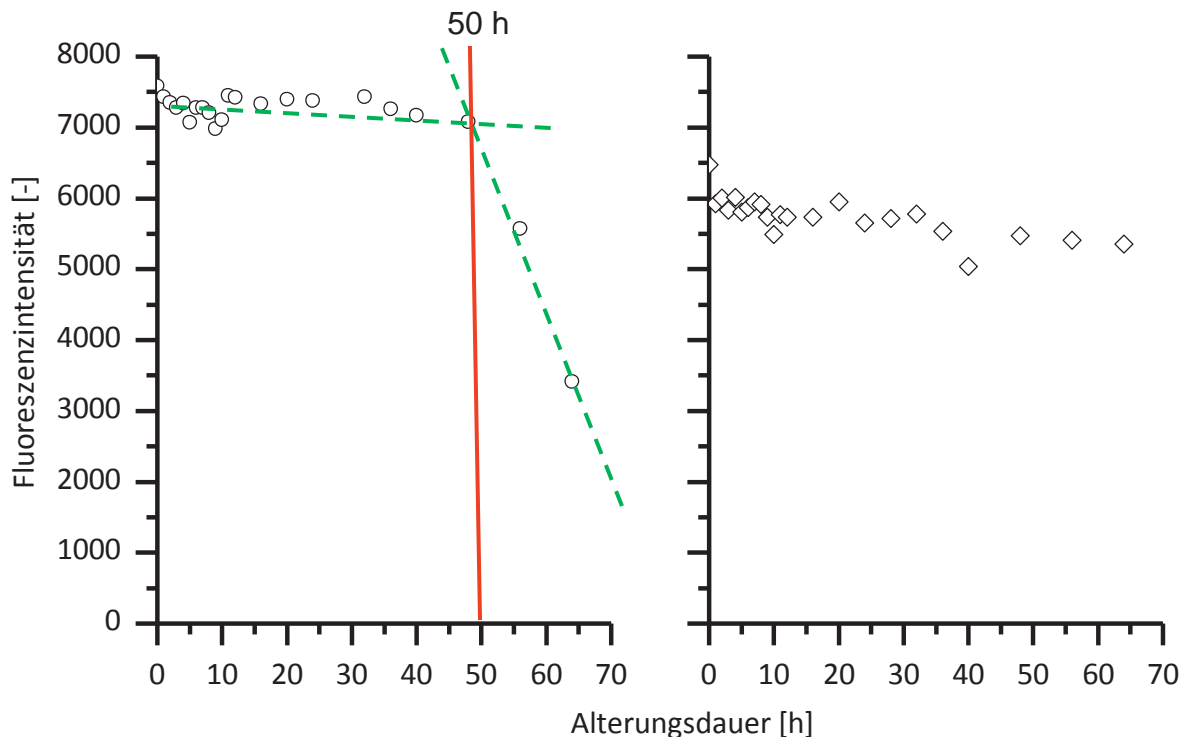


Abbildung 6-106: Alterungszeitabhängige Fluoreszenzintensität von  $DK_{Ref}$  (links) und HVO (rechts) (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL  $DK_{Ref}$  und HVO, 350 mL/min Luft)

Die Oxidationsstabilität mittels Rancimat-Test wurde entsprechend Kapitelabschnitt 6.6.3.2 wie in Tabelle 6-29 festgestellt. Es zeigt sich, dass HVO während des Alterungsverfahrens nach 90 Stunden noch stabil war und  $DK_{Ref}$  eine Induktionszeit von ca. 80 Stunden aufwies. Für HVO zeigten die beiden Methoden ein gleiches Ergebnis: HVO war während der ganzen Alterung stabil und hat kaum Einfluss auf die Kraftstoffqualität. Für  $DK_{Ref}$  war die Abweichung der Induktionszeit mit den beiden Methoden deutlich. Die mögliche Ursache kann wie folgt erklärt werden: Bei 50 Stunden wurden nur die Fluorophoren (Aromaten) abgebaut und damit konnte die Änderung der Fluoreszenzintensität erkannt werden. In dem weiteren Alterungsverfahren (bis 80 Stunden) begannen sich die Säuren zu bilden. Im folgenden Kapitelabschnitt wurde dies durch die andere Analyse-Methode überprüft und validiert.

### GC-MS-Analyse

Die Gaschromatogramme für den frischen  $DK_{Ref}$  und für den gealterten  $DK_{Ref}$  bei 64 Stunden sind in Abbildung 6-107 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Peaks und damit die im Kraftstoff vorkommenden Substanzen fast identisch sind. Die größten Unterschiede zwischen den beiden Gaschromatogrammen sind bei den Retentionszeiten von 7,466 min und 8,135 min (Abbildung 6-107 rechts) zu erkennen. Durch eine MS-Analyse wurden für die Retentionszeiten 1,3,5-Trimethyl-Benzol und 1-ethyl-2,4-dimethyl-Benzol erkannt. Abbildung 6-108 zeigt, dass während der Alterung diese Aromaten mit Seitenketten (Alkylaromaten) in  $DK_{Ref}$  abgebaut wurden.

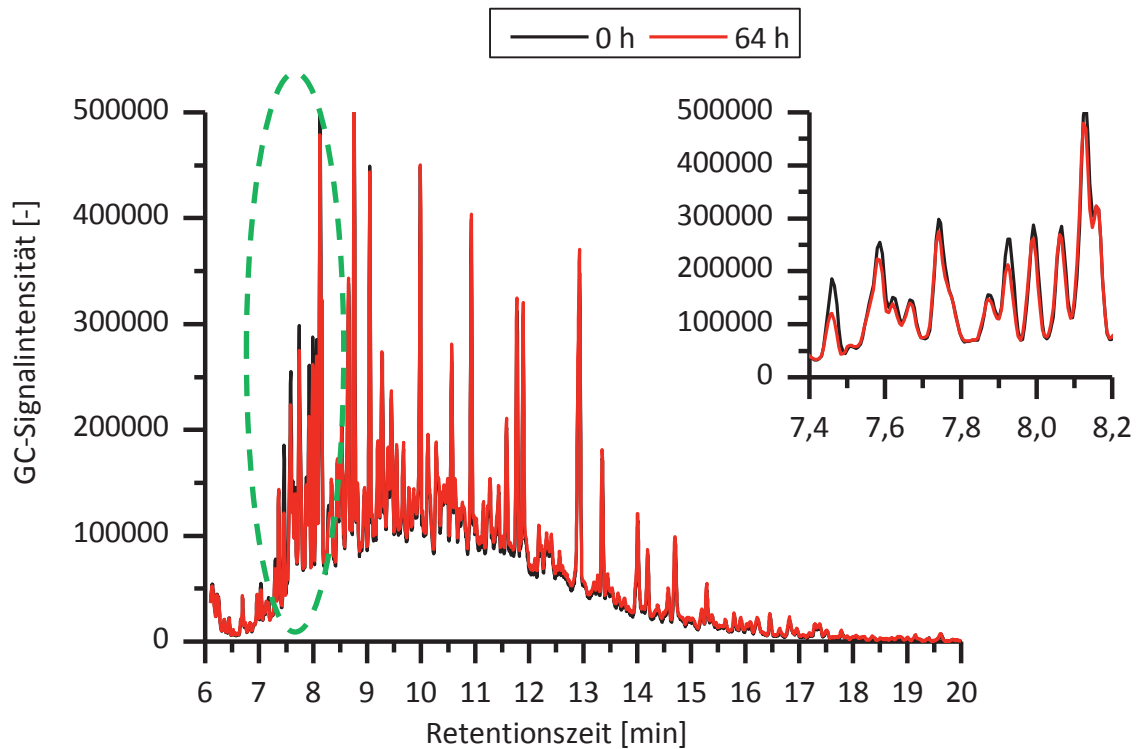


Abbildung 6-107: Gaschromatogramme für den frischen  $DK_{Ref}$  und für den gealterten  $DK_{Ref}$  bei 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL  $DK_{Ref}$  und HVO, 350 mL/min Luft)

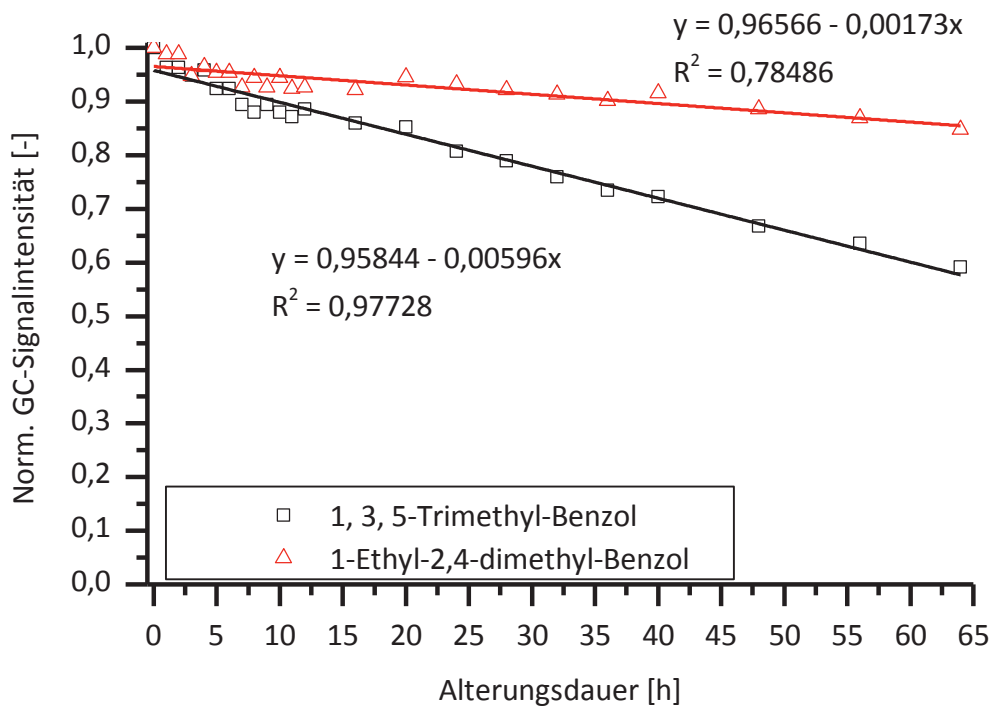


Abbildung 6-108: Zeitliche Messungen der Alterung von  $DK_{Ref}$  mittels der GC-Methode (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL  $DK_{Ref}$ , 350 mL/min Luft)

Alkylaromaten weisen eine niedrigere Stabilität auf als Alkane, Cycloalkane und reine Aromaten (Buddrus, 2003). Vermutlich wurden ähnlich wie Antioxidantien diese Alkylaromaten zuerst nur durch Wasserstoffübertragung an den Benzolringen (Feßmann und Orth, 2002) abgebaut und die Fluoreszenz von Aromaten nicht so stark gestört. Somit kann bis 50 Stunden keine deutliche Änderung bei der Fluoreszenz-Messung erkannt werden. Nach einem Alterungszeitpunkt (50 Stunden) wurden die Alkylaromaten durch Abbruch des Benzolrings (starke Änderung bei Fluoreszenz-Messung, siehe Abbildung 6-106) abgebaut. Anschließend wurde (nach ca. 80 Stunden) kleinmolekulare Säure (starke Änderung bei Rancimat-Messung, siehe Abbildung 6-75) gebildet. Leider kann die vorhandene GC-MS die Abbauprodukte der Alkylaromaten nicht erkennen und somit können diese Annahmen noch nicht in dieser Forschungsarbeit nachwiesen werden.

Weiterhin wurden die Gaschromatogramme von frischem und gealtertem HVO bei 64 Stunden in Abbildung 6-109 dargestellt.

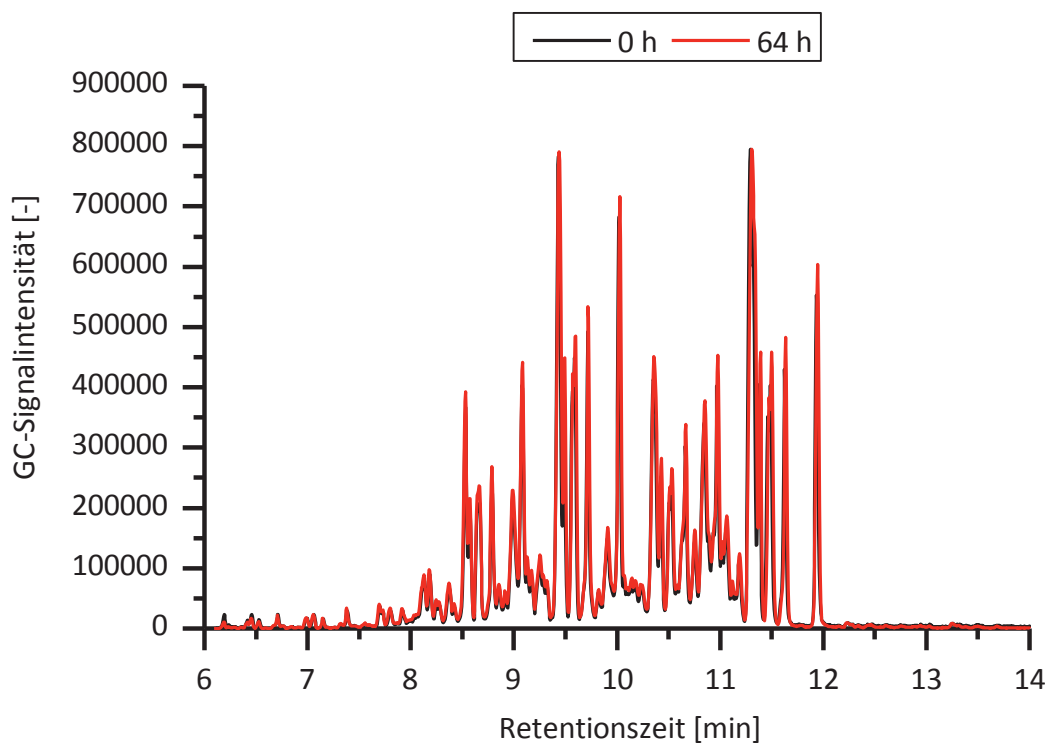


Abbildung 6-109: Gaschromatogramme für den frischen HVO und für den gealterten HVO bei 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO, 350 mL/min Luft)

Es ist zu sehen, dass die Peaks weitgehend identisch sind. Die Konzentrationsverteilung der Hauptinhaltsstoffe variiert in engen Grenzen und es konnten keine neuen Verbindungen mit der MS-Analyse gefunden werden. HVO war während der Alterung sehr stabil. Es stimmt mit den Ergebnissen der Fluoreszenz-Messungen und des Rancimat-Tests überein.

#### GPC-Analyse

Ebenfalls wurden GPC-Analysen von gealterten  $DK_{Ref}$  und HVO durchgeführt, um mögliche große Moleküle in gealterten Kraftstoffen zu detektieren. Abbildung 6-110 zeigt die Massenverteilung von frischem und gealtertem  $DK_{Ref}$  sowie von HVO.

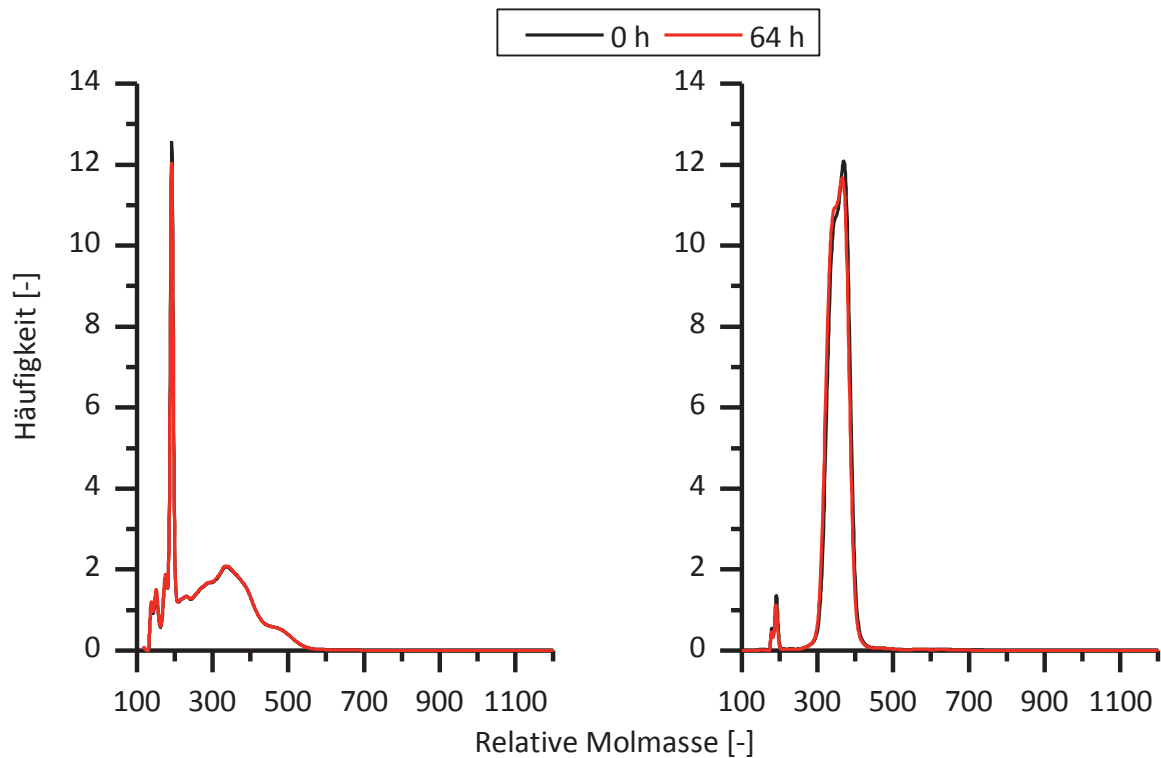


Abbildung 6-110: Massenverteilung von frischem und gealtertem  $DK_{Ref}$  (links) und HVO (rechts) bei 0 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL  $DK_{Ref}$  und HVO, 350 mL/min Luft)

Es ist zu sehen, dass die Hauptinhaltsstoffe des  $DK_{Ref}$  im Bereich der relativen Molmassen von ca. 100 g/mol und 550 g/mol liegen. HVO besteht aus Molekülen im Bereich der relativen Molmassen von ca. 280 g/mol bis 420 g/mol. Die Peaks bei der relativen Molmasse von ca. 200 g/mol stammen vom Lösungsmittel THF. Für die beiden Kraftstoffe variierten die Massenverteilungen der Hauptinhaltsstoffe während der Alterung kaum. Für HVO stimmt dies mit den Ergebnissen von Fluoreszenz-Messungen und von Rancimat-Tests überein. Für  $DK_{Ref}$  können die Ergebnisse nicht verglichen werden, da keine großmolekularen Alterungsprodukte auftraten.

#### FTIR-Analyse

Die IR-Absorptionsspektren der frischen und gealterten  $DK_{Ref}$  und HVO sind in Abbildung 6-111 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für beide Kraftstoffe die Intensität der Alkyl C-H-Streckschwingungen während der Alterung gleich blieb. Auch im Fingerprint-Bereich konnte keine Veränderung festgestellt werden.

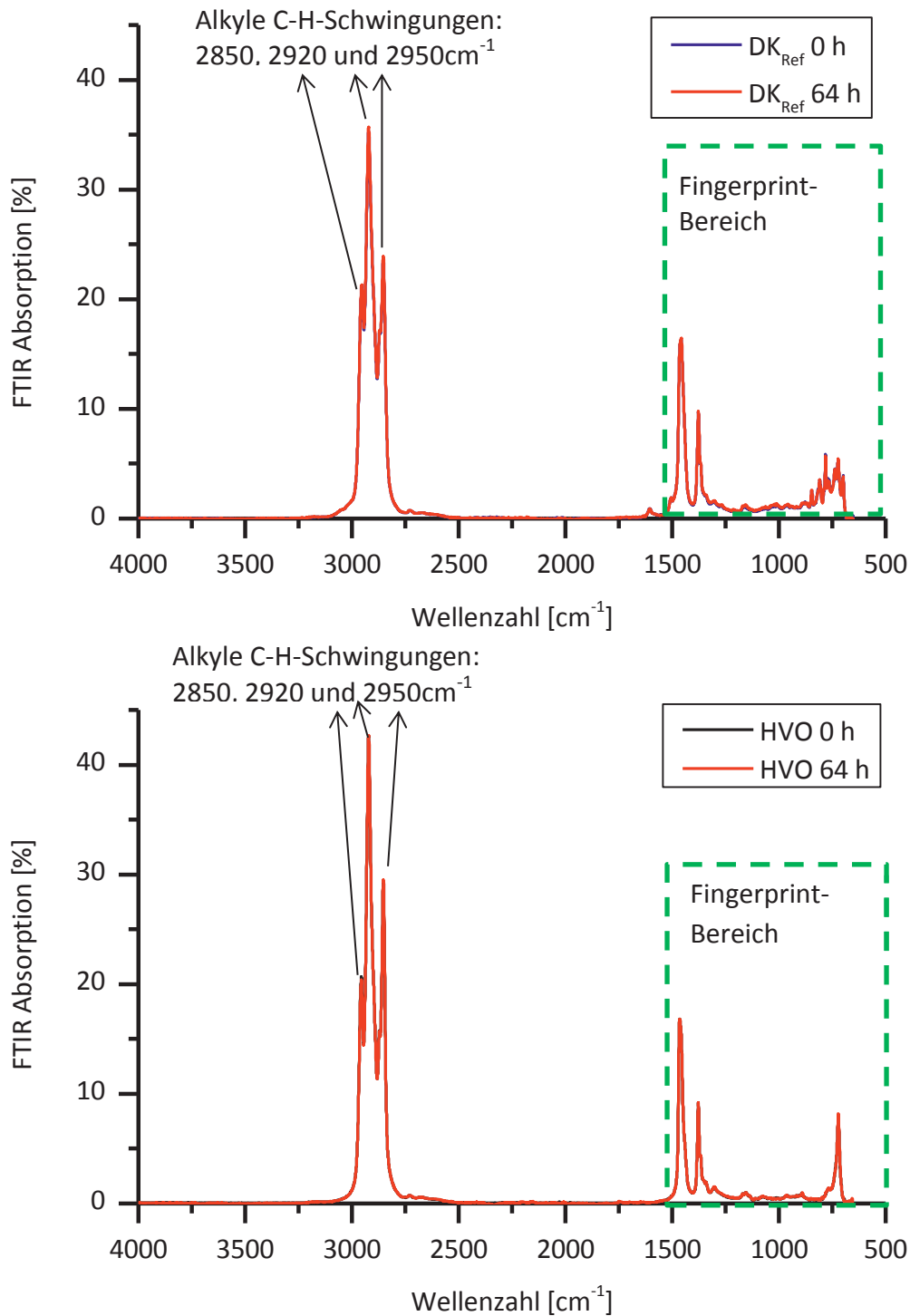


Abbildung 6-111: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten DK<sub>Ref</sub> (oben) und HVO (unten) in den Alterungsdauern von 0 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL DK<sub>Ref</sub> und HVO, 350 mL/min Luft)

### Viskosimeter-Analyse

In Abbildung 6-112 wird die kinematische Viskosität (bei 40 °C) und Dichte (bei 15 °C) von DK<sub>Ref</sub> zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten 0, 10 und 64 Stunden gezeigt. Es ist zu





sehen, dass die Dichten von  $DK_{Ref}$  bis zum 64 Stunden kaum variierten und die Grenzen zwischen  $0,820 \text{ g/cm}^3$  und  $0,845 \text{ g/cm}^3$  (rote Linien in Abbildung 6-112 rechts, gemäß DIN EN 590) einhalten. Die kinematische Viskosität stieg mit der Alterungszeit leicht an und stabil im Normbereich ( $2,0 - 4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ , rote Linien in Abbildung 6-112 links, gemäß DIN EN 590).

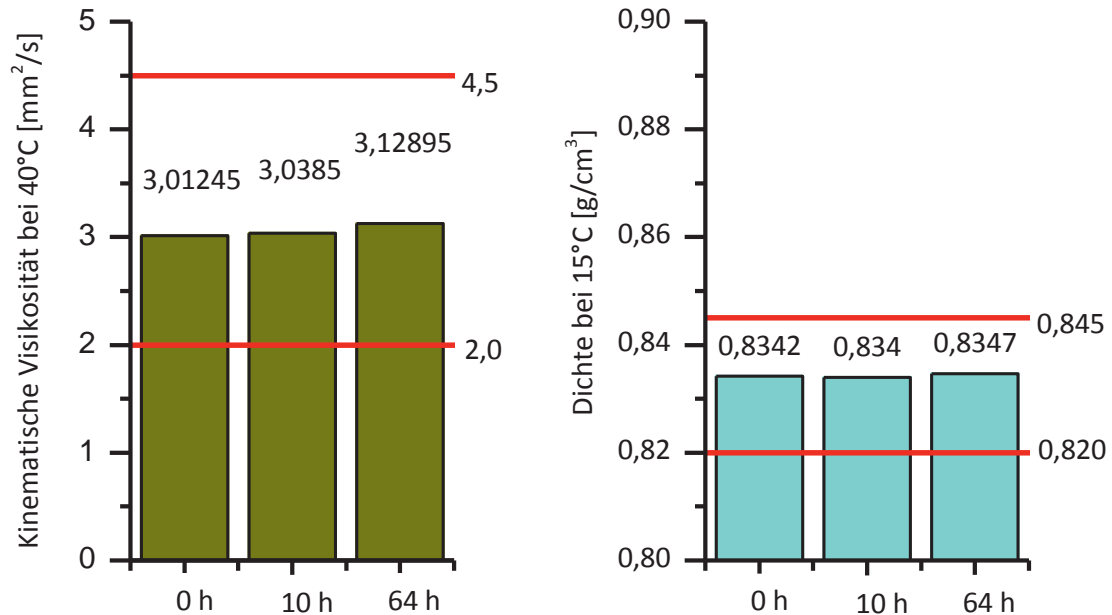


Abbildung 6-112: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (rechts) von  $DK_{Ref}$  zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode:  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ mL } DK_{Ref}$ ,  $350 \text{ mL/min}$  Luft)

Die alterungszeitabhängigen Fluoreszenz-Messungen zeigten eine deutliche Absenkung der Fluoreszenzintensität bei  $EX/EM = 370 \text{ nm}/420 \text{ nm}$  (PAK) nach ca. 50 Stunden (siehe Abbildung 6-106), die vermutlich vom Abbau der Aromaten verursacht wurde (siehe Abbildung 6-108).

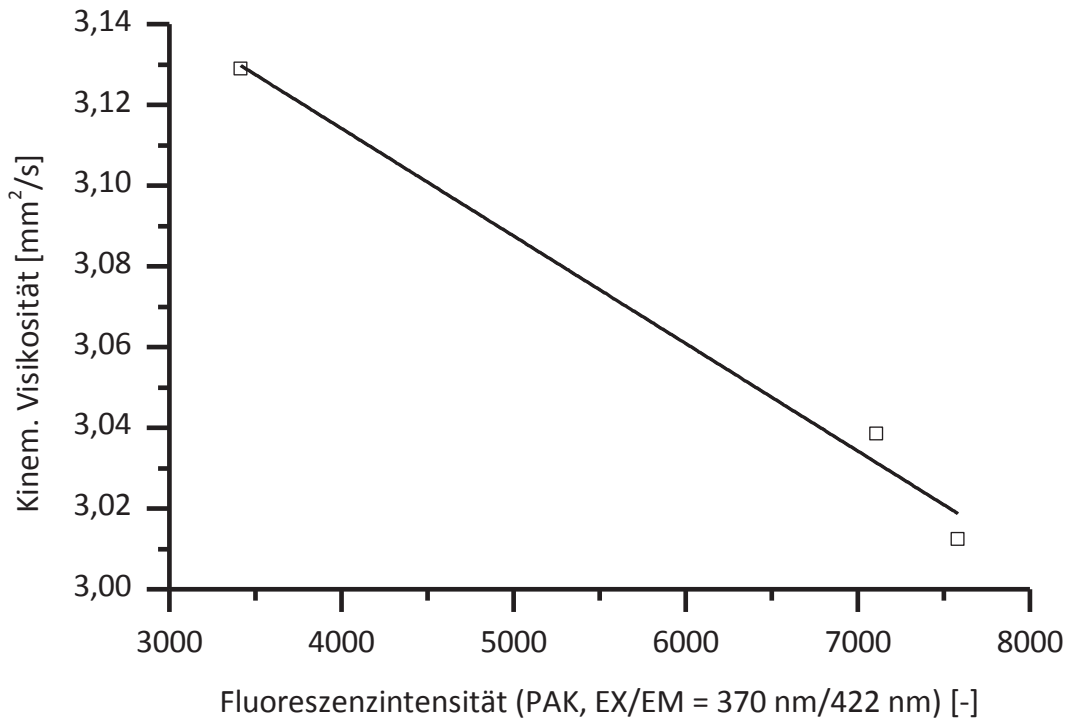


Abbildung 6-113: Korrelation zwischen der kinematischen Viskosität und den Fluoreszenz-Messungen von PAK in gealtertem  $DK_{Ref}$  (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL  $DK_{Ref}$ , 350 mL/min Luft)

Die Korrelation zwischen der Fluoreszenzintensität bei EX/EM = 370 nm/420 nm (PAK) und der kinematischen Viskosität ist in Abbildung 6-113 dargestellt. Die Abbildung zeigt eine hohe Abhängigkeit (Korrelationskoeffizient = 0,99389) zwischen den kinematischen Viskositäten und den Fluoreszenzintensitäten für die  $DK_{Ref}$ , die bis 64 Stunden nach DIN EN 14112 gealtert wurden.

Weiterhin wurden die kinematische Viskositäten und Dichten von HVO zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten 0, 10 und 64 Stunden gemessen und in Abbildung 6-114 gezeigt.

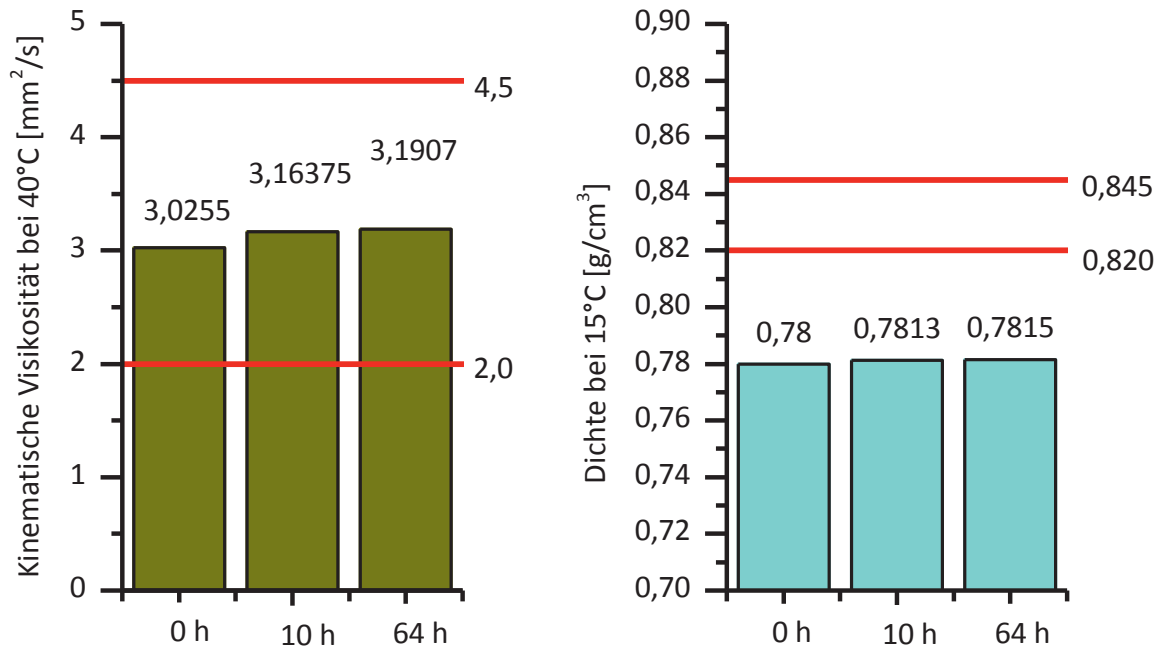


Abbildung 6-114: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (rechts) von HVO zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO, 350 mL/min Luft)

Die beiden physikalischen Parameter von HVO blieben während der Alterung nahezu konstant und waren stabil im Normbereich (Oben- und Untergrenzen der Kinematische Viskosität: 2,0 - 4,5 mm<sup>2</sup>/s, rote Linien in Abbildung 6-114 links; Oben- und Untergrenzen der Dichte: 0,820 - 0,845 g/cm<sup>3</sup>, rote Linien in Abbildung 6-114 rechts, gemäß DIN EN 590). Dies stimmt mit der Fluoreszenz-, Rancimat-, GC-MS-, GPC- und FTIR-Messungen überein. Es ist bekannt, dass die Dichte von HVO (ca. 780 kg/m<sup>3</sup>, siehe Anhang B4) viel kleiner als die Untergrenze (820 - 845 kg/m<sup>3</sup>) von DIN EN 590 ist und mit anderen Kraftstoffen gemischt werden muss, um DIN-konform zu sein.

#### 6.6.5 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung der Oxidationsstabilität des Biodieselblends B10

Die gealterten B10 wurden mit Fluorimeter gemessen (EEM-Spektren siehe Anhang A16). In Abbildung 6-115 sind beispielhaft die EEM-Fluoreszenzspektren von B10 bei Alterungszeiten von 0, 10, 20 und 64 Stunden gezeigt.

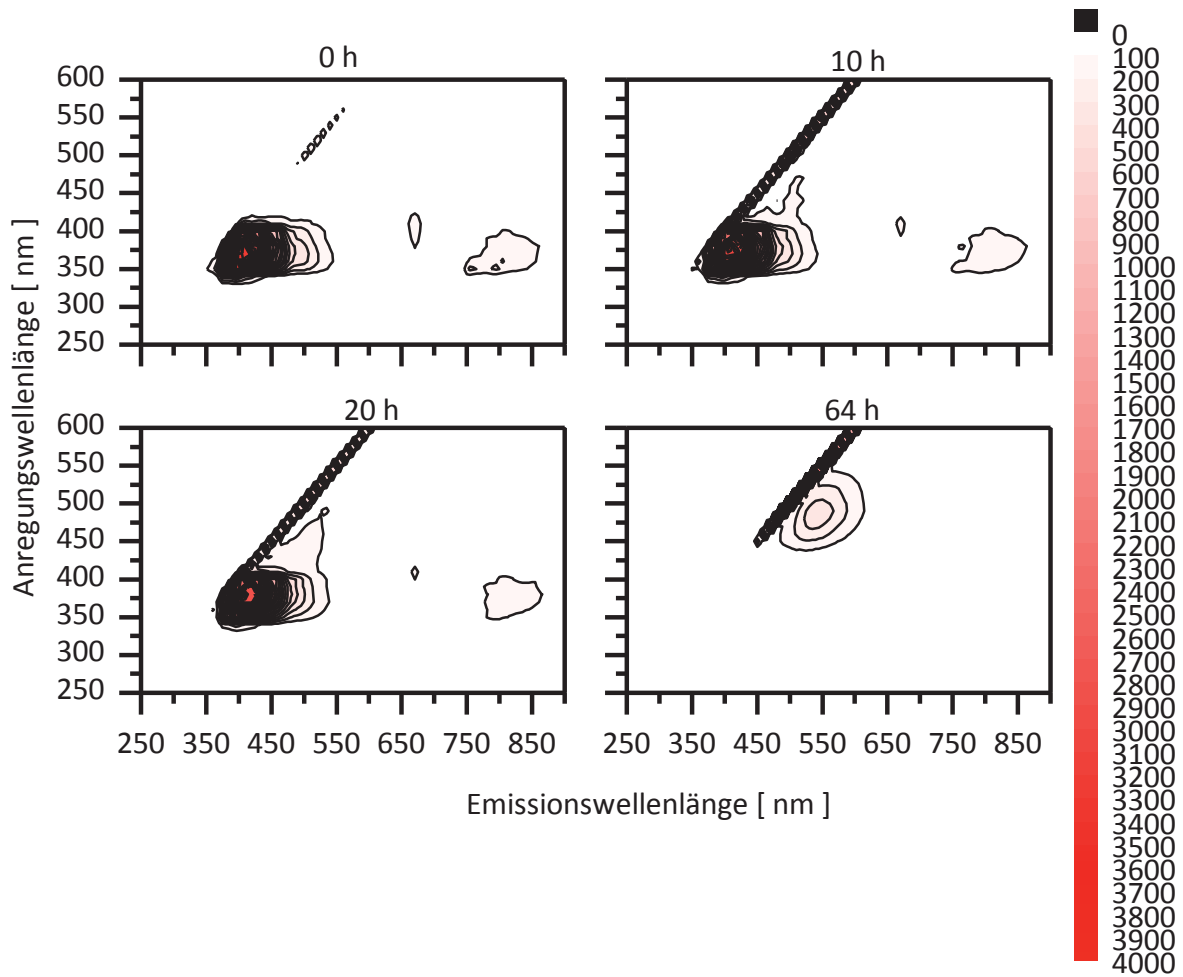


Abbildung 6-115: 3D EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem B10 bei 0 h, 10 h, 20 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

Ähnlich wie  $DK_{\text{Ref}}$  und HVO war B10 während der Alterung mindestens 20 Stunden stabil. Die Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm, bei der die Fluoreszenzintensität von B10 maximal war, sind in Abbildung 6-116 gezeigt. Hier ist zu sehen, dass die Fluoreszenz bis 20 Stunden stabil war, danach stark absank und bei 40 Stunden und 64 Stunden nicht mehr detektierbar war.

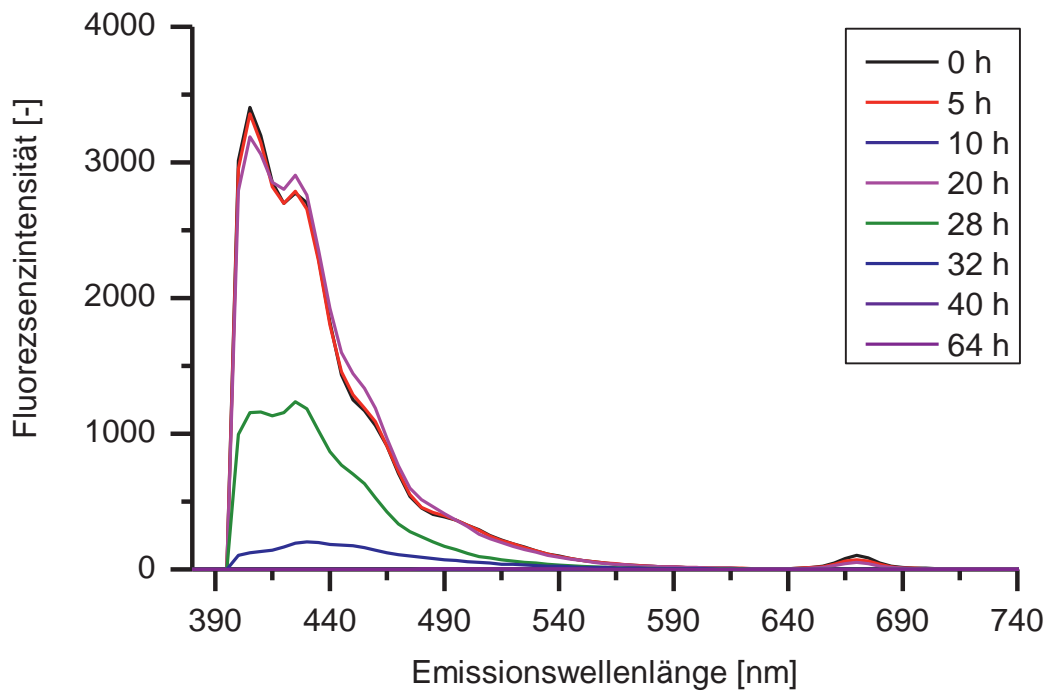


Abbildung 6-116: Emissionsspektren von B10 (EX = 380 nm) bei den Alterungszeitpunkten von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 28 h, 32 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

Die Anregungs-/Emissionsmaximum sind für B10 bei 380 nm/405 nm, bei den Fluoreszenz zu PAK in  $DK_{Ref}$  gehört. Weil 10 % (v/v) RME in frischem B10 war, wurde zur Bestimmung der Oxidationsstabilität die Fluoreszenz auch bei den Anregungs-/Emissionswellenlängen (EX/EM) von Chlorophyllen und Oxidationsprodukten untersucht. Daher wurden die alterungszeitabhängigen Fluoreszenzintensitäten bei den EX/EM von 380 nm/405 nm, 370 nm/670 nm, 400 nm/450 nm und 440 nm/505 nm in Abbildung 6-117 dargestellt.

Die Induktionszeit für die Fluoreszenzmessung bei EX/EM von 380 nm/405 nm war 24 Stunden. Die Induktionszeit für die Fluoreszenzmessung bei EX/EM von 370 nm/670 nm war ca. 20 Stunden. Die Induktionszeit für die Fluoreszenzmessung bei den Anregungs-/Emissionswellenlängen von 400 nm/450 nm und 440 nm/505 nm waren komplex, da die Fluoreszenz bei den Wellenlängen von  $DK_{Ref}$  stark stört ist. Jedoch konnte festgestellt werden, dass für die beiden Fluoreszenzmessungen ein Wendepunkt bei ca. 24 Stunden auftrat. Nach den Induktionszeiten für die Fluoreszenzmessungen bei den vier charakteristischen Anregungs-/Emissionswellenlängen konnte die Induktionszeit für B10 auf ca. 20 - 24 Stunden bestimmt werden.

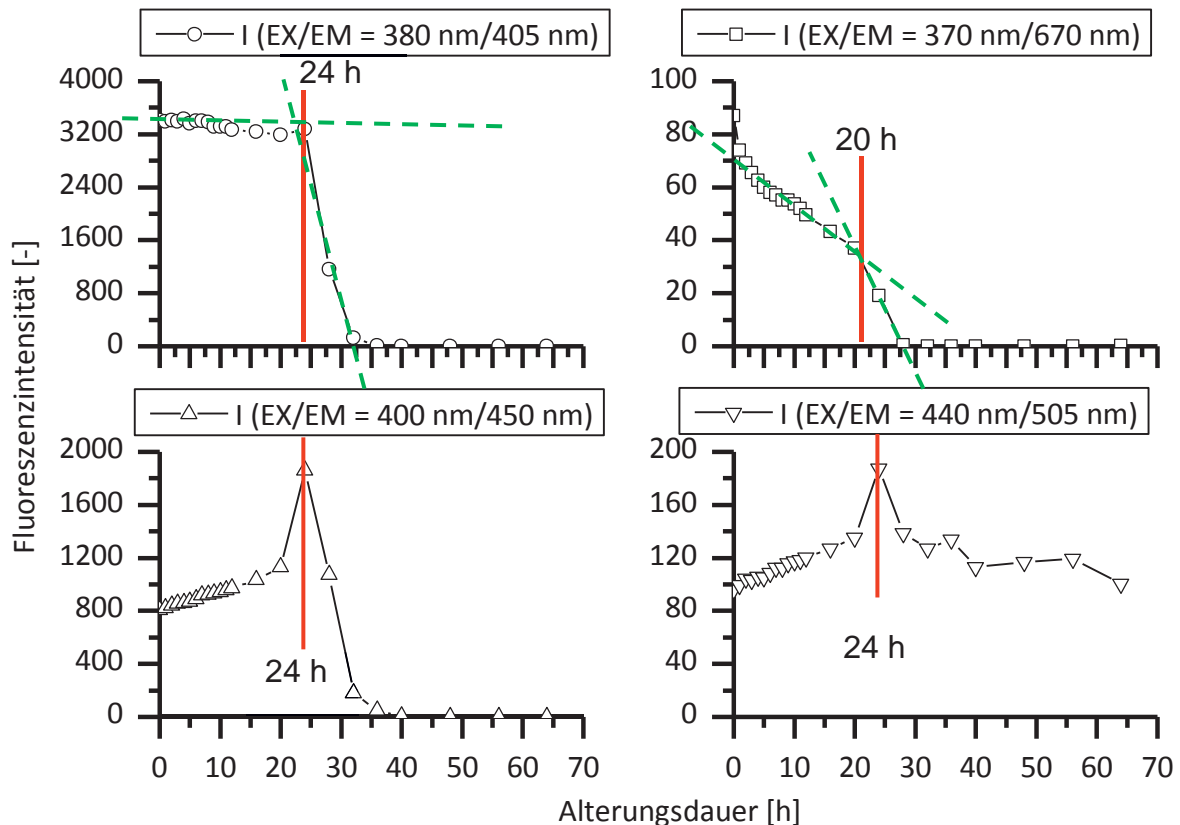


Abbildung 6-117: Alterungszeitabhängige Fluoreszenzintensität von B10 bei EX/EM von 380 nm/405 nm ( $DK_{Ref}$  dominierte, oben links), 370 nm/670 nm (Chlorophylle dominieren, oben rechts), 400 nm/450 nm (Hydroperoxide dominieren, unten links) und 440 nm/505 nm (Oligomere dominieren, unten rechts), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

Weiterhin wurde eine explorative Analyse der EEM-Spektren von gealterten B10 mittels U-PCA durchgeführt und der Score-Biplot der ersten zwei Hauptkomponenten ist in Abbildung 6-118 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die größte Veränderung zwischen 20 Stunden und 28 Stunden auftrat. Dies stimmt mit dem Wert aus der alterszeitabhängigen Fluoreszenzintensität überein. Die Induktionszeit mit der Fluoreszenz-Methode war kleiner als die mit dem Rancimat-Test (34,7 Stunden, siehe Abbildung 6-75). Das Phänomen war ähnlich wie bei den  $DK_{Ref}$ -Messungen. Die Ursache für die Abweichung ist vermutlich, dass der Rancimat nur niedermolekulare Säuren messen konnte, die später aufgebaut wurden. Daher war die mittels Rancimat bestimmte Induktionszeit größer als mit der Fluoreszenz-Methode.

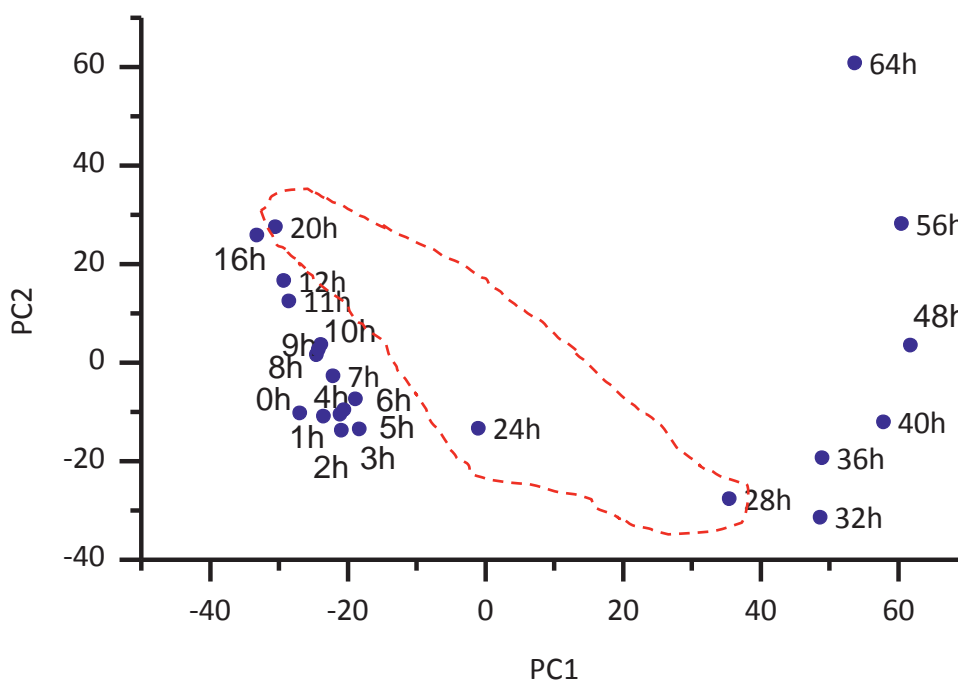


Abbildung 6-118: Score-Biplot für die zwei Hauptkomponenten (PC1:  $p_1 = 54,2\%$  und PC2:  $p_2 = 18,2\%$ ) in der U-PCA der EEM von B10alt (Alterung analog zur Rancimat Methode:  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

Weiterhin werden die fluoreszenzspektroskopischen Ergebnisse mit anderen Analyse-Methoden verglichen und validiert.

## GC-MS-Analyse

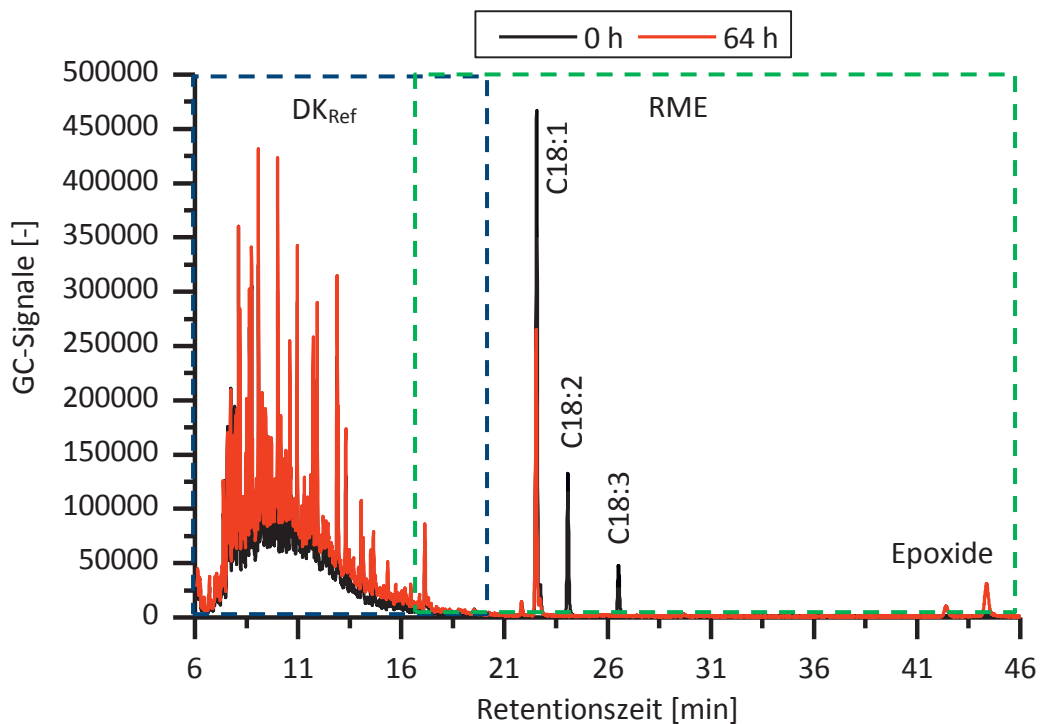


Abbildung 6-119: Gaschromatogramme für frischen und gealterten B10 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

In Abbildung 6-119 sind die Gaschromatogramme für den frischen B10 und den gealterten B10 dargestellt. Es ist zu sehen, dass der fossile Dieselkraftstoff und RME sehr gut getrennt werden konnten. Wie in Kapitelabschnitt 6.6.3 beschrieben, wurde die Alterung hauptsächlich durch die biogenen Komponenten bestimmt. Die ungesättigten Fettsäuremethylester, wie z. B. C18:1, C18:2, C18:3, wurden während der Alterung abgebaut und Epoxide wurden gebildet.



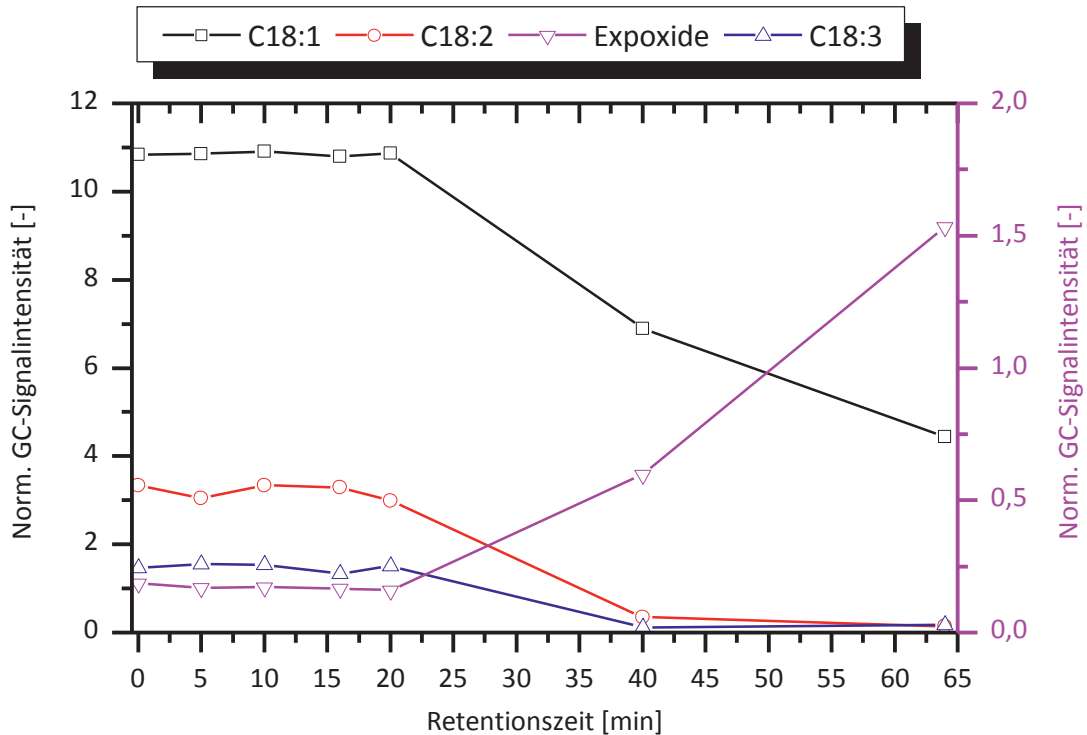


Abbildung 6-120: Zeitliche Messungen der C18:1, C18:2, C18:3 und Epoxide von den gealterten B10 mittels der GC-Methode (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

Wie in Kapitelabschnitt 6.6.3.4 beschrieben, wurden der zeitliche Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester C18:1, C8:2 und C18:3 sowie die Bildung der Epoxide in Abbildung 6-120 dargestellt. Es ist zu sehen, dass C18:1, C18:2 und C18:3 nach ca. 20 Stunden stark abgebaut und die Epoxide nach ca. 20 Stunden gebildet wurden. Die Ergebnisse stimmen mit den Fluoreszenz-Messungen (Induktionszeit von 20 - 24 Stunden) sehr gut überein.

### GPC-Analyse

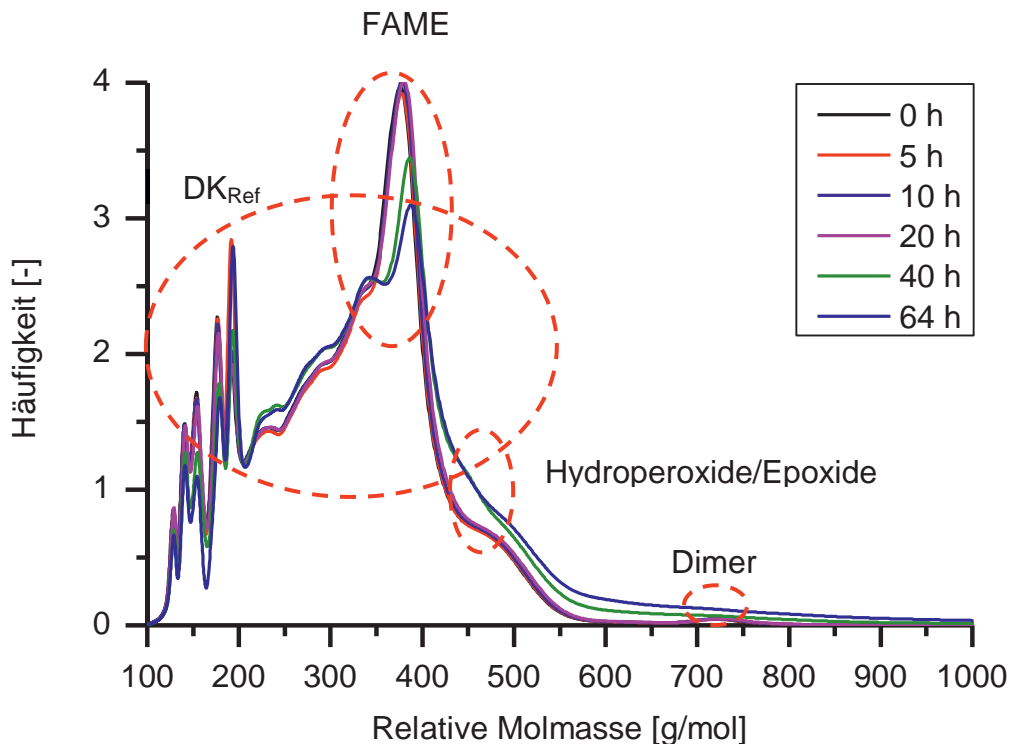


Abbildung 6-121: Massenverteilung von frischem und gealtertem B10 bei 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

Im Vergleich zu den Ergebnissen in Kapitelabschnitt 6.6.3.4 und 6.6.4 konnten die Kraftstoffkomponenten in den Blends zugeordnet (Abbildung 6-121). Weil die relative Molmasse von DK<sub>Ref</sub> über den großen Bereich der relativen Molmassen von 100 g/mol und 550 g/mol verteilt liegt, überlagerten sich FAME (300 g/mol - 450 g/mol) mit dem Bereich. Die Oxidationsprodukte, Hydroperoxide/Epoxide und Dimer, lagen jeweils neben 440 g/mol und 700 g/mol.

Die größten Änderungen während der Alterung befanden sich im Bereich von FAME, Hydroperoxiden/Epoxiden und Dimeren. Es ist zu sehen, dass nach ca. 20 Stunden die FAME stark abgebaut und die Oxidationsprodukte gebildet wurden. Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen von Fluoreszenz- und GC-MS-Analysen (siehe Abbildung 6-118 und Abbildung 6-120) überein. Auch wird ein deutlicher Anstieg im Bereich der relativen Molmassen von 220 g/mol und 300 g/mol nach ca. 20 Stunden erkannt, der zu DK<sub>Ref</sub> gehört. Im Vergleich zur Alterung von reinem DK<sub>Ref</sub> (siehe Kapitelabschnitt 6.6.4) kann angenommen werden, dass die Oxidationsprodukte von Akylaromaten (1,3,5-Trimethyl-Benzol und 1-ethyl-2,4-dimethyl-Benzol) gebildet wurden.

### FTIR-Analyse

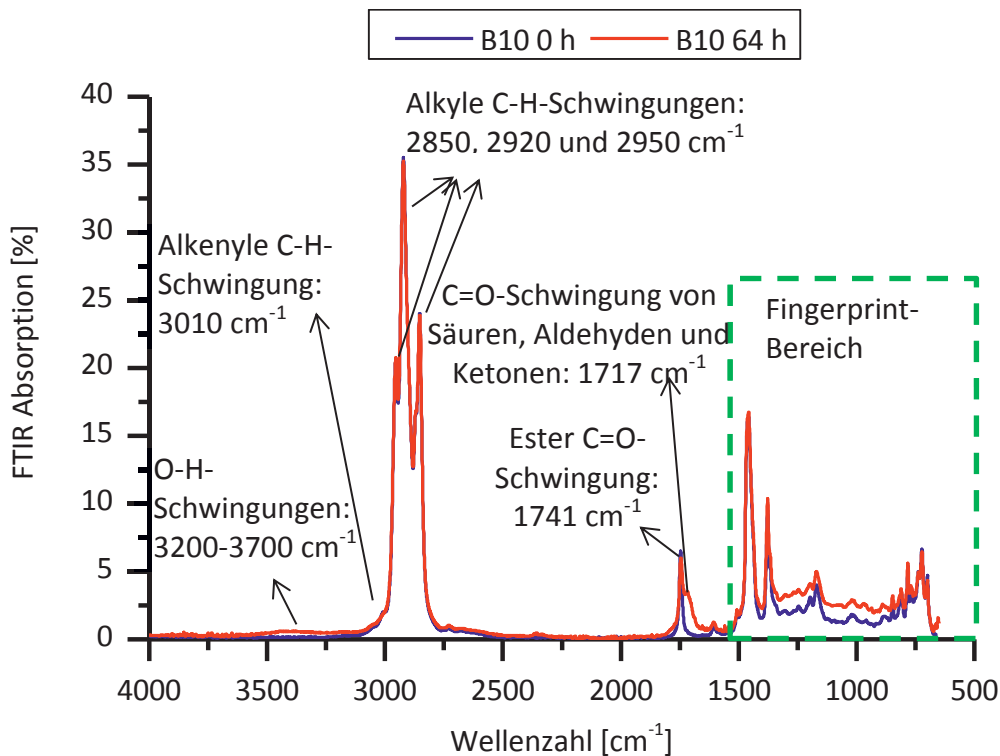


Abbildung 6-122: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten B10 (Alterung analog zur Rancimat Methode:  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ mL B10}$ ,  $350 \text{ mL/min Luft}$ )

Abbildung 6-122 zeigt, dass im Vergleich mit der Alterung von RME die Alterung von B10 geringer ausfiel. Der größte Unterschied war im Bereich der O-H-Streckschwingungen und C=O-Streckschwingungen von Säuren, Aldehyden und Ketonen zu erkennen. In Abbildung 6-123 sind die zeitlichen Verläufe der Intensität von den beiden Streckschwingungen gezeigt. Es ist zu sehen, dass sich die zeitlichen Verläufe der Intensität der O-H-Streckschwingung (schwarze Kurve in Abbildung 6-123) aufgrund komplexer Alterungsreaktionen unregelmäßig änderten und somit konnten die Induktionszeitpunkte daraus nicht bestimmt werden. Jedoch konnte es beim zeitlichen Verlauf der Intensität der C=O-Streckschwingung gefunden werden, dass im Allgemeinen die beiden Streckschwingungen mit der Alterungszeit stiegen und davon zwei Induktionszeitpunkte von ca. zehn Stunden und 28 Stunden bestimmt wurden.

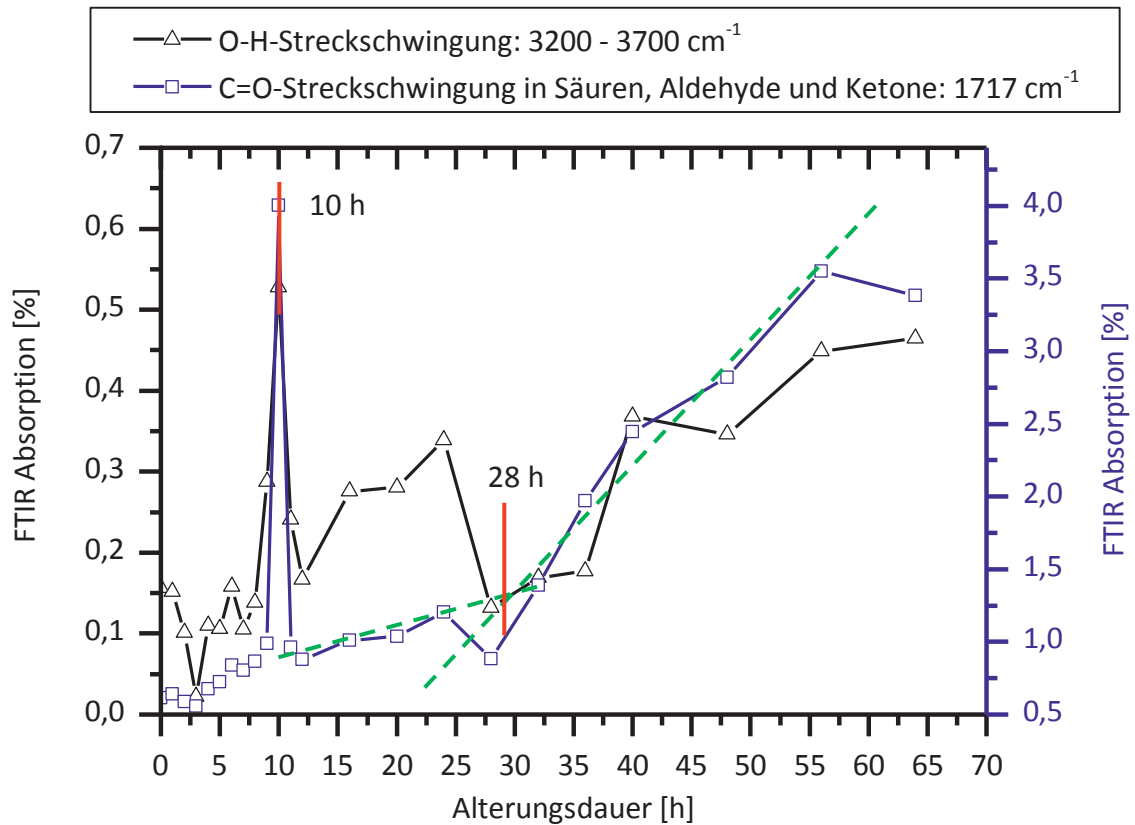


Abbildung 6-123: Alterungszeitabhängige FTIR-Messungen für B10 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

### Viskosität-Analyse

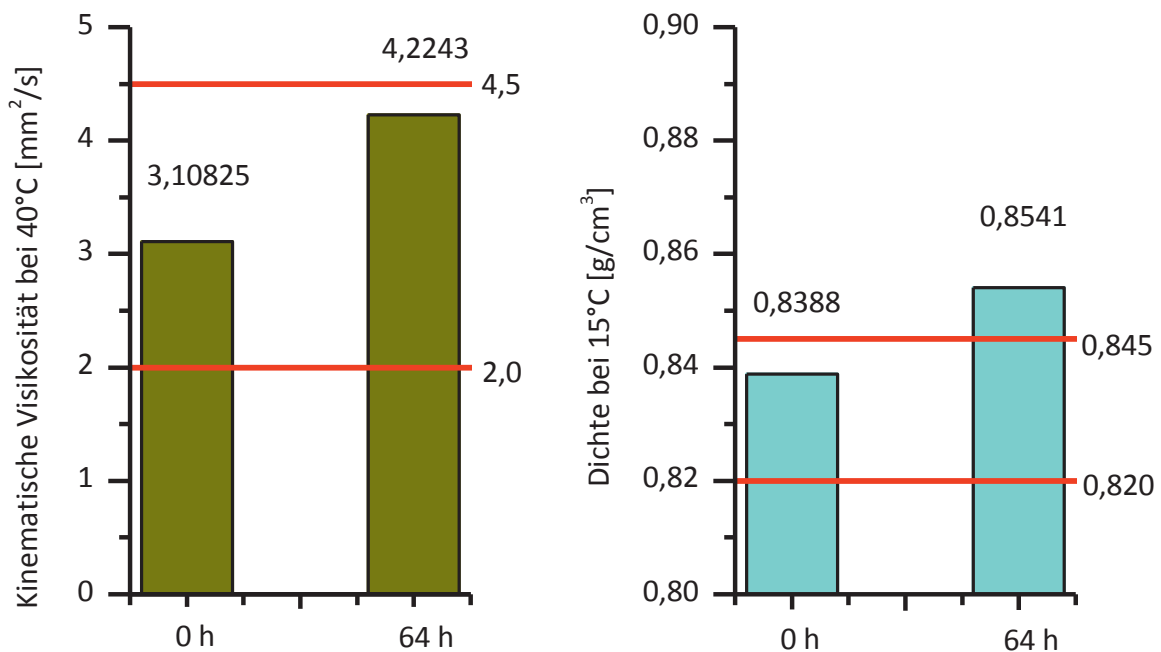


Abbildung 6-124: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (rechts) von B10 zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL B10, 350 mL/min Luft)

Es ist zu sehen, dass aufgrund der Alterung von RME die Dichte und die Viskosität von B10 bis zur 64 Stunden stark variierten. Die Dichte überschritt die Grenzen ( $0,845 \text{ g/cm}^3$ , rote Linie in Abbildung 6-124 rechts) der DIN EN 590 und dagegen war die Viskosität noch stabil im Normbereich ( $2,0 - 4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ , rote Linien in Abbildung 6-124 links). Es fehlt die Messdaten bei 10 Stunden, da es nicht genug Probe zur Messung gab.

### 6.6.6 Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung des Alterungszustands des Biodieselblends HVO-26-RME-7

Die gealterten B10 wurden mit Fluorimeter gemessen (EEM-Spektren siehe Anhang A17). In Abbildung 6-125 sind beispielhaft die EEM-Fluoreszenzspektren von B10 bei Alterungszeiten von 0, 10, 20 und 64 Stunden dargestellt. Ähnlich wie B10 war HVO-26-RME-7 während der Alterung bis 20 Stunden stabil.

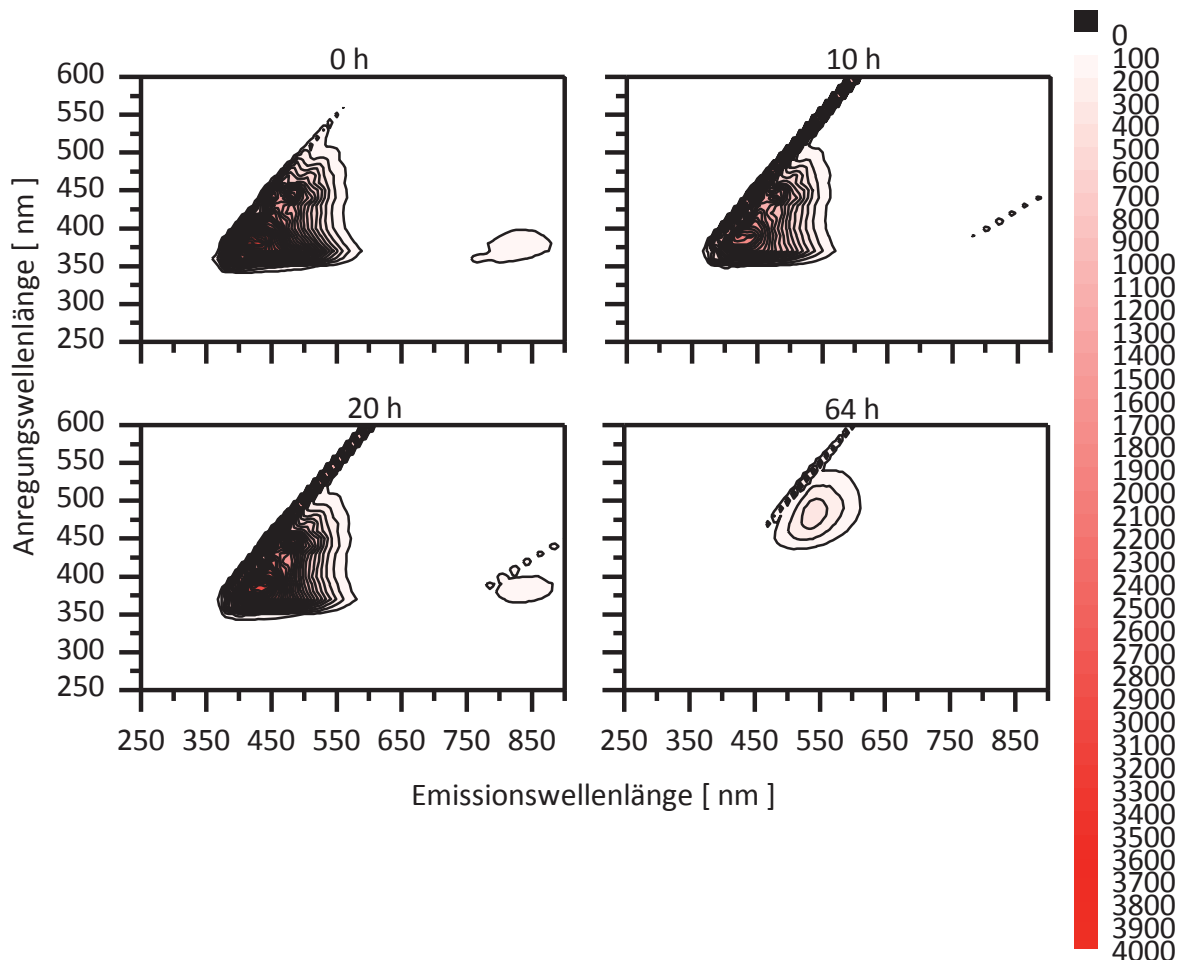


Abbildung 6-125: 3D EEM-Fluoreszenzspektren von gealtertem HVO-26-RME-7 bei 0 h, 10 h, 20 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode:  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ mL HVO-26-RME-7}$ ,  $350 \text{ mL/min Luft}$ )

Die Emissionsspektren bei einem Absorptionsmaximum von  $380 \text{ nm}$  werden in Abbildung 6-126 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Fluoreszenz bei dem Wellenlängenpaar angeben, welches bis 20 Stunden stabil war, danach stark absank und zwischen 40 Stunden und 64

Stunden nicht mehr detektierbar war. Der Alterungsverlauf entspricht dem von B10 weitgehend. HVO hat kaum Einfluss auf die Kraftstoffqualität während der Alterung.

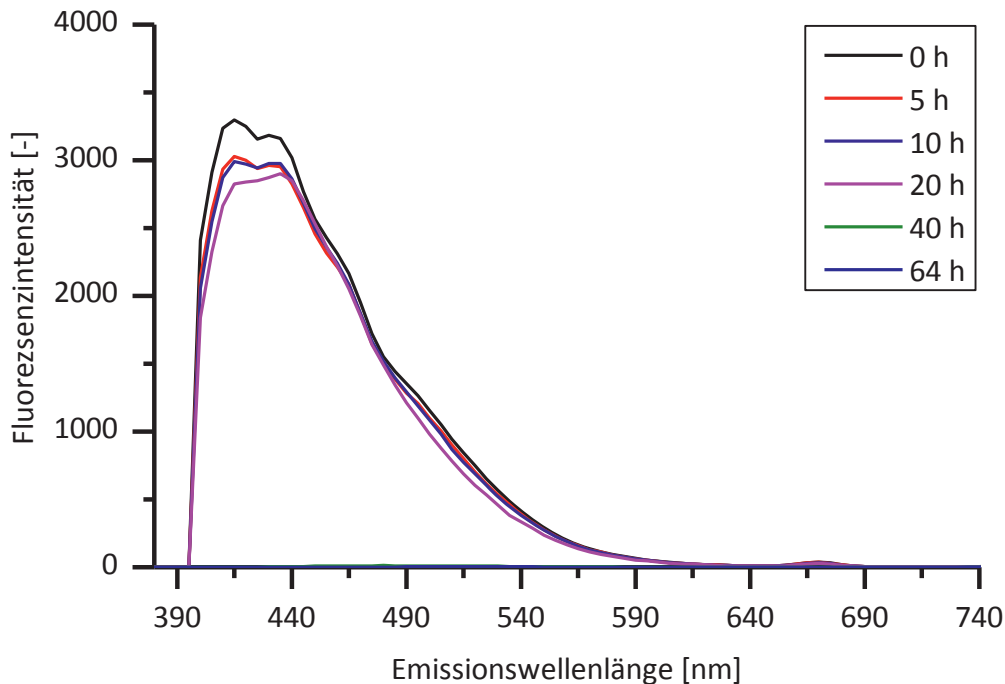


Abbildung 6-126: Emissionsspektren von HVO-26-RME-7 (EX = 380 nm) bei den Alterungszeitpunkten von 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 28 h, 36 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)

Wie im Kapitelabschnitt 6.6.5 wurden die alterungszeitabhängigen Fluoreszenzintensitäten bei fünf Messpunkten (EX/EM = 380 nm/415 nm, 370 nm/670 nm, 400 nm/450 nm, 440 nm/505 und 340 nm/380 nm) nm in Abbildung 6-127 dargestellt.

Die Induktionszeit, die bei der Fluoreszenzmessung bei EX/EM von 340 nm/380 nm ermittelt wurde, lag ca. 15 Stunden. Die Induktionszeit, die bei der Fluoreszenzmessung bei EX/EM von 370 nm/670 nm ermittelt wurde, lag ca. 20 Stunden. Die Auswertung der anderen Wellenlängen (EX/EM = 380 nm/415 nm, 400 nm/450 nm und 440 nm/505) ergab ebenfalls Induktionszeiten um ca. 22 Stunden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Induktionszeit für HVO-26-RME-7 auf ca. 22 Stunden abgeschätzt werden konnte.

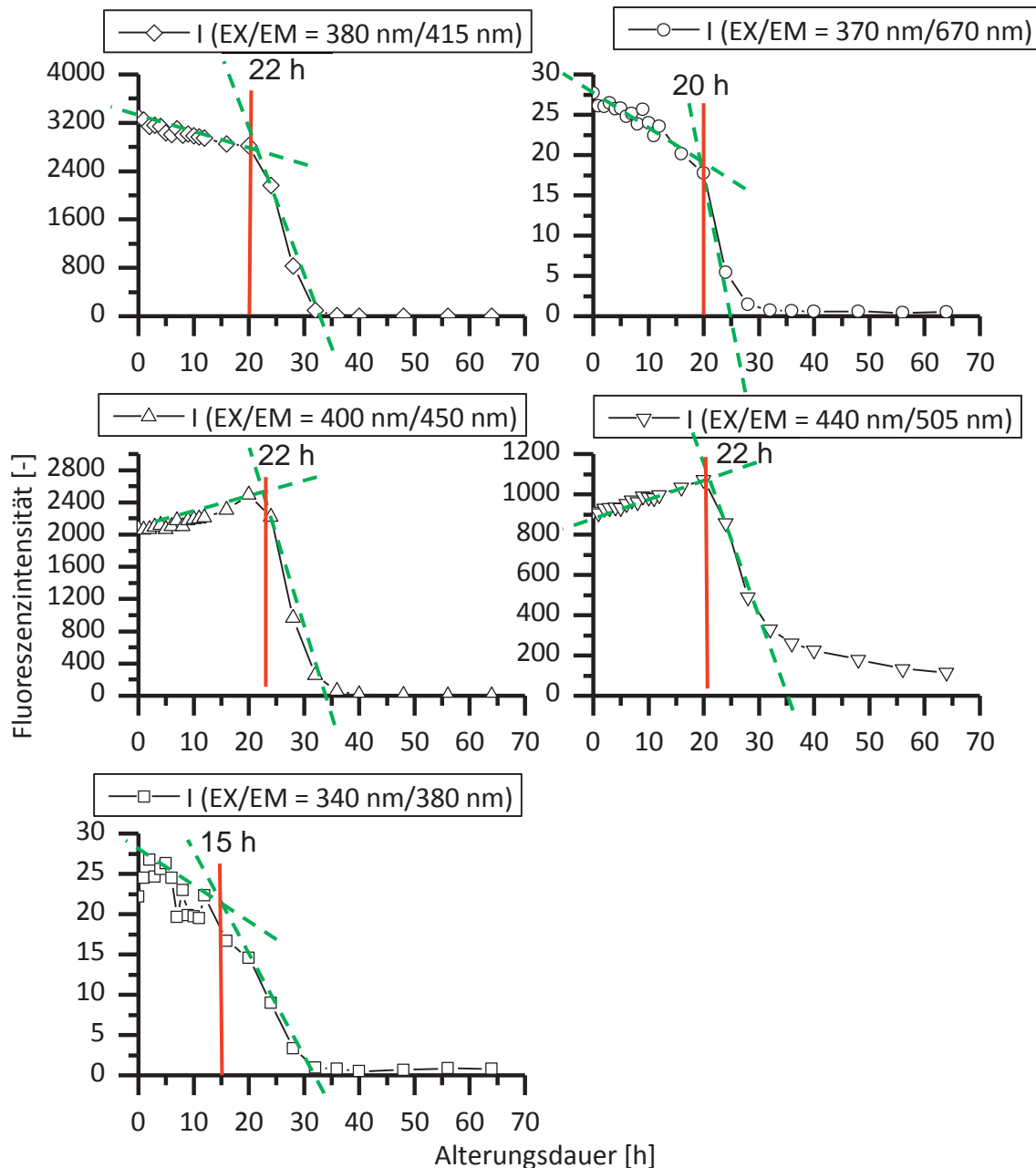


Abbildung 6-127: Alterungszeitabhängige Fluoreszenzintensität von HVO-26-RME-7 bei EX/EM von 380 nm/415 nm (oben links), 370 nm/670 nm (oben rechts), 400 nm/450 nm (mitten links), 440 nm/505 nm (mitten rechts) und 340 nm/380 nm (unten links), (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)

Eine explorative Analyse der EEM-Spektren von gealtertem HVO-26-RME-7 wurde mit U-PCA durchgeführt und der Score-Biplot von den ersten zwei Hauptkomponenten ist in Abbildung 6-128 gezeigt. Ähnlich wie die U-PCA für B10 war bei HVO-26-RME-7 der größte Unterschied auch zwischen 20 Stunden und 28 Stunden zu erkennen. Dieser Wert war fast gleich wie beim Rancimat-Test (18,5 Stunden, siehe Abbildung 6-75).

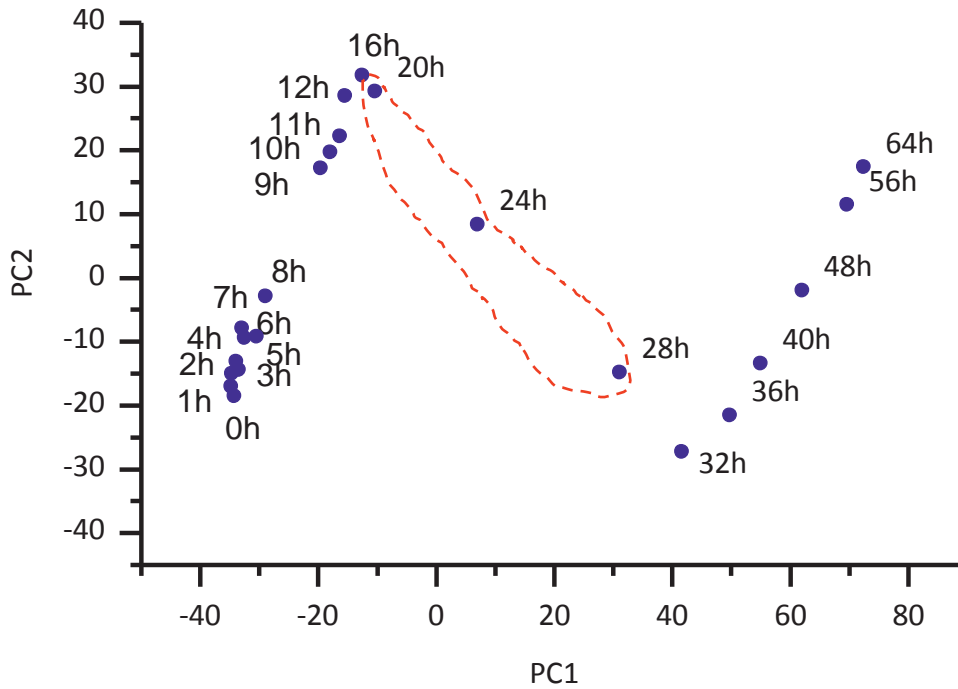


Abbildung 6-128: Score-Biplot für die zwei Hauptkomponenten (PC1:  $p_1 = 54,2\%$  und PC2:  $p_2 = 22,4\%$ ) in der U-PCA von EEMs (Alterung analog zur Rancimat Methode:  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350\text{ mL}$  HVO-26-RME-7,  $350\text{ mL/min}$  Luft)

Im Folgenden sollen die fluoreszenzspektroskopischen Ergebnisse mit anderen Analyse-Methoden verglichen und validiert werden.

#### GC-MS-Analyse

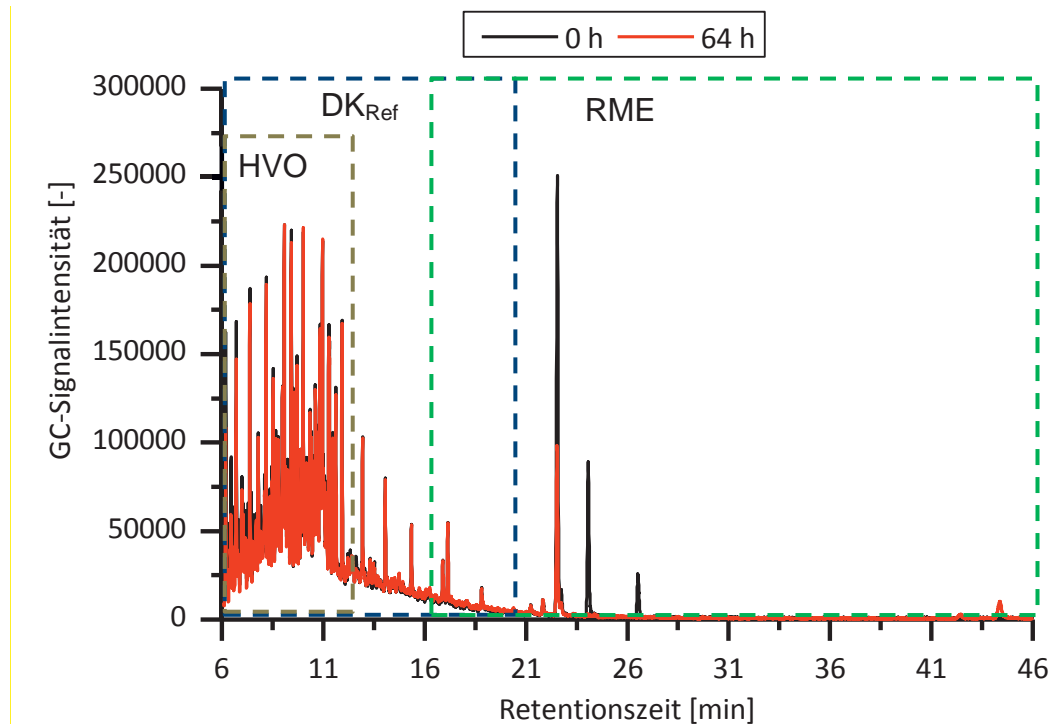


Abbildung 6-129: Gaschromatogramme für frischen und gealterten HVO-26-RME-7 (Alterung analog zur Rancimat Methode:  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350\text{ mL}$  HVO-26-RME-7,  $350\text{ mL/min}$  Luft)





In Abbildung 6-129 sind die Gaschromatogramme für frischen und 64 Stunden gealterten HVO-26-RME-7 dargestellt. Die Bereiche des fossilen Dieselkraftstoffs überlagern sich mit dem von HVO. Dagegen kann RME sehr gut abgetrennt werden. Ähnlich wie die Alterung bei B10, wurde die Alterung von HVO-26-RME-7 hauptsächlich von den biogenen Komponenten bestimmt. Die ungesättigten Fettsäuremethylester, wie z. B. C18:1, C18:2, C18:3, wurden während der Alterung abgebaut und es wurden Epoxide gebildet.

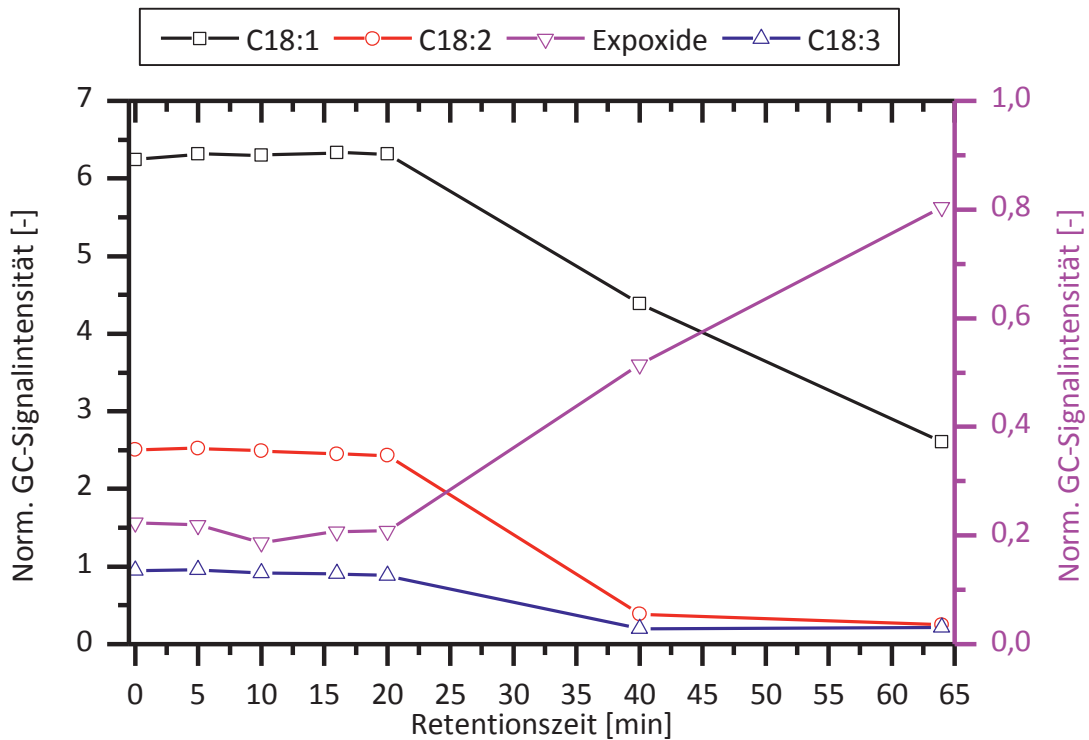


Abbildung 6-130: Zeitliche Messungen der C18:1, C18:2, C18:3 und Epoxide von gealtertem HVO-26-RME-7 mittels der GC-Methode (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)

Der zeitliche Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester C18:1, C8:2 und C18:3 und die Bildung der Epoxide sind in Abbildung 6-130 dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich nach 20 Stunden C18:1, C18:2, C18:3 und die Epoxide deutlich änderten. Die Ergebnisse stammen mit den Fluoreszenz-Messungen (Induktionszeit von 20 - 24 Stunden) und mit dem Rancimat-Test (18,45 Stunden) gut überein.

### GPC-Analyse

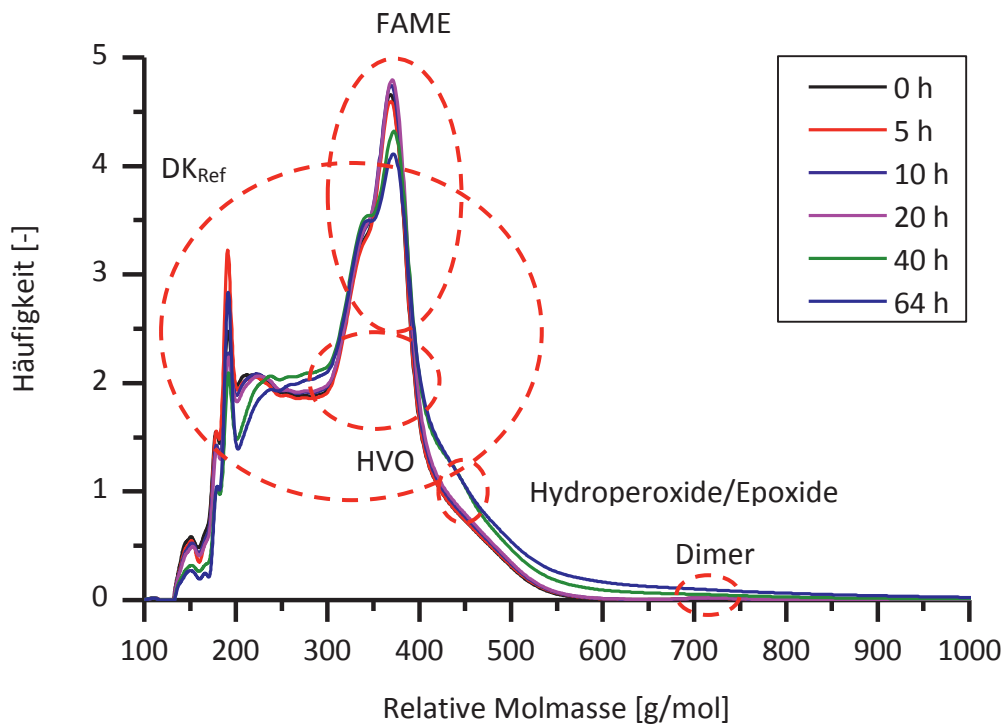


Abbildung 6-131: Massenverteilung von frischem und gealtertem HVO-26-RME-7 bei 0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h und 64 h (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)

In Abbildung 6-131 konnten im Vergleich zu den GPC-Ergebnissen von reinen Kraftstoffe (RME,  $DK_{Ref}$  und HVO) in Kapitelabschnitt 6.6.3.4 und 6.6.4 die Kraftstoffkomponenten in den HVO-26-RME-7 zugeordnet werden. FAME (300 g/mol - 450 g/mol) und HVO (280 g/mol - 420 g/mol) überlagerten sich mit dem Bereich von  $DK_{Ref}$  (relativen Molmassen von 100 g/mol und 550 g/mol). Die Oxidationsprodukte, Hydroperoxide/Epoxide und Dimere, lagen jeweils 440 g/mol und 700 g/mol.

Abbildung 6-131 zeigt noch, dass der Anteil der kleinen Moleküle von  $DK_{Ref}$  und RME absank. Die Verbindungen von HVO sollte nach den in Kapitelabschnitt 6.6.4 gezeigten Ergebnissen stabil sein. Dagegen stieg der Anteil der Oxidationsprodukte an. Ähnlich wie die Alterung von B10 (siehe Abbildung 6-121) wird auch ein deutlicher Anstieg im Bereich der relativen Molmassen von 220 g/mol und 300 g/mol nach ca. 20 Stunden erkannt, der zu  $DK_{Ref}$  gehört. Es kann angenommen werden, dass die Alterungsprodukte durch Oxidation der Akylaromaten gebildet wurden.

Die Änderung der Massenanteile beginnt ab 20 Stunden. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Fluoreszenz-, GC- und Rancimat-Messungen (siehe Abbildung 6-128, Abbildung 6-130 und Abbildung 6-75) überein.

### FTIR-Analyse

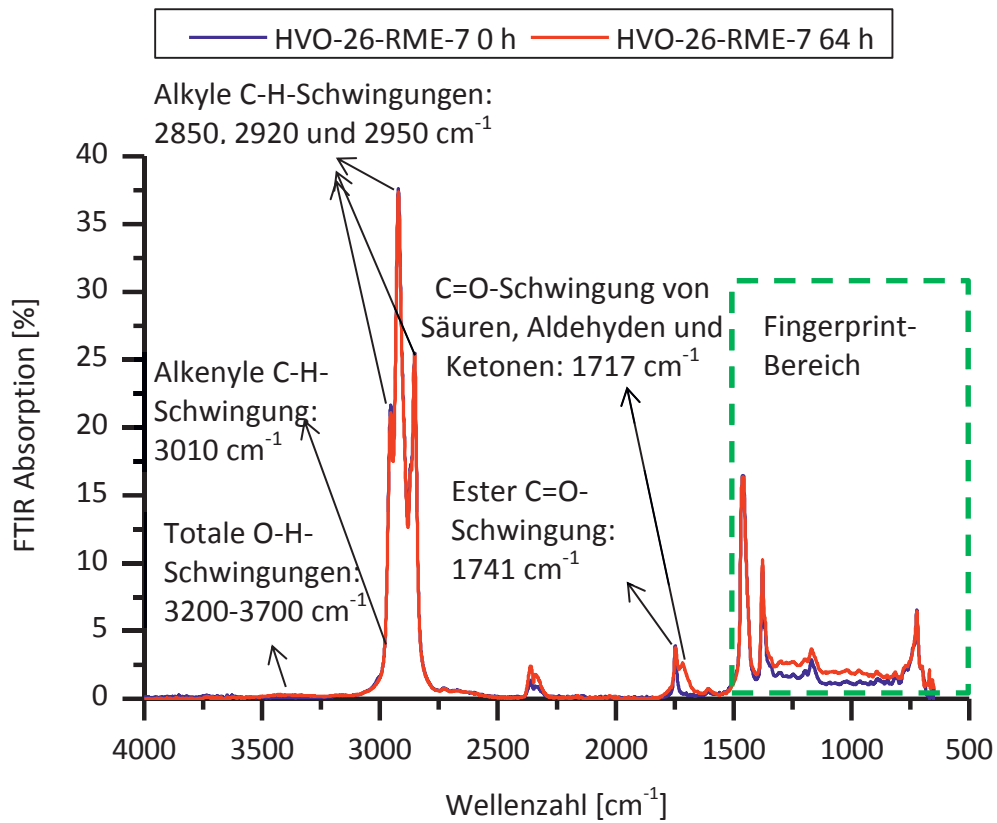


Abbildung 6-132: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten HVO-26-RME-7 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)

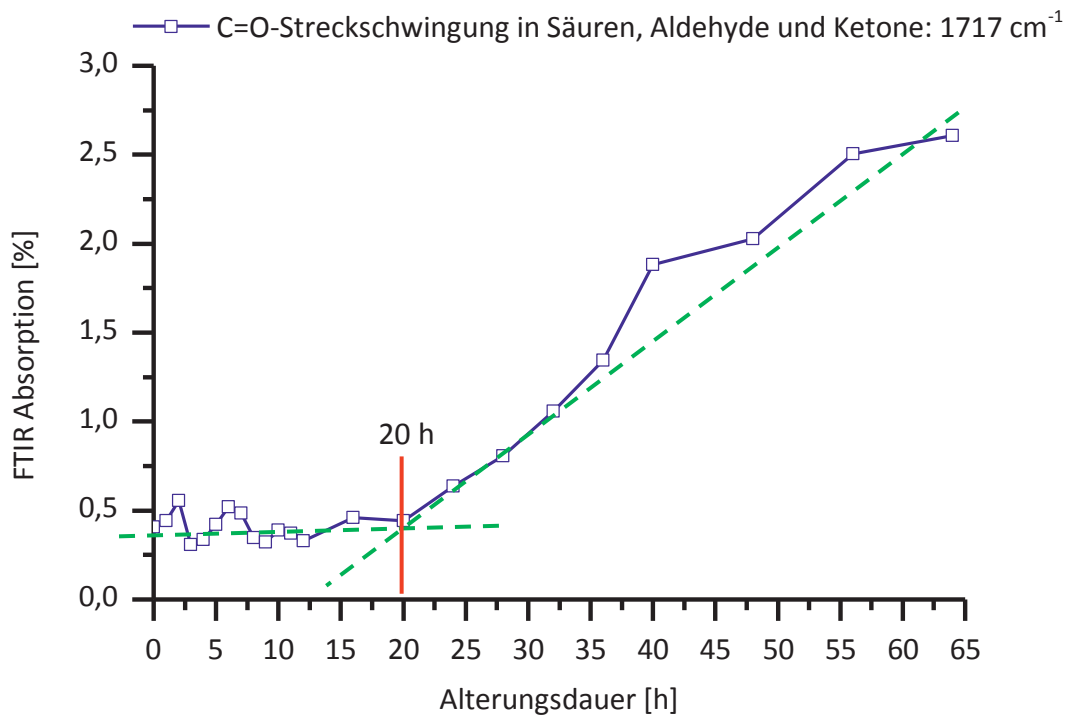


Abbildung 6-133: FTIR-Spektren für die frischen und gealterten HVO-26-RME-7 (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)

Abbildung 6-132 zeigt, dass im Vergleich mit RME die Alterung von HVO-26-RME-7 sehr gemäßigt aufgrund der geringeren Anzahl ungesättigter Moleküle war. Wie bei B10 lag der größte Unterschied in der Stärke der C=O-Streckschwingung. Der alterungszeitliche Verlauf der C=O-Streckschwingung wurde in Abbildung 6-133 gezeigt. In der Abbildung konnte eine Induktionszeit von ca. 20 Stunden gefunden werden.

### Viskosität-Analyse

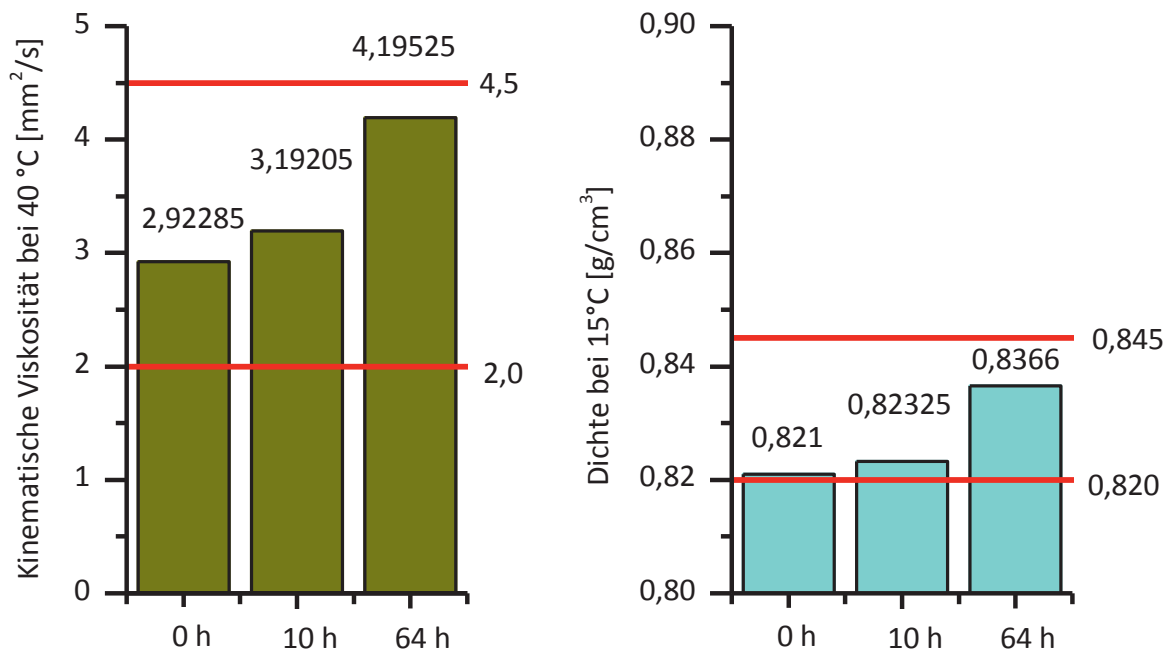


Abbildung 6-134: Kinematische Viskosität (links) und Dichte (rechts) von HVO-26-RME-7 zu den verschiedenen Alterungszeitpunkten (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)

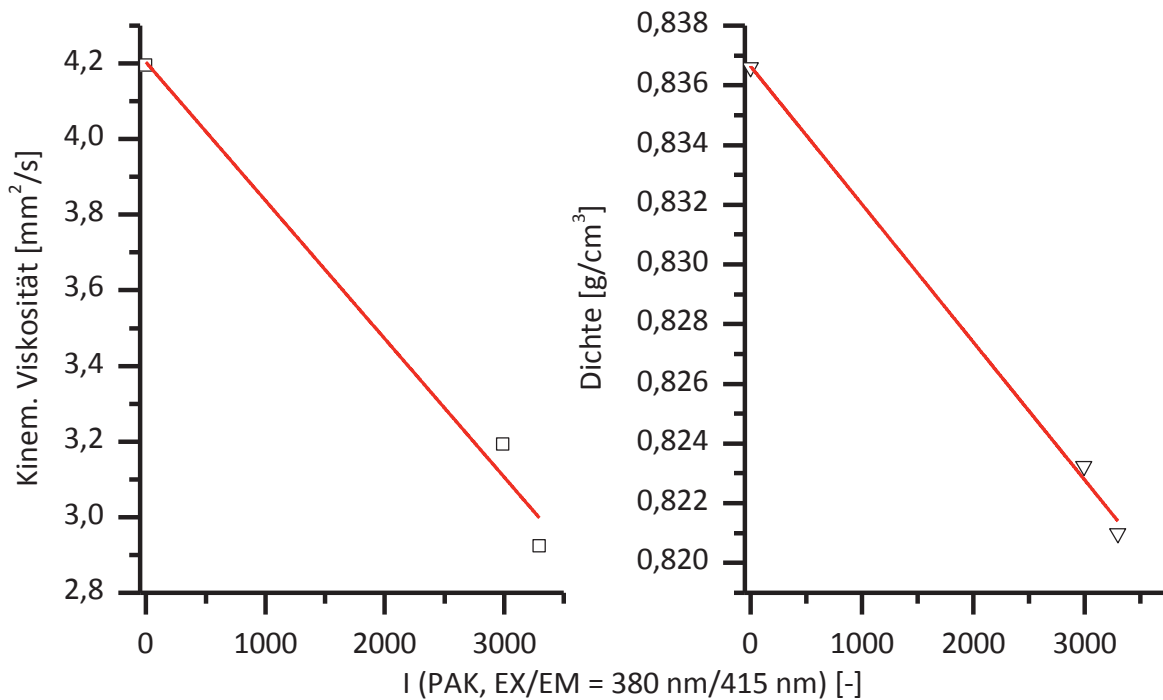


Abbildung 6-135: Korrelation zwischen der kinematischen Viskosität und der Fluoreszenz-Messung (links) sowie zwischen Dichte und Fluoreszenz-Messung (rechts) (Alterung analog zur Rancimat Methode: 110 °C, 350 mL HVO-26-RME-7, 350 mL/min Luft)

Abbildung 6-134 zeigt, dass die Dichte und die Viskosität von HVO-26-RME-7 von null bis 64 Stunden stark ansteigt. Die Dichte und die Viskosität halten die Grenzen (rote Linien in Abbildung 6-134) der DIN EN 590 noch ein. In Vergleich zu B10 ist die Dichte von frischem HVO-26-RME-7 aufgrund der Zugabe von HVO viel kleiner und konnte während der Alterung bis 64 Stunden die Obergrenze (0,845 g/cm<sup>3</sup>) noch nicht überschritten. Abbildung 6-135 zeigte die ähnlichen Trends der Änderung von Viskosität und Dichte der Kraftstoffe und von den Fluoreszenzintensitäten von HVO-26-RME-7 bei EX/EM von 380 nm/415 nm. So war die Bewertung der Kraftstoffqualität von Biodieselmischungsblends mit Fluoreszenz-Methode möglich.

#### 6.6.7 LIF-/ZLIF-Spektroskopie und Permittivitätsuntersuchungen des Alterungszustands von zuvor gealtertem RME

Der Alterungsverlauf in der Alterungsapparatur nach Kapitelabschnitt 6.6.1 von RME6, der mehr als zwei Jahre bei Raumtemperatur gelagert wurde, wurde gemessen. Die Rancimat-Messung für diesen vorgealterten RME zeigte eine Induktionszeit von nur 0,5 Stunde. Die Alterung des RME wurde mittels ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm und Permittivitätsmessung verfolgt (Abbildung 6-136).

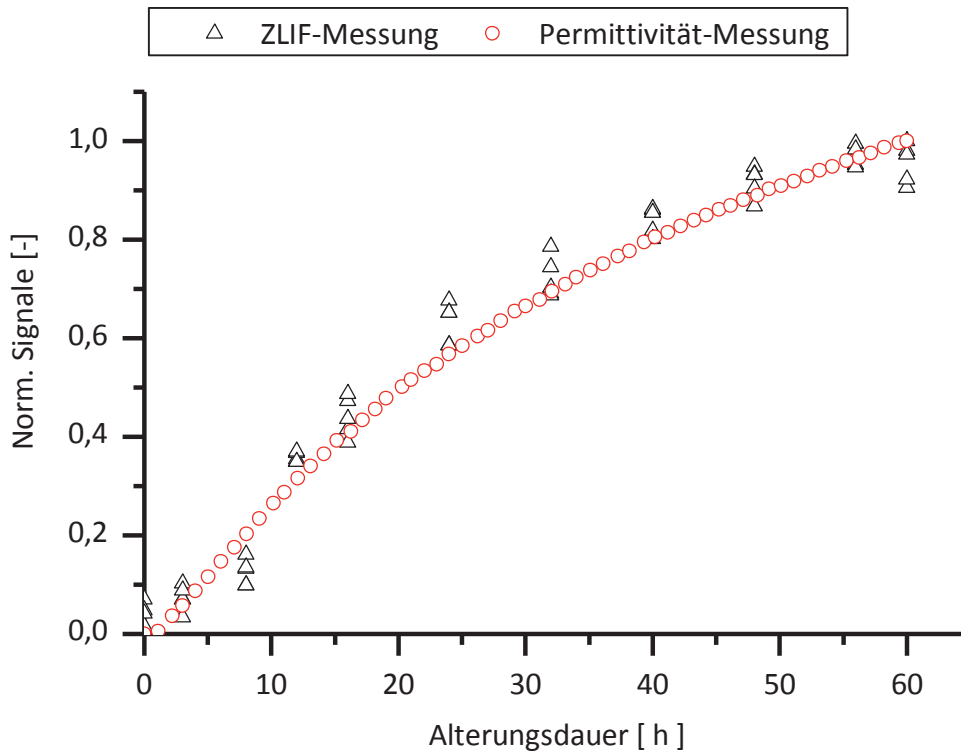


Abbildung 6-136: Vergleich des normierten Messsignals mit zunehmender Alterung von RME6 mittels Permittivität- und der LIF-/ZLIF-Methode (Alterung analog zur Rancimat-Methode: 110 °C, 5000 mL RME6, 2.500 mL/min Luft)

Während der Alterung steigt die Fluoreszenzintensität bei Anregungs-/Emissionswellenlängen von 266 nm/430 nm mit der Zeit an. Eine Störung durch die ursprünglich vermutlich vorhandenen Antioxidantien auf die Fluoreszenz der Oligomere konnte aufgrund der geringen Oxidationsstabilität vernachlässigt werden. Die Messergebnisse der beiden Methoden (LIF-/ZLIF und Permittivität) stimmen gut überein und zeigen eine hohe Korrelationen (Korrelationskoeffizient = 0,99039 in Abbildung 6-137). Das heißt, dass die durch Hydroperoxide/Oligomere verursachte Alterung mittels Permittivität- und der Fluoreszenz-Methode nachverfolgt werden kann.

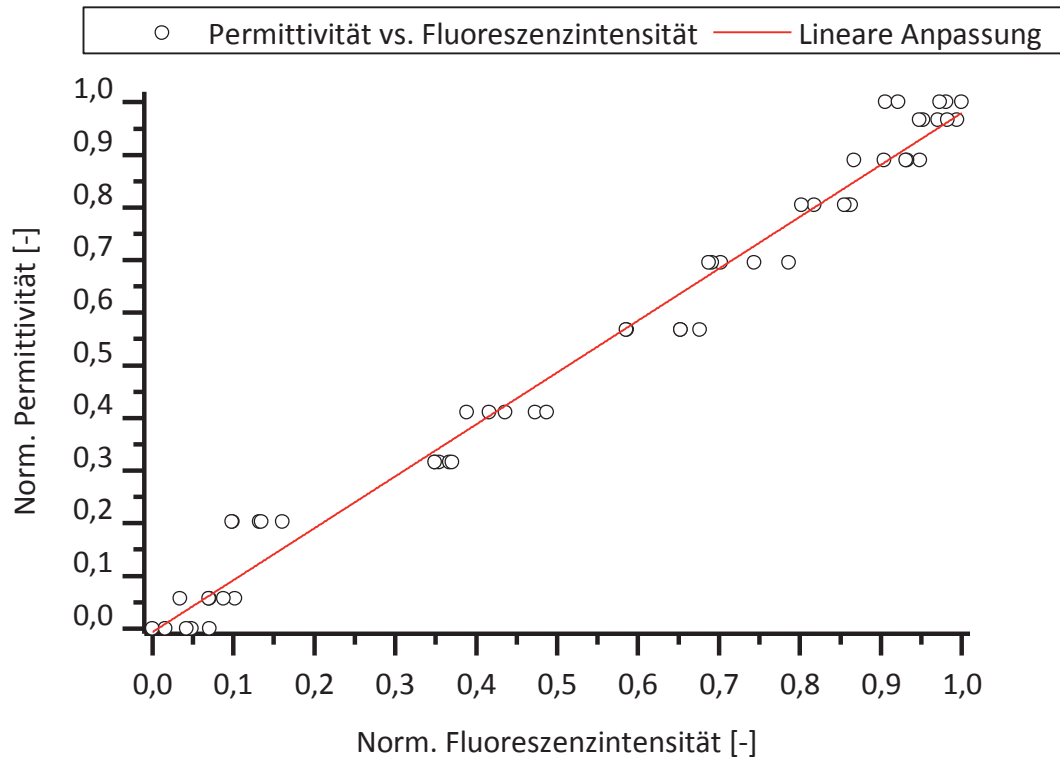


Abbildung 6-137: Korrelation zwischen Permittivität und Fluoreszenz-Messung (Alterung analog zur Rancimat-Methode: 110 °C, 5000 mL RME6, 2.500 mL/min Luft)



### 6.6.8 Zusammenfassung von Teilkapitel 6.6

Die Messung der Antioxidantien und der Oxidationsprodukten hat eine herausragende Bedeutung für die Bewertung der Kraftstoffqualität, besonders für Biodiesel. Daher eignet sich die Fluoreszenz-Methode als neuer Analysenweg besonders für die Bestimmung der Oxidationsstabilität von Biodieselskraftstoffen, die natürliche Antioxidantien beinhalten und die Oxidationsprodukte aus ungesättigten FAME während der Alterung bilden können. Die Analyse und Evaluierung der Fluoreszenzsignale (bei EX/EM = 400 nm/450 nm und 440 nm/505 nm) von RME zeigt eine fast identische Induktionszeit mit dem Rancimat-Test (Abbildung 6-79 links). Bei der Alterung von RME konnte ergänzend mit der Fluoreszenz-Methode die zweite Induktionszeit bestimmt werden, ab der Oxidationsprodukte (Oligomeren) auftraten. Im Vergleich mit dem Fluorimeter konnte die vorhandenen LIF-/ZLIF auch die Induktionszeit aus den Fluoreszenzsignalen der Oxidationsprodukte genau bestimmen. Jedoch konnten die Antioxidantien Chlorophylle aufgrund des begrenzten Messungsbereichs von der ZLIF nicht zufriedenstellend ermittelt werden.

Weiterhin zeigte die Arbeit, dass die schnelle und direkte Bestimmung der Alterungsgrade und der Oxidationsstabilität vom RME mit der Fluoreszenz-Methode möglich ist. Die Grundidee der Methodik ist folgende:

Zuerst wurde die Fluoreszenzintensität von den zwei Hauptfluorophoren (Chlorophylle und Hydroperoxide) der Referenz RME<sub>alt</sub> bei den charakteristischen Wellenlängen (EX/EM = 370 nm/670 nm und 400 nm/450 nm) bestimmt und danach zur Kalibration benutzt. Die Alterungszeitäquivalente (Alterungsgrade) der zu testenden RME kann nach ihrer Lage im Kalibrationsdiagramm schnell und direkt bestimmt werden. Weil eine hohe Korrelation zwischen den vorhergesagten Alterungszeitäquivalenten mit dem Fluorimeter und den Induktionszeiten mit dem Rancimat für die unbekanntes RME<sub>alt</sub> nachgewiesen werden konnte, kann die Oxidationsstabilität schnell bestimmt werden. Damit ist eine Online-Bestimmung des Alterungsgrads und der Oxidationsstabilität eines reinen FAME ohne zusätzlichen Aufwand (z. B. Rancimat) möglich. Für die Dateninterpretation wird eine Kalibrationsdatenbank der verschiedenen Biodieselsorten benötigt. Sobald jedoch ein FAME-Gemisch, z. B. mit synthetisierten Antioxidantien oder Blends, vorliegt, ist diese Methode nur noch eingeschränkt belastbar. Die Einflussfaktoren (z. B. Zusammensetzung von synthetisierten Antioxidantien, Biodieselanteil, Aromaten, PAK usw.) auf die Oxidationsstabilität sind sehr unterschiedlich und können nicht vernachlässigt werden, was die Erstellung eines entsprechenden Kalibrationsmodells sehr schwer gestaltet.

Die Induktionszeit der Kraftstoffe (RME, DK<sub>Ref</sub>, HVO, B10 und HVO-26-RME-7), die mit Fluoreszenz, GC-MS, GPC und FTIR gemessen wurden, stimmen überein (siehe Tabelle 6-34).



Tabelle 6-34: Vergleich der Induktionszeit-Bestimmung mit den verschiedenen Methoden

Methode	Induktionszeit [h]				
	RME	DK <sub>Ref</sub>	HVO	B10	HVO-26-RME-7
Fluorimeter	6,8	50	keine	20	20
GC-MS	6 ~ 7	keine	keine	20	20
GPC	6	keine	keine	20	20
FTIR	6	keine	keine	10 und 28	20
Rancimat	6,3	80	keine	34,7	18,5

Die Abweichung von den Rancimat-Messungen kann durch das unterschiedliche Alterungsverfahren erklärt werden, bei dem nicht im Kraftstoff gemessen wird, sondern die ausgetragenen Reaktionsprodukte bestimmt werden.

Auch waren die Trends der Änderung von Viskosität und Dichte der Kraftstoffe während der Alterung an den Fluoreszenz-Messungen entsprechend angepasst. Es gab eine hohe Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenz- und Permittivität-Messung der Proben. Daher ist die Kombination der verschiedenen Methoden zur Bewertung der Kraftstoffqualität in Zukunft zielführend.



## 7 Grundlage der Auslegung des Kraftstoffsensors

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Auslegung eines Kraftstoffsensors beschrieben, die auf den in dieser Forschungsarbeit gewonnenen Erkenntnissen basieren. Die Erkenntnisse der Fluoreszenzeigenschaften von fossilen und biogenen Kraftstoffen werden wie folgt kurz zusammengefasst:

Die typischen Lebensdauern der Fluoreszenz von fossilen Dieseldieselkraftstoffen liegen zwischen 1 und 100 ns (siehe Tabelle 6-4 und Anhang A6) und die charakteristischen Fluoreszenzbanden zwischen 300 und 500 nm (siehe Tabelle 6-4) bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm. Für reine Biodiesel konnte keine Fluoreszenz mit der ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm beobachtet werden. Es konnte mittels der statischen Fluoreszenzspektroskopie gefunden werden, dass reiner Biodiesel die deutlichste Fluoreszenz bei Anregungswellenlängen zwischen 300 und 600 nm im Emissionsbereich von 320 bis 700 nm aufweist (siehe Teilkapitel 6.2.2). Die Oxidationsprodukte (Hydroperoxide, Epoxide und Oligomere), die bei der Alterung der Biokraftstoffe gebildet werden und eine Rolle als Hauptfluorophore für die Änderungen der Kraftstoffeigenschaften spielen, konnten mit der ZLIF bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm nachgewiesen werden. Jedoch hatten die Messungen aufgrund der geringen Fluoreszenzintensität niedrige Messgenauigkeiten (siehe Kapitelabschnitt 6.2.2). Die statische Fluoreszenzspektroskopie zeigte, dass die Fluoreszenz der Oxidationsprodukte bei Anregungswellenlängen zwischen 340 nm bis 520 nm im Emissionsbereich von 400 bis 600 nm am stärksten ist (siehe Tabelle 6-2).

Daraus ergeben sich folgende Überlegungen zur Auslegung der statischen und zeitaufgelösten Kraftstoffsensoren:

### LIF-Kraftstoffsensor mit Mutil-Laserdioden

- Die Key-Komponenten des Sensors sind Laserquelle mit geeigneten Anregungswellenlängen, Optik, Detektor und Auswerteeinheit (Siehe Kapitelabschnitt 4.2.1.1).
- Die Laserdioden/LED können als Laserquellen angewendet werden. Um die Biodieseldieselkraftstoffe und Biodieseldieselkraftstoffgemische zu identifizieren und um den Alterungszustand zu messen, sollten mehrere Anregungswellenlängen im Bereich zwischen 250 und 550 nm realisiert werden, besonders neben 266 nm, 370 nm, 410 nm und 440 nm (siehe siehe Tabelle 6-2).
- Um die Hauptfluorophore (Aromaten, PAK, Oxidationsprodukte) in fossilen Dieseldieselkraftstoffen und in FAME messen zu können, liegt der Messbereich des Detektors zwischen 300 und 700 nm (siehe Kapitelabschnitt 6.2.4 und 6.6.8).

### ZLIF-Kraftstoffsensor

- Die Key-Komponenten des Sensors sind Puls laser, Güteschalter, Optik, Detektor und Auswerteeinheit. Als Bauteile für den zukünftigen Sensor bieten sich Laserdioden als

Laserquellen, ein Pulsgenerator als Güteschalter und ein Fotodioden-Array als Detektor an (siehe Kapitelabschnitt 4.2.1.2).

- Um die genaue Fluoreszenzlebensdauer (meistens zwischen 1 ns und 100 ns, siehe Tabelle 6-4, Tabelle 6-5 und Anhang A6) der Dieseldieselkraftstoffe mit einem Sensor einfach bestimmen zu können, sollte die Pulsdauer des Lasers kleiner als 1 ns sein (siehe Teilkapitel 6.1). Damit wird vermieden, dass zur Eliminierung des Einflusses von der Laserpulsform auf die Lebensdauer eine komplizierte Faltungsberechnung ausgeführt werden muss.
- Analog zum EEM--Kraftstoffsensor sollten mehrere Anregungswellenlängen im Bereich zwischen 250 und 550 nm realisiert werden, insbesondere bei 266 nm, 370 nm, 410 nm und 440 nm (siehe Tabelle 6-2).
- Um die Abklingkurve zu messen, sollte die Zeitauflösung des Detektors ca. 2 ns erreichen. Wie EEM--Kraftstoffsensor, sollte der Messbereich des Detektors zwischen 300 und 700 nm eingerichtet werden (siehe Kapitelabschnitt 6.2.4 und 6.6.8).
- Um für die Fernbedienung-Messung zu erreichen, sollte die induzierte Laserenergie des ZLIF-Sensors nach der Empfindlichkeit des ausgewählten Detektor (z. B. für den ICCD-Detektor vom OPTIMOS-System muss die Laserenergie mindestens 100 µJ sein, siehe (Optimos Manual, 2005)) bestimmt werden.

Dieses Forschungsergebnis zeigt damit Ansätze zur Auslegung eines Kraftstoffsensors, der die Fluoreszenzeigenschaften der Dieseldieselkraftstoffe und Biodieseldieselkraftstoffgemische nutzt, um die Zusammensetzung des Kraftstoffs zu bestimmen. Ein auf diesen Erkenntnissen basierendes Patent „Anordnung und Verfahren für ein Kraftfahrzeug zum Erfassen einer Kraftstoffsorte und/oder Kraftstoffcharakteristik“ mit der Aktenzeichen DE102012020913A1 (WO2014063823 (A1)) wurde im Oktober 2012 angemeldet. Im Patent wurde ein Kraftstoffsensor im Einfüllstutzen des Tanks ausgelegt. Damit kann zusammen mit der Information des Füllstandssensors die Zusammensetzung des jeweiligen Kraftstoffgemischs im Tank berechnet werden. Einbauvarianten aus der Patentanmeldung sind in Abbildung 7-1 zu sehen. Der Vorteil bei außen sitzenden Laserdioden ist, dass es zu keinen Verschmutzungen und keiner chemischer Zersetzung der Laserdiodenoberflächen kommt. Der Sensor optimiert den Motor auf den Kraftstoff. Damit können Emissionen gesenkt, der Verbrauch gemindert und Klimagase eingespart werden.

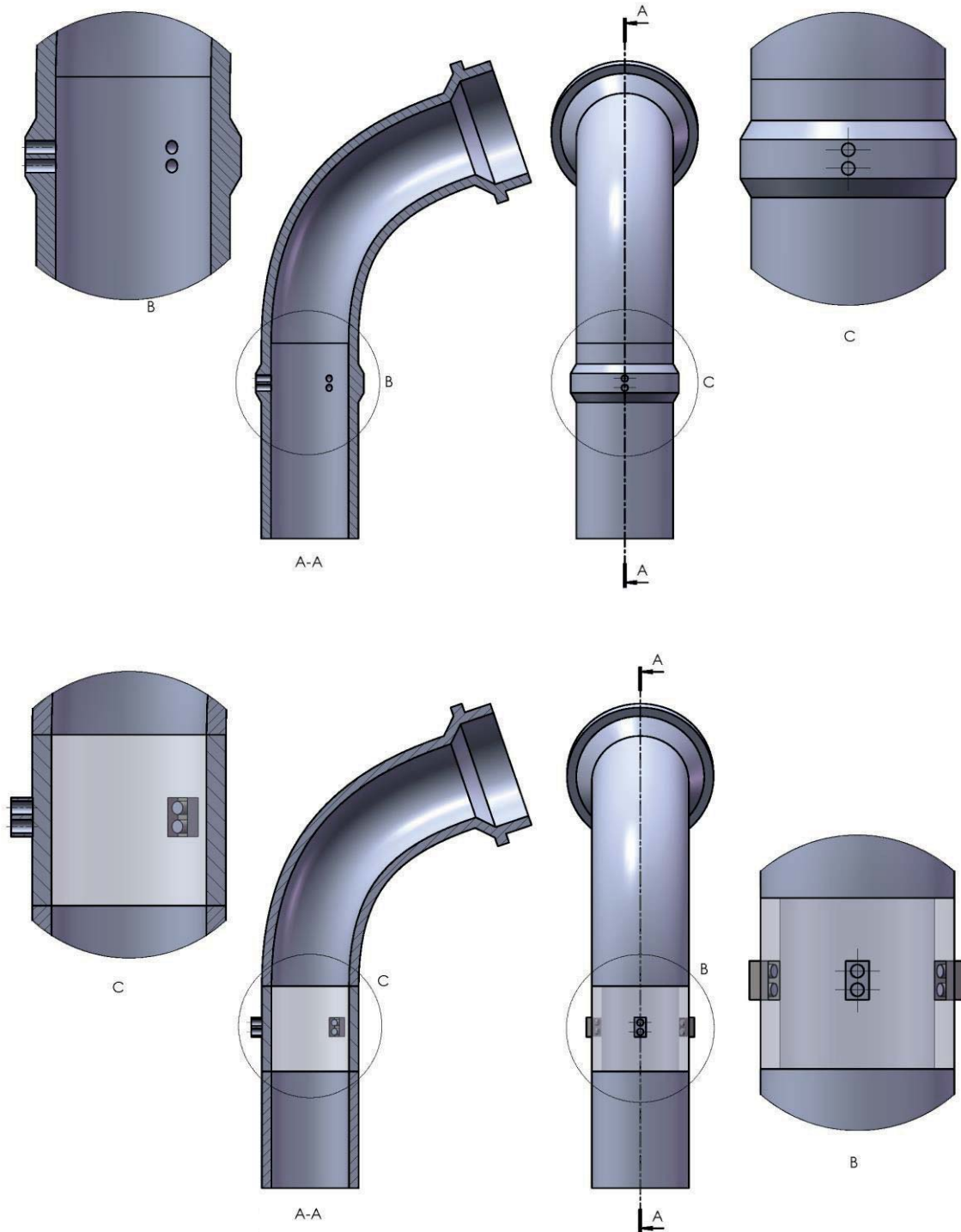


Abbildung 7-1: Varianten mit innen (oben) und außen (unten) sitzender Laserdioden und Quarzglasfenster im Tankeinfüllstutzen von Kraftfahrzeugen zum Erfassen der Kraftstoffsorte und/oder Kraftstoffcharakteristik

## 8 Aufbau und Anwendung eines LIF-Sensors

Im Zuge der Forschungsarbeit wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit (Gross, 2014) ein Kraftstoffsensor auf Grundlage der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF) entwickelt. Ziel war es, kostengünstige und auf dem Markt bereits verfügbare Komponenten einzusetzen. Der Sensor (siehe Abbildung 8-1) besteht aus einem Anregungssystem (Laser-Treiberkarte iC-Haus NZN-1D mit einer Blu-ray Laserdiode PHR-805, 405 nm), einer Detektoreinheit (Hamamatsu Mini-Spektrometer C10988MA-01 mit einer Platine C11351), Probehalter und die Datenspeicher- und Datenverarbeitungseinheit.

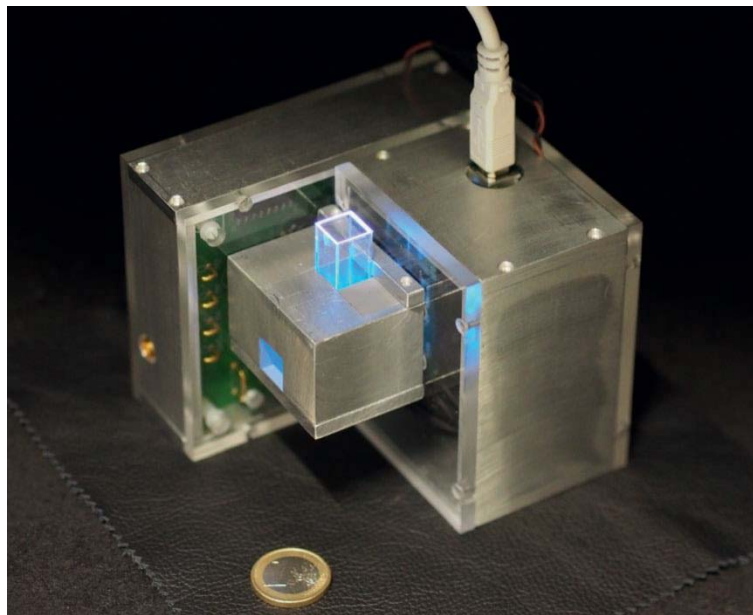


Abbildung 8-1: Erster Prototyp des LIF-Kraftstoffsensors des TAC

Mit dem LIF-Sensor konnten 50 Dieselkraftstoffe, Biodiesel, Ottokraftstoff, Hydrauliköle und Motoröle unterschieden werden (LIF-Spektren siehe Anhang A18). Zwölf typische Kraftstoffe und Öle sind in Abbildung 8-2 gezeigt.

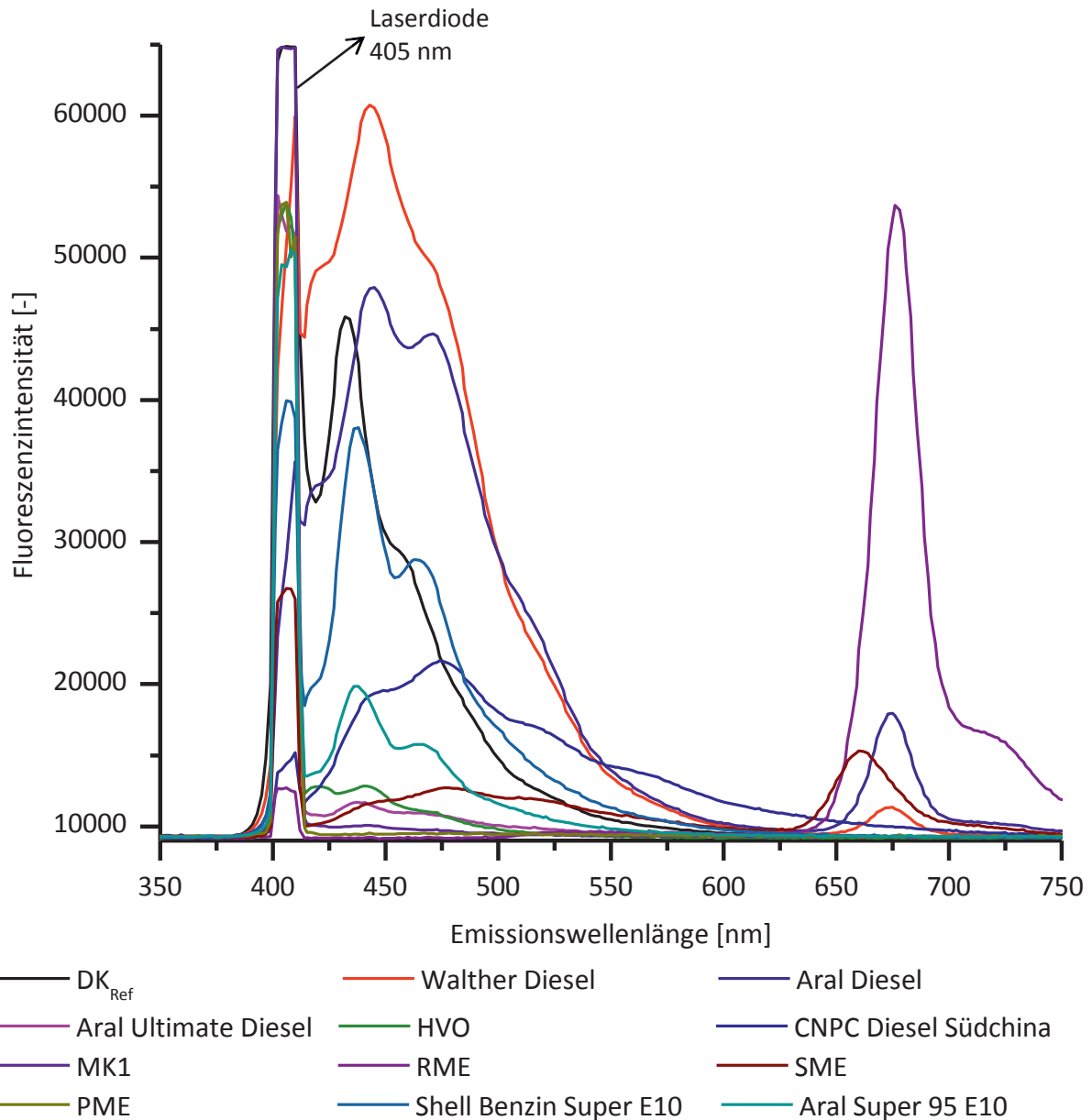


Abbildung 8-2: Fluoreszenzspektren der Kraftstoffe mittels des LIF-Sensors (Fan et al., 2015a)

Abbildung 8-2 zeigt, dass die Emissionsspektren der verschiedenen Kraftstoffe bei den LIF-Messungen charakteristisch sind und die Kraftstoffe sehr gut unterschieden werden können.

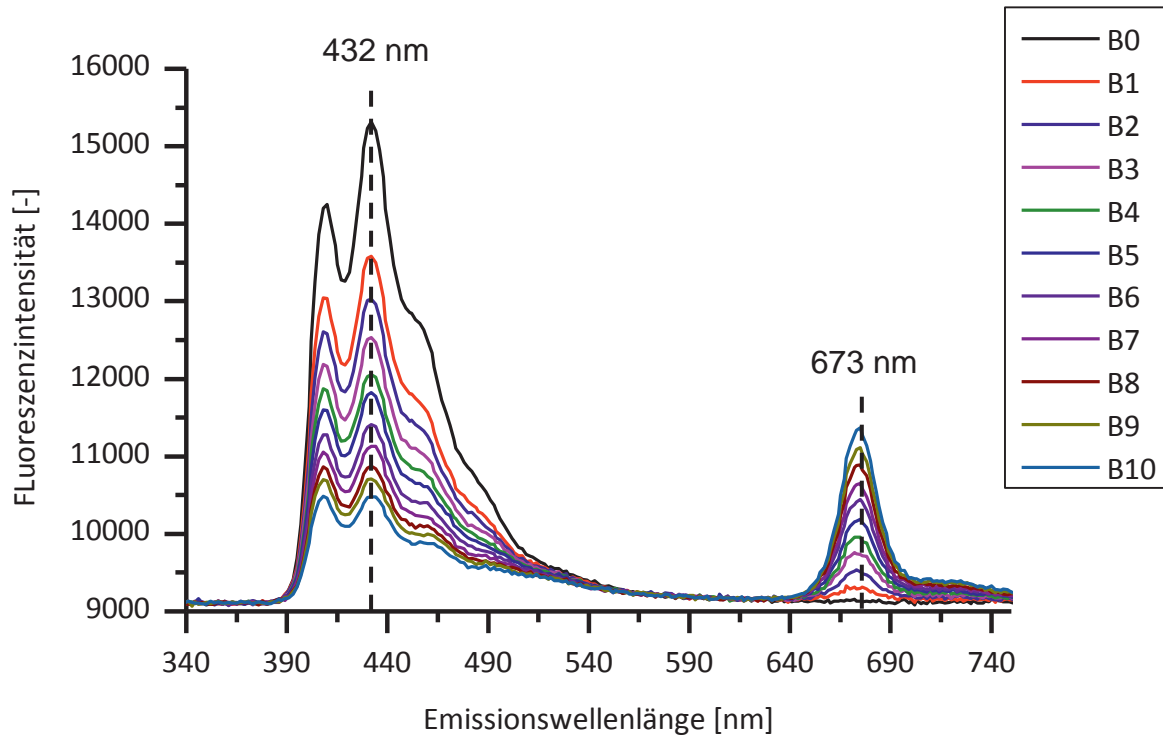


Abbildung 8-3: Emissionsspektren aus der LIF-Messung von Biodieselblends ( $DK_{Ref}$  und RME) bei verschiedenen Biodieselskonzentrationen (B0-B10), EX = 405 nm (Fan et al., 2015a)

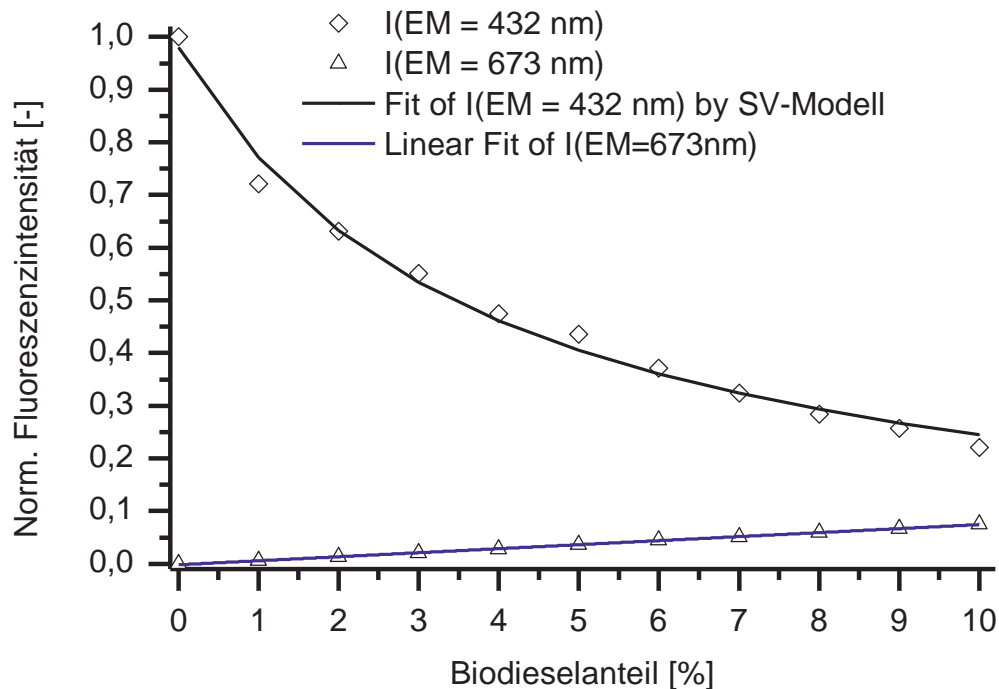


Abbildung 8-4: Vergleich der Abhängigkeit zwischen Fluoreszenzintensität aus der LIF-Messung bei den Emissionswellenlänge von 432 nm/673 nm und Biodieselanteil in Biodieselblends, EX = 405 nm (Fan et al., 2015a)

Die LIF-Messung zeigte eine lineare Abhängigkeit ( $R^2 = 0,99893$ ) zwischen der Fluoreszenzintensität bei einer charakteristischen Emissionswellenlänge 673 nm und dem Biodieselanteil und damit konnte sie zur genauen Bestimmung des Biodieselanteils in Blends angewendet werden (siehe Abbildung 8-3 und Abbildung 8-4). Dagegen gab es bei einer charakteristischen Emissionswellenlänge von 432 nm keine lineare Abhängigkeit, da die starke sekundäre Absorption der Fluoreszenz bei dieser Wellenlänge durch RME stattfand. Der Fluoreszenzlöschungseffekt muss berücksichtigt werden. Abbildung 8-4 zeigt, dass das Stern-Volmer Modell mit den experimentiellen Daten sehr gut angepasst werden kann ( $R^2 = 0,9948$ ), bei dem die zwei Konstanten ( $K_{SV} = 25,9482$  and  $k = 0,9802$ ) bestimmt werden.

Weiterhin konnte der LIF-Sensor die frischen und gealterten RME unterscheiden (Abbildung 8-5).

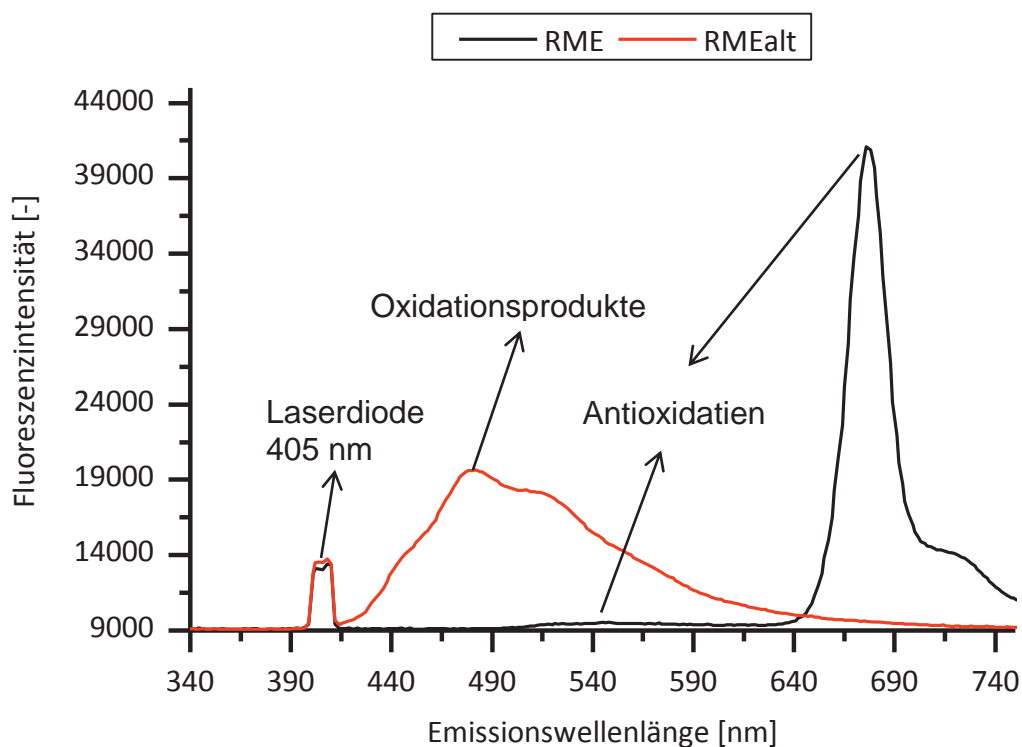


Abbildung 8-5: Vergleich von frischem RME und gemäß DIN EN 14112 gealtertem RME mittels des LIF-Sensors, EX = 405 nm (Gross, 2014)

Jedoch ist bei diesem Kraftstoffsensoren noch nachteilig, dass die verwendete Anregungswellenlänge (405 nm) nicht für alle Biodieselsorten bzw. die gealterten Biodiesel geeignet ist (siehe Kapitel 7). Durch Kombination mehrerer Laserdioden (z. B. Anregungswellenlänge bei 360 nm und 450 nm) als Anregungsquelle könnte der Sensor den Alterungszustand von Biokraftstoffen in Reinform und in Gemischen genau bestimmen.





## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der begrenzten Erdölressourcen, der steigenden Anforderungen an Fahrzeugemissionen und zur Erfüllung der Quote biogener Komponenten im Kraftstoffmarkt (BIOKRAFTQUG 2006) wird in den kommenden Jahren eine Vielfalt an Kraftstoffen auf dem Markt sein. Da die verwendeten Kraftstoffsorte und deren Qualität einen maßgeblichen Einfluss auf die Verbrennung und das Emissionsverhalten des Verbrennungsmotors haben, ist ein Kraftstoffsensor erforderlich, der dem Motorsteuersystem die Informationen, z. B. Dieselmotorkraftstoff-/Biodieselsorten, Biodieselanteil und Oxidationsstabilität der aktuellen Kraftstoffgemische ohne Probenvorbereitung online liefern kann.

Das Ziel dieser Forschungsarbeit war es, auf Basis der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie und der statischen Fluoreszenzspektroskopie Dieselmotorkraftstoffe zu charakterisieren und zu identifizieren und damit eine Grundlage für die Entwicklung eines Kraftstoffsensors zu liefern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden chemometrische Auswertelgorithmen weiterentwickelt, bei denen sowohl das Frequenzverhalten als auch das Abklingverhalten der Fluoreszenzsignale von Kraftstoffen mittels der entwickelten chemometrischen Methoden untersucht wurden, um die Kraftstoffe zu identifizieren und zu klassifizieren (siehe Teilkapitel 6.5). Weiterhin wurden die fluoreszenzspektroskopischen Methoden zur Bestimmung des Alterungsgrades und der Oxidationsstabilität von Biodieselmotorkraftstoffen und Biodieselmotorkraftstoffblends entwickelt. Im Ergebnis ermöglicht die fluoreszenzspektroskopische Methode eine genaue und schnelle Identifizierung von Dieselmotorkraftstoffen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass keine Probenvorbereitung erforderlich ist (siehe Teilkapitel 6.6). Auf Basis der Erkenntnisse wurden Kraftstoff-Sensoren ausgelegt, die in verschiedenen Bereichen angewendet werden können. Im Folgenden werden die Ergebnisse im Einzelnen zusammengefasst.

In fossilen Dieselmotorkraftstoffen und HVO liegt eine große Zahl unterschiedlicher Fluorophoren vor. Zur Unterscheidung der Dieselmotorkraftstoffe gelang es in dieser Arbeit, die Hauptfluorophore durch Kombination mit GC-MS und GPC zu identifizieren (siehe Kapitelabschnitt 6.2.1 und 6.2.3). Die Fettsäuremethylester, die hauptsächlich als Biokraftstoffe eingesetzt werden, zeigen keine Fluoreszenz. Die verschiedenen Biodieselsorten konnten anhand der Messungen der beinhaltenen natürlichen und synthetisierten Antioxidantien unterschieden werden. Die gealterten Biodiesel können aufgrund der Bildung der Alterungsprodukte mit konjugierten Verbindungen fluoreszieren und mit fluoreszenzspektroskopischen Methoden identifiziert werden. Die Fluoreszenzmessungen zeigten, dass zur Unterscheidung der fossilen Dieselmotorkraftstoffe, Biodieselmotorkraftstoffe und gealterten Biodieselmotorkraftstoffe die Anregungswellenlängen von 250 bis 550 nm, Emissionswellenlängen von 300 bis 700 nm und der Messbereich der Fluoreszenzabklingzeit von Dieselmotorkraftstoffen zwischen 1 und 150 ns eingestellt werden sollten (siehe Kapitelabschnitt 6.2.2 und 6.2.4).



Die Vielfalt der fluoreszierenden Stoffe im Kraftstoff macht die Bestimmung jedes einzelnen Fluorophors unmöglich (siehe Kapitelabschnitt 6.2.4). Somit war es in dieser Arbeit bei Identifizierung und Quantifizierung der Dieseldieselkraftstoffe zielführend, die Fluoreszenz von Dieseldieselkraftstoffen als Gesamtfluoreszenz zu betrachten. Sekundäre Absorption und Fluoreszenzlöschung von Komponenten aus den fossilen Dieseldieselkraftstoffen und Biodiesel führt dazu, dass sich die Fluoreszenz nicht additiv aus der Summe einzelner Komponenten zusammensetzt. Damit wurden zur Bestimmung des Biodieselanteils im Kraftstoff die Fluoreszenzlöschungseffekte von den fossilen und biogenen Dieseldieselkraftstoffen berechnet (siehe Teilkapitel 6.4).

Die in dieser Forschungsarbeit ermittelten Erkenntnisse zeigen, dass es mittels zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz oder statischer Fluoreszenz möglich ist, eine Vielzahl von Dieseldieselkraftstoffen, Dieseldieselkraftstoffgemischen sowie Öle zu unterscheiden (siehe Kapitelabschnitt 6.3.1 und 6.3.2). Auf Basis dieser Ergebnisse eröffnet sich die Möglichkeit mittels der entwickelten Methode die Kraftstoff- und Ölqualität online zu überwachen. Auch Abnahmeprüfungen und Wareneingangskontrollen können schnell und einfach durchgeführt werden, solange die Daten einer qualitätsgeprüften Referenzmessung zur Verfügung stehen (wie Kapitelabschnitt 6.3.1.3).

Ferner wurde zusätzlich zum eigentlichen Fluoreszenzsensor eine Datenbank angelegt, die die statischen Fluoreszenzspektren von 151 bekannten Kraftstoffen und Ölen beinhaltet (Spektren siehe Anhang A8). Die Klassifikation der Kraftstoffe und Öle wurde anhand der statischen Fluoreszenzspektren mit der Hilfe der PLS-DA, SVMs und Multi-Klassen Klassifikation durchführt. Es zeigte sich, dass eine Klassifikation der Kraftstoffe und Öle mit der nichtlinearen Methode SVMs viel besser möglich war als mit der linearen Methode PLS-DA (siehe Kapitelabschnitt 6.3.4).

Je nach Biodieselsorte ergeben sich unterschiedliche Änderungen der Lebensdauer und der Fluoreszenzintensität im Kraftstoffgemisch. Eine PCA-Methode wurde eingeführt, um die wichtigste Information der zeitaufgelösten oder statischen Fluoreszenzspektren zu extrahieren. Danach wurde gemäß der Lage der Kraftstoffgemische im Diagramm der PCA der Biodiesel einfach quantifiziert und identifiziert (siehe Kapitelabschnitt 6.5.2).

Gemische aus zwei bzw. drei Kraftstoffkomponenten konnten anhand von Anregungs-/Emissions-Matrizen ebenfalls aus der statischen Fluoreszenzmessung quantifiziert werden. Exemplarisch wurden Gemische aus Dieseldieselkraftstoff, Rapsölmethylester und hydriertem Pflanzenöl mittels der parallelen Faktoranalyse (PARAFAC) untersucht. Diese Analysenmethode war auch bei den ebenfalls dreidimensionalen Spektren der zeitaufgelösten Fluoreszenz anwendbar (siehe Kapitelabschnitt 6.5.3).

Die Vor- und Nachteile der Auswertung-Methoden (PCA und PARAFAC) zur Quantifizierung und Identifizierung der Dieseldieselkraftstoffe und Biodieseldieselkraftstoffe in Blends werden zusammenfassend erläutert: Die Auswertung mit der PCA-Methode konnte bei der Rechenleistung des normalen Computers sehr schnell erfolgen. Die Codes der PCA sind einfach und können in einen Kraftstoff-Sensor integriert werden, der eine kleine CPU



enthält. Jedoch können die Score-Werte der Hauptkomponenten nicht anschaulich zur Beschreibung der Kraftstoffe dienen. Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzeigenschaften der Kraftstoffe und Hauptkomponenten muss durch die Faktorladung erklärt werden, die sich nach der Ergänzung der Kalibrationsdatenbank ändern könnte. Mit der PARAFAC-Methode konnten die Spektren des einzelnen Kraftstoffs anschaulich zerlegt werden. Damit können die Kraftstoffkomponenten direkt identifiziert werden. Auch kann die PARAFAC-Methode zur Identifizierung und Quantifizierung der Multi-Dieselmotorkraftstoffkomponenten-Gemische verwendet werden. Jedoch sind die Codes vom PARAFAC groß und komplex. Somit könnte es Schwierigkeiten bereiten, diese in einem Kraftstoffe-Sensor anzuwenden.

Weiterhin wurde in dieser Forschungsarbeit eine Methode entwickelt, die die Oxidationsstabilität vom RME, fossilen CEC Referenz-Dieselmotorkraftstoff ( $DK_{Ref}$ ), HVO und Biodieselmotorkraftstoff (B10 aus  $DK_{Ref}$  und RME, HVO-26-RME-7) mittels statischer Fluoreszenzmessung bzw. mittels zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie ermitteln kann. Diese Methode nutzt die Fluoreszenz der bei der Alterung entstehenden Oxidationsprodukte (Hydroperoxide, Epoxide und Oligomere) und abgebauten natürlichen Antioxidantien (Vitamin E, Carotinoide und Chlorophylle). Die Messergebnisse, die mit der neu entwickelten Methode erhalten wurden, stimmen mit denen aus Rancimat-, GC-MS-, GPC-, FTIR- und Permittivitäts-Messungen gut überein. Somit ist eine Bewertung der Kraftstoffqualität mit der Fluoreszenz-Methode möglich (siehe Abschnitt 6.6).

Die direkte Online-Bestimmung der Oxidationsstabilität und des Alterungszustands von FAME (RME, PME und SME) wurde mit der in dieser Forschungsarbeit entwickelten Fluoreszenz-Methode erreicht. Zu Validierung der Methodik wurden die Auswahl und die Alterung der FAME-Proben von einem Mitarbeiter der Arbeitsgruppe durchgeführt und waren zu Beginn der Messung nicht bekannt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Fluoreszenz-Methode ohne Rancimat-Methode den Alterungsgrad sowie die Oxidationsstabilität eines reinen FAME direkt vorhersagen konnte, wenn davor eine Kalibrationsdatenbank für den jeweiligen FAME eingerichtet wurde (siehe Kapitelabschnitt 6.6.3.2).

Auf Grundlage der erzielten Ergebnisse wurde in Rahmen der Forschungsarbeit ein LIF-Sensor bei einer Anregungswellenlänge von 405 nm ausgelegt und aufgebaut. Mit dem LIF-Sensor konnten über 50 Kraftstoffe und Öle unterschieden werden und RME sowie SME in Biodieselmotorkraftstoff einfach identifiziert und quantifiziert werden. Auch konnte der LIF-Sensor die frischen und gealterten RME genau und schnell unterscheiden (siehe Kapitel 8).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es mittels LIF-, EEM- oder ZLIF-Methode möglich ist, eine Vielzahl von Kraftstoffen, Kraftstoffgemischen und Ölen datenbankbasiert zu unterscheiden. Der entsprechende Fluoreszenzsensor ermöglicht eine genaue und schnelle Bewertung der Dieselmotorkraftstoffqualität vor Ort für ein Motorsteuersystem.

In der Zukunft können der vorhandene Fluoreszenzsensor zur Bestimmung der Kraftstoffgüte weiter entwickelt werden. Als Bauteile für den zukünftigen Sensor oder das Handgerät

werden z. B. mehrere Laserdioden als Laserquelle, ein Pulsgenerator als Güteschalter (Q-switching) und ein Photodioden-Array (CMOS) als Detektor eingesetzt. Mit diesen Komponenten soll dann ein kostengünstiger Sensor entwickelt werden.

Weitere geeignete Anregungswellenlängen, die im Rahmen von Vorversuchen gute Ergebnisse zeigten, sind 266, 370 und 440 nm. Die Lichtquelle mit 266 nm ist momentan nur als Leuchtdiode (LED) realisierbar, da keine vergleichbaren Laserdioden auf dem Markt existieren. Die Lichtquellen, die als Laserdioden nicht realisiert werden können, können eventuell durch vergleichbare Leuchtdioden ersetzt werden.

In der Zukunft kann auch der bestehende LIF-Kraftstoffsensor zu einem ZLIF-Sensor weiterentwickelt werden. Für die zeitliche Auflösung muss der bestehende Detektor (Photodioden-Zeilenarray in CMOS-Technik geschaltet) auf seine Dynamik bzw. Reaktionsfähigkeit überprüft werden. Dafür reicht die vorhandene Elektronik des Herstellers nicht aus und muss durch ein neues FPGA (engl. Field Programmable Gate Array) mit Taktfrequenzen im Gigahertz-Bereich ersetzt werden. Sollte die Lichtintensität der Leuchtdioden für die Detektion nicht ausreichen, kann auf Zeilenarrays mit APDs (engl. Avalanche Photo Dioden) zurückgegriffen werden.

Erste Schritte werden zur Zeit in einem Nachfolgeprojekt des TAC formuliert, dessen Ziel die Erweiterung der Anzahl der Anregungswellenlängen der LIF-Sensorprototype mit Hilfe von Multi-Laserdioden ist.



---

## Literaturverzeichnis

- Abdi H., Williams, L.J. (2010) Principal component analysis. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics 2, 433-459
- Akbar E., Yaakob Z., Kamarudin S. K., Ismail M., Salimon J. (2009) Characteristic and Composition of Jatropha Curcas Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock. European Journal of Scientific Research 29 (3), 396-403
- Andersen C. M. und Bro R. (2000) "The N-way Toolbox for MATLAB." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 52(1): 1-4
- Andersen C. M. und Bro R. (2003) Practical aspects of PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission data. J. Chemometrics 17, 200-215
- Andrews J. M., Lieberman S. H. (1994) Neural network approach to qualitative identification of fuels and oils from laser induced fluorescence spectra Original Research Article. Anal. Chim. Acta. 285 (1-2), 237-246
- Aranda F. J., Coutinho A., Berberan-Santos M. N., Prieto M. J. E., Gomez-Fernandez J. C. (1989) Fluorescence study of the location and dynamics of  $\alpha$ -Tocopherol in phospholipid vesicles. Biochim Biophys Acta. 985, 26-32
- Atkins P. W., de Paula J. (2005) Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 4. Auflage
- Bär F., Schmidt L., Schaper K., Fan Z., Eskiner M., Staufienbiel J., Geiser J., Schilder B., Bornschlegel B., Krahl J. (2013) Ageing of biodiesel. 6th International Conference on Biodiesel. Biodiesel - A Fuel on the Move. 7th – 8th May 2013, Berlin
- Baldermann S. (2008) Carotenoid Oxygenases from Camellia sinensis, Osmanthus fragrans, and Prunus persica nucipersica. Cuvillier Verlag, Göttingen
- Baltes W. (2000) Lebensmittelchemie. Springer Verlag, Berlin
- Baltes W., Matissek R. (2011) Lebensmittelchemie. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Bamgboye A. I., Hansen A. C. (2008) Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. Int. Agrophysics 22, 21-29
- Barbini R., Fantoni R., Palucci A., Ribezzo S., van der Steen H. J. L. (1992) Spectral and Time Resolved Measurements of Pollutants on Water Surface by a XeC1 Laser Fluorosensor. EARSel Advances in Remote Sensing. 1(2), 46-51
- Barker M., Rayrens W. (2003) Partial least squares for discrimination, J. Chemom., 17, 166-173



- Bartz, W. J. (1994) Additive für Schmierstoffe. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim
- Beebe K. R., Pell R. J., Seasholtz M. B. (1998) Chemometrics. A practical guide, John Wiley&sons, Inc., New York
- Beer A. (1852) Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. Annalen der Physik und Chemie. 86, 78–88
- BioKraftQuG (2006) Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Biokraftstoffquotengesetz, BT-Drs 16/2709.
- Bondarev S. L., Knyukshto V. N., Bachilo S. M. (2000) Polarized fluorescence of  $\beta$ -Carotene and related polyenes. J. Appl. Spectrosc. 67(1), 88-94
- Bouguer P. (1729) Essai d'optique, Sur la gradation de la lumière. Claude Jombert, Paris, In-12, 164 S
- Britton G., Liaaen-Jensen S., Pfander H. (2008) Carotenoids. Birkhäuser Verlag, Basel, Boston
- Bro R. (1997) PARAFAC. Tutorial and applications, Chem. Chemomemcs and Intelligent Laboratory Systems, 38, 194-171
- Bro R. (1998) Multi-way analysis in the food industry, theoryalgorithms and applications. Dissertation, Universität van Amsterdam
- Bro R. (2003) Multivariate calibration: What is in chemometrics for the analytical chemistry? Anly. Chim. Acta. 500 (1-2), 185-194
- Bublitz J., Christophersen, A., Schade, W. (1996) Laser-based detection of PAHs and BTXE-aromatics in oil polluted soil samples. Fresenius J Anal. Chem 355, 684-686
- Buddrus J. (2003) Grundlagen der organischen Chemie. de Gruyter Verlag; Berlin
- Bullabio D., Consonni V. (2013) Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. Anal. Methods, 5, 3790-3798
- Bünting U. H. (1999) Auswertemethoden für die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie. Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen
- Callejon R. M., Amigo J. M., Pairo E., Garmon s., Ocana J. A., Morales M. L. (2012) Classification of sherry vinegars by combining multidimensional fluorescence, parafac and different classification approaches. Talanta 88, 456-462
- Caires A. R. L., Lima V. S., Oliveira S. L. (2012) Quantification of biodiesel content in diesel/ biodiesel blends by fluorescence spectroscopy: Evaluation of the dependence on biodiesel feedstock. Renewable Energy 46, 137-140



- Camagni P., Colombo A., Koechler C., Omenetto N., Qi P., Rossi G. (1991) Fluorescence response of mineral oils: spectral yield vs absorption and decay time. *Applied Optics*. 30(1), 26-35
- Cert A., Moreda W., Pe´rez-Camino M. C. (2000) Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *J. of Chromatography A*, 881, 131–148
- Christensen J., Norgaard L., Bro R., Engelsen S. B. (2006) Multivariate autofluorescence of intact food systems. *Chemical Review*, 106 (6), 1979-1994
- Chuck C.J., Bannister C.D., Jenkins R.W., Lowe J.P., Davidson M.G. (2012) A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions. *Fuel*, 96, 426-433
- Cort W. M., Vicente T. S., Waysek E. H., Williams B. D. (1983) Vitamin E content of feedstuffs determined by high-performance liquid chromatographic fluorescence. *J. Agric. Food Chem.* 31, 1330-1333.
- Cortes C., Vapnik V. (1995) Support Vector Networks. *Mach. Learn.*, 20, 273-297
- Crastan, V. (2007) Elektrische Energieversorgung. Springer Verlag, Berlin
- Dauqan E. M. A., Sani H. A., Abdullah A., Kasim Z. M. (2011) Fatty Acids Composition of Four Different Vegetable Oils (Red Palm Olein, Palm Olein, Corn Oil and Coconut Oil) by Gas Chromatography. 2011 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, IPCBEE 14, IACSIT Press, Singapore
- DIN EN 590: 2014-04 (2014) Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren
- DIN EN 14112: 2014-07 (2014) Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigter Oxidationstest)
- DIN EN 14214: 2014-06 (2014) Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren
- DIN EN 15553: 2007-7 (2007) Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte - Bestimmung der Kohlenwasserstofftypen - Adsorptionsverfahren mit Fluoreszenz-Indikator; Deutsche Fassung
- DIN EN 15751: 2012-12 (2012) Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Kraftstoff Fettsäuremethylester (FAME) und Mischungen mit Dieselkraftstoff - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigtes Oxidationsverfahren)
- Dumke I., Teschner M. (1988) Application of fluorescence spectroscopy to geochemical correlation problems. *Organic Geochemistry* 13, 1067-1072



Environmental Protection Agency (EPA) (1982) Test methode, polynuclear Aromatic Hydrocarbons-Method 610. Cincinnati, USA: Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory

Eskiner M., Bär F., Rossner M., Munack A., Krahl J. (2015) Determining the aging degree of domestic heating oil blended with biodiesel by means of dielectric spectroscopy. *Fuel* 143, 327-333

Falla Sotelo F., Araujo Pantoja P., López-Gejo J., Le Roux G. A. C., Quina F. H., Nascimento C. A. O. (2008) APPLICATION OF FLUORESCENCE SPECTROSCOPY FOR SPECTRAL DISCRIMINATION OF CRUDE OIL SAMPLES. *Brazilian J. of Petroleum and Gas* 2, 63-71

Fan, Z., Schröder, O., Bär, F., Eskiner, M., Schaper, K., K., Krahl, J. (2013) Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors (TRLFS). Abschlussbericht aus dem TAC der Hochschule Coburg, FNR-Förderkennzeichen: 22004710, Coburg

Fan, Z., Gross, V., Krahl, J. (2015a) Laser induced fluorescence spectroscopic sensor for realtime identification of fossil diesel fuel, biodiesel and their blends. *Proceedings: AMA Conferences 2015 – SENSOR 2015 and IRS2 2015*, Berlin, 596-601. DOI 10.5162/sensor2015/D5.3

Fan, Z., Schröder, O., Krahl, J. (2015b) Analysis of diesel fuels/biodiesel blends and identification of biodiesel using time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *Landbauforsch · Appl Agric Forestry Res · 2015*: Online first 03.06.15, DOI:10.3220/LBF1433315502000

Fang H., McCormick R. (2006) Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. *SAE Technical Paper 2006-01-3300*; doi: 10.4271/2006-01-3300

Feßmann J., Orth H. (2002) *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure: Handbuch für Studium und betriebliche Praxis*. ecomed Sicherheit Verlag, 2. Auflage, Landsberg/Lech

Franke S., Fröhlich K., Werner S., Böhm V., Schöne F. (2010) Analysis of carotenoids and vitamin E in selected oilseeds, press cakes and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* 112 (10) 1122-1129

Frixel S. K. (2002) *Antioxidative Eigenschaften von Carotinoiden, Carotinoidaldehyden, Retinoiden, phenolischen Wirkstoffen und Indigoiden Methode des Sauerstoffverbrauches*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gairing M., Schäfer A., Naber D., Lange W. W., Graupner O., Stradling R. (1997) Einfluß von Polyaromaten, Schwefelgehalt und Viskosität auf die Abgasemissionen moderner Mercedes-Benz-Dieselmotoren. *Motortechnische Zeitschrift (MTZ)* 58, 528-536





- Garcia C., Franco P. I., Zuppa T. Antoniosi Filho N., Leles M.I. (2007) Thermal stability studies of some cerrado plant oils. *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 645-648
- Gazdaru D. M., Iorga B. (2001) Characterization of the quenching of chlorophyll fluorescence by carotene using the non-linear analysis. *Photosynthetica* 39(4), 607-609
- Gross V. (2014) Auslegung eines Fluoreszenzsensors zur Unterscheidung von Biodieselmotoren. Diplomarbeit, TAC der Hochschule Coburg
- Guillen M. D., Goicoechea E. (2009) Oxidation of corn oil at room temperature: primary and secondary oxidation products and determination of their concentration in the oil liquid matrix from <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance data. *Food Chem.* 116,183-92
- Guimet F., Boque R., Ferre, J. (2004) Cluster analysis applied to the exploratory analysis of commercial Spanish olive oils by means of excitation-emission fluorescence spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.* 52, 6673-6679
- Guimet, F. (2005) Olive oil characterization using excitation-emission fluorescence spectroscopy and three-way methods of analysis. Dissertation, Universität Rovira i Virgili
- Hamaguchi C. (2010) Basic Semiconductor Physics. Springer Verlag, Heidelberg
- Hammond E. W. (1998) Analyses Tocopherols and Tocotrienols. *Lipid Tech*, 10, 86-88
- Harshman R. A. (1970) Foundations of the PARAFAC Procedure: Models and conditions for an "explanatory" multimodal factor analysis, *UCLA working papers in phonetics*, 16, 1-84, University Microfilms International No. 10,085.
- Hauptmann S. (1991) Reaktion und Mechanismus in der organischen Chemie. Teubner Verlag, Stuttgart
- Hawthorne S. B., Germain R. W. St., Azzolina N. A. (2008) Laser-Induced Fluorescence Coupled with Solid-Phase Microextraction for In Situ Determination of PAHs in Sediment Pore Water. *Environ. Sci. Technol.* 42 (21), 8021–8026; doi: 10.1021/es8011673
- Hegazi E., Hamdan A., Mastromarino, J. (2001) New Approach for Spectral Characterization of Crude Oil Using Time-Resolved Fluorescence Spectra. *Appl. Spectrosc.* 52, 202–207
- Hegazi E., Hamdan A. (2002) Estimation of crude oil grade using time resolved fluorescence spectra. *Talanta* 56, 989-995
- Hegazi E., Hamdan A., Mastromarino J. (2005) Remote Fingerprinting of Crude Oil using Time-resolved Fluorescence Spectra. *Arabian J for Science and Engineering* 30, 1-12
- Hengstermann T., Reuter R. (1980) Lidar fluorosensing of mineral oil spills on the sea surface. *Applied Optics.* 29(22), 3218-3327



- Henrion, R. (1994) N-way principal component analysis theory, algorithms and applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 25, 1-23
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (1987) *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme Verlag, Stuttgart
- Hitachi Manual (2001) Instruction manual Hitachi fluorescence spectrophotometer FL SOLUTIONS Program. Hitachi High-Technologies Corporation
- Holmes-Smith A. S., Uttamlal M., McCormick C., Hepburn D. M., Graham A., Faichnie D. (2012) Fingerprinting of crude oil using fluorescence spectroscopy. *Proc. SPIE 8372, Ocean Sensing and Monitoring IV*, 83720D; doi: 10.1117/12.920604
- Hottle J. R., Huisman A. J., DiGangi J. P., Kammrath A., Galloway M. M., Coens K. L., Keutsch F. N. (2009) A Laser Induced Fluorescence-Based Instrument for In-Situ Measurements of Atmospheric Formaldehyde. *Environ. Sci. Technol.* 43 (3), 790–795; doi: 10.1021/es801621f
- Hsu C. W., Lin C. J. (2002) A comparison of methods for multi-class support vektor machines, *IEEE Trans. Neural Netw.* 13, 415-425
- Huang W. L., Otten G. A. (2001) Cracking kinetics of crude oil and alkanes determined by diamond anvil cell-fluorescence spectroscopy pyrolysis: technique development and preliminary results. *Organic Geochemistry* 32, 817-830
- Jabłoński A. (1933) Efficiency of Anti - Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* 131, 839-840; doi: 10.1038/131839b0
- Jacob I., Krahl J., Gnuschke H. (2006) Einsatz der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie bei der Analyse partikelgebundener PAK. Abschlussbericht aus der Hochschule Coburg
- Jain S., Sharma M. (2010) Stability of biodiesel blends: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 667-78
- Jakeria M. R., Fazal M. A., Haseeb A. S. M. A. (2014) Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 30, 154-163
- Johnson O. C., Kummerow F. (1957) Chemical changes which take place in an edible oil during thermal oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 34, 407-9
- Jolliffe, I. T. (1982) A note on the use of principal components in regression, *Journal of the Royal Statistical Society, Series C (Applied Statistics)* 31 (3): 300-303. doi:10.2307/2348005
- Jolliffe I. T. (2002) *Principal component analysis*, Springer Verlag, 2. Auflage, New York, Berlin, Heidelberg



- Joyner N., McIntyre J. (1938) The oven test as an index of keeping quality. *Oil&Soap* 15, 184-6
- Kerkering S. (2014) Chemische Analyse von Blends aus Biodiesel und Heizöl und der Einfluss ihrer Zusammensetzung auf die Stabilität. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster
- Kessler W. (2006) (a) Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik, WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- Kessler R. W. (2006) (b) Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis, WILEY-VCH Verlag, Weinheim
- Khorasani G. K. (1987) Novel development in fluorescence microscopy of complex organic mixtures. Application in petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 11, 157-168
- Kiers H. A. L., Krijnen W. P. (1991) an efficient algorithm for PARAFAC of three-way data with large numbers of observation units. *Psychometrika* 56, 1, 147-152; doi: 10.1007/BF02294592
- Kleinegris D. M. M., van Es M. A., Janssen M., Brandenburg W. A., Wijffels R. H. (2010) Carotenoid fluorescence in *Dunaliella salina*. *J Appl Phycol* 22, 645-649
- Kongbonga Y. G. M., Ghalila H., Onana M. B., Majdi Y., Lakhdar Z. B., Mezlini H., Sevestre-Ghalila S. (2011) Characterization of vegetable oils by fluorescence spectroscopy. *Food and Nutrition Sciences*, 2, 692-699; doi:10.4236/fns.2011.27095
- Krahl J., Munack A., Ruschel Y., Schröder O., und Bünger J. (2008) Exhaust gas emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. SAE Technical Paper 2008-01-2508
- Krahl J., Zimon A., Fey B., Schröder O., Bockey D. (2012) Diesel Regenerativ. Abschlussbericht aus TAC der Hochschule Coburg. Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J., Band 2; Cuviller Verlag, Göttingen
- Götz K., Zickmann S., Fey B., Bünger J., Stapf W., Fan Z., Garbe T., Munack A., Krahl J. (2015) Diesel R33. Abschlussbericht aus TAC der Hochschule Coburg. Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J., Band 15; Cuviller Verlag, Göttingen
- Kuckenberger J., Tartachnyk I., Noga G. (2009) Detection and differentiation of nitrogen-deficiency, powdery mildew and leaf rust at wheat leaf and canopy level by laser-induced chlorophyll fluorescence. *Biosystems Engineering* 103(2), 121-128; doi:10.1016/j.biosystemseng.2008.09.018
- Kulkarni B. M., Pujar B. G., Shanmukhappa S. (2008) Investigation of acid oil as a source of biodiesel. *Indian J Chem Technol.* 15, 467-471



Kyriakidis N. B., Skarkalis P. (2000) Fluorescence spectra measurement of olive oil and other vegetable oils. *J AOAC Int.* 83(6), 1435-1439.

Laguerre M., Lecomte J., Villeneuve P. (2007) Evaluation of the Ability of Antioxidants to Counteract Lipid Oxidation: Existing Methods, New Trends and Challenges. *Progress in Lipid Research*, 46 (5), 244-282; doi:10.1016/j.plipres.2007.05.002

Lakowicz J. R., Weber G. (1973) Quenching of fluorescence by oxygen. Probe for structural fluctuations in macromolecules. *Biochemistry* 12 (21), 4161-4170; doi: 10.1021/bi00745a020

Lakowicz J. R., Gryczynski I., Laczko G., Gryczynska T. (1991) Picosecond fluorescence lifetime standards for frequency- and time-domain fluorescence. *J. Fluorescence* 1, 87-93

Lakowicz J. R. (2007) *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Verlag, New York, ISBN: 978-0-387-31278-1

Lambert J. H. (1760) *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Sumptibus Viduae Eberhardi Klett

Lampert R. A., Chewter L.A., Phillips D., O'Connor D. V., Roberts A. J. (1983) Standards for nanosecond fluorescence decay time measurements. *Anal. Chem.* 55, 68-73

Lapuerta M., Armas O., Rodriguez-Fernandez J. (2008) Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 198-223

Latscha H.P. (2004), *Analytische Chemie-Basiswissen III*. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 432 S

Lemke M., Fernández-Trujillo R., Löhmansröbenc H. G. (2005) In-situ LIF Analysis of Biological and Petroleum-based Hydraulic Oils on Soil. *Sensors* 5, 61-69; doi:10.3390/s5010061

Lie Ken Jie M. S., Pasha M.K. (1998) Epoxidation reactions of unsaturated fatty esters with potassium peroxomonosulfate. *Lipids* 33(6), 633-637; PMID: 9655380

Luther R. (2008) Identifizierung von Schmierstoffen. *Motortechnische Zeitschrift (MTZ)*, 69 (1), 34-40

Ma X. L., Sakanishi K., Isoda T., Nagao S., Mochida I. (1996) Structural Characteristics and Removal of Visible-Fluorescence Species in Hydrodesulfurized Diesel Oil. *Energy Fuels* 10, 91-96, doi: 10.1021/ef950097o

Martens H., Naes T. (1998) *Multivariate Calibration*. John Wiley and Sons

Maystre D., Dainty J. C., (1991) *Modern Analysis of Scattering Phenomena*. IOP Verlag, New York



McCormick R. L., Ratcliff M., Moens L., Lawrence R. (2007) Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology* 88, 651-657; doi:10.1016/j.fuproc.2007.01.006

Meira M., Quintella C.M., Tanajura A.S., da Silva H.R.G., Fernando J.D.S., Neto P.R.C., Pepe I.M., Santos M.A., Nascimento L.L. (2011) Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. *Talanta* 85(1), 430-434; doi:10.1016/j.talanta.2011.04.002

Mikkonen S. (2005) New Biofuel Technology Developments. Präsentation, IFQC Biofuels Technology & Policy Briefing, Brüssel

Moon A. Y., Poland D. C., Scheraga P. A. (1965) Thermodynamic data from fluorescence spectra. I. The System phenol-acetate. *J. Phys. Chem.* 69, 2960-2966; doi: 10.1021/j100893a022

Mollenhauer K., Tschöke H. (2007) *Handbuch Dieselmotoren*. Springer-Verlag; Berlin, 3. Auflage

Munack A., Krahl J. (2003) Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-Kraftstoffsensors, *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 257*

Munack A., Petchatnikov M., Schmidt L., Krahl J. (2009) Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends, Abschlussbericht aus Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig

Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. (1993) *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker, INC. New York

Naumer H., Heller, W. (2003) *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 3. Auflage

Niewiadomski H., Bratkowska I., Mossakowska E. (1965) Content of chlorophylls and carotenes in rapeseed oil. *Journal of Oil & Fat Industries* 42(8):731-734; doi:10.1007/BF02540050

Nilsson H., Johansson J., Svanberg K., Svanberg S., Jori G., Reddi E., Segalla A., Gust D., Moore A. L., Moore T. A. (1997) Laser-induced fluorescence studies of the biodistribution of carotenoporphyrins in mice. *British J. of Cancer* 76(3):355-364

Noh H. K., Lu R. (2007) Hyperspectral laser-induced fluorescence imaging for assessing apple fruit quality. *Postharvest Biol. Tech.* 43(2), 193-201

Ogawa T., Kajiya S., Kosaka S., Tajima I. Yamamoto M., Okada M. (2009) Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 1(1), 1571-1583; doi: 10.4271/2008-01-2502



Olivieria A. C., Faber N. (Klaas) M. (2004) Standard error of prediction in parallel factor analysis of three-way data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 70, 75-82; doi:10.1016/j.chemolab.2003.10.005

Online I: <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/33170-multi-class-support-vector-machine>, abgerufen am 18. 10. 2014

Online II: <http://www.models.life.ku.dk/nwaytoolbox>, abgerufen am 02. 02. 2012

Optimos Manual (2005) *Optimos & Optimos-Midi Operation Manual*. Optimare GmbH, 103 S

Osmont A., Catoire, L., Gökalp, I., Swihart, M.T. (2007) Thermochemistry of C-C and C-H Bond Breaking in Fatty Acid Methyl Esters. *Energy & Fuels* 21, 2027-2032

Otto, M. (2006) *Analytische Chemie*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim

Paavoh H, Sandro A. (1973) Chlorophylls II. Allomerization of chlorophylls a and b. *Acta Chem. Scand.* 27 (5), 1478-1486

Patsayeva S., Yuzhakov V., Varlamov V., Barbini R., Fantoni R., Frassanito C., Palucci A. (2000) Laser spectroscopy of mineral oils on the water surface. *EARSeL eProceedings*. 1, 106-115

Pearson K. (1901) On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space. *Philosophical Magazine* 2 (11), 559-572

Pharr D. Y., McKenzie J. K., Hickman A. B. (1992) Fingerprinting petroleum contamination using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Ground Water* 30 (4), 484-489

Piper J. D., von Hippel A. R. (1954) *Dielectric Materials and Applications*. John Wiley&Son, New York

Pullen J., Saeed K. (2012) An overview of biodiesel oxidation stability. *Renew Sust Energ Rev.* 16, 5924-5950

Quinn M. F., Joubian S., Albahrani F.; Al-Aruri S., Alameddine O. (1988) A deconvolution technique for determining the intrinsic fluorescence decay lifetimes of crude oils. *Applied Spectroscopy*, 42 (3), 406-410

Quinn M. F., Alotaibi A. S., Sethi P. S., Albahrani F., Alameddine O. (1994) Measurement and Analysis Procedures for Remote Identification of Oil Spills Using a Laser Fluorosensor. *J Int Rem Sen.* 15, 2637-2658

Ralston C.Y., Wu X., Mullins O.C. (1996) Quantum Yields of Crude Oils. *Appl Spectrosc.* 50, 1563-1568

Ramirez R.W. (1985) *The FFT: Fundamentals and Concepts*. Prentice Hall PTR Verlag, London



- Ramos-Lledó P., Vera S., San Andres M. P. (2001) Determination of vitamins A and E in milk samples by fluorescence in micellar media. *Fresenius J Anal Chem* 369, 91-95
- Rancimat (2009) Handbuch 873 Biodiesel Rancimat. Handbuch 8.873.8003DE, Metrohm AG, 198 S
- Riel M. V., Hammans J. K., Van De Ven M., Verwer W., Levine Y. K. (1983) Fluorescence excitation profiles of beta-Carotene in solution and in lipid/water mixtures. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 113 (1), 102-107
- Ruschel Y. (2010) Größenverteilung und Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu unterschiedlichen Dieselkraftstoffen. Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- Ryder A. G., Glynn T. J., Feely M., Barwise A. J. (2002) Characterization of Crude Oils Using Fluorescence Lifetime Data. *Spectrochimica Acta A* 58, 1025-1038
- Saitoh N., Takeuchi S. (2006) Fluorescence imaging of petroleum accelerants by time-resolved spectroscopy with a pulsed Nd-YAG laser. *Forensic Science International* 163, 38-50
- Sayago A., Morales M. T., Aparicio R. (2004) Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by a spectrofluorimetric method. *European Food Research and Technology* 218 (5), 480-483
- Schade W., Bublitz J. (1996) On-Site Laser Probe for the Detection of Petroleum Products in Water and Soil. *Environ. Sci. Technol.* 30 (5), 1451–1458; doi: 10.1021/es950232b
- Schaper, K., Munack, A., Krahl, J. (2014) Parametrierung der physikalisch chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation. Abschlussbericht aus aus Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig. Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J., Band 8; Cuviller Verlag, Göttingen
- Scherer M.D., Oliveira S.L., Lima S.M., Andrade L.H., Caires A.R. (2011) Determination of the Biodiesel Content in Diesel/Biodiesel Blends: A Method Based on Fluorescence Spectroscopy. *J Fluoresc.*, 1027-1031; doi: 10.1007/s10895-010-0815-x
- Schmid U. (2009) Entwicklung chemometrischer Methoden für die Klassifikation von Bakterien mittels Mikro-Raman-Spektroskopie. Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- Schulz C., Sick V. (2005) Tracer-LIF diagnostics: quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems. *Prog. Energy Comb. Sci.* 31(1), 75-121; doi:10.1016/j.pecs.2004.08.002
- Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R. M. (1998) Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.* 9(1), 199-210



Schwedt G. (2004) *Analytische Chemie, Grundlagen, Methoden und Praxis*, WILEY-VCH-Verlag, Weinheim

Sena M. M., Trevisan M. G., Poppi R. J. (2005) PARAFAC: a chemometric tool for multi-dimensional data treatment. Applications in direct determination of drugs in human plasma by spectrofluorimetry. *Quim. Nova*, 28 (5), 910-920

Shaw P. J. A. (ed.) (2003) *Multivariate statistics for the Environmental Sciences*. Hodder-Arnold

Sikorska, E., Romaniuk, A., Khmelinskii, I. V., Herance, R., Bourdelande, J. L., Sikorski, M., and Koziół, J. (2003) Characterization of edible oils using total luminescence spectroscopy. *Journal of Fluorescence*, 14, 25–35.

Sikorska E., Gorecki T., Khmelinskii I. V., Sikorski M., Koziół J. (2005) Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Food Chem.* 89, 217-225; doi: 10.1016/j.foodchem.2004.02.028

Sikorska E., Khmelinskii I., Sikorski M. (2012) Analysis of Olive Oils by Fluorescence Spectroscopy: Methods and Applications. *Agricultural and biological sciences*; doi: 10.5772/30676

Smilde A., Bro R., Geladi P. (2004) *Multi-Way Analysis, Applications in the Chemical Sciences*. John Wiley&Son, Chichester

Smith J. D., Sick V. (2007) Quantitative, dynamic fuel distribution measurements in combustion-related devices using laser-induced fluorescence imaging of biacetyl in iso-octane. *Proc Comb. Inst.* 31(1), 747-755; doi: 10.1016/j.proci.2006.07.049

Smith L. I. (2002) A tutorial on Principal Components Analysis.  
[http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student\\_tutorials/principal\\_components.pdf](http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf), abgerufen am 11.10.2011

Sonntag N. (1979) Composition and characteristics of individual fats and oils. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* 1, 289-477

Steinborn A., Taut S., Brendler V., Geipel G., Flach B. (2008) TRLFS: Analysing spectra with an expectation-maximization (EM) algorithm Original Research Article. *Spectrochimica Acta Part A*. 71(4), 1425-1432; doi: 10.1016/j.saa.2008.04.018

Steffens J., Landulfo E., Courrol L.C., Guardani R. (2011) Application of Fluorescence to the Study of Crude Petroleum. *J Fluoresc.* 21, 859-864; doi:10.1007/s10895-009-0586-4

Stern O., Volmer M. (1919), Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz. *Physikalische Zeitschrift* 20, 183-188





- Syväoja E. L., Piironen V., Varo P., Koivistoinen P., Salminen K. (1986) Tocopherols and tocotrienols in finish foods: oils and fats. *J Am Oil Chem Soc.*, 63, 328-329
- Szmecinski H., Lakowicz J. R. (1995) Fluorescence lifetime-based sensing and imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical* 29, 16-24
- Terry B., McCormick R.L., und Natarajan M. (2006) Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability. SAE Technical Paper 2006-01-3279
- Theriault G. A., Newbery, R., Andrews, J. M., Apitz, S. E., Lieberman, S. H. (1992) Fiber optic fluorometer based on a dual-wavelength laser excitation source. *Proc. SPIE 1796, Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors IV*, 115; doi: 10.1117/12.143503
- Terzic M., Marinkovic B. P., Sevic D., Jureta J., Milosavljevic A. R. (2008) Development of time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopic technique for the analysis of biomolecules. *Facta Univ., Phys. Chem. Technol* 6 (1), 105-117; 10.2298/FUPCT0801105T
- Träger, F. (2012) Springer Handbook of Lasers and Optics. Springer Verlag, New York
- Vandeginste B. G. M., Massart D. L., Buydens L. M. C., de Jong S., Lewi P. J., Smeyers-Verbeke, J. (1998): Handbook of chemometrics and qualimetrics, Vol 20B, Elsevier Verlag, Amsterdam
- Vapnik V. N. (1995) The nature of statical learning theory. Springer Verlag, Berlin
- Vapnik V. N. (1999) An overview of statistical learning theory. *IEEE Trans. Neural Netw.* 10 (5)
- Verbiezen K., Klein-Douwel R.J.H., van Vliet A.P., Donkerbroek A.J., Meerts A.J., Dam, N.J., ter Meulen, J.J. (2007) Quantitative laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in a heavy-duty Diesel engine Original Research Article. *Proc Comb. Inst.* 31(1), 765-773; doi: 10.1016/j.proci.2006.07.061
- Vollhardt K. P. C., Schore N. E., Butenschön H. (2005): Organische Chemie. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 4. Auflage
- Wedler G. (1987) Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 3. Auflage
- Westerhuis, J. A., Kourti, T., MacGregor, J.F. (1999) Comparing alternative approaches for multivariate statistical analysis of batch process data. *J. Chemometr.* 13, 397-413
- Wexler H. (1964) Polymerization of drying oils. *Chem. Rev.* 64, 591-611
- Winter R., Noll F. (ed.) (1998) Methoden der Biophysikalischen Chemie. Teubner Verlag, Stuttgart
- Wolfbeis O.S. (ed.) (1993) Fluorescence Spectroscopy, New Methods and Applications, Springer Verlag, Berlin



Wold H. (1980) Model Construction and Evaluation When Theoretical Knowledge Is Scarce: Theory and Application of Partial Least Squares. In J. Kmenta und J. B. Ramsey (Hrsg.), Evaluation of Econometric Models, Academic Press, New York, 47-74

Wu R. F., Lin C.-J., Weng R. C. (2004) Probability Estimates for Multi-Class Classification by Pairwise Coupling. J. Mach. Learn. Res., 5, 975-1005

Yang M., Zheng C., Zhou Q., Huang F., Liu C., Wang H. (2013) Minor components and oxidative stability of cold-pressed oil from rapeseed cultivars in China. Journal of Food Composition and Analysis 29, 1-9

Zawadzki A., Shrestha D.S., He B. (2007) Biodiesel Blend Level Detection using Ultraviolet Absorption Spectra. Trans ASABE, 50(4), 1349-1353

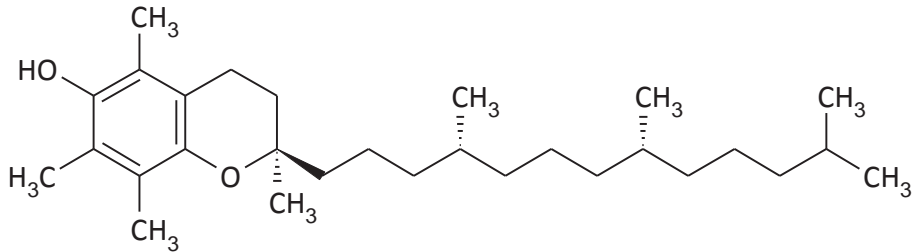
Ziegenhals K. (2008) Bestimmung der 16 von der EU als prioritär eingestuften Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in verschiedenen Lebensmittelgruppen. Dissertation, Technische Universität Dresden

Zhou Z. Z., Guo L. D., Shiller A. M., Lohrenz S. E., Asper V. L., Osburn C. L. (2013) Characterization of oil components from the deepwater horizon oil spill in the gulf of Mexico using fluorescence EEM and PARAFAC techniques. Marine Chemistry 148, 10-21; doi:10.1016/j.marchem.2012.10.003

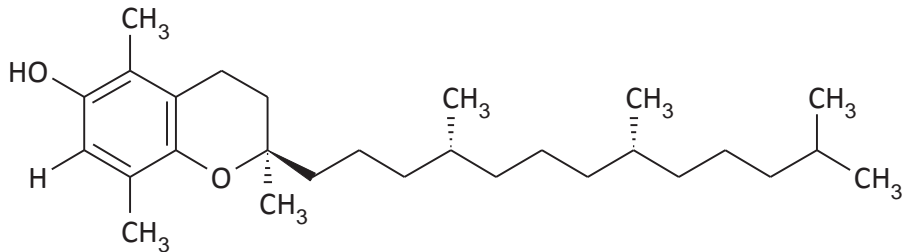
## Anhang

### A. Abbildungen

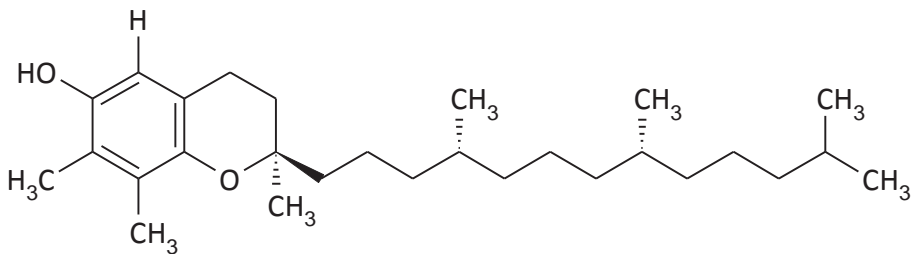
Anhang A1: Strukturen von Vitamin E ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -Tocopherole), Chlorophyll a, b und Carotinoide ( $\beta$ -Carotin, Astaxanthin, Zeaxanthin und Luteine)



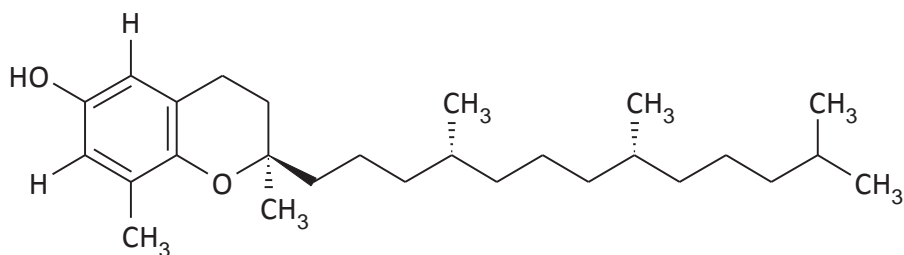
$\alpha$ -Tocopherol



$\beta$ -Tocopherol

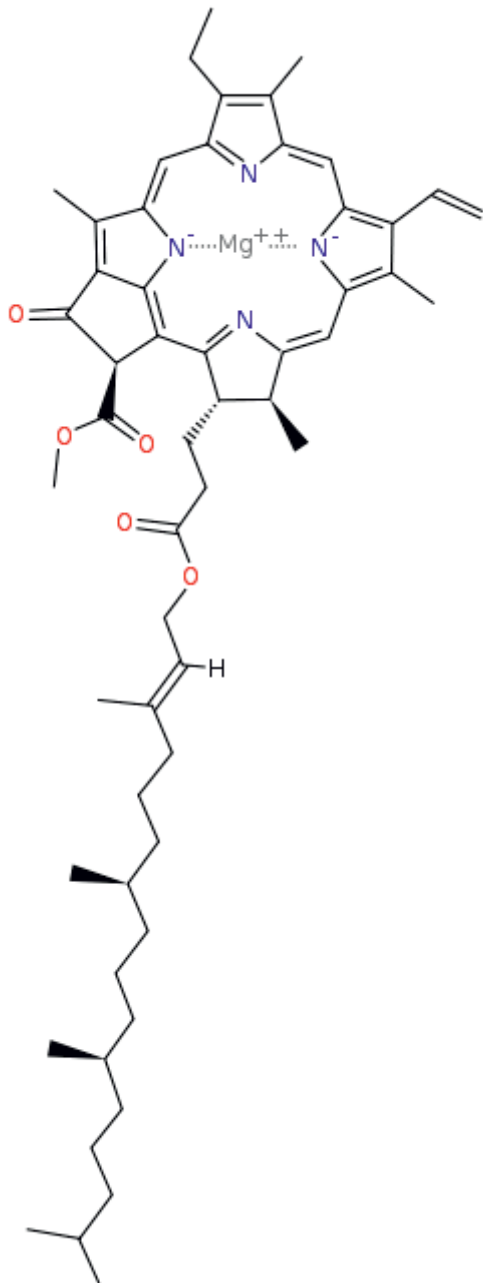


$\gamma$ -Tocopherol

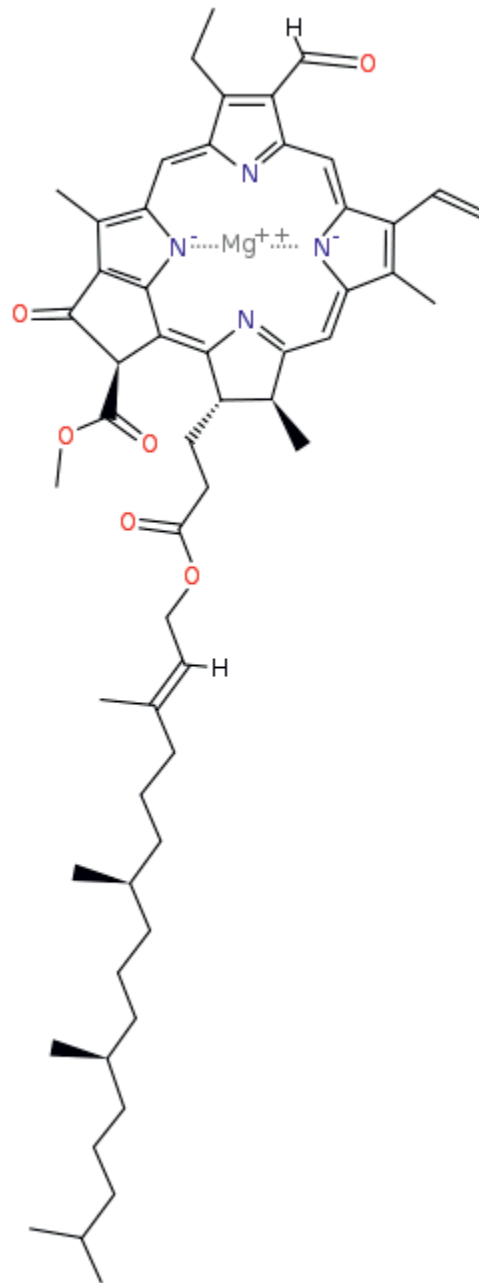


$\delta$ -Tocopherol

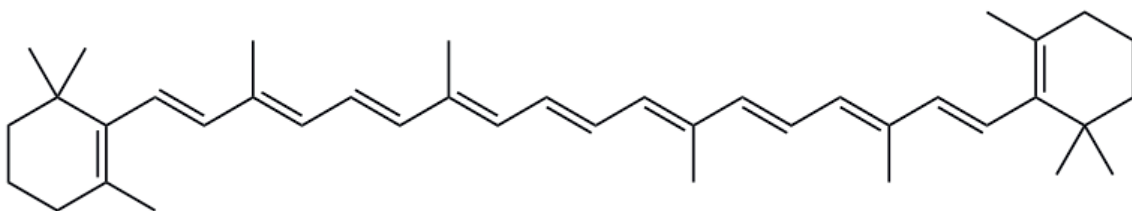
Weiter:



Chlorophyll a

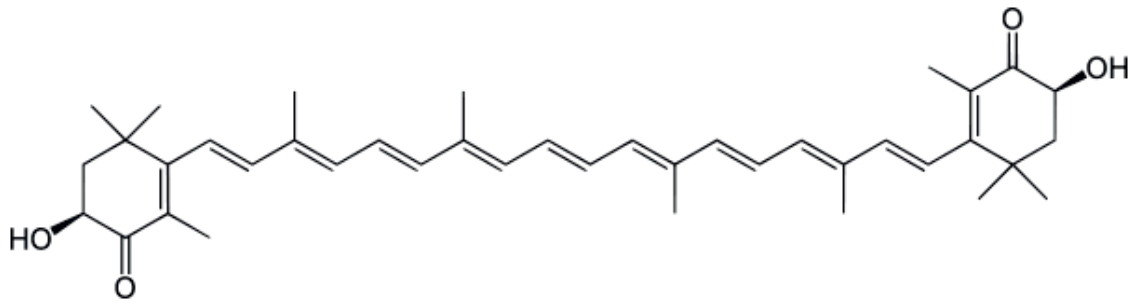


Chlorophyll b

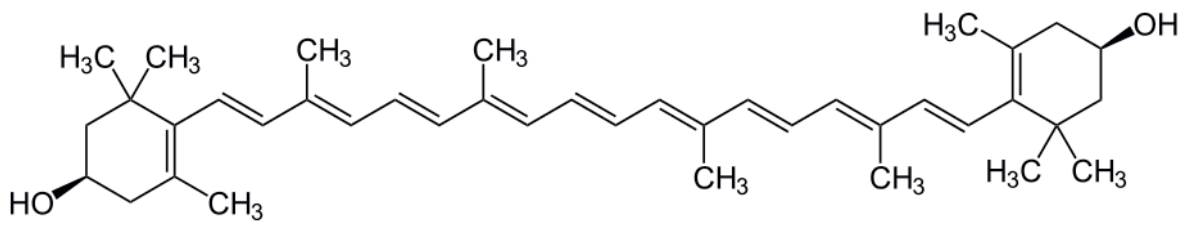
 $\beta$ -Carotin



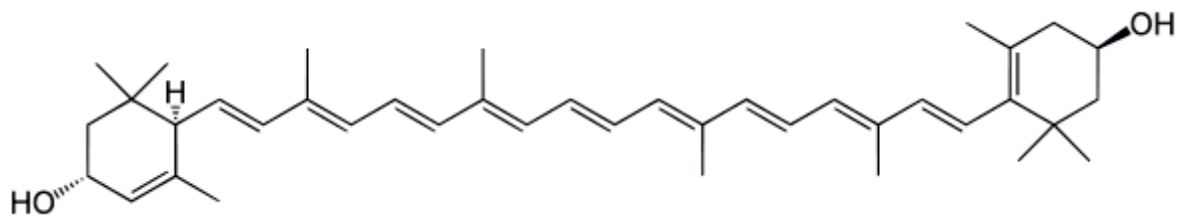
Weiter:



Astaxanthin

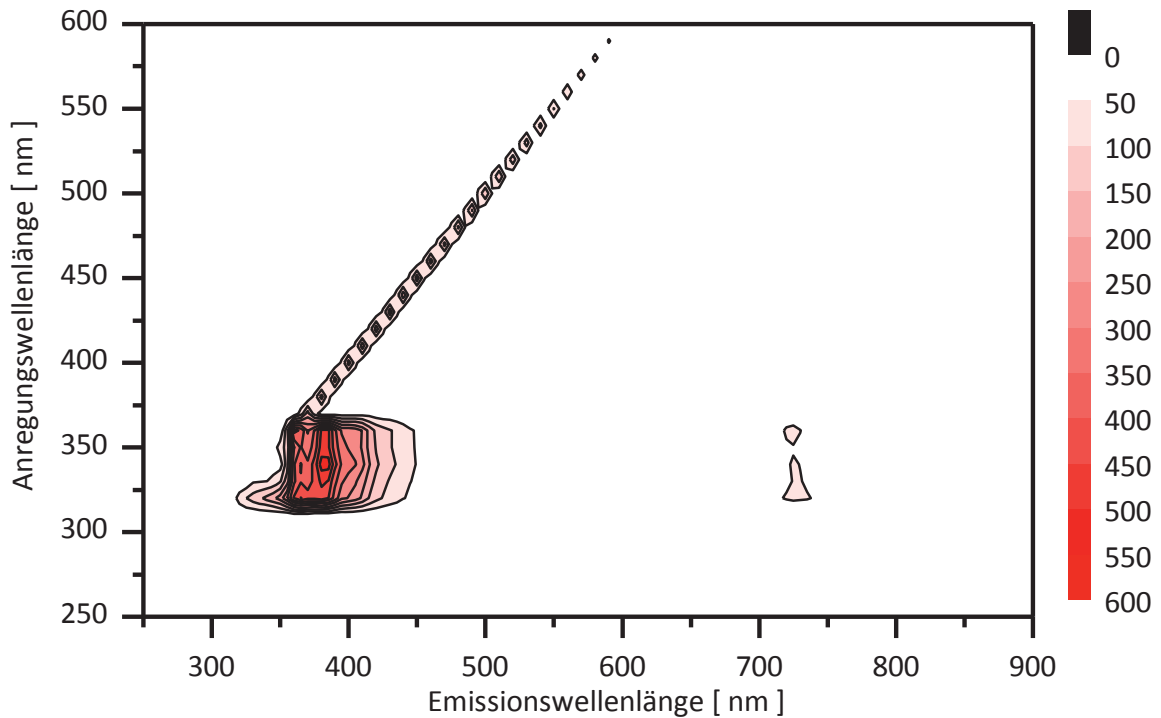


Zeaxanthin



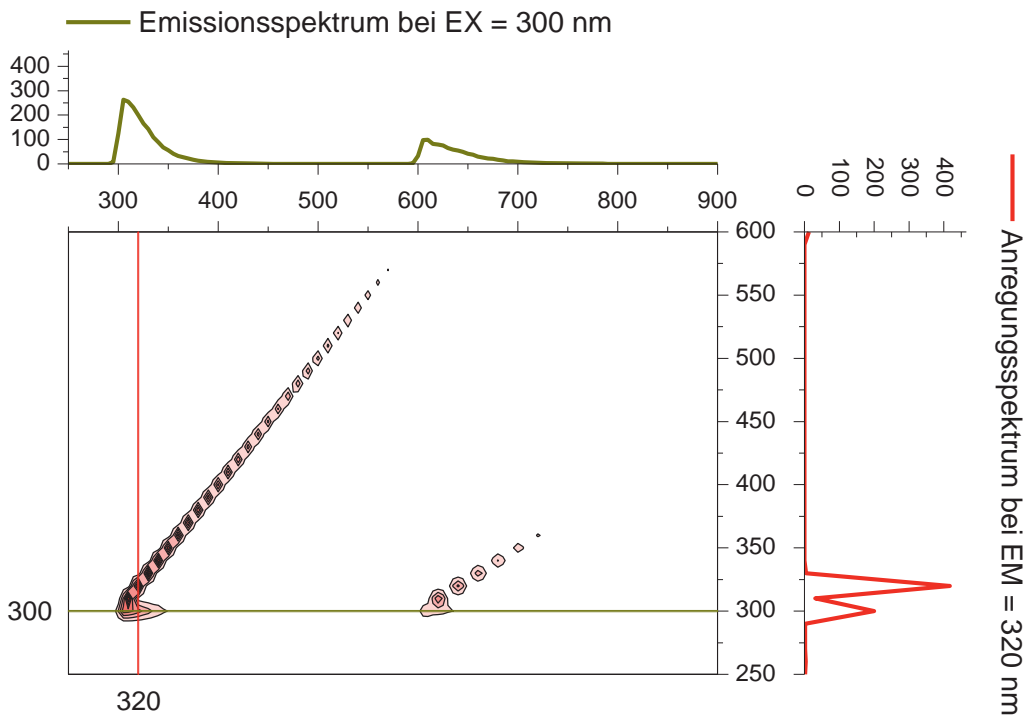
Luteine

Anhang A2: Fluorimeter-Messung von  $\alpha$ -Tocopherol (Vitamin E) in n-Hexan



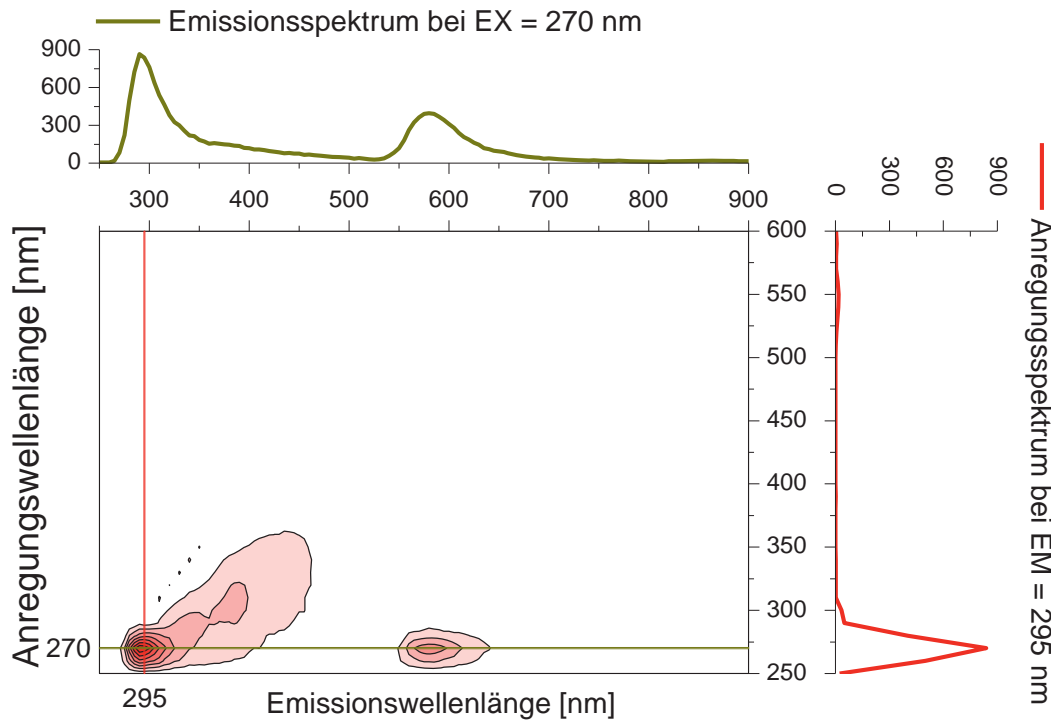
Anregungswellenlängen/Emissionswellenlängen für die maximalen Fluoreszenzintensitäten:  
 290 nm/320 nm; 325 nm/365 nm; 325 nm/380 nm; 340 nm/365 nm; 340 nm/380 nm;  
 355 nm/365 nm; 355 nm/385 nm

Anhang A3: Fluorimeter-Messung von Butylhydroxytoluol (BHT) in n-Hexane



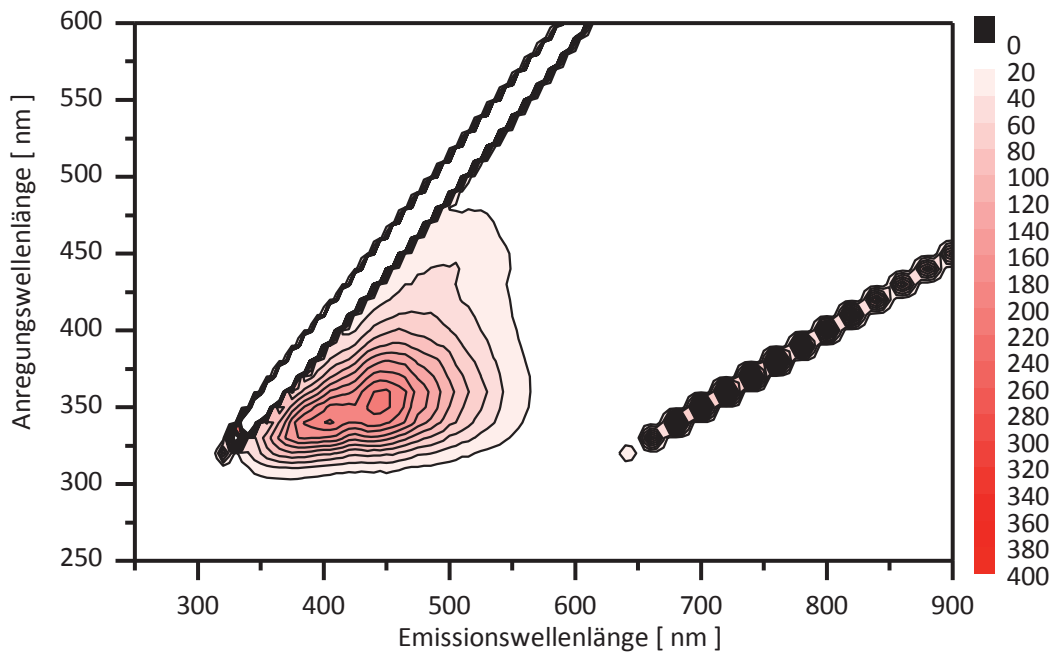
Anregungswellenlängen/Emissionswellenlängen für die maximalen Fluoreszenzintensitäten:  
 300 nm/320 nm

Anhang A4: Fluorimeter-Messung von Tributylcitrat (TBC) in n-Hexane



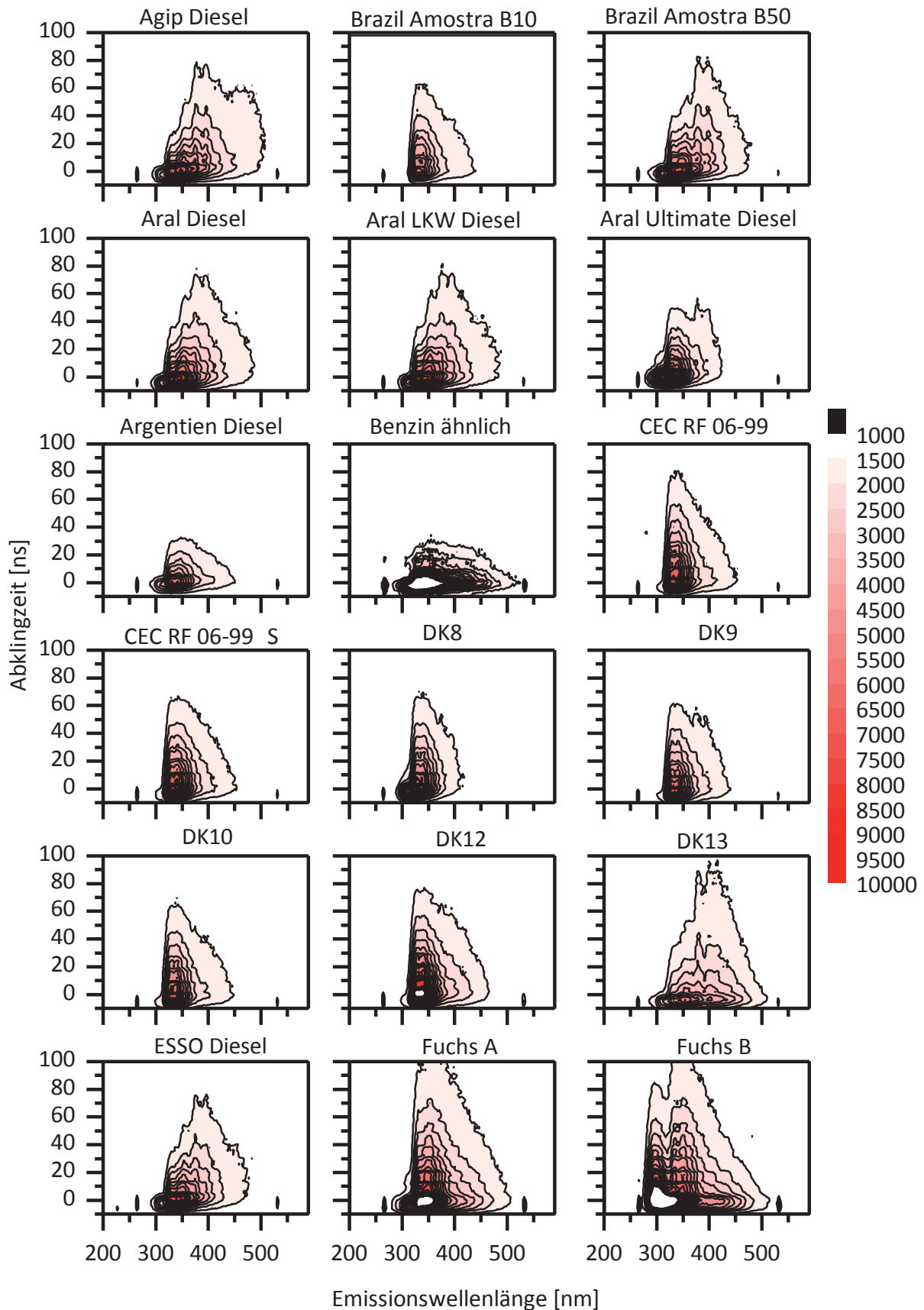
Anregungswellenlängen/Emissionswellenlängen für die maximalen Fluoreszenzintensitäten:  
270 nm/290 nm

Anhang A5: Fluorimeter-Messung von Epoxiden aus C18:1 in Diethylether



Anregungswellenlängen/Emissionswellenlängen für die maximalen Fluoreszenzintensitäten:  
340 nm/405 nm; 350 nm/445 nm; 360 nm/450 nm

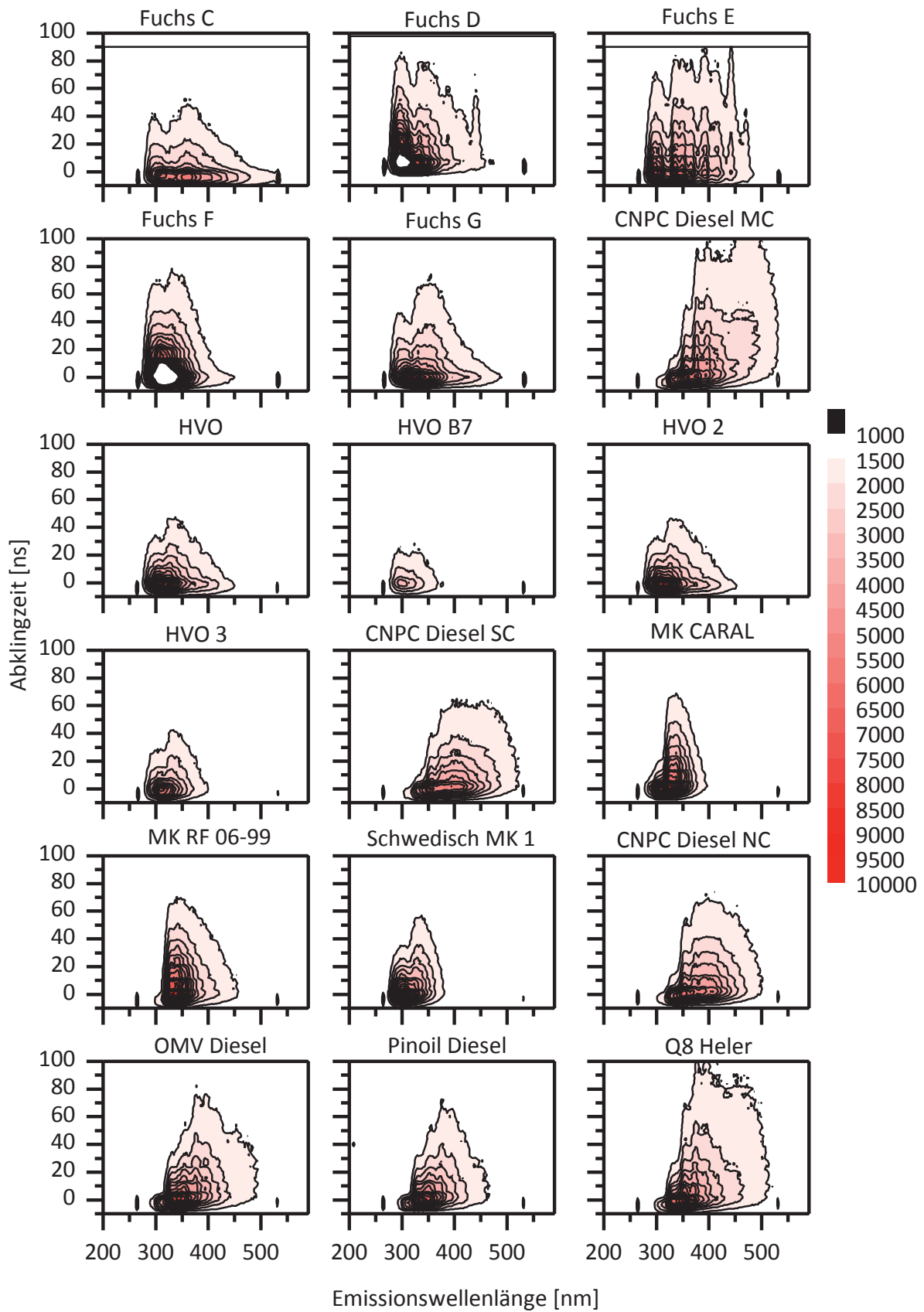
Anhang A6: 54 ZLIF-Spektren der Kraftstoffe und Öle bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm





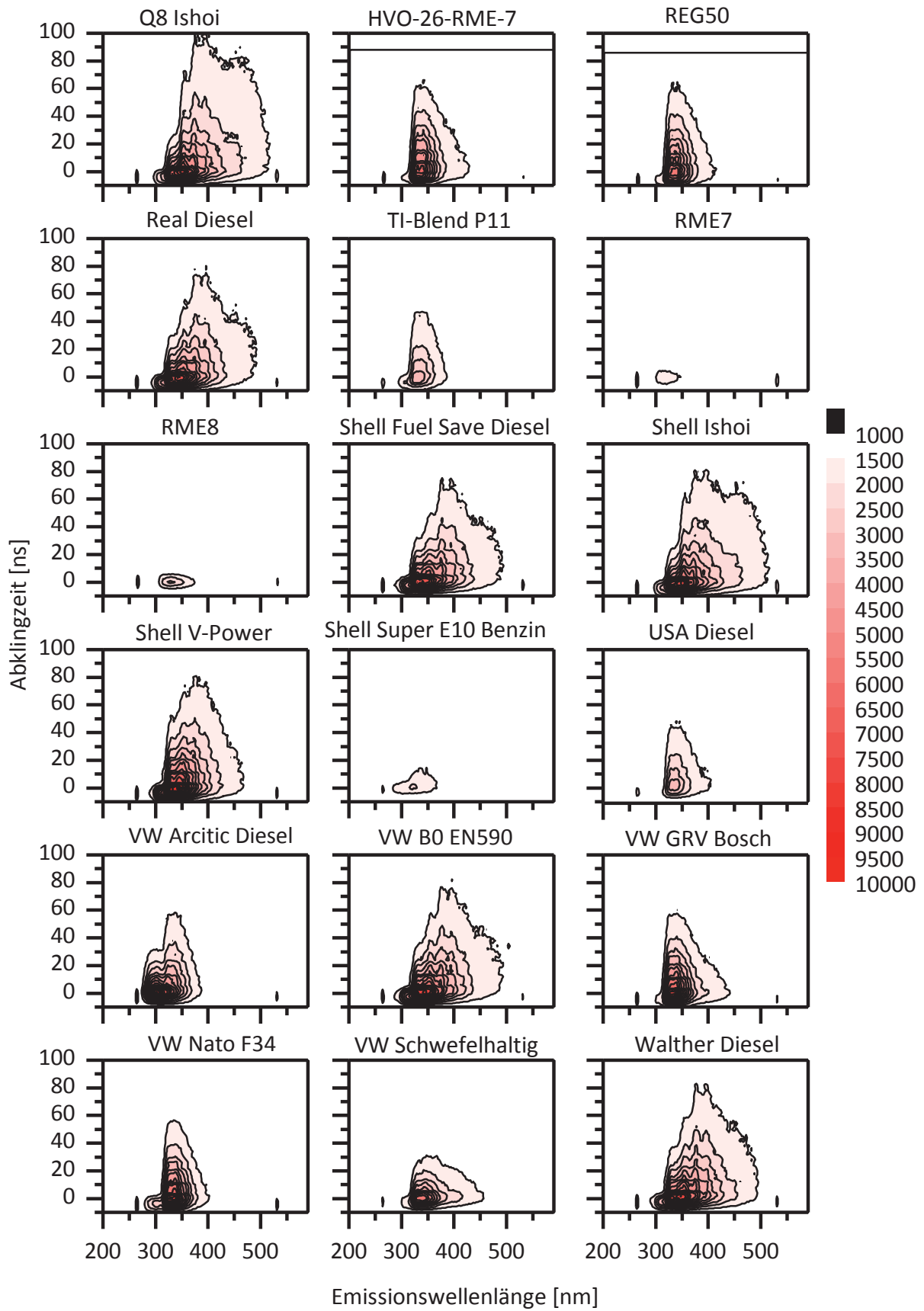


Weiter:

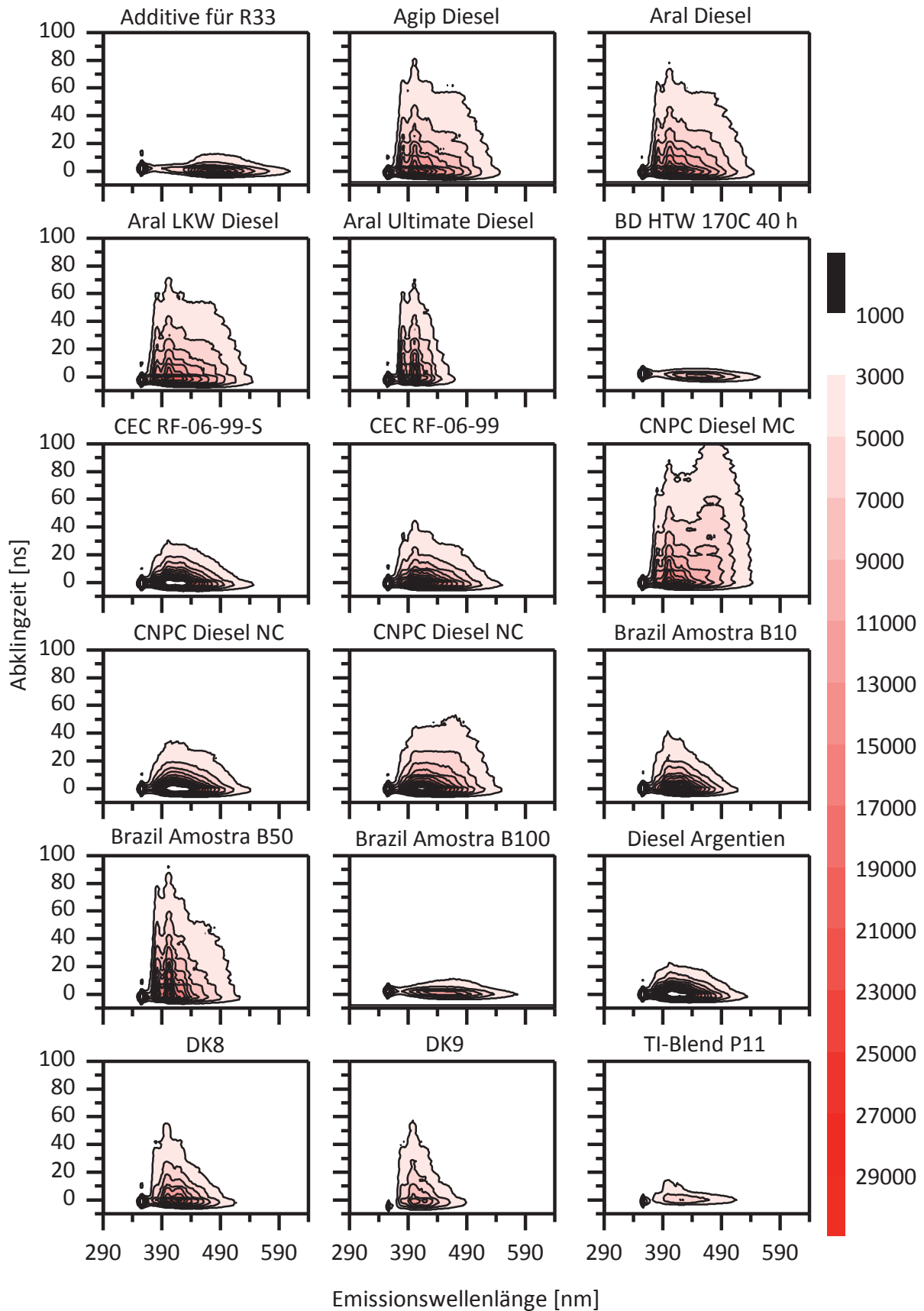




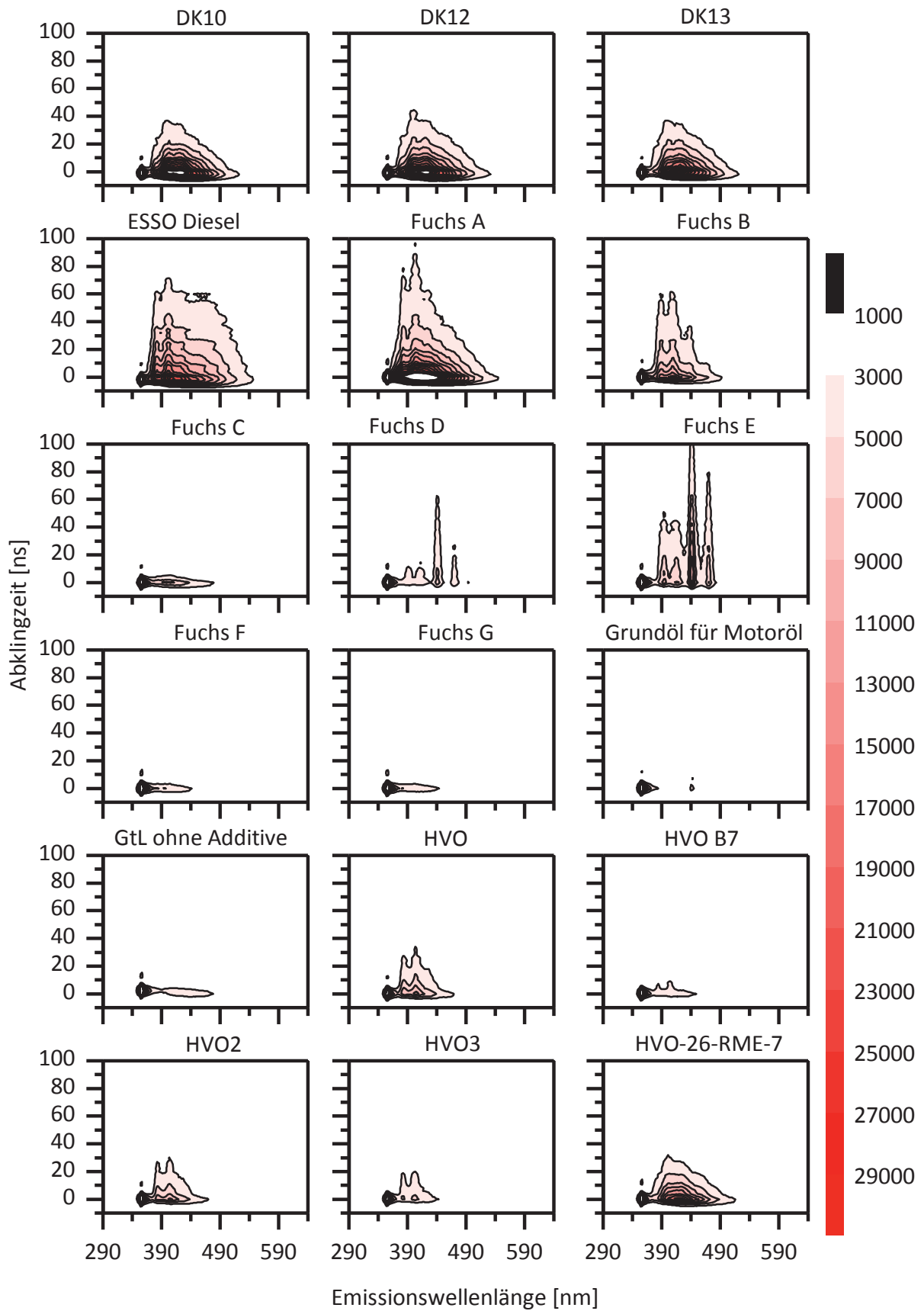
Weiter:



Anhang A7: 72 ZLIF-Spektren der Kraftstoffe und Öle bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm

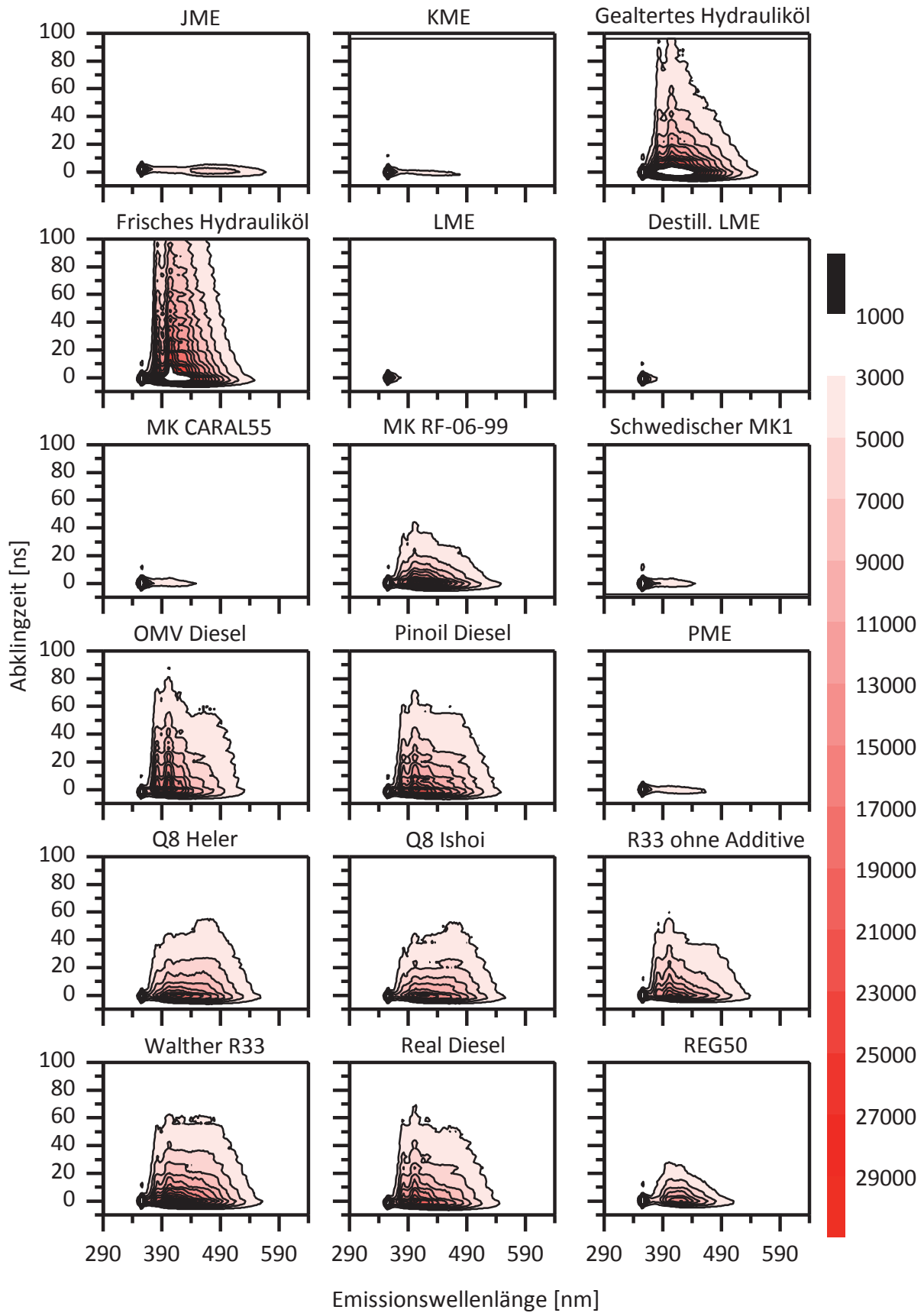


Weiter:



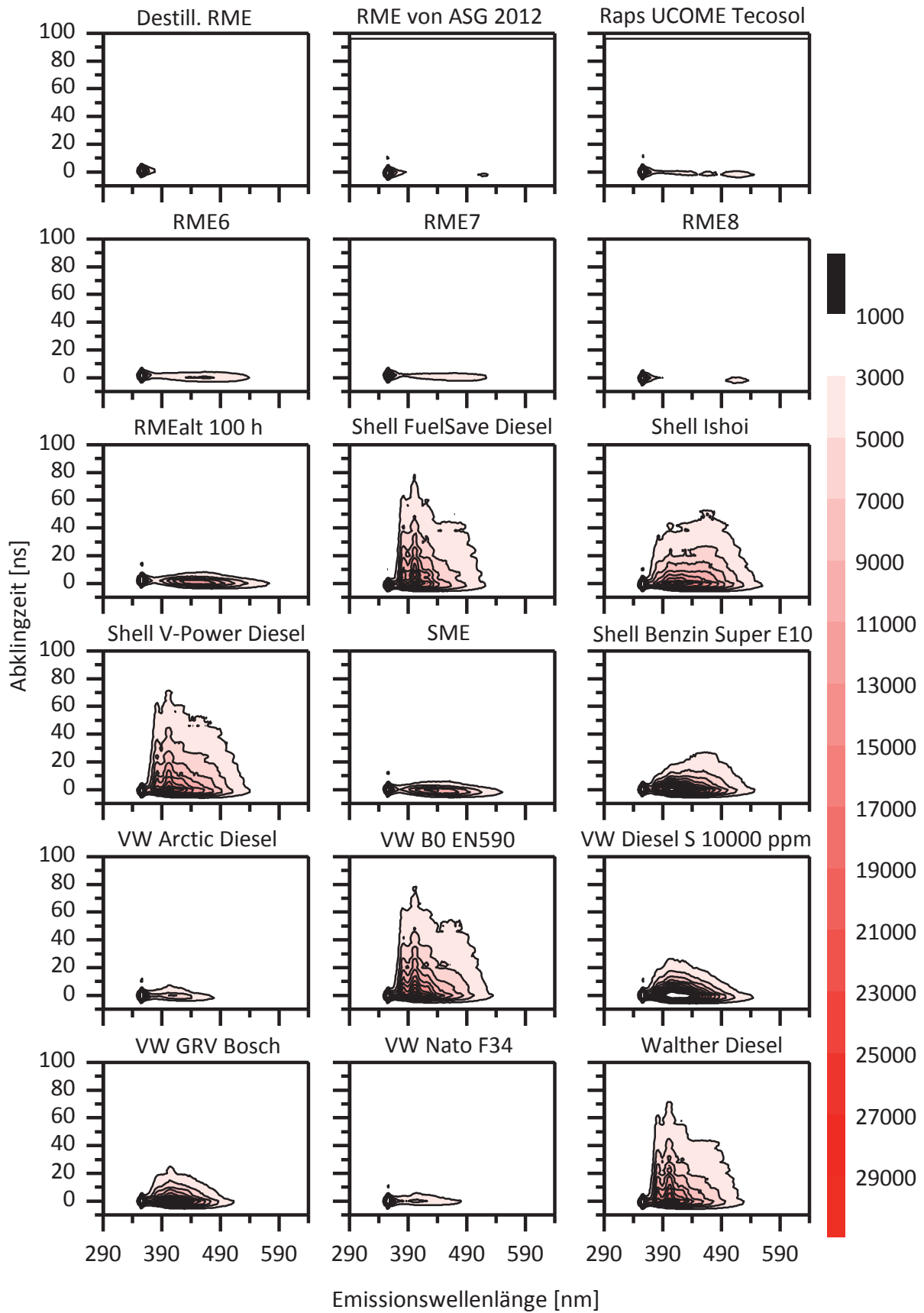


Weiter:

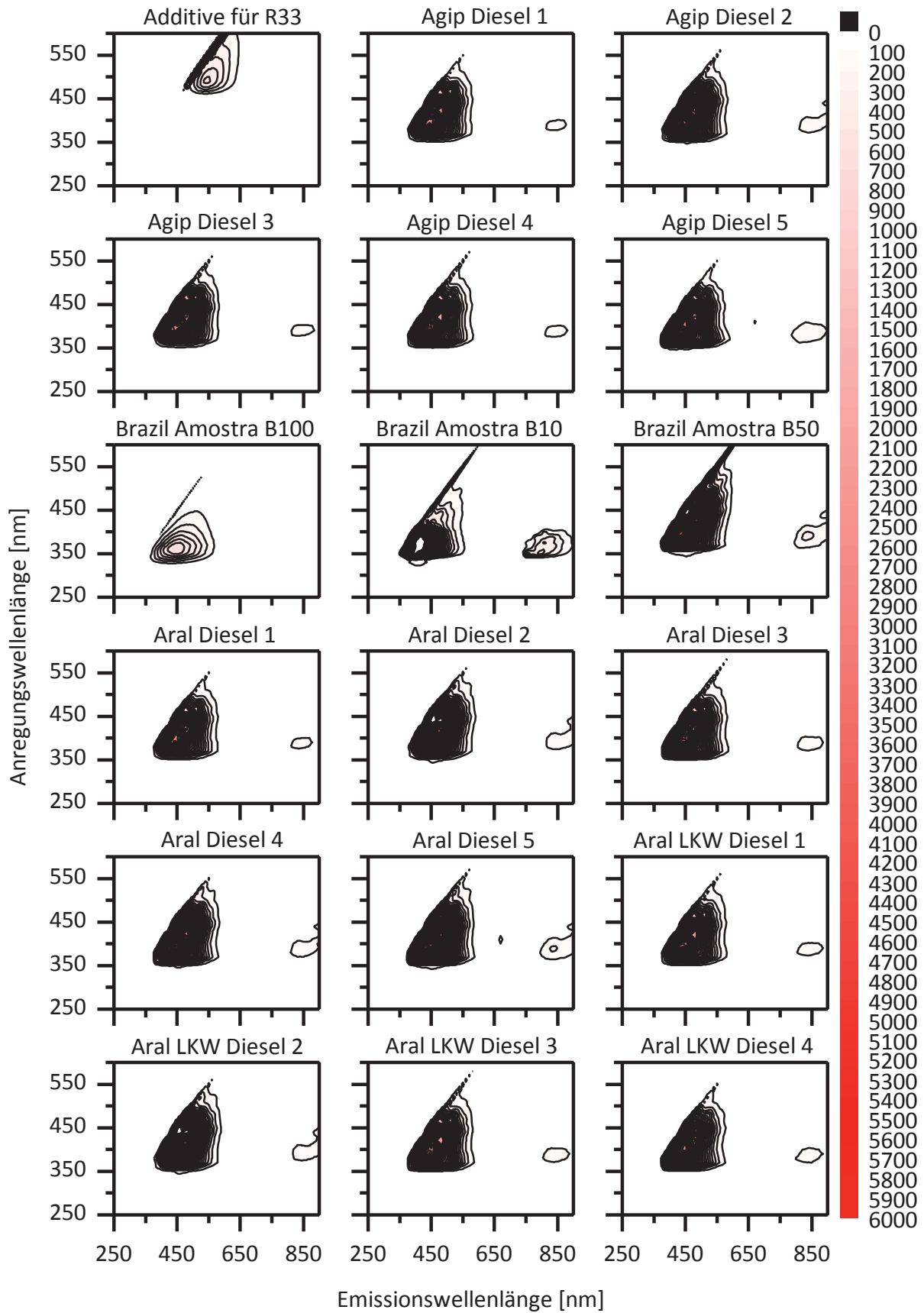




Weiter:

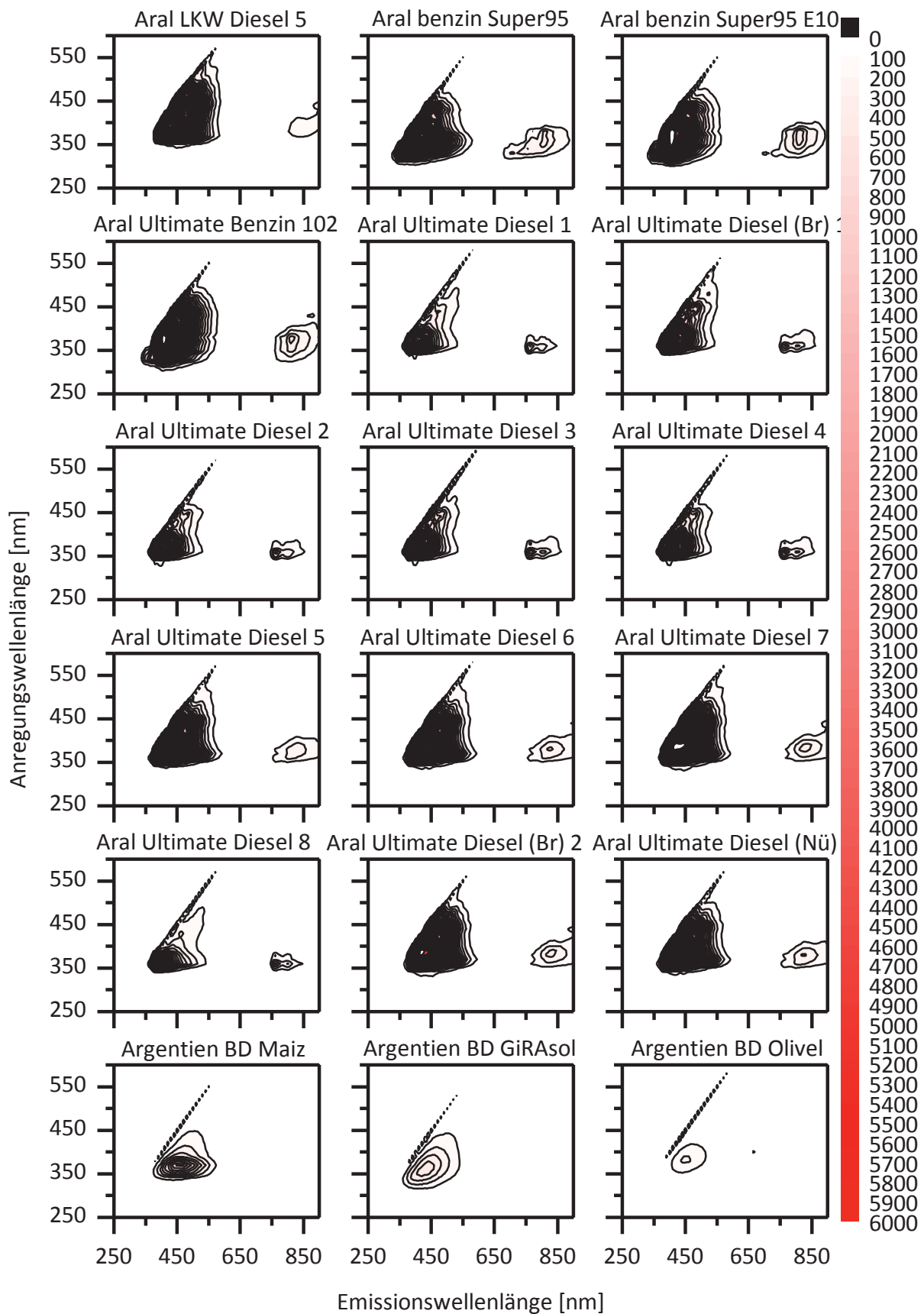


Anhang A8: 151 EEM-Spektren der Kraftstoffe, Öle und Additive





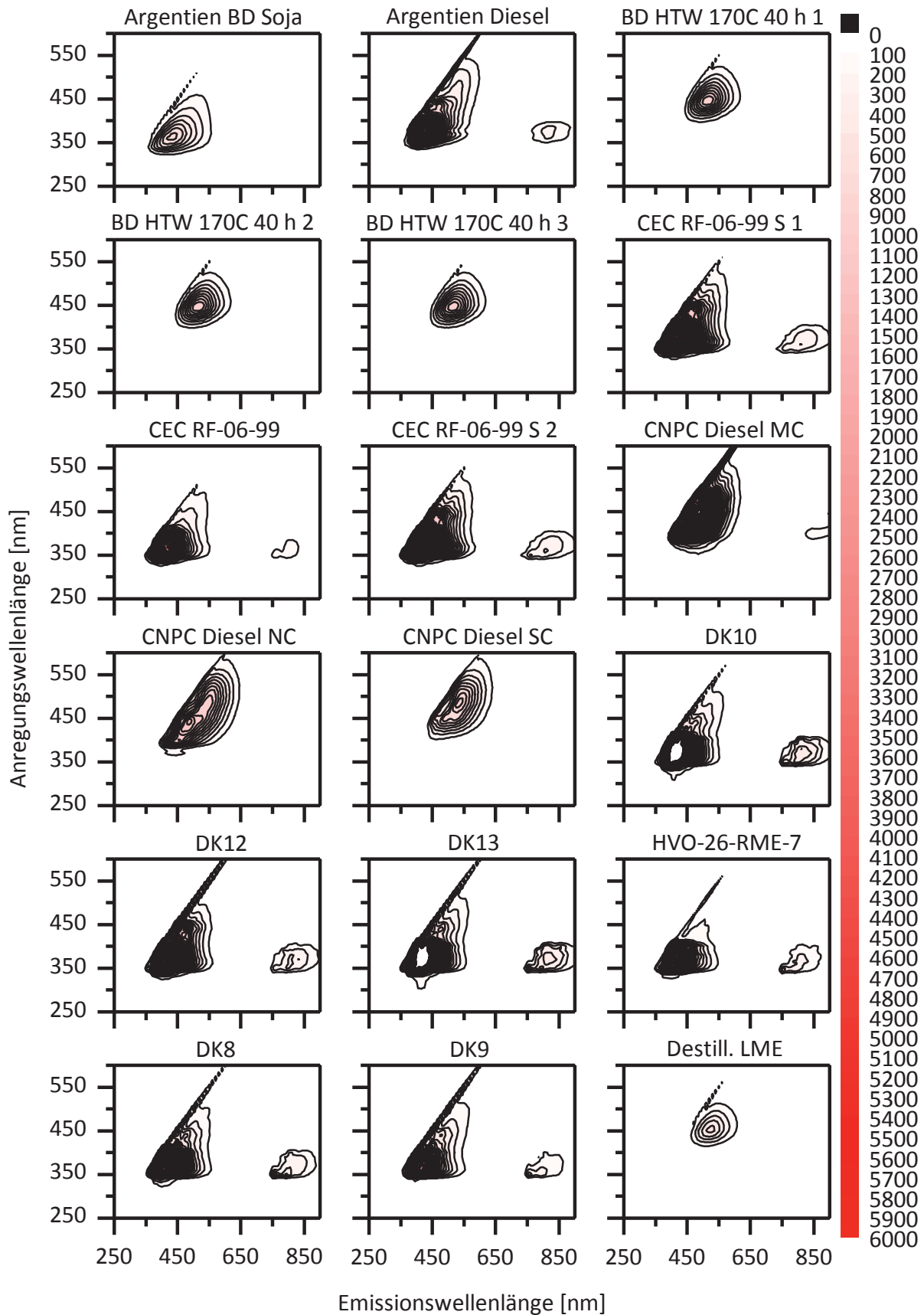
Weiter:



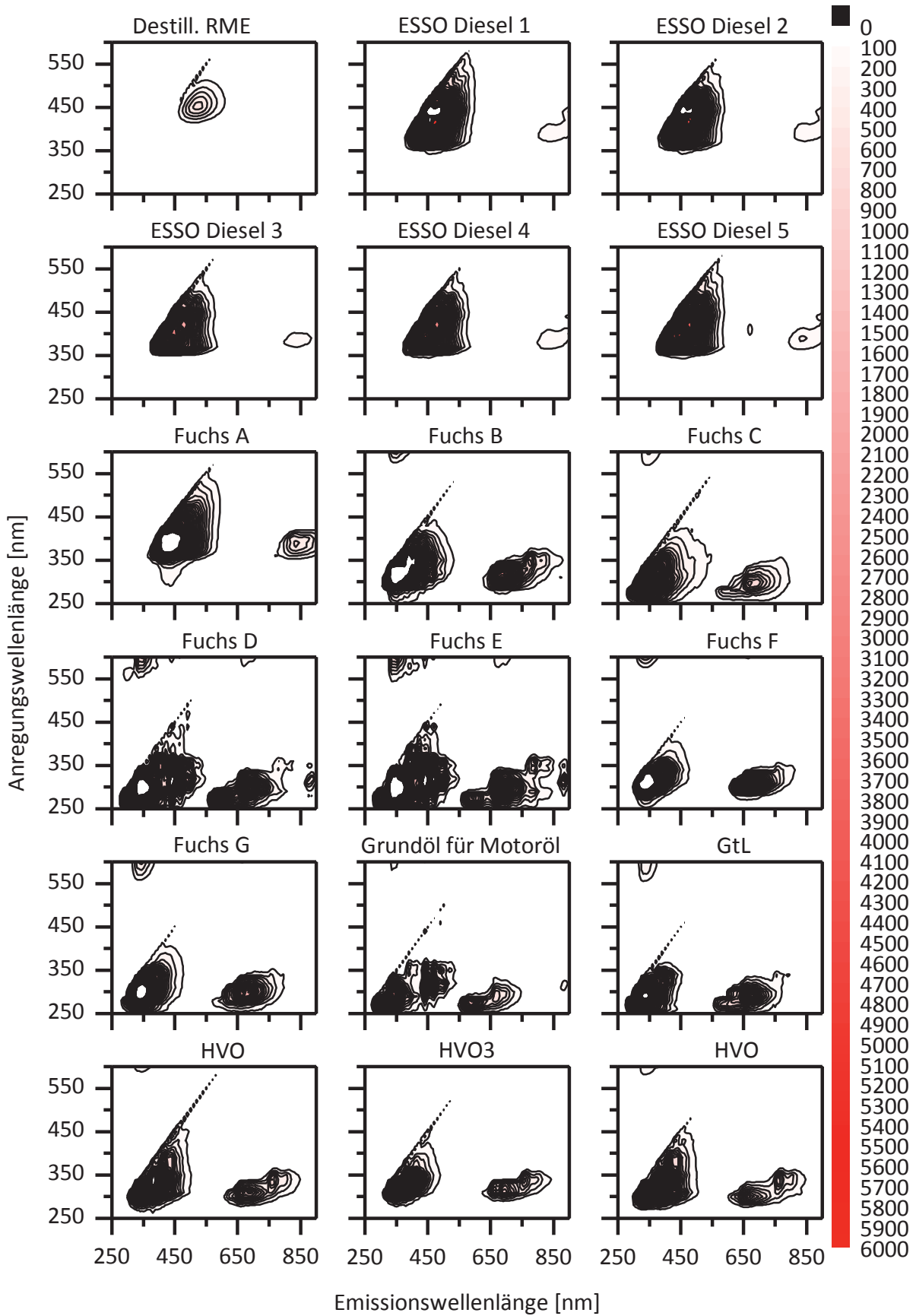




Weiter:

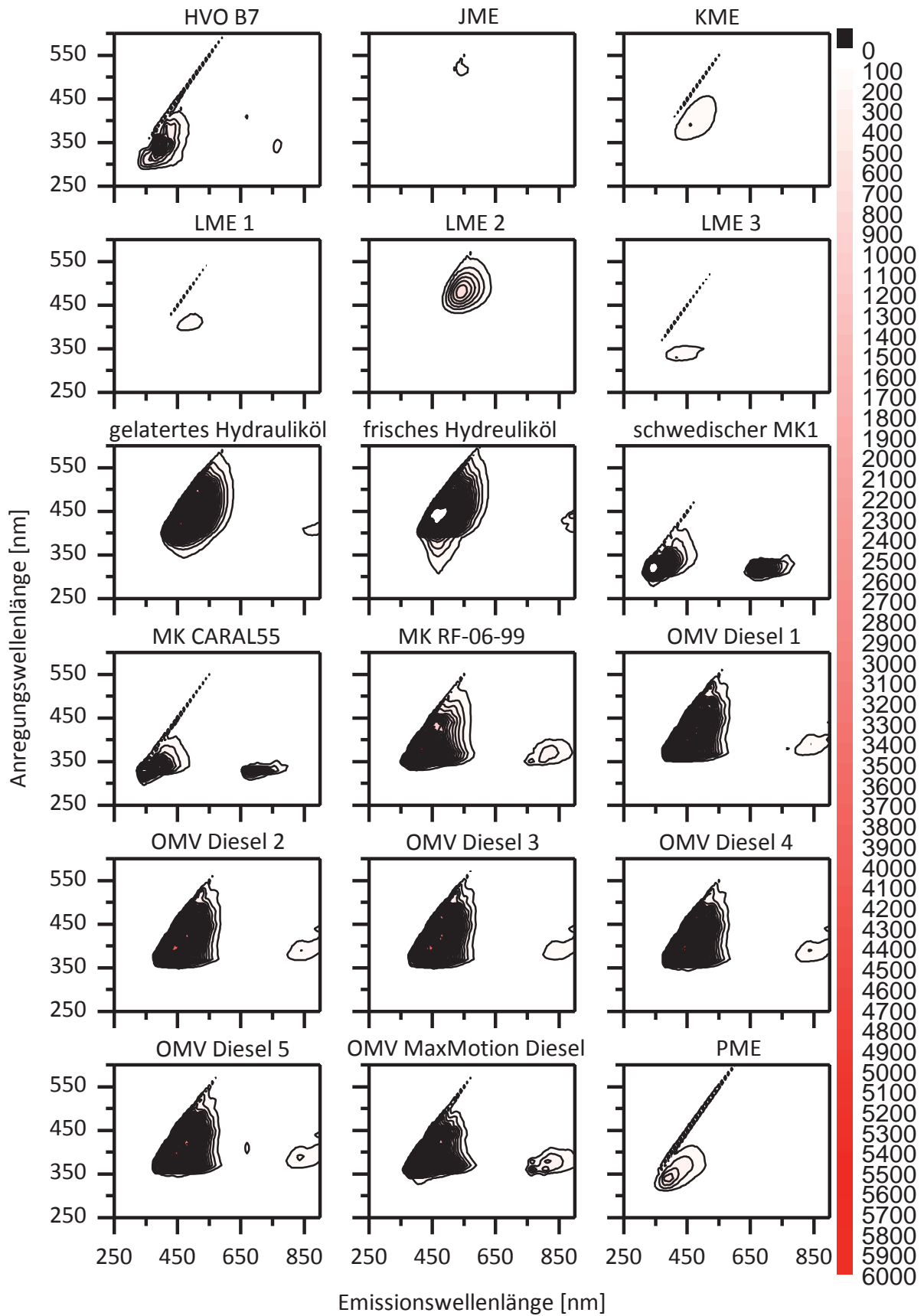


Weiter:

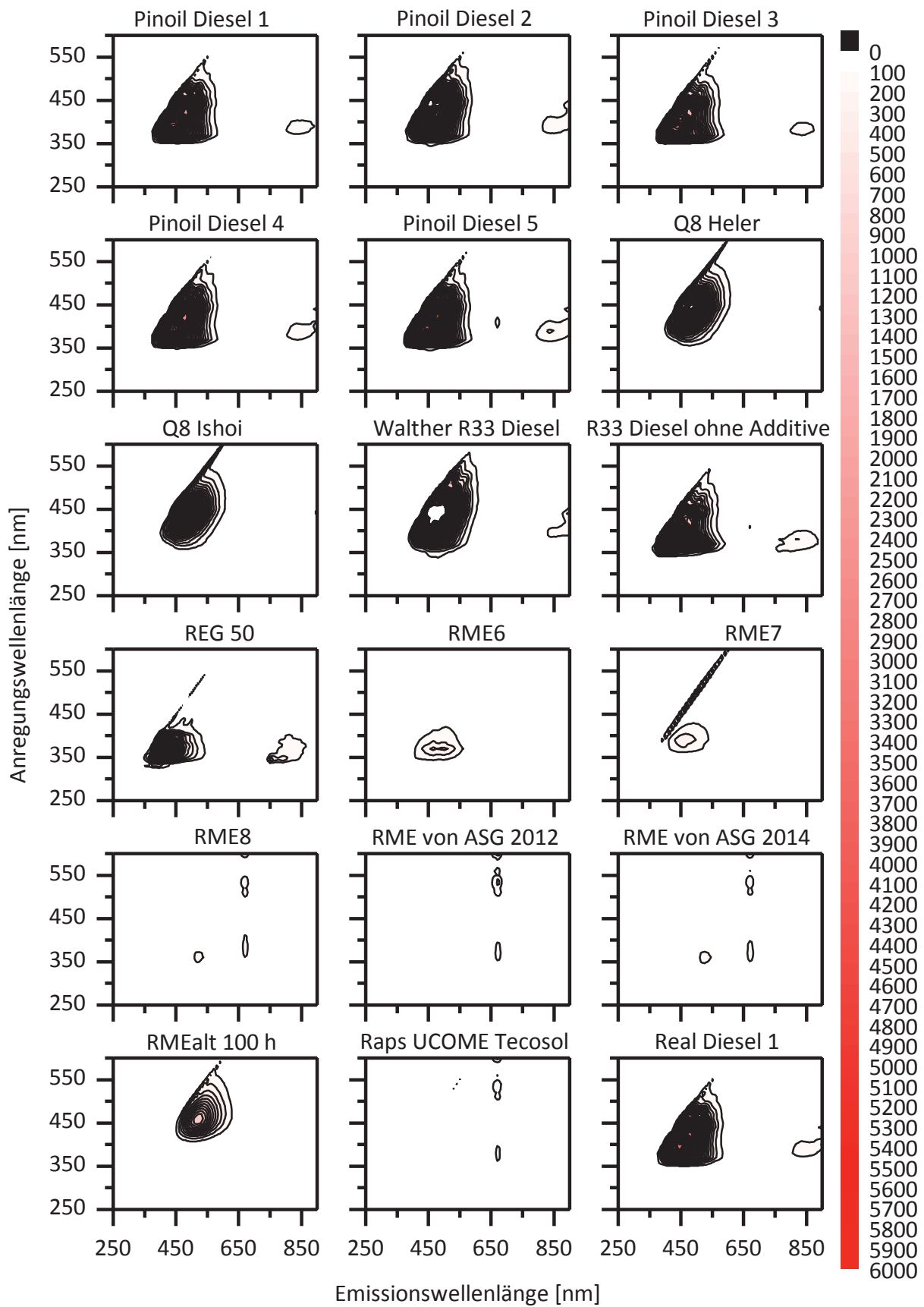




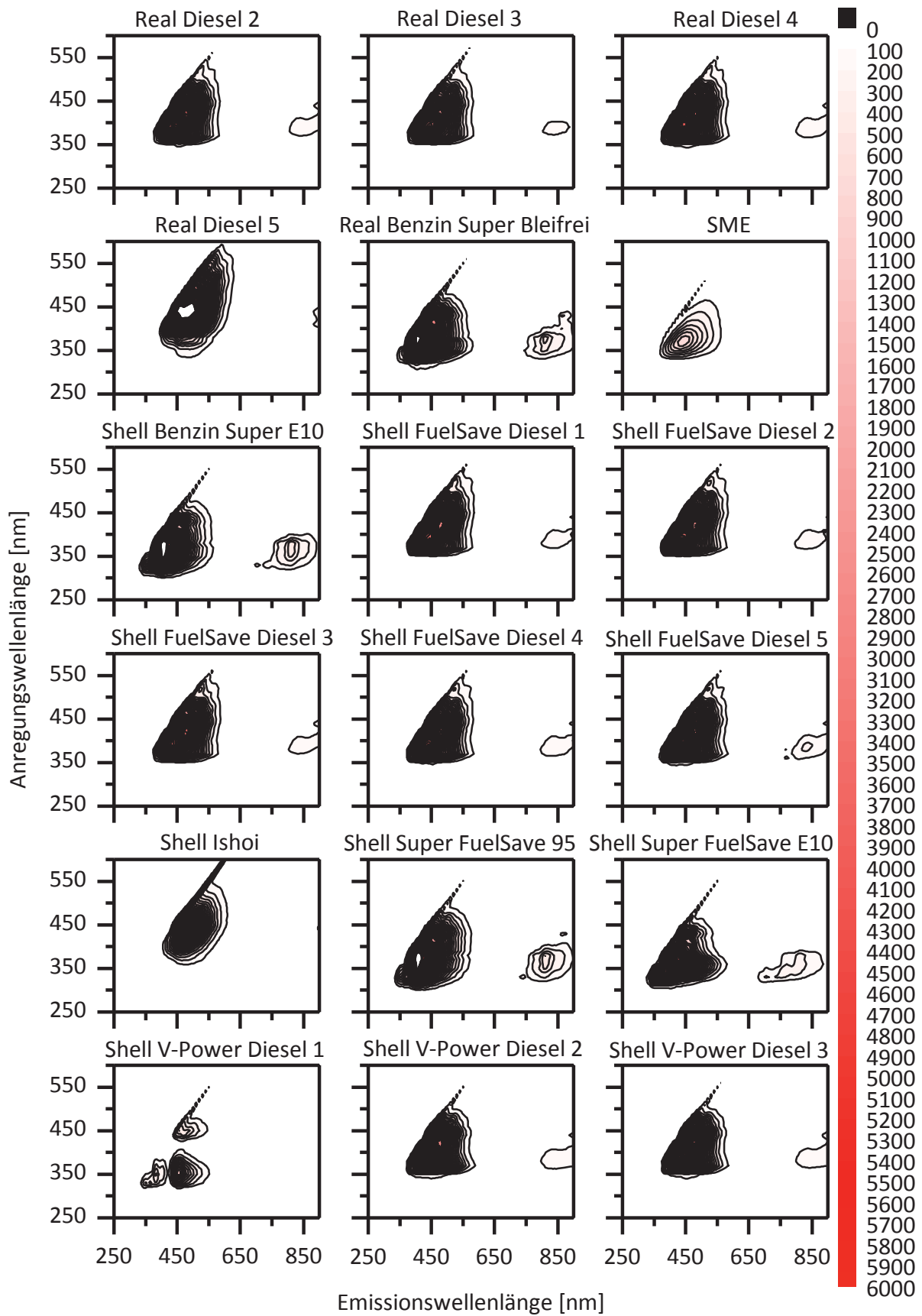
Weiter:



Weiter:

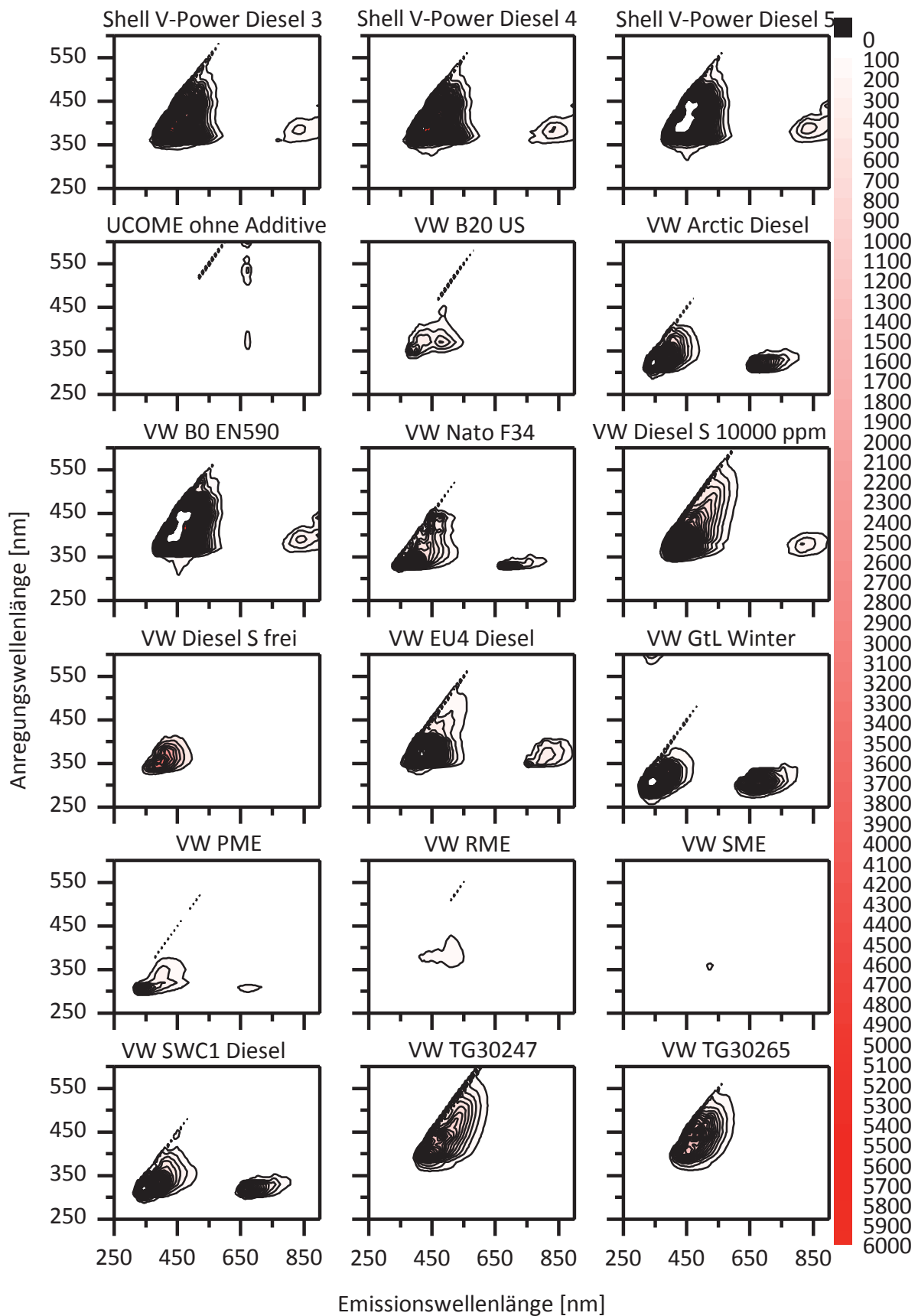


Weiter:

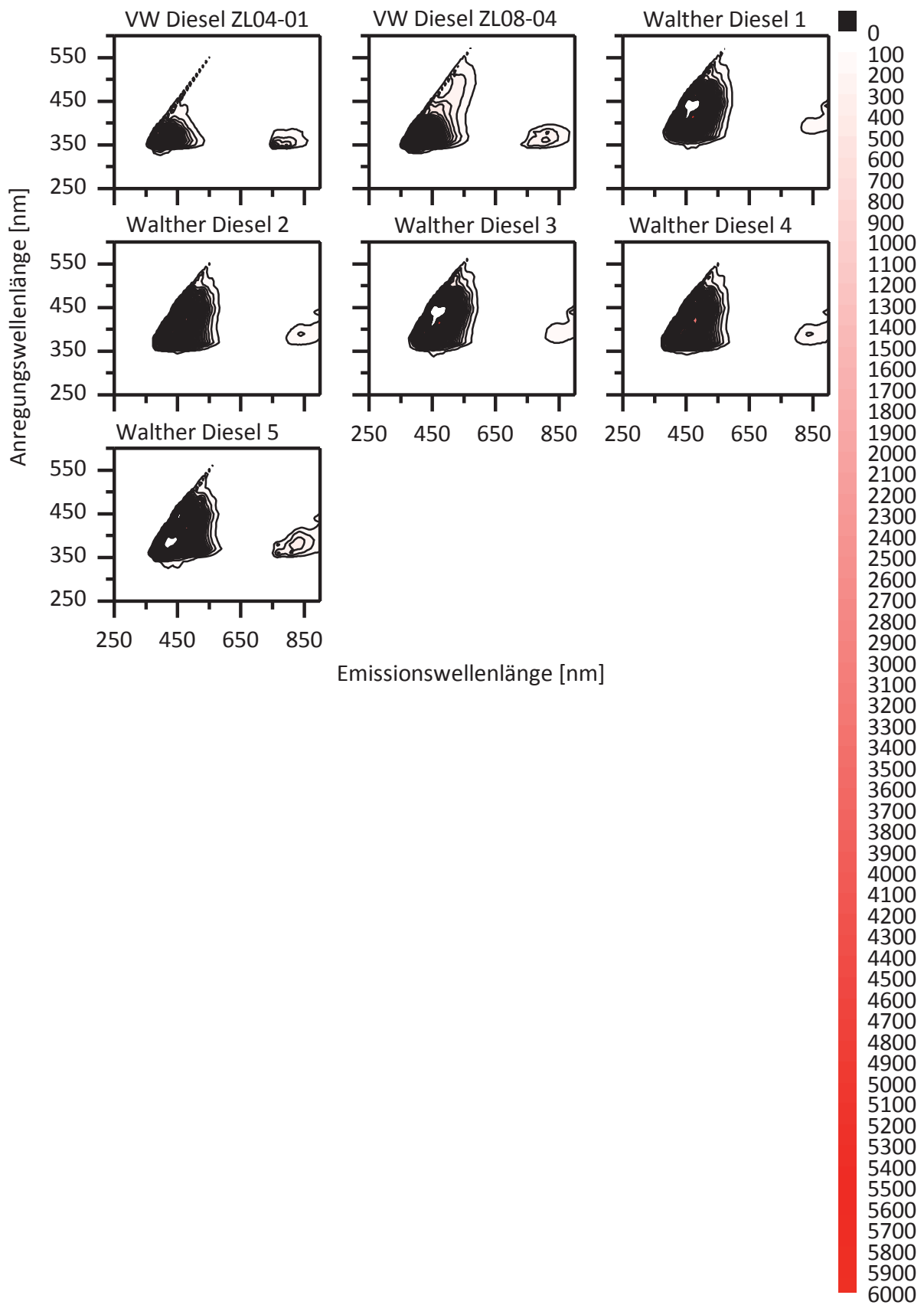




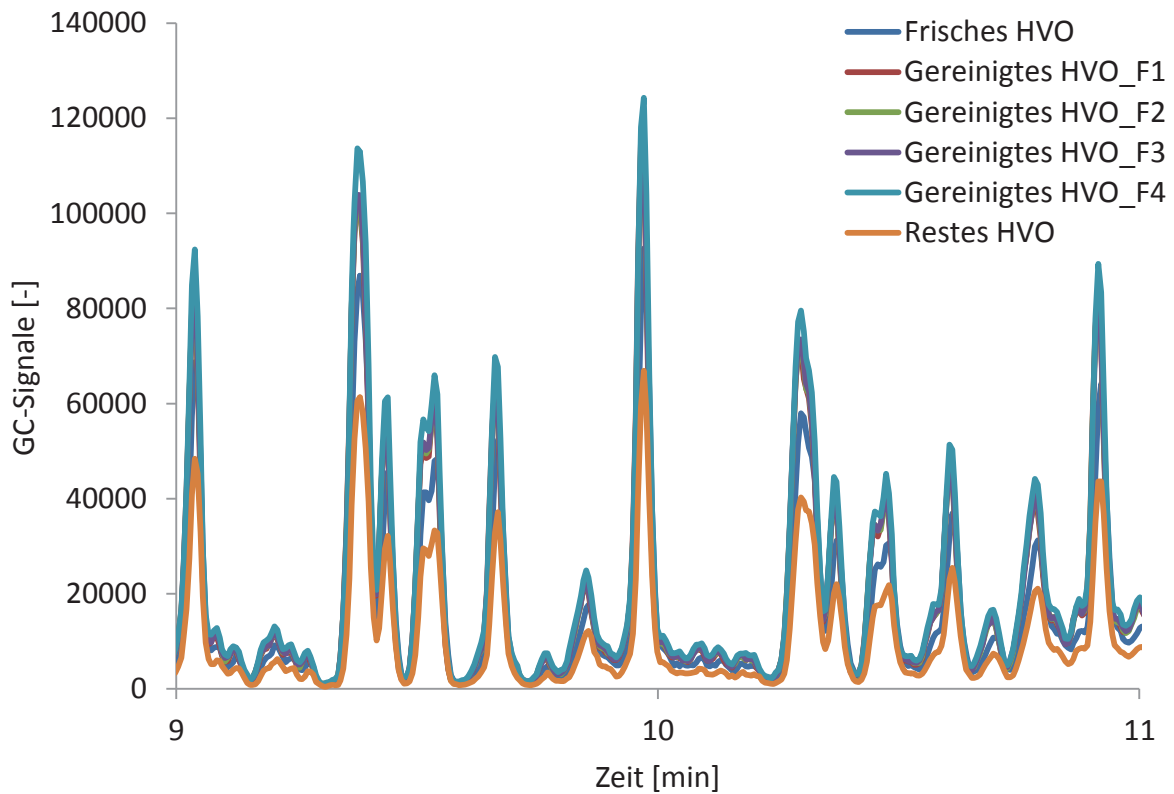
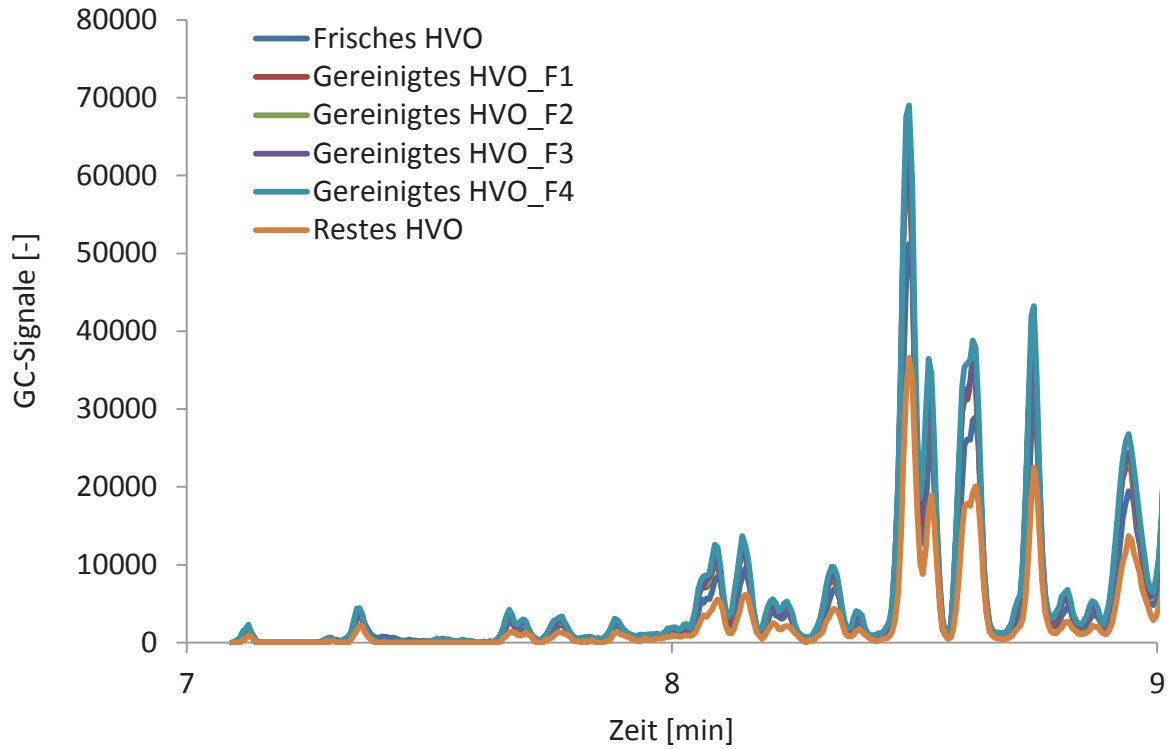
Weiter:



Weiter:



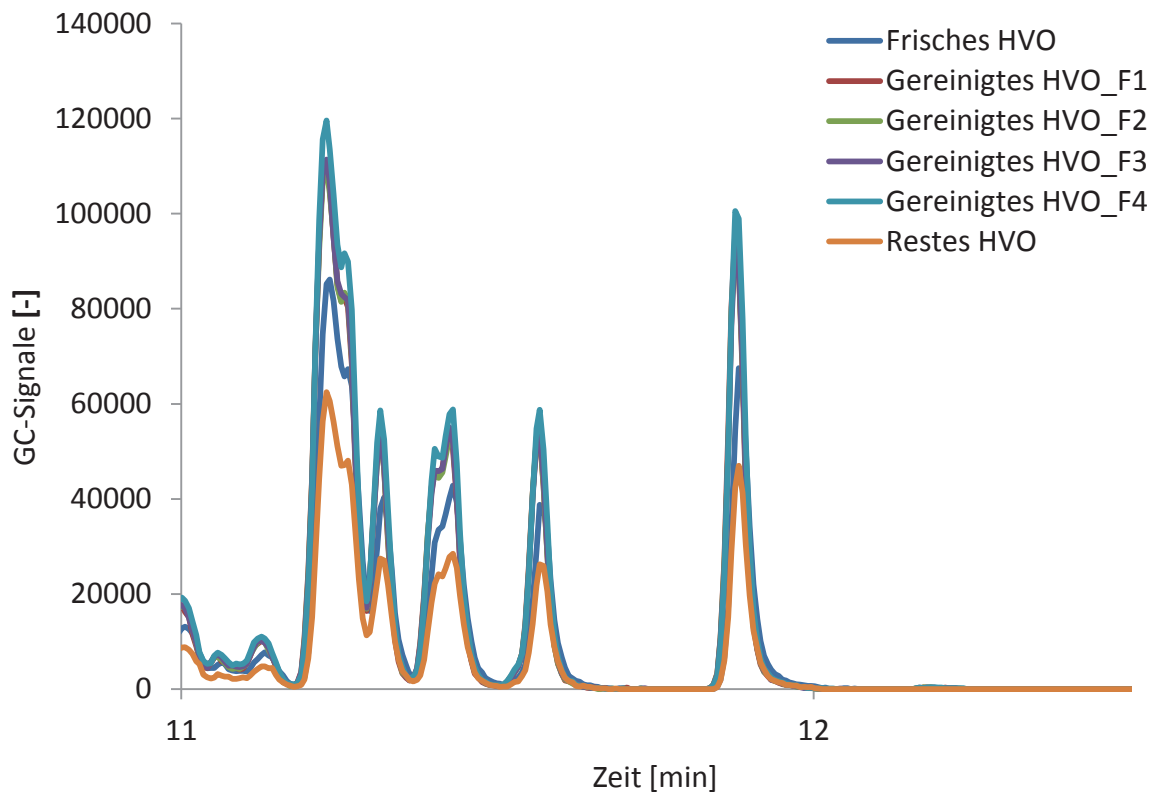
Anhang A9: GC-MS-Messungen für: frisches HVO, vier gereinigte Fraktionen von HVO und restliches HVO bei den Retentionszeiten von 7 bis 9 Minuten (oben), 9 bis 11 Minuten (mitte), 11 bis 12,5 Minuten (unten)



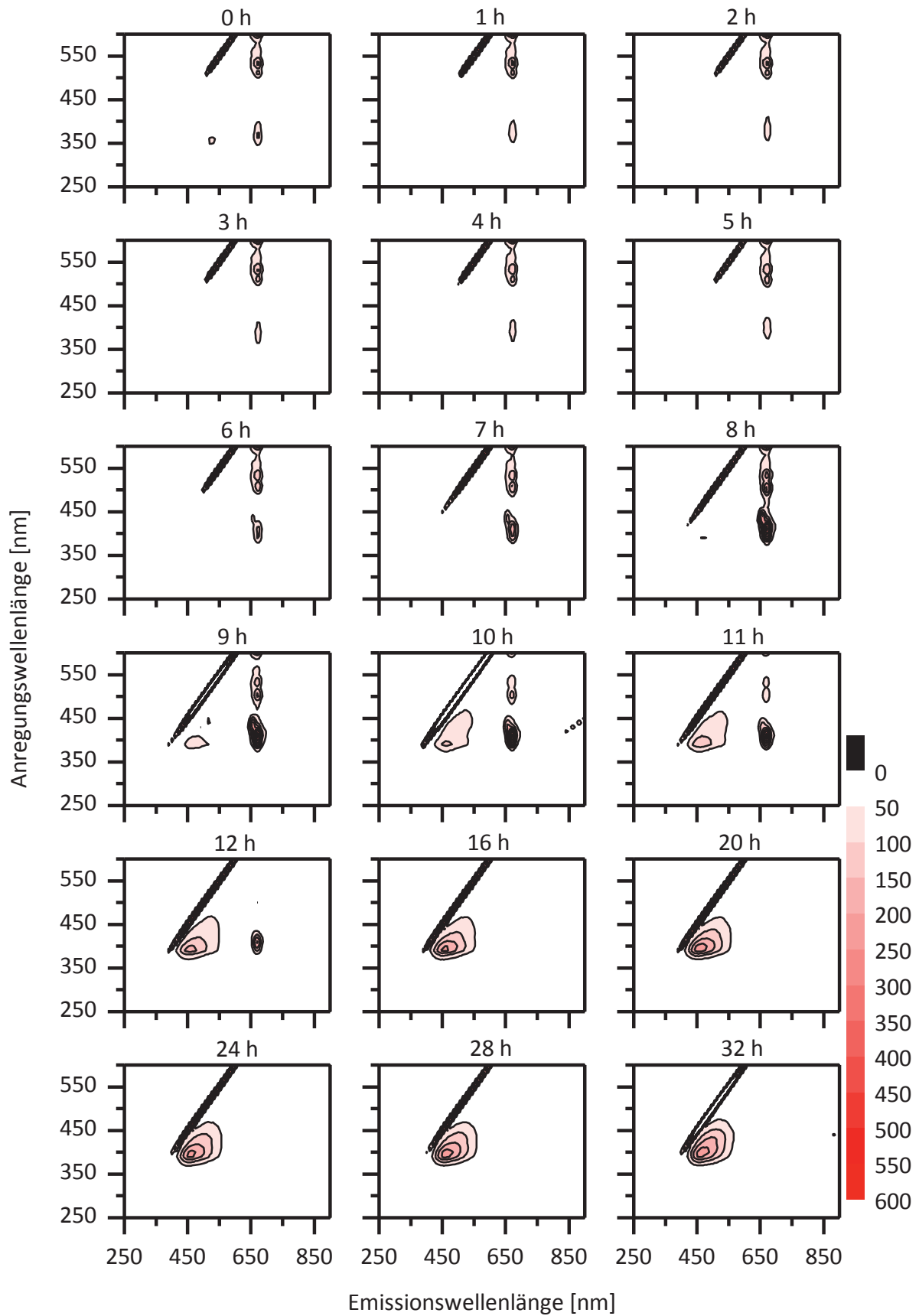




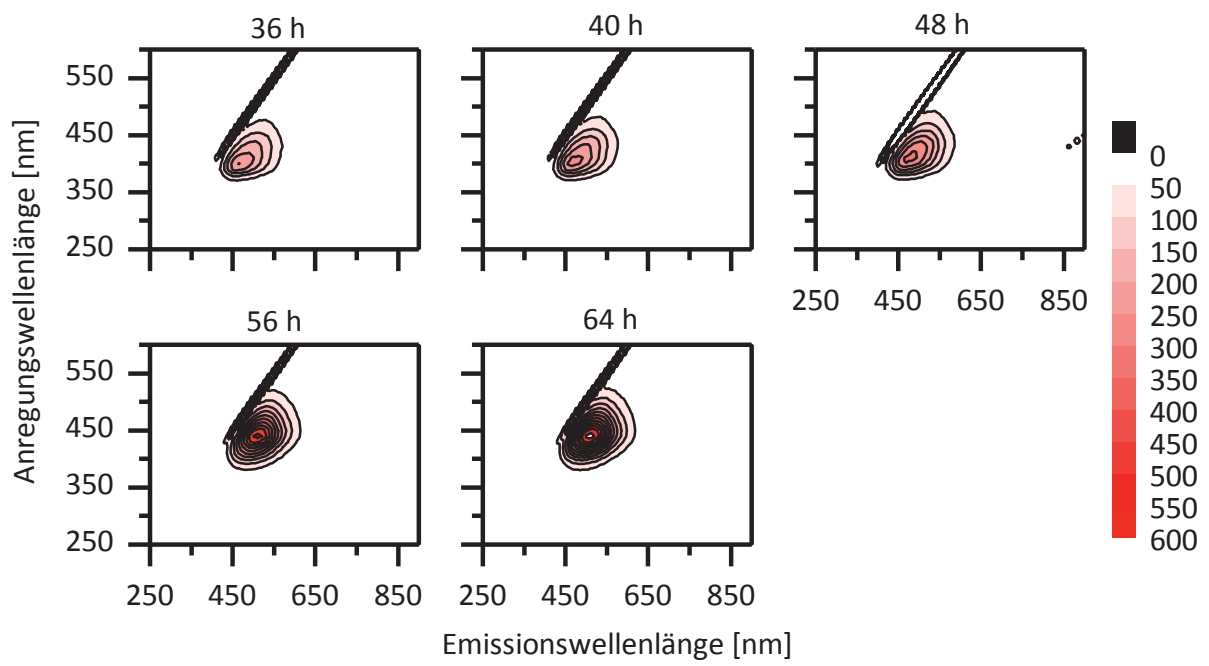
Weiter:



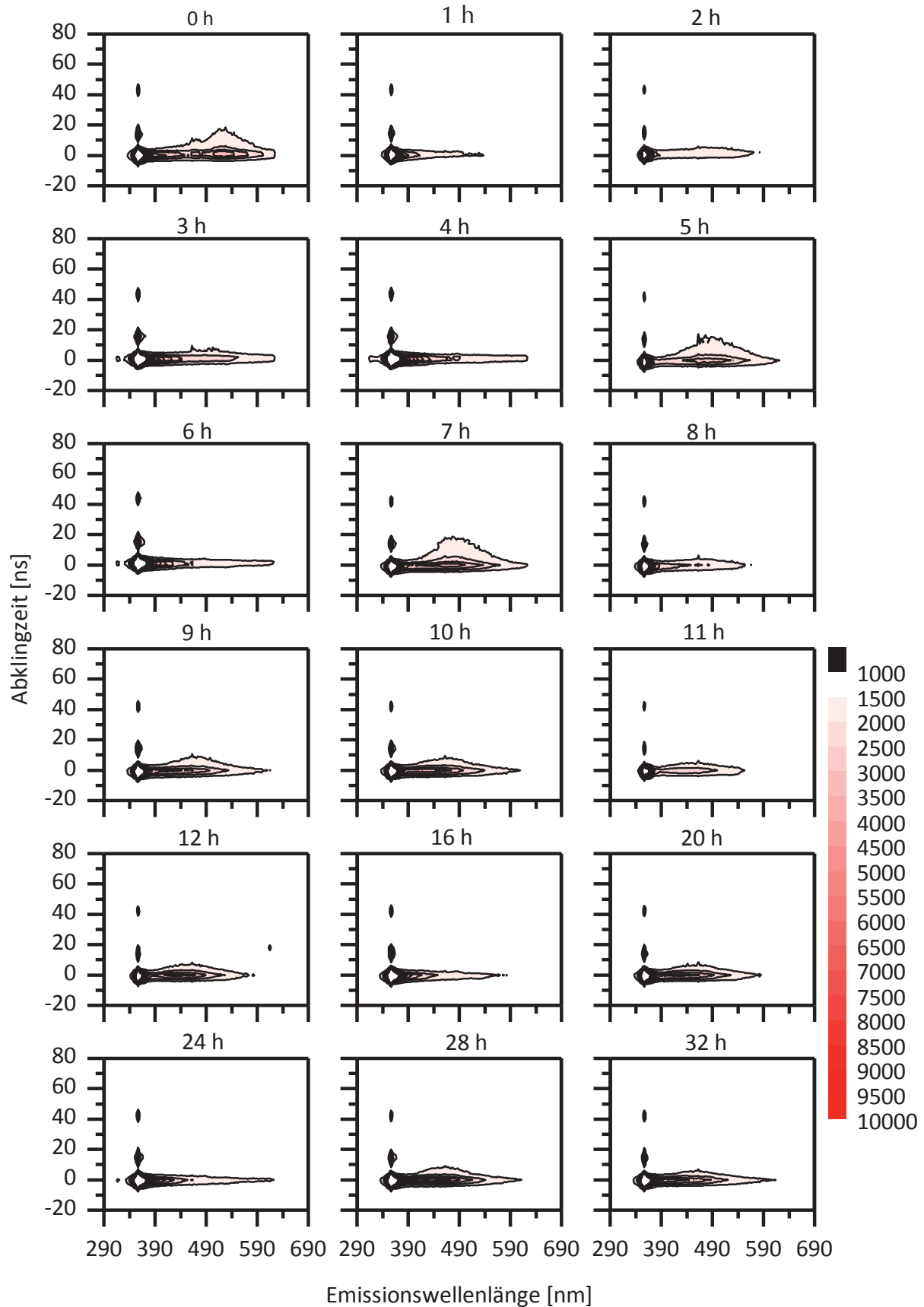
## Anhang A10: EEM- Spektren für gealterte RME von null bis 64 Stunden



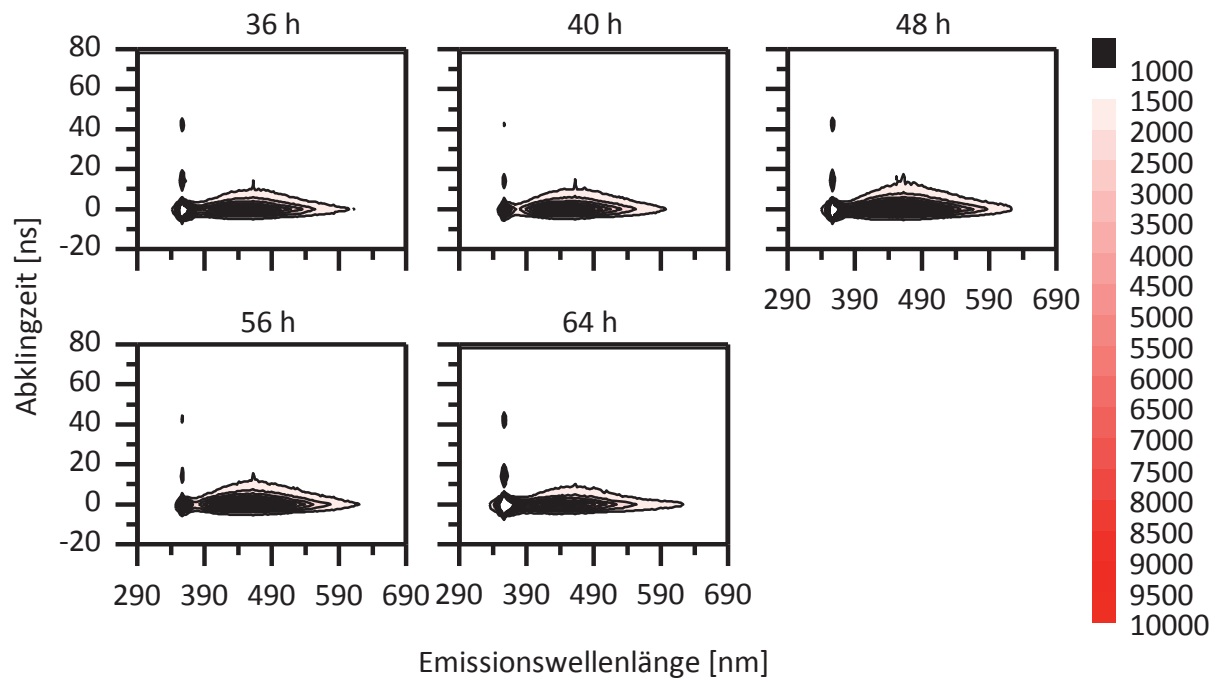
Weiter:



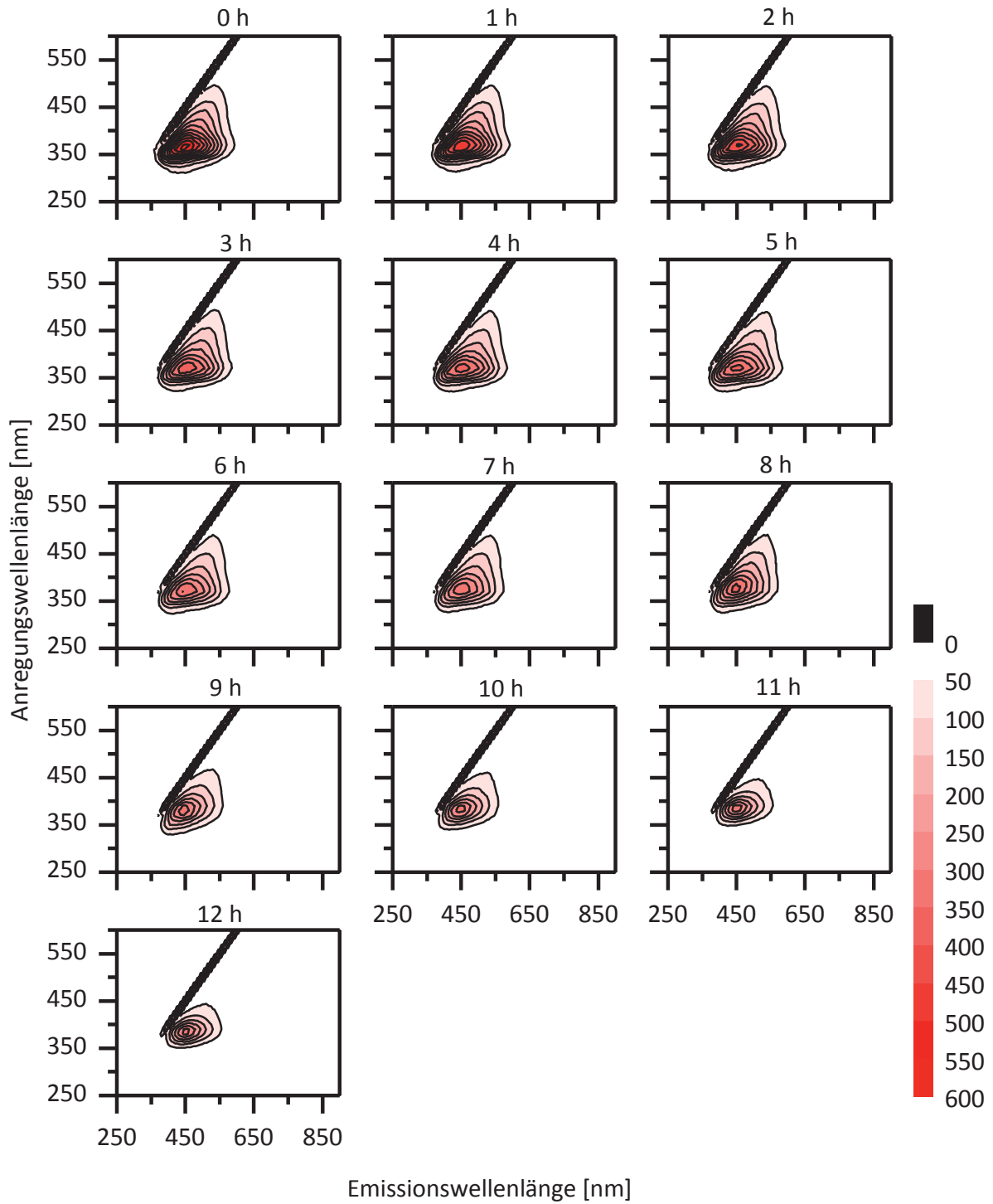
## Anhang A11: ZLIF- Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm für gealterte RME von null bis 64 Stunden



Weiter:

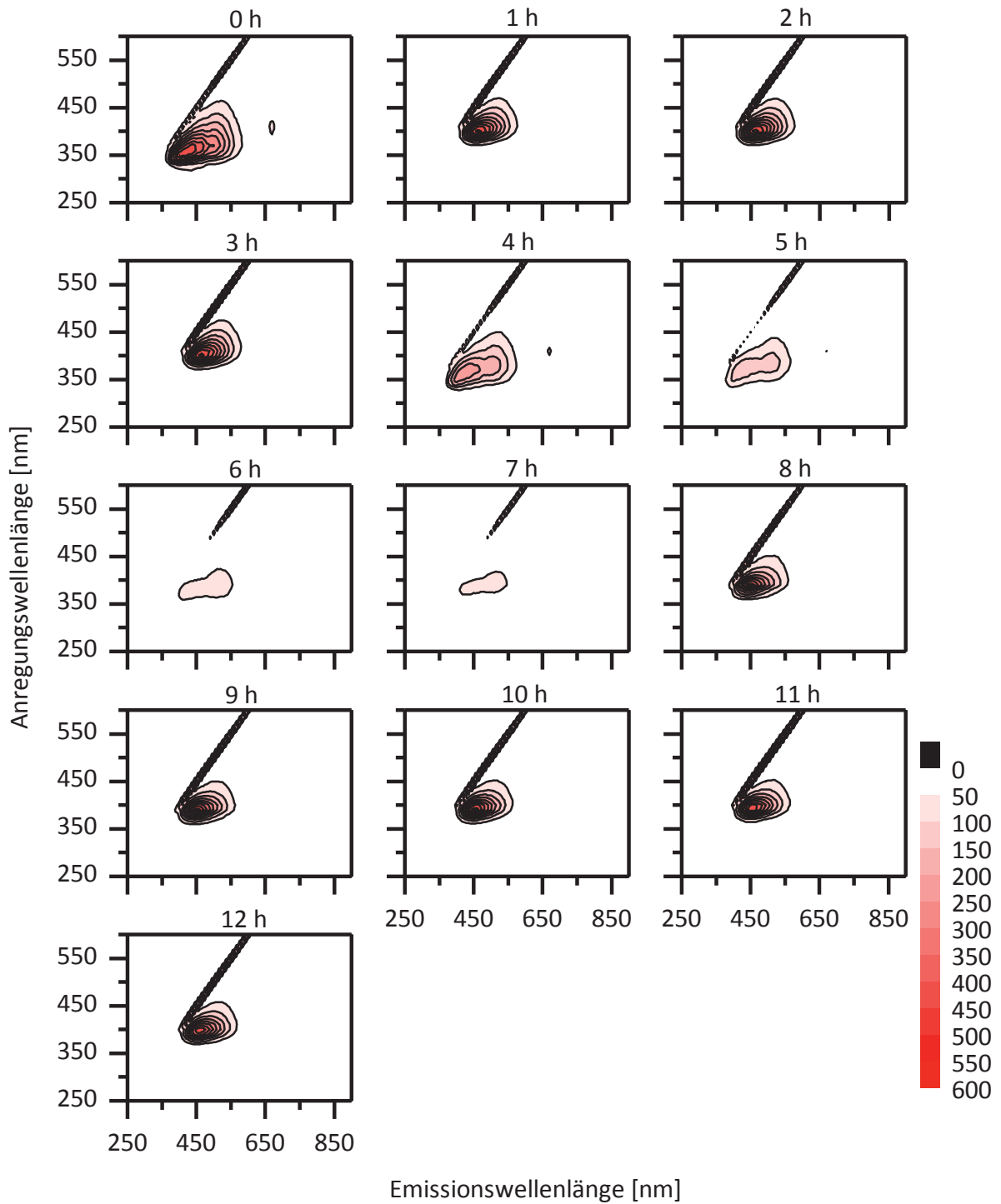


Anhang A12: EEM- Spektren für gealterte PME von null bis zwölf Stunden

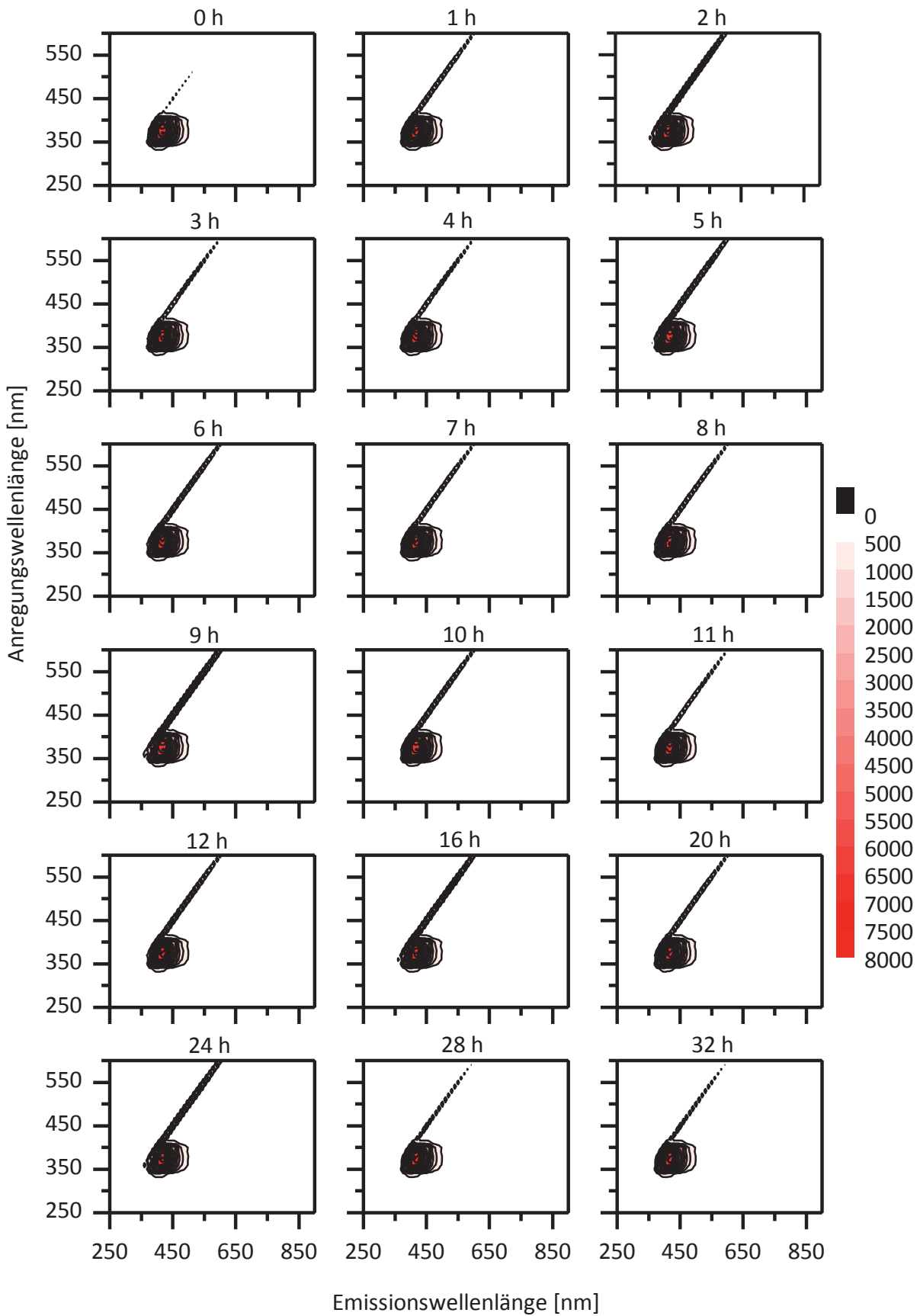




Anhang A13: EEM- Spektren für gealterte SME von null bis zwölf Stunden



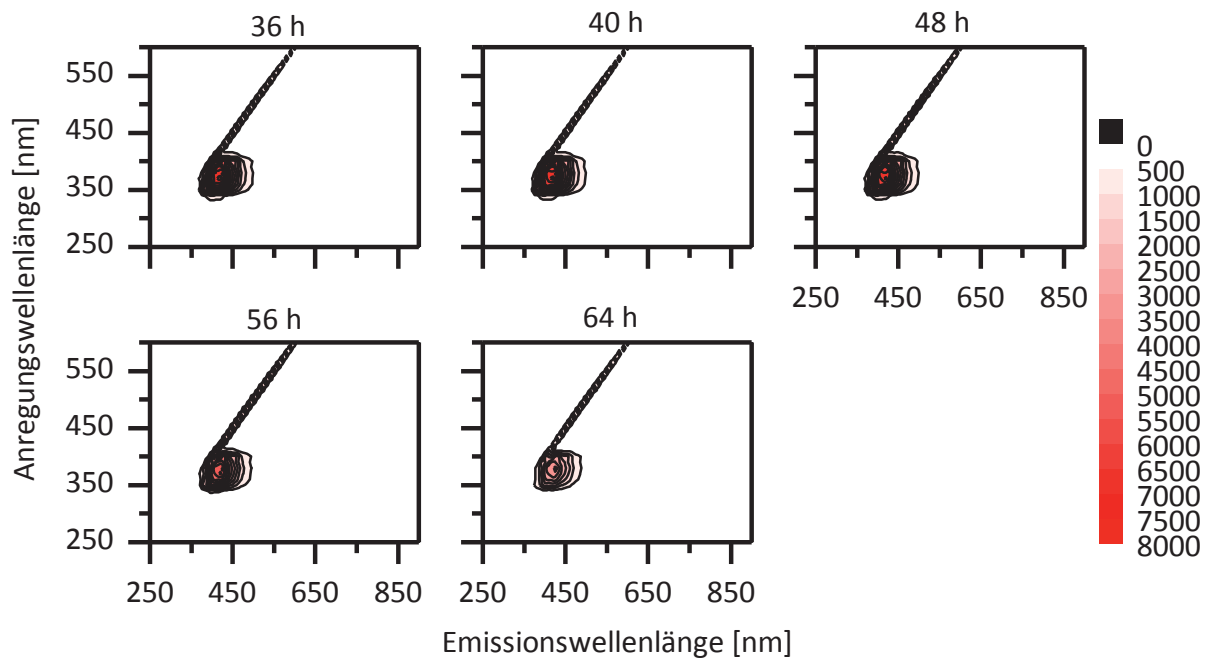
Anhang A14: EEM- Spektren für gealterte DK<sub>Ref</sub> von null bis 64 Stunden



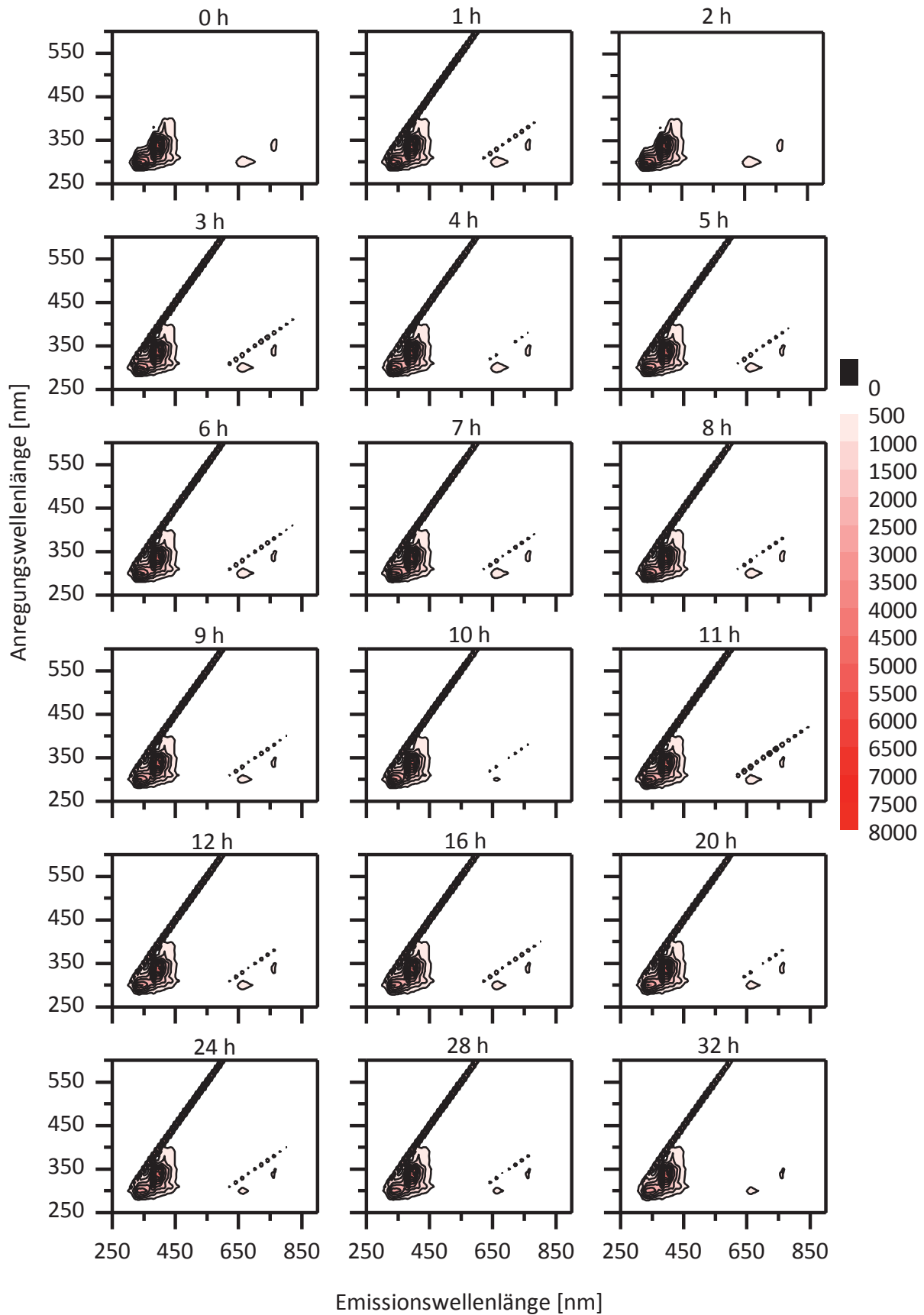




Weiter:

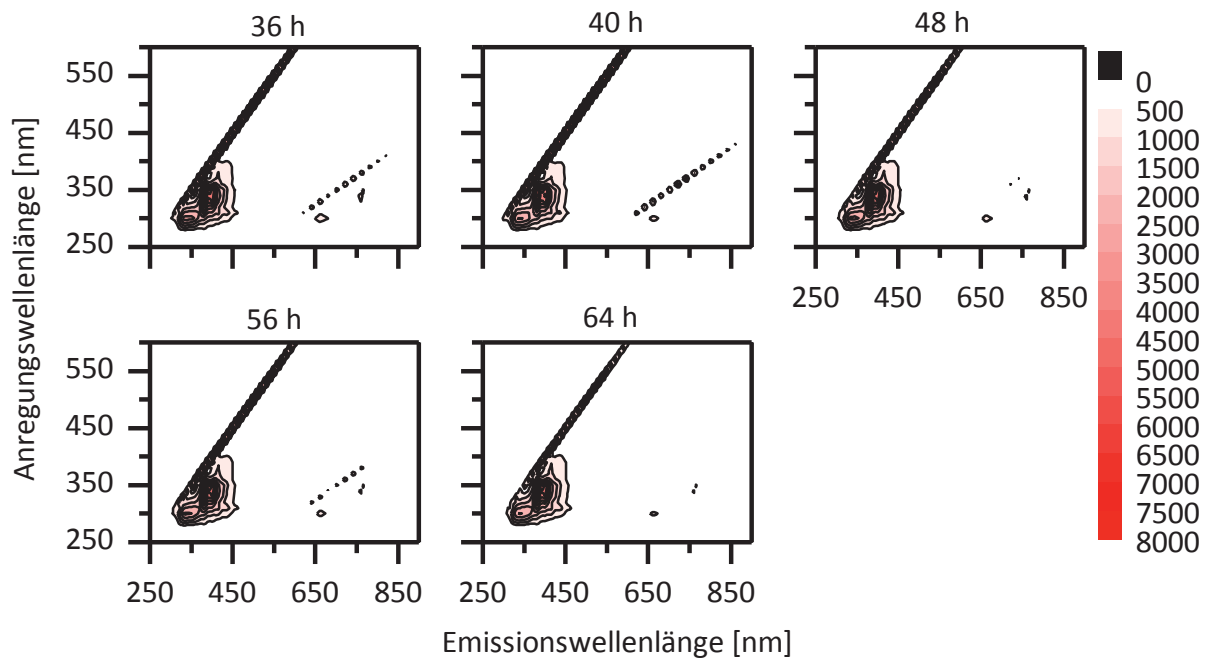


Anhang A15: EEM- Spektren für gealterte HVO von null bis 64 Stunden

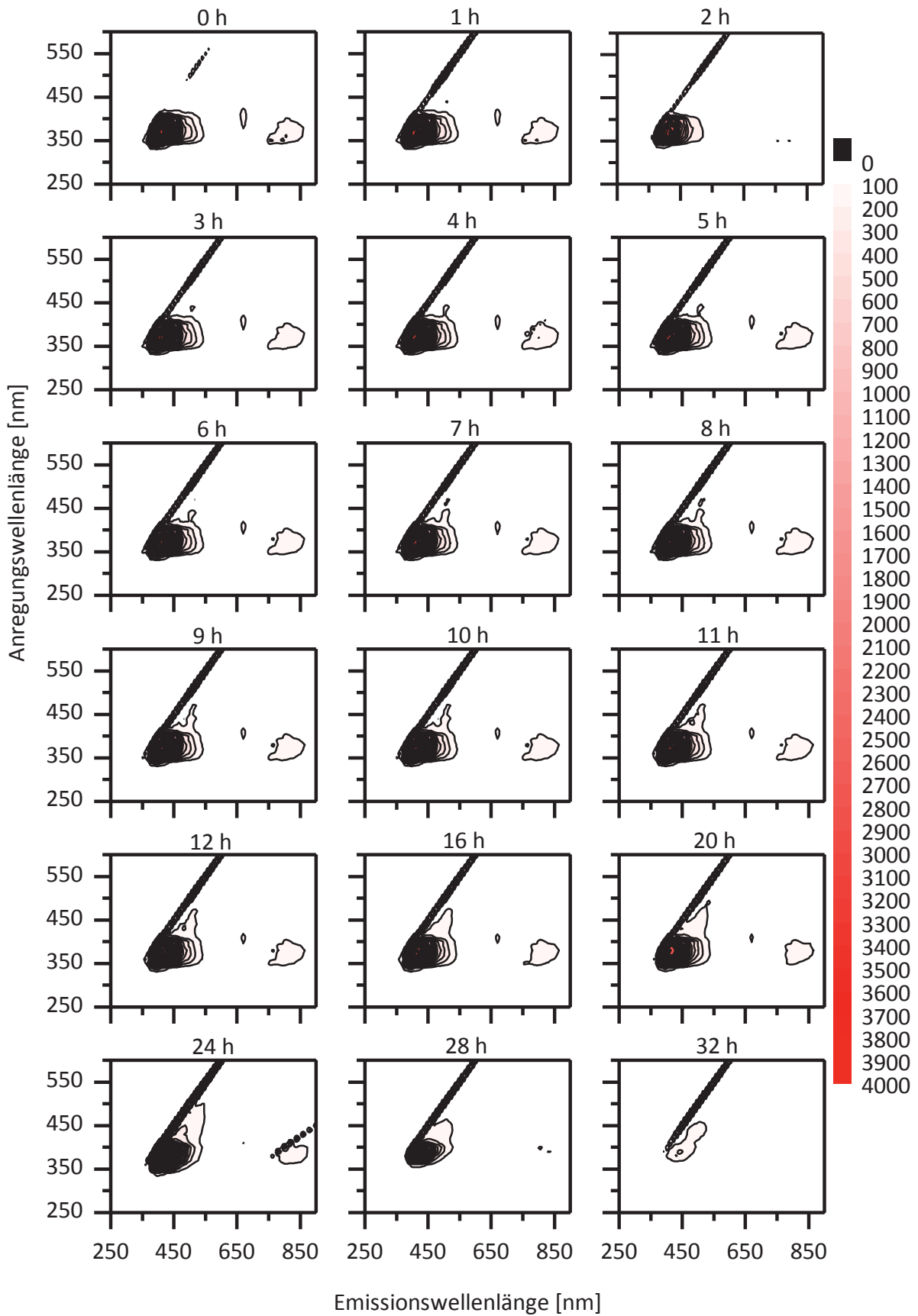




Weiter:

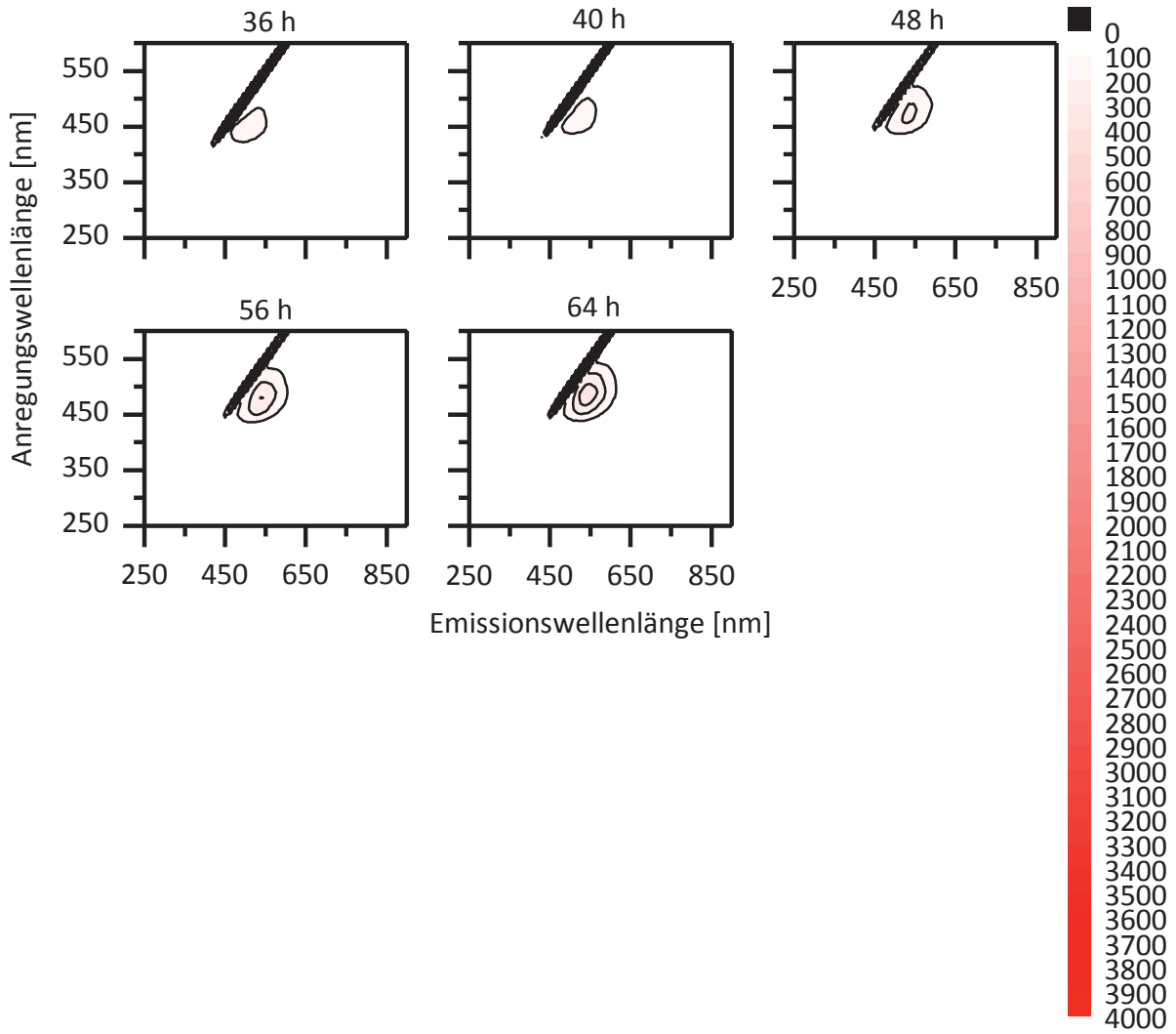


## Anhang A16: EEM- Spektren für gealterte B10 von null bis 64 Stunden

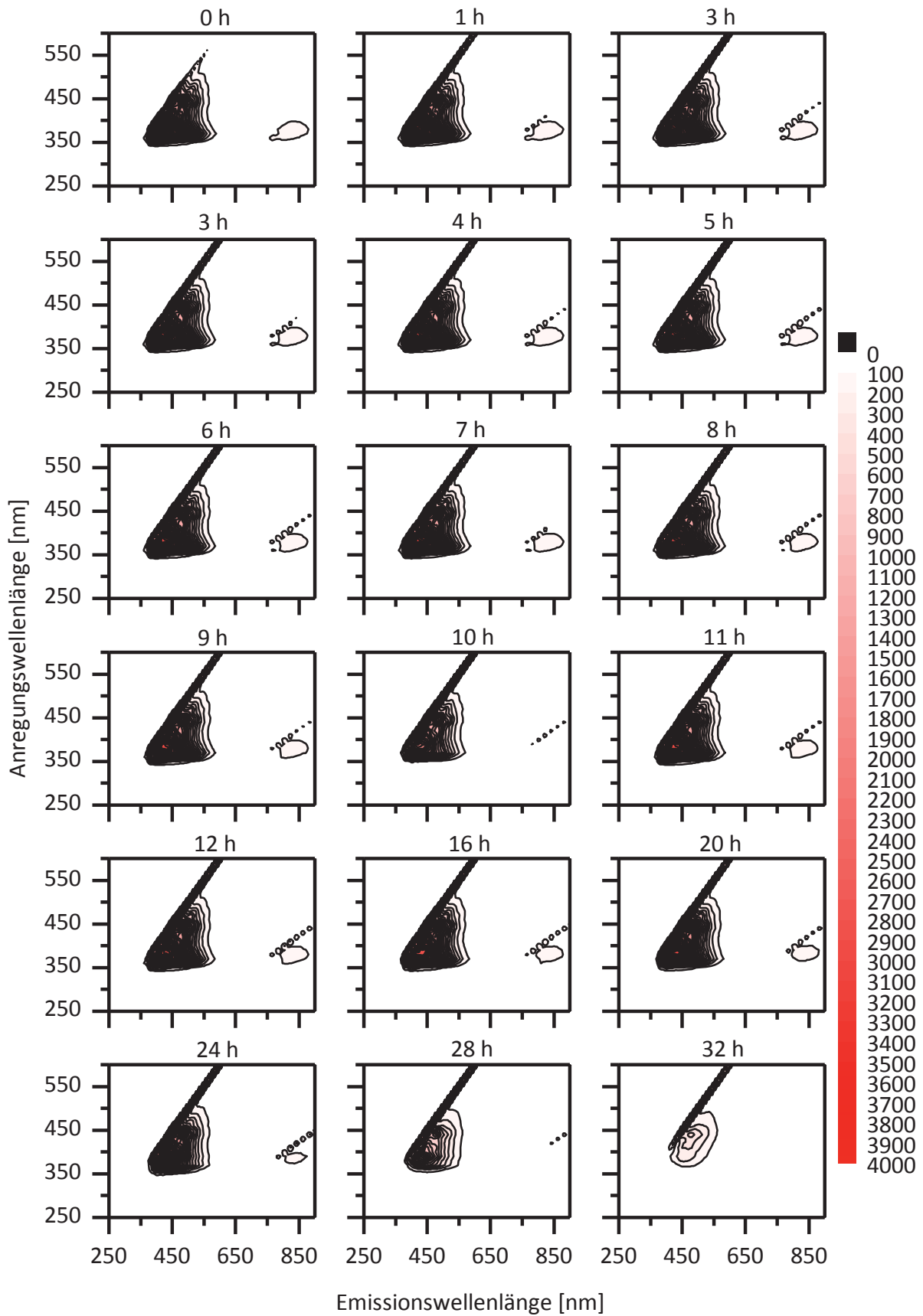




Weiter:

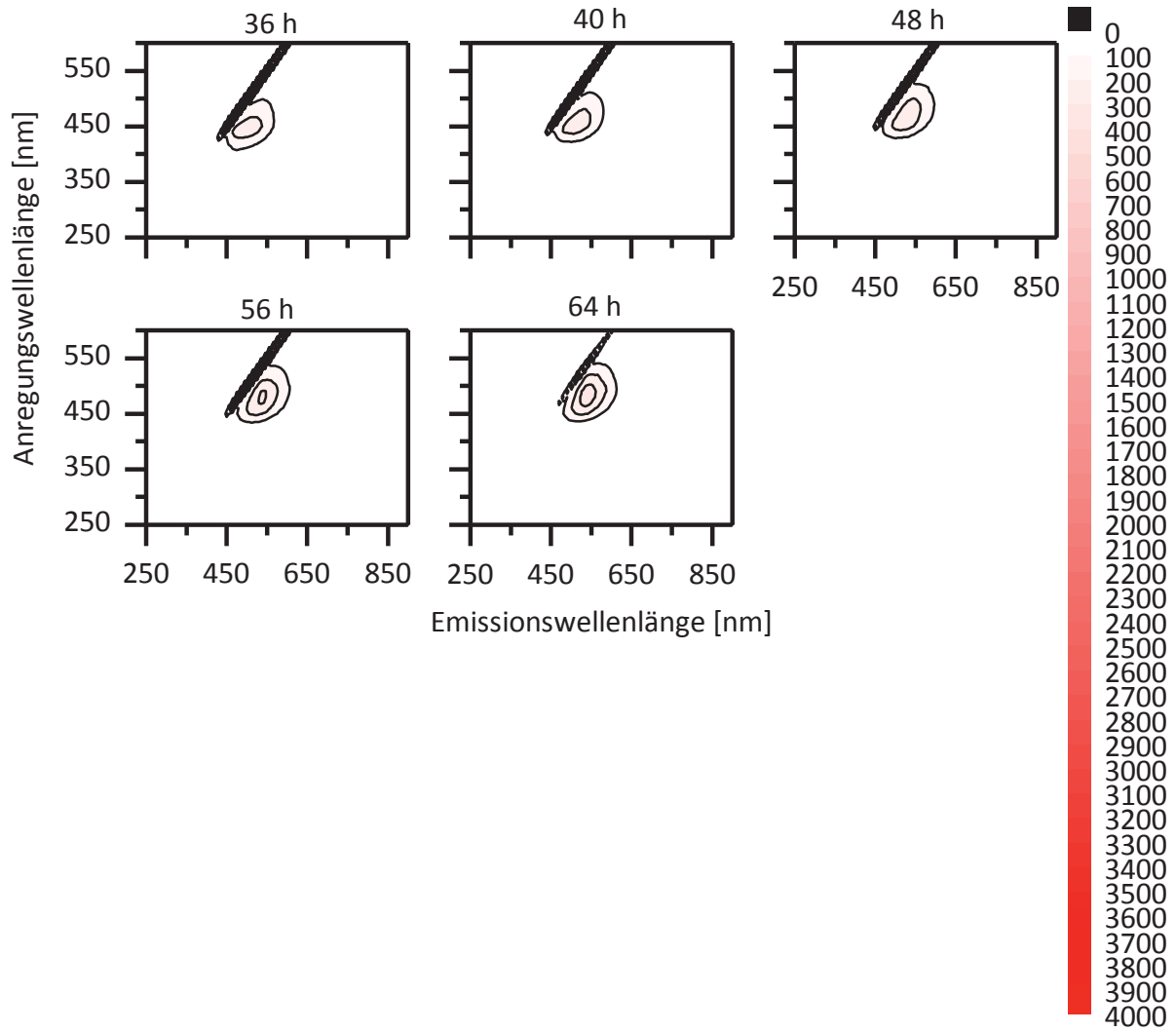


Anhang A17: EEM- Spektren für gealterte HVO-26-RME-7 von null bis 64 Stunden

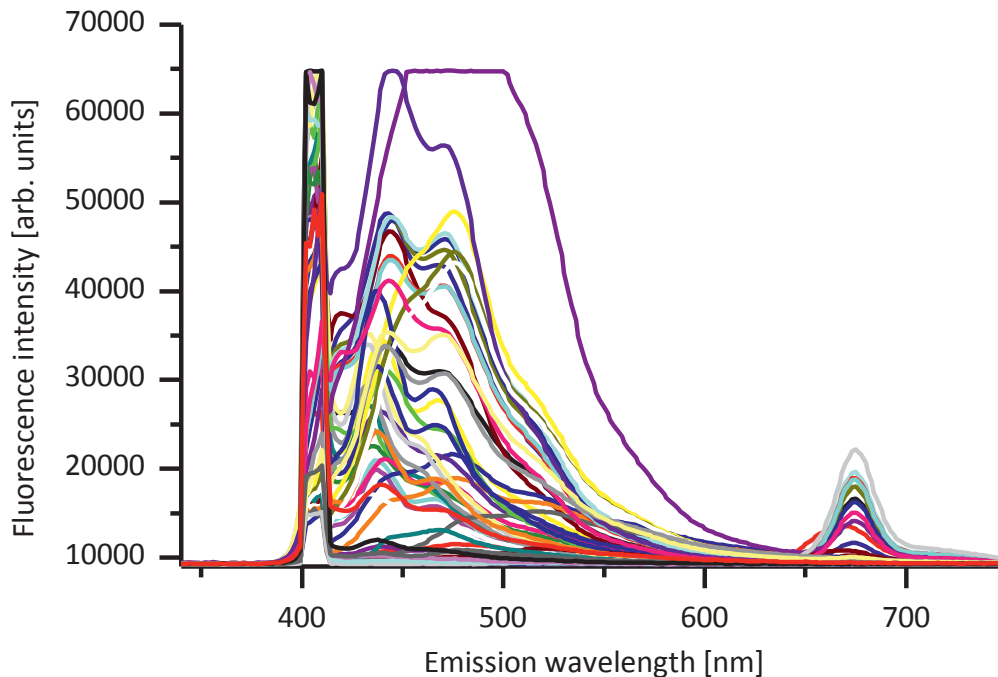




Weiter:



Anhang A18: LIF-Spektren der 50 Dieselkraftstoffe, Biodiesel, Ottokraftstoff, Hydrauliköle und Motoröle



- Agip Diesel    — Brazil Amostra B100    — Brazil Amostra B10
- Brazil Amostra B50    — Aral Benzin Super 95    — Aral Benzin Super 95 E10
- Aral Benzin Ultimate 102    — Aral Diesel    — Aral LKW Diesel
- Aral Ultimate Diesel    — Walther Diesel    — CEC RF 06-99 S
- CEC RF 06-99    — CNPC Diesel NC    — Aral Benzin Super 95
- CEC RF 06-99 60ppm S    — Argentinien Diesel    — DK9
- DK10    — DK12    — DK13    — ESSO Diesel
- VW Diesel LD-12-41-uhr    — LME destilliert    — Schwedisch MK1
- OMV Diesel    — OMV Max Motion Diesel    — OTTO
- Pinoil Diesel    — VW PME    — Q8 Heler
- Q8 Ishoi    — Real Diesel    — Real Diesel
- VW RME    — RME destilliert    — Shell Benzin V-Power Racing 100
- Shell Benzin Super Fuel Save 95    — Shell Benzin Super Fuel Save 95 E10
- Shell V-Power Diesel    — Shell Fuel Save Diesel    — Shell Ishoi    — SME-6
- VW Diesel TG30247-923ppmS-2    — VW Diesel TG30265-3700ppmS-1
- VW Diesel Winter GTL 7    — VW Diesel ZLDK-9    — VW Diesel ZLDK-11
- VW Diesel ZLDK13ppmS-10    — VW Diesel ZLDK2000ppm-S-3





## B. Tabellen

Anhang B1: Kraftstoffdaten gemäß RF-06-03 der verwendeten Kraftstoffe DK8, DK9, DK10, DK12, DK13 (im Jahr 2012), CEC-RF-06-99 und CEC-RF-06-99 S, Geliefert von geliefert von Thünen-Institut für Agrartechnologie (im Jahr 2011)

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Limit (RF-06-03)		DK8	DK9	DK10	DK12	DK13	CEC-RF-06-99	CEC-RF-06-99-S
			Min.	Max.							
Cetanzahl	ISO 15195	-	52	54	53,4	53,4	52,9	53,5	53,2	52,3	53,1
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	833	837	833,8	834,3	834,4	834,4	834,9	834	834,2
PAK	ISO 12916	Gew. %	3	6	4,6	4,6	3,7	4,8	4,5	4,7	5
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	2,2	3	1,5	0,8	1,8	60	<10
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	94	92	90	85	87	83	99
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	0,2	<0,01
Aschegehalt	ISO 6245	Gew. %	-	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	<0,001
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	28	23	20	35	29	20	20
Gesamtverschmutzung	ISO 12662	mg/kg	-	20	-	-	-	-	-	-	-
Korrosion Cu (3 h bei 50 °C)	ISO 2160	Grad	1	1	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	-	25	<1	<1	3	2	1	<0,1	1
HFRR	ISO 12156-1	µm	-	400	266	235	216	205	-	-	-
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	2,3	3,3	3,125	3,126	2,975	2,876	2,896	2,945	3,367
CFPP	116	°C	-	-5	-21	-17	-19	-21	-22	-26	-25
95 % Punkt	ISO 3405	°C	345	350	356,1	347,7	347,3	347,1	best.	345	348
FAME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	-	best.	best.	best.	best.	best.	best.	best.
Wasserstoff	ASTM D 3343	%	-	-	13,72	13,74	13,62	13,59	-	13,62	13,89
Kohlenstoff	ASTM D-3343	%	-	-	86,28	86,28	86,38	86,41	-	86,38	88,11
Sauerstoff	-	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heizwert	ASTM D 3338	MJ/kg	-	-	43,232	43,226	43,18	43,17	-	43,18	43,34
Cloudpoint	EN 23015	°C	-	-	-21	-15	-19	-20	-21	0	0
Neutralisationszahl	ASTM D 974	mg KOH/g	-	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	0	0
Monoaromaten	(IP 391)	%(m/m)	-	-	15,8	15,4	20,2	20,4	20,4	18,1	14
Diaromaten	(IP 391)	%(m/m)	-	-	4,6	4,6	3,6	4,8	4,4	3,9	4,7
Tri+weitere Aromaten	(IP 391)	%(m/m)	-	-	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,3
Gesamtaromaten	(IP 391)	%(m/m)	-	-	20,4	20	24	25,2	24,9	22	19



Anhang B2: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214 von KME(im Jahr 2014), LME(im Jahr 2014), PME(im Jahr 2014), SME(im Jahr 2014) und RME (im Jahr 2012 und 2014); geliefert von ASG

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Limit (DIN EN 14214)		KME (2014)	LME (2014)	PME (2014)	SME (2014)	RME (2012)	RME (2014)
			Min	Max						
Estergehalt	14103	Gew. %	96,5	-	98,0	>99	98,4	>99	>99	>99
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	860	900	874,8	885,9	874,8	884,9	883,3	883,3
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	2,683	3,845	4,452	4,118	4,463	4,428
Flammpunkt	ISO 3679	°C	101	-	107,5	164,5	154,5	166,0	178,5	180,0
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	0	-12	+12	-7	-17	-18
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10,0	<5(3,7)	6,5	<5(<1)	0,75	<5(<1,9)	<5(<1)
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3	<0,1	0,21	0,14	0,20	<0,10	0,15
Cetanzahl	15195		51		61,6	48,6	61,7	51,3	55,6	55,1
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %	-	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	500	249	314	309	236	74	344
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24	<1	2	8	14	4	<1
Korrosion Cu(3 h – 50 °C)	ISO 2160	Korrosionsgrad	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxidationsstabilität	14112	h	6	-	17,8	<0,5	10,6	5,6	7,1	7,4
Säurezahl	14104	mg KOH/g	-	0,5	0,35	0,13	0,34	0,18	0,391	0,29
Iodzahl	14111	g Iod/100g	-	120	8	176	54	130	113	112
Gehalt: Linolensäure-ME	14103	Gew. %	-	12	<1(0,3)	46,9	<1(0,4)	7,4	9,8	10,0
ME größer gleich 4 DB	15779		-	1	<0,6	<0,6	<0,6	0,13	<0,6	<0,6
Methanolgehalt	14110	Gew. %	-	0,20	<0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
Freies Glycerin	14105	Gew. %	-	0,02	<0,01	0,01	<0,01	0,01	0,02	<0,01
Monoglyceride	14105	Gew. %	-	0,80	0,10	0,16	0,24	0,41	0,43	0,49
Diglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	0,01	0,09	0,03	0,08	0,12	0,10
Triglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	<0,01	0,27	0,08	<0,01	0,11	0,07
Gesamtglyceringehalt	14105	Gew. %	-	0,25	0,03	0,09	0,08	0,13	0,15	0,15
Phosphorgehalt	14107	mg/kg	-	10	<4(<0,5)	<4(<0,6)	<4(<0,5)	<0,5	<4(<0,5)	<4(<0,5)
Alkaliegehalt	14538	mg/kg	-	5	<1	<1	<1	1,8	<1	<1
Erdalkaligegehalt	14538	mg/kg	-	5	1,2	1,0	<1	<0,5	<1	<1



Anhang B3: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214 der verwendeten Kraftstoffe JME, PME, SME, KME, RME6, RME7, RME8 und LME; geliefert von Thünen-Institut für Agrartechnologie (im Jahr 2011)

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Limit (DIN EN 14214)		JME	PME	SME	KME	RME6	RME7	RME8	LME
			Min	Max								
Estergehalt	14103	Gew. %	96,5	-	98,6	> 96,5	98,6	42,4	98,2	98,1	> 96,5	98,6
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	860	900	881,2	883	891,8	872,8	883,1	883	883	891,8
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	4,364		3,898	2,825	4,458	4,423		3,898
Flammpunkt	ISO 3679	°C	101	-	170	> 101	162,5	126	182	>151	> 101	162,5
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	0	-15	-12	-11	-14	-17	-15	-12
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10,0	1,6	5,9	4,9	36,4	<1	<10	5,9	4,9
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3	0,18	< 0,3	0,22	0,01	0,17	< 0,30	< 0,3	0,22
Cetanzahl	15195		51		57,1	> 51	47,9	60	54	> 51	> 51	47,9
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %	-	0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,01
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	500	385	180	481	109	230	183	180	481
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24	16	< 24	3	< 1	8	1	< 24	3
Korrosion Cu(3 h – 50 °C)	ISO 2160	Korrosionsgrad	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Oxidationsstabilität	14112	h	6	-	12,8	> 6	1,5	10,1	8,4	> 6	> 6	1,5
Säurezahl	14104	mg KOH/g	-	0,5	0,278	0,19	0,097	0,564	0,429	0,12	0,19	0,097
Iodzahl	14111	g Iod/100g	-	120	95	< 120	175	26	113	115	< 120	175
Gehalt: Linolensäure-ME	14103	Gew. %	-	12	0,2	9,8	46,9	< 0,1	10	10,4	9,8	46,9
ME größer gleich 4 DB	15779		-	1								
Methanolgehalt	14110	Gew. %	-	0,20	0,02	< 0,2	0,02	< 0,01	0,06	0,02	< 0,2	0,02
Freies Glycerin	14105	Gew. %	-	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,005	< 0,01	< 0,01
Monoglyceride	14105	Gew. %	-	0,80	0,68	0,49	0,17	< 0,01	0,02	0,56	0,49	0,17
Diglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	0,10	0,07	0,08	< 0,01	0,8	0,12	0,07	0,08
Triglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	0,22	< 0,01	0,2	< 0,01	0,2	0,04	< 0,01	0,2
Gesamtglyceringehalt	14105	Gew. %	-	0,25	0,22	0,14	0,08	< 0,01	0,2	0,16	0,14	0,08
Phosphorgehalt	14107	mg/kg	-	10	< 0,5	< 4	< 0,5	< 0,5	4	< 1	< 4	< 0,5
Alkaligehalt	14538	mg/kg	-	5	1,5	< 5	< 0,5	< 0,5	5	< 1	< 5	< 0,5
Erdalkaligehalt	14538	mg/kg	-	5	< 0,5	< 5	0,9	< 0,5	5	< 1	< 5	0,9



## Anhang

Anhang B4: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 590 von GtL, HVO2 und HVO3; geliefert von Thünen-Institut für Agrartechnologie (im Jahr 2012)

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Limit (DIN 590)		GtL	HVO2	HVO3
			Min	Max			
Cetanzahl	ISO 15195	-	51	-	66,7		79,9
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-			93,4
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	820	845	784,6	780	780,3
PAK	ISO 12916	Gew. %	-	8		0,1	<0,1
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	<5		<1
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	101	94	80
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3		0,02	<0,01
Oxidasche	ISO 6245	Gew. %	-	0,01		< 0,001	<0,005
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	12	30	36
Gesamtverschmutzung	ISO 12662	mg/kg	-	24		5	<1
Korrosion Cu (3 h bei 50 °C)	ISO 2160	Grad	1	1		1	1
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	-	25	9	4	<1
Oxidationsstabilität	15751	h	20	-	35,7		41,7
HFRR	ISO 12156-1	µm	-	460		427	410
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	3,497	2,986	2,914
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	-3	-16	-26
Destillationsverlauf							
%(V/V) 250 °C	ISO 3405	%(V/V)	-	<65	(11,1)	2,3	6,1
%(V/V) 350 °C	ISO 3405	%(V/V)	85	-	(94,3)	>98	>98
95 % Punkt	ISO 3405	°C	-	360	(351,7)	297,2	298,3
FAME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	7	best	best	best



Anhang B5: Analyse des ausgewählten Multikomponentenblends REG50 und HVO-26-RME-7, gemäß DIN EN 590, geliefert von Thünen-Institut für Agrartechnologie (im Jahr 2012)

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Limit (DIN 590)		HVO-26-RME-7	REG50
			Min	Max		
Cetanzahl	ISO 15195	-	51	-	55,5	60,5
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-	63,1	63,9
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	820	845	824,2	821,4
PAK	ISO 12916	Gew. %	-	8	3,0	2,3
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	<5 (2,4)	1,8
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	90,0	89
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3	<0,10	<0,1
Oxidasche	ISO 6245	Gew. %	-	0,01	<0,005	<0,005
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	46	218
Gesamtverschmutzung	ISO 12662	mg/kg	-	24	<1	1
Korrosion Cu (3 h bei 50 °C)	ISO 2160	Grad	1	1	1	1
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	-	25	6	4
Oxidationsstabilität	15751	h	20	-	38,6	53,7
HFRR	ISO 12156-1	µm	-	460	181	183
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	2,974	2,976
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	-24	-27
Destillationsverlauf						
%(V/V) 250 °C	ISO 3405	%(V/V)	-	<65	19,3	20,2
%(V/V) 350 °C	ISO 3405	%(V/V)	85	-	97,6	(100)
95 % Punkt	ISO 3405	°C	-	360	336,2	326,9
FAME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	7	6,6	9



## Anhang

Anhang B6: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214:2012 von Altspeiseölmethylester (UCOME);  
geliefert von Tecosol GmbH (im Jahr 2014)

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Limit (DIN EN 14214)		UCOME
			Min	Max	
Estergehalt	14103	Gew. %	96,5	-	98,9
Dichte (15 °C)	ISO 3675	kg/m <sup>3</sup>	860	900	883,0
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	4,490
Flammpunkt	ISO 3679	°C	101	-	159
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	-11
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10,0	8,6
Cloudpoint	23015			+5	-3
Cetanzahl	15195		51		54,7
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %	-	0,02	< 0,01
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	500	190
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24	10
		Korrosionsgr			1
Korrosion Cu(3 h – 50 °C)	ISO 2160	ad	1	1	
Oxidationsstabilität	14112	h	8	-	6,2
Säurezahl	14104	mg KOH/g	-	0,5	0,340
Iodzahl	14111	g Iod/100g	-	120	108
Gehalt: Linolensäure-ME	14103	Gew. %	-	12	7,5
ME größer gleich 4 DB	15779	Gew. %	-	1	< 1
Methanolgehalt	14110	Gew. %	-	0,20	0,02
Freies Glycerin	14105	Gew. %	-	0,02	0,014
Monoglyceride	14105	Gew. %	-	0,70	0,40
Diglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	0,09
Triglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	0,04
Gesamtglyceringehalt	14105	Gew. %	-	0,25	0,13
Phosphorgehalt	14107	mg/kg	-	4	0,2
Alkaligehalt	14538	mg/kg	-	5	0,8
Erdalkaligehalt	14538	mg/kg	-	5	0,2



Anhang B7: Identifizierung der gemessenen Kraftstoffe und durch Vergleich mit der PCA-Datenbank aus ZLIIF-Messungen bei einer Anregungs- wellenlänge von 355 nm (1)

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	
P1	CEC RF69 S	1	28	30	58	21	17	27	75	110	122	106	111	65	96	13	39	59	30	90	75	76	75	76	77	80	76	
P2	CEC RF69	28	2	43	60	43	28	45	89	90	94	78	84	84	68	42	58	76	54	89	89	91	89	91	86	87	83	
P3	DK8	33	45	3	30	15	19	9	55	98	137	120	127	48	98	33	24	43	46	83	57	58	56	57	65	68	63	
P4	DK9	59	62	31	0	45	44	36	47	77	141	125	132	49	98	60	37	43	69	70	49	52	48	51	55	56	51	
P5	DK10	24	44	13	42	3	17	7	60	108	138	122	127	49	104	21	23	44	36	88	61	60	61	60	60	69	72	67
P6	DK12	18	26	18	44	18	2	21	71	97	119	103	109	64	85	26	37	57	43	88	72	73	74	72	73	75	77	73
P7	DK13	28	45	9	36	10	19	1	54	103	138	122	128	45	103	26	18	39	38	82	55	54	56	54	55	63	66	61
P8	MK CARAL55	75	89	56	46	61	70	52	2	107	173	156	162	17	138	69	36	16	64	57	5	8	7	3	7	26	30	27
P9	MK RF0699	109	92	97	77	109	98	103	108	1	111	98	104	117	74	118	106	109	125	81	107	115	113	108	114	97	94	92
P10	Q8 Herler	117	91	130	137	133	117	134	170	107	4	13	8	169	54	130	146	160	139	144	169	174	173	170	174	158	157	154
P11	Q8 Ishoi	106	80	119	126	122	106	123	159	98	16	1	7	158	47	120	134	148	128	133	157	162	161	158	162	147	145	142
P12	Shell Ishoi	113	87	127	135	130	114	131	167	107	8	10	4	166	54	127	142	157	135	141	166	171	170	167	171	155	154	151
P13	VW Arctic-Diesel	66	84	50	49	51	63	44	17	117	173	156	162	0	139	58	27	9	53	68	18	13	15	17	14	37	42	39
P14	VW B0 EN590	101	75	102	104	110	93	110	146	76	56	48	54	146	6	114	123	137	128	131	146	150	150	146	150	140	139	135
P15	VW Schwefelhaltig	14	41	33	61	19	26	26	70	119	134	118	123	58	108	1	34	53	21	92	71	69	70	70	70	75	78	74
P16	VW GRV Bosch	41	60	27	38	26	38	19	36	107	151	135	140	26	118	34	2	20	36	71	38	36	37	37	37	47	51	47
P17	VW Nato F34	63	80	48	45	49	60	42	15	112	168	151	157	6	135	56	24	3,8	51	63	16	13	14	15	14	32	37	34
P18	Brazil Amostra B100	32	56	46	67	34	43	36	62	125	145	129	134	49	123	21	32	45	4,2	82	61	59	60	61	60	64	67	64
P19	JME	90	91	83	68	88	88	80	56	82	149	133	138	67	126	90	70	60	82	2	52	61	58	55	60	31	26	28
P20	KME	76	90	60	49	63	72	55	5	108	173	156	162	19	140	70	39	18	65	54	0	9	6	3	8	22	27	24
P21	LME	76	92	59	51	61	72	53	7	115	177	160	166	12	143	68	37	16	63	62	8	1	3	7	1	30	35	32
P22	LME Desti	76	91	60	51	62	72	54	6	113	176	159	165	15	143	69	38	16	63	58	5	4	1	4	3	26	31	29
P23	PME	76	90	59	48	62	72	54	3	109	174	157	163	17	140	70	38	17	65	56	3	7	5	0	6	25	29	27
P24	RME Desti	77	93	60	52	63	73	55	6	114	178	161	167	14	144	70	38	17	64	62	8	1	3	6	0	30	34	32
P25	RME 2012	77	86	65	54	70	74	61	27	97	161	145	150	37	133	73	47	31	66	32	22	30	27	25	29	1	5	5
P26	Raps-UCO ME	81	88	69	56	74	78	66	31	95	161	144	150	42	133	78	51	36	70	28	26	35	32	29	34	5	0	5
P27	RME7	76	84	63	50	68	73	60	26	93	159	142	148	37	130	73	46	31	66	32	22	31	28	25	30	5	6	2



	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11	P 12	P 13	P 14	P 15	P 16	P 17	P 18	P 19	P 20	P 21	P 22	P 23	P 24	P 25	P 26	P 27
P28 RME8	78	85	67	54	72	75	63	32	93	158	141	147	42	130	75	50	36	68	27	27	36	33	30	35	6	3	4
P29 SME	83	89	70	54	76	79	67	34	88	159	142	148	46	129	81	54	41	75	25	30	39	36	32	38	12	8	9
P30 Biodiesel HTW 170C 40h	84	91	71	57	77	81	68	31	94	164	147	153	43	135	81	54	38	73	28	27	35	32	29	34	8	4	7
P31 RME6	78	83	67	53	72	75	64	36	87	153	137	142	46	126	76	52	40	69	22	32	41	38	35	40	12	8	8
P32 RMEalt 100 h	93	96	82	66	88	89	80	49	86	158	142	147	61	132	92	68	55	84	13	45	53	50	47	52	24	19	22
P33 Agip Diesel	122	102	140	156	139	124	144	192	150	61	66	64	186	79	135	159	178	148	182	192	194	194	192	194	187	187	183
P34 Aral Diesel	108	83	120	130	123	106	125	169	113	38	38	39	165	42	122	140	157	135	155	168	172	172	169	172	162	162	158
P35 Aral LKW Diesel	105	80	116	126	120	103	122	164	108	36	34	36	162	37	119	136	153	132	150	164	168	168	164	168	158	157	153
P36 Brazil Amostra B10	31	46	8	32	13	21	4	51	100	138	122	128	43	102	29	17	38	41	80	53	53	54	52	53	60	64	59
P37 Brazil Amostra B50	102	80	95	94	105	90	104	139	76	84	76	82	140	29	114	118	133	130	135	141	144	145	140	144	138	138	134
P38 TI-Blend P11	58	74	43	41	45	55	37	19	106	161	144	150	13	128	52	20	3	47	59	19	19	19	18	19	30	35	31
P39 ESSO Diesel	116	90	125	133	129	112	131	172	108	35	37	38	170	39	129	145	162	142	156	172	176	175	172	176	165	164	160
P40 HVO-26- RME-7	78	79	54	25	66	66	57	43	69	150	133	140	53	108	79	52	48	83	55	44	50	49	44	49	45	44	40
P41 OMV Diesel	101	76	102	106	109	93	110	149	85	60	53	59	148	14	114	124	140	129	139	149	153	153	149	153	145	144	140
P42 Pinoil Diesel	111	85	120	126	124	107	126	166	101	35	34	37	164	32	125	140	156	138	149	165	170	169	166	169	158	157	154
P43 R33 Ohne Additive	124	102	115	101	127	113	123	138	33	93	84	90	145	58	135	130	136	145	112	137	144	143	138	143	128	125	123
P44 R33 Walther	235	209	231	221	242	226	239	259	152	142	149	150	265	144	248	248	257	258	226	258	265	264	259	264	247	244	242
P45 Real Diesel	99	72	107	114	112	95	113	152	91	37	29	34	151	23	113	126	142	125	136	152	156	156	152	156	145	144	140
P46 REG50	77	82	53	26	64	66	54	33	78	156	140	146	44	116	77	47	39	79	54	34	40	39	34	39	38	38	34
P47 Shell Fuel Save D	82	57	80	81	88	72	88	124	67	71	59	66	124	18	95	101	116	109	115	124	129	128	124	128	120	119	115
P48 Walther Diesel	79	54	79	81	87	70	86	123	68	68	55	62	123	17	92	100	115	106	114	124	128	128	124	127	119	118	114
P49 Aral Ultimate	57	65	26	19	39	42	32	52	93	150	134	140	49	105	57	37	46	68	86	55	55	57	54	55	67	69	64
P50 GtL	77	93	60	51	63	73	55	5	114	178	161	167	15	144	70	38	18	65	62	8	2	3	6	1	30	34	32
P51 HVO	76	87	51	34	59	67	50	18	99	170	153	160	28	130	72	39	27	72	64	22	24	25	21	23	38	41	37
P52 HVO B7	76	90	56	45	61	70	53	4	108	175	158	164	17	139	70	37	18	67	61	9	9	10	7	8	30	34	31
P53 HVO2	76	88	51	35	59	67	50	17	101	171	155	161	26	132	71	38	26	72	65	22	22	23	20	22	39	42	38
P54 HVO3	75	88	53	39	59	67	50	10	105	172	155	162	20	135	69	36	20	68	63	15	15	16	13	14	33	37	34





P55	Shell V Power D	94	68	99	103	105	88	106	142	78	47	37	43	142	10	108	118	134	121	126	142	147	146	143	147	135	134	131	P27
P56	Shell Super E10	107	90	99	81	110	99	103	106	21	106	93	99	115	79	116	105	106	119	70	105	113	111	106	112	91	87	85	P26
P57	Gealtertes Hydrauliköl	193	171	180	165	193	180	189	205	106	143	142	146	213	112	205	198	206	217	187	206	212	211	206	211	200	198	195	P25
P58	Frisches Hydrauliköl	275	256	259	246	271	260	269	289	205	231	232	236	294	197	285	280	289	301	284	291	295	295	290	294	291	289	285	P24
P59	Fuchs A	148	130	130	111	145	133	139	150	59	133	125	131	158	87	157	146	152	169	137	151	157	156	151	156	147	145	142	P23
P60	Fuchs B	81	85	52	23	65	67	57	50	79	158	142	149	57	111	82	55	54	89	77	53	56	57	52	55	62	63	58	P22
P61	Fuchs C	74	84	56	42	62	68	53	13	98	165	148	154	25	131	69	38	21	65	47	10	19	17	12	18	18	21	17	P21
P62	Fuchs D	69	75	43	18	54	57	44	31	83	154	137	144	39	113	68	38	34	71	60	34	38	38	33	37	41	42	38	P20
P63	Fuchs E	82	81	53	26	68	65	60	64	71	149	133	141	70	99	85	63	66	95	84	67	70	70	66	69	73	74	69	P19
P64	Fuchs F	77	91	57	47	62	71	53	3	110	176	159	165	16	141	70	37	18	66	61	8	7	7	5	6	29	34	31	P18
P65	Fuchs G	76	90	57	47	61	71	53	2	109	175	158	164	16	140	69	37	17	65	59	7	6	7	4	6	28	33	30	P17
P66	Grundöl für Motoröl	69	80	50	37	56	63	47	13	96	162	145	151	23	127	65	33	18	62	50	13	19	18	13	18	22	25	21	P16
P67	CNPC Diesel MC	252	225	259	261	265	248	266	300	207	136	151	148	301	164	266	278	292	277	270	299	305	304	300	304	289	286	284	P15
P68	CNPC Diesel NC	27	5	46	67	44	30	48	94	97	94	79	83	87	70	41	61	79	53	95	93	96	96	94	96	91	92	88	P14
P69	CNPC_Diesel SC	105	78	117	126	120	104	122	160	102	18	12	14	158	43	118	134	150	128	139	159	164	163	160	164	150	149	146	P13
P70	Argentinien Diesel	17	42	29	54	18	25	21	62	113	135	119	124	50	108	9	26	45	18	83	62	61	62	62	66	69	65	P12	
P71	MK1	69	86	52	49	53	65	46	15	117	175	158	164	3	141	60	29	11	56	68	17	10	13	15	11	36	41	38	P11
P72	Additive für R33	156	146	155	141	162	155	155	139	103	154	143	146	149	152	160	149	142	153	81	135	143	140	137	142	113	108	111	P10



Anhang B8: Identifizierung der gemessenen Kraftstoffe und durch Vergleich mit der PCA-Datenbank aus ZLIIF-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm (2)

	P28	P29	P30	P31	P32	P33	P34	P35	P36	P37	P38	P39	P40	P41	P42	P43	P44	P45	P46	P47	P48	P49	P50	P51	P52	P53	P54
P1	78	83	83	78	91	115	111	108	31	98	57	114	78	105	113	124	230	98	77	79	76	55	76	75	75	74	74
P2	84	87	91	82	93	90	85	81	47	74	73	87	79	78	85	99	201	70	80	52	49	64	91	87	90	86	87
P3	66	69	70	67	80	129	124	121	7	93	41	125	53	108	123	115	227	108	52	79	77	23	57	50	54	49	51
P4	55	54	56	54	65	138	133	128	32	90	41	131	25	110	128	99	215	113	26	79	78	19	49	34	45	34	40
P5	70	75	74	71	85	129	125	122	12	100	43	127	64	113	126	125	235	111	62	85	83	35	60	57	59	56	57
P6	75	79	80	75	87	111	107	103	23	84	55	108	66	95	107	110	219	92	66	67	65	42	73	68	71	67	68
P7	64	68	68	65	78	131	127	123	4	99	38	128	57	113	126	120	232	111	55	84	82	30	55	51	53	49	50
P8	32	34	28	35	46	174	169	165	49	134	18	168	42	151	165	134	250	149	34	120	118	51	4	18	5	17	10
P9	92	86	95	87	86	123	117	110	100	74	106	109	69	88	103	32	145	92	76	67	68	94	111	99	108	100	104
P10	154	154	161	150	154	40	37	34	135	80	157	34	147	57	32	91	139	34	151	68	66	145	172	167	171	166	169
P11	142	143	149	138	142	43	39	34	124	74	145	35	135	53	32	84	143	29	140	59	57	134	161	155	159	155	157
P12	151	151	158	147	151	41	38	34	132	81	154	35	145	58	34	92	143	34	149	67	65	143	169	164	168	164	166
P13	42	47	41	46	59	172	167	163	42	135	13	167	53	151	165	142	258	149	45	120	119	48	15	27	17	26	20
P14	136	135	142	132	137	49	44	38	109	28	134	36	115	13	31	58	133	24	121	26	27	111	148	137	145	137	141
P15	76	82	81	77	91	127	123	120	30	109	52	126	80	117	126	134	242	111	77	91	88	55	70	72	71	71	70
P16	50	55	53	52	66	148	143	139	18	115	19	144	52	129	142	129	243	126	47	99	97	35	37	38	36	37	35
P17	38	43	37	41	54	168	163	158	39	131	7	163	49	147	160	137	253	144	41	116	114	47	14	26	16	24	18
P18	65	73	70	68	80	143	139	136	39	126	44	142	81	134	141	143	253	125	76	106	103	64	61	69	63	68	64
P19	24	22	29	20	12	163	157	152	78	130	57	154	55	142	150	111	220	135	52	112	110	85	58	63	59	63	61
P20	28	31	24	32	43	176	170	166	52	136	19	170	44	153	167	135	251	151	36	121	120	55	6	22	9	22	15
P21	36	40	33	40	51	178	173	169	51	139	18	173	49	156	170	142	257	154	41	125	123	54	4	23	9	22	15
P22	32	36	29	37	47	178	172	168	52	139	18	172	48	155	169	140	256	153	40	124	123	55	4	24	10	23	16
P23	31	34	27	35	45	176	171	166	51	136	18	170	44	153	167	136	252	151	36	122	120	53	3	21	7	20	13
P24	36	39	32	40	51	179	174	170	52	140	19	174	49	157	171	142	257	155	41	125	124	54	3	23	8	22	14
P25	7	13	8	12	22	169	163	158	59	133	30	162	44	147	158	125	239	142	38	116	114	65	28	38	30	38	33
P26	4	9	5	8	17	170	164	159	63	134	35	162	45	148	159	124	237	143	39	117	115	69	32	41	34	41	37
P27	6	11	8	10	22	166	161	156	57	130	29	159	40	144	156	122	236	140	34	113	111	62	28	36	29	36	32



P28	RME8	1	9	8	6	17	166	161	156	61	131	34	159	44	145	156	121	235	140	38	114	112	67	33	41	35	41	37
P29	SME	8	1	8	7	14	168	162	157	64	130	39	160	39	144	156	117	230	140	34	113	112	68	36	41	36	41	38
P30	Biodiesel HTW 170C 40h	7	8	2	10	16	172	166	161	65	135	37	165	44	149	161	124	237	145	38	118	116	69	32	40	34	41	37
P31	RME6	5	8	12	1	14	163	157	152	61	127	37	155	42	140	151	116	229	135	37	110	108	67	38	44	39	44	41
P32	RMEalt 100 h	19	14	20	16	2	171	165	159	77	135	53	162	50	148	158	116	227	142	47	118	116	81	50	56	51	56	53
P33	Agip Diesel	184	186	191	181	189	3,3	35	42	146	95	175	46	174	71	52	135	178	59	177	89	87	157	193	187	192	187	189
P34	Aral Diesel	159	160	166	155	162	9	3	4	126	61	154	9	145	35	15	96	149	22	149	55	55	134	171	162	169	162	165
P35	Aral LKW Diesel	154	155	161	150	157	14	8	2,4	123	58	150	8	140	32	11	91	147	17	145	51	50	131	166	158	164	158	161
P36	Brazil Amostra B10	62	66	65	63	76	132	127	124	1	98	36	128	54	112	127	118	231	111	51	83	81	27	53	48	51	47	48
P37	Brazil Amostra B50	135	133	140	132	138	70	66	61	103	5	130	59	106	27	56	60	142	50	113	29	33	99	142	128	138	128	134
P38	TI-Blend P11	35	40	35	38	51	161	156	152	35	126	0,2	156	46	141	154	131	247	138	39	110	108	44	19	27	20	26	21
P39	ESSO Diesel	161	161	168	157	163	18	15	12	132	59	158	3	146	31	6	89	137	21	151	55	55	138	174	165	172	165	168
P40	HVO-26- RME-7	44	39	43	41	48	152	146	141	52	102	46	143	1	121	139	96	212	124	9	91	90	42	46	31	42	32	37
P41	OMV Diesel	141	141	147	138	144	45	41	36	110	25	137	34	119	3	31	68	139	26	125	28	30	111	151	140	148	140	144
P42	Pinoil Diesel	154	154	161	151	157	23	19	14	126	54	153	8	139	27	2	82	136	15	144	49	49	132	168	159	166	159	162
P43	R33 Ohne Additive	123	118	127	118	118	105	99	93	120	60	133	89	99	69	83	2	114	76	106	60	62	115	141	128	137	129	133
P44	R33 Walther	241	237	246	236	234	157	155	152	237	150	253	144	220	142	140	123	7	148	227	160	162	233	262	249	258	250	255
P45	Real Diesel	141	141	147	137	143	31	25	19	114	47	139	19	126	24	15	75	141	3	131	37	37	120	154	146	152	146	149
P46	REG50	38	34	37	37	45	158	153	148	50	110	38	150	10	129	147	106	222	131	1	98	98	41	36	22	32	23	27
P47	Shell Fuel Save D	117	116	122	113	120	63	58	53	87	21	113	53	94	29	50	58	151	37	100	4	8	88	126	115	123	115	119
P48	Walther Diesel	115	115	121	112	119	61	56	50	86	25	112	51	94	29	48	60	153	34	100	3	4,2	88	126	115	123	115	119
P49	Aral Ultimate	68	69	69	68	80	142	137	133	28	94	45	136	41	114	134	112	226	119	41	85	85	2	54	39	49	38	44
P50	GtL	36	39	32	40	50	179	174	170	52	139	20	174	48	156	171	141	257	155	40	125	124	54	2	22	7	21	13
P51	HVO	42	41	38	43	54	169	164	159	46	123	27	163	30	142	160	125	241	144	22	112	111	38	21	1	15	2	9
P52	HVO B7	36	38	32	39	49	176	170	166	49	134	20	170	41	151	167	135	251	151	33	120	119	49	6	15	0	14	6
P53	HVO2	43	42	39	45	55	170	165	161	46	125	26	164	32	144	161	127	244	145	25	113	112	39	20	2	14	1	8
P54	HVO3	38	39	35	41	52	172	167	162	46	129	21	166	37	147	163	131	247	147	29	116	115	43	13	9	6	8	0



P55	Shell V Power D	131	138	127	133	44	38	32	106	37	130	31	114	20	27	63	139	14	119	26	25	110	145	135	142	135	139	P54
P56	Shell Super E10	85	80	89	79	77	124	111	101	85	103	110	72	95	105	44	150	93	78	73	73	99	109	100	107	101	104	P53
P57	Gealtertes Hydrauliköl	196	190	198	191	191	145	142	138	187	104	203	131	163	111	127	80	79	129	171	120	124	175	209	192	204	193	199
P58	Frisches Hydrauliköl	287	282	289	283	286	219	218	216	267	182	287	209	248	190	207	182	150	213	256	205	209	250	292	272	286	273	281
P59	Fuchs A	143	137	145	138	139	134	130	124	136	74	149	120	108	92	115	46	122	109	116	86	90	122	153	136	148	137	143
P60	Fuchs B	62	59	61	61	69	155	150	145	52	100	53	147	22	122	143	103	218	129	24	93	93	31	53	33	47	34	41
P61	Fuchs C	22	24	19	25	36	168	163	158	49	128	20	162	35	144	158	125	241	142	27	113	111	51	15	21	15	21	16
P62	Fuchs D	42	40	41	42	52	154	148	143	40	106	32	146	16	126	143	108	224	127	11	95	94	31	35	18	30	19	24
P63	Fuchs E	73	69	72	71	79	144	139	134	56	86	64	135	30	110	132	91	205	118	35	82	82	34	67	47	61	48	55
P64	Fuchs F	35	38	31	39	49	177	172	167	50	136	19	171	43	153	168	137	253	152	35	122	120	51	4	17	3	17	9
P65	Fuchs G	34	37	30	38	48	176	171	166	50	135	18	170	43	152	167	136	252	151	35	121	120	51	3	18	3	17	9
P66	Grundöl für Motoröl	26	28	24	28	40	164	159	154	44	124	16	158	33	140	155	123	239	139	26	109	108	46	16	18	14	18	14
P67	CNPC Diesel MC	283	281	290	279	280	144	146	147	266	178	289	140	267	156	140	178	103	155	274	184	185	269	302	292	300	293	297
P68	CNPC Diesel NC	89	93	96	88	99	88	83	80	50	77	77	86	85	80	86	105	205	70	86	56	52	68	95	92	94	91	92
P69	CNPC_Diesel SC	146	147	153	142	147	32	27	22	123	68	146	24	137	45	23	87	145	21	141	55	53	133	162	156	161	156	158
P70	Argentinien Diesel	67	73	72	68	82	130	126	123	25	109	43	129	72	118	128	130	240	112	69	91	88	51	62	64	63	62	
P71	MK1	42	47	40	46	58	174	169	165	44	136	14	169	52	153	167	143	258	151	44	122	120	49	13	26	15	24	18
P72	Additive für R33	107	104	110	103	92	184	178	173	153	165	139	173	126	168	168	122	195	157	127	149	147	160	140	143	141	144	143





P28	RME8	129	86	193	286	140	61	21	41	73	34	32	25	277	87	144	67	42	104
P29	SME	129	82	188	281	134	58	23	40	69	36	34	27	276	91	145	73	47	102
P30	Biodiesel HTW 170C 40h	134	88	194	287	141	61	21	42	73	33	32	26	281	93	150	72	44	105
P31	RME6	125	80	188	282	135	61	25	41	71	38	36	28	272	85	140	68	47	100
P32	RMEalt 100 h	132	77	188	284	136	70	38	53	80	51	49	42	273	98	146	83	61	87
P33	Agip Diesel	72	150	172	239	163	175	185	171	165	191	190	182	147	102	55	140	185	205
P34	Aral Diesel	35	114	138	214	126	147	160	145	136	168	167	157	140	85	27	125	165	175
P35	Aral LKW Diesel	30	109	135	213	122	143	156	140	132	164	163	153	141	82	24	122	161	170
P36	Brazil Amostra B10	102	101	184	265	133	53	50	41	57	50	50	45	258	46	120	24	42	150
P37	Brazil Amostra B50	40	87	98	175	72	103	132	109	89	139	138	129	168	84	71	115	140	167
P38	TI-Blend P11	128	104	200	286	146	53	20	33	65	18	17	17	282	74	144	43	13	136
P39	ESSO Diesel	33	110	127	205	119	148	163	147	136	172	170	160	131	92	29	132	169	172
P40	HVO-26- RME-7	111	72	160	246	104	22	35	16	31	43	43	33	259	83	135	72	53	122
P41	OMV Diesel	21	92	110	189	91	119	141	121	106	149	148	138	153	80	48	116	148	165
P42	Pinoil Diesel	26	103	123	204	113	142	157	140	130	166	164	154	134	88	26	127	164	166
P43	R33 Ohne Additive	65	45	76	179	46	105	127	109	93	138	137	126	170	108	89	132	144	121
P44	R33 Walther	148	157	84	147	131	225	248	230	211	259	258	246	97	213	153	246	265	202
P45	Real Diesel	14	92	124	208	108	129	143	127	118	152	151	140	146	76	23	115	150	156
P46	REG50	119	81	170	256	114	24	26	11	37	33	33	24	268	85	141	69	44	125
P47	Shell Fuel Save D	24	74	114	199	83	95	116	96	83	124	123	112	175	62	56	95	123	149
P48	Walther Diesel	21	74	118	203	87	96	115	96	84	123	122	112	175	59	52	93	122	147
P49	Aral Ultimate	108	100	171	247	117	30	51	30	33	50	50	47	262	67	132	53	49	157
P50	GtL	144	112	208	292	152	54	17	37	69	5	6	17	297	93	162	62	15	139
P51	HVO	132	101	188	271	132	32	20	19	47	17	18	18	285	89	154	64	28	140
P52	HVO B7	140	107	201	285	145	47	14	30	62	3	4	14	293	91	159	62	18	138
P53	HVO2	134	103	190	272	134	34	21	21	49	16	17	18	287	89	155	64	26	141
P54	HVO3	136	105	196	279	140	41	16	25	56	9	10	14	289	89	156	61	20	140



P55	Shell V Power D	3,2	81	116	203	95	118	133	116	106	142	141	131	154	72	34	109	142	149	P72
P56	Shell Super E10	81	1	118	221	77	87	94	83	81	107	106	94	203	95	99	111	115	82	P71
P57	Gealtertes Hydrauliköl	121	121	3,4	105	61	163	196	174	148	205	205	195	156	177	143	203	212	189	P70
P58	Frisches Hydrauliköl	207	223	110	2	150	240	282	257	225	288	288	280	203	260	230	285	294	294	P69
P59	Fuchs A	97	79	54	146	4	107	141	119	93	150	150	140	190	135	126	154	158	155	P68
P60	Fuchs B	116	87	160	239	103	1	47	22	16	49	50	44	265	88	142	76	57	144	P67
P61	Fuchs C	132	95	193	281	138	47	0	27	61	14	13	5	283	86	149	61	26	124	P66
P62	Fuchs D	116	85	172	256	116	22	26	1	34	31	31	23	268	78	138	60	39	132	P65
P63	Fuchs E	105	82	146	224	90	16	60	33	1	63	63	57	252	84	133	80	69	146	P64
P64	Fuchs F	141	109	203	288	147	49	15	33	64	1	3	15	294	92	160	62	16	138	P63
P65	Fuchs G	141	108	203	288	147	50	14	33	65	1	2	13	294	91	159	61	16	137	P62
P66	Grundöl für Motoröl	128	95	191	278	136	44	5	23	57	14	12	1	280	81	146	56	23	127	P61
P67	CNPC Diesel MC	163	209	161	203	198	272	289	273	258	300	299	287	7	228	152	267	301	252	P60
P68	CNPC Diesel NC	66	95	172	257	132	89	88	78	86	93	92	84	218	3	75	43	87	146	P59
P69	CNPC_Diesel SC	32	98	139	225	124	143	151	138	133	160	159	148	142	81	4	120	158	152	P58
P70	Argentinien Diesel	106	111	199	283	151	75	60	60	80	61	60	57	260	40	117	0	50	151	P57
P71	MK1	141	116	209	293	154	56	24	39	70	13	13	22	295	86	158	53	3	146	P56
P72	Additive für R33	150	84	186	293	154	147	127	134	149	141	139	130	246	149	153	154	150	3	P55



## Anhang B10: Zusammensetzungen der elf TI-Blends

Blends Nr.	DK <sub>Ref</sub>	Biokraftstoffen		Kohlenwasserstoffe			Alkohol		
	DK9 [%]	RME7 [%]	Decan [%]	Dodecan [%]	Tetradecan [%]	Hexadecan [%]	Hexanol [%]	Heptanol [%]	Octanol [%]
1	0	0	10	25	30	35	0	0	0
2	0	0	10	15	30	35	0	0	10
3	0	0	8	12	30	35	0	0	15
4	0	0	5	15	30	35	3	2	10
5	0	10	10	25	30	25	0	0	0
6	0	20	10	20	25	25	0	0	0
7	0	10	10	15	30	25	0	0	10
8	50	0	5	12,5	15	17,5	0	0	0
9	50	0	4	6	15	17,5	0	0	7,5
10	50	10	4	6	15	7,5	0	0	7,5
11	20	10	8	12	24	18	0	0	8

## C. MATLAB-Code

## Anhang C1: pls\_multiclassification

Die Funktion „pls\_multiclassification“ dient zur PLS-Multi-Klassifikation mit Hilfe von „PLS-Toolbox“ im MATLAB

```
clear all
close all

load Daten_neu.mat %%EEMs von 151 Kraftstoffproben  $\in \mathbb{R}^{1 \times m \times n}$ 

%% l-1 Emissionswellenlängen, m-1 Anregungswellenlänge, n Kraftstoffproben
[l,m,n] = size(Daten0);

%%3D-->2D Matrizen
for k = 1:n
    for j = 1:m-1
        Daten_u(k, (j-1)*(l-1)+1:j*(l-1)) = Daten0(2:l, j+1, k);
    end
end

%%Ordnung von 151 Proben nach Random Permutation
qq = randperm(151)';

for i = 1:n
    Daten_u2(i, :) = Daten_u(qq(i), :);
end

%%U-PCA
Daten_u1 = zscore(Daten_u2(1:151, :));
[COEFF, SCORE, latent, tsquare] = princomp(Daten_u1); %% PCA

%% Berechnung der kumulativen Anteile
for i = 1:151
```





## Anhang

```
Glaubhaftigkeit_M(i,1)=sum(latent(1:i))/sum(latent);
end

load Klasse.csv
%%Klasse der Random Permutation Gruppe 1-151.
for i = 1 : 151
Groups(i,1) = Klasse(qq(i));
end

    kk = 151; % Anzahl der Training-Proben
for i = 1 : kk
GroupTrain(i,1) = Klasse(qq(i));
end

nn = 24; % Anzahl der Hauptkomponenten
TrainingSet = SCORE(1:kk,1:nn); % Score der Training-Proben

    NNN = 0;
for i = 1:151
    if Groups(i,1) == 1 & NNN <10
        NNN = NNN+1;
        GroupTest(NNN,1) = Groups(i,1);
        TestSet(NNN,:) = SCORE(i,1:nn);
        TestSet1(NNN,:) = Daten_u2(i,:);
    end
end

    NNN = 10;
for i = 1:151
    if Groups(i,1) == 2 & NNN <20
        NNN = NNN+1;
        GroupTest(NNN,1) = Groups(i,1);
        TestSet(NNN,:) = SCORE(i,1:nn);
        TestSet1(NNN,:) = Daten_u2(i,:);
    end
end

    NNN = 20;
for i = 1:151
    if Groups(i,1) == 3 & NNN <40
        NNN = NNN+1;
        GroupTest(NNN,1) = Groups(i,1);
        TestSet(NNN,:) = SCORE(i,1:nn);
        TestSet1(NNN,:) = Daten_u2(i,:);
    end
end

    NNN = 40;
for i = 1:151
    if Groups(i,1) == 4 & NNN <47
        NNN = NNN+1;
        GroupTest(NNN,1) = Groups(i,1);
        TestSet(NNN,:) = SCORE(i,1:nn);
        TestSet1(NNN,:) = Daten_u2(i,:);
    end
end

    NNN = 47;
for i = 1:151
    if Groups(i,1) == 5 & NNN <51
```



```
        NNN = NNN+1;
        GroupTest(NNN,1) = Groups(i,1);
        TestSet(NNN,:) = SCORE(i,1:nn);
        TestSet1(NNN,:) = Daten_u2(i,:);
    end
end

        NNN = 51;
for i = 1:151
    if Groups(i,1) == 6 & NNN <55
        NNN = NNN+1;
        GroupTest(NNN,1) = Groups(i,1);
        TestSet(NNN,:) = SCORE(i,1:nn);
        TestSet1(NNN,:) = Daten_u2(i,:);
    end
end

        NNN = 55;
for i = 1:151
    if Groups(i,1) == 7 & NNN <56
        NNN = NNN+1;
        GroupTest(NNN,1) = Groups(i,1);
        TestSet(NNN,:) = SCORE(i,1:nn);
        TestSet1(NNN,:) = Daten_u2(i,:);
    end
end

        NNN = 56;
for i = 1:151
    if Groups(i,1) == 8 & NNN <66
        NNN = NNN+1;
        GroupTest(NNN,1) = Groups(i,1);
        TestSet(NNN,:) = SCORE(i,1:nn);
        TestSet1(NNN,:) = Daten_u2(i,:);
    end
end
n_test = length(GroupTest(:,1));

% Combine training data with normalization
X = Daten_u2;

% Define class indicator as Y
Y = zeros(151,8);
for i =1:151
    Y(i,GroupTrain(i)) = 1;
end

% Normalization
xmean = mean(X);
xstd = std(X);
ymean = mean(Y);
ystd = std(Y);
X = (X - xmean(ones(151,1),:))./xstd(ones(151,1),:);
Y = (Y - ymean(ones(151,1),:))./ystd(ones(151,1),:);

% Tolerance for 90 percent score
tol = (1-0.9) * 4*12;

% Perform PLS
[T,P,U,Q,B] = pls(X,Y,tol);
```

```
fprintf('Number of components retained: %i\n',size(B,1))

% Predicted classes

X1 = (TestSet1 - xmean(ones(66,1),:))./xstd(ones(66,1),:);

Y1 = X1 * (P*B*Q');

Y1 = Y1.* ystd(ones(66,1),:) + ymean(ones(66,1),:);

% Class is determined from the cloumn which is most close to 1
[dum,classid1] = min(abs(Y1-1), [],2);

ability = abs(classid1-GroupTest);
NN = 0;
for k =1:n_test
    if ability(k) ==0
        NN = NN+1;
    end
end

Prediction = NN/n_test*100;

figure(2)

bar(1:66,classid1,'b');
hold on
hold off
```

## Anhang C2: pls\_regression zur Vorhersage der Oxidationsstabilität

```
clear all
close all

load Daten_FAME_test.mat

%% Alterungsstunden für FAME in Kalibrationsdaten
Y1 = xlsread('Y.xlsx');

%% Fluoreszenzintensität bei charakteristischen Anregungs-
% /Emissionswellenlängen von Null bis 12 h in Kalibrationsdaten

X1 = P_FAME_kali(1:13,:);

%% PLS-Regression
ncomp = length(X1(1,:));
[XL1,YL1,XS1,YS1,beta1,PCTVAR1,MSE1,stats1] = plsregress(X1,Y1,ncomp);

%% Abruf der Fluoreszenzintensität bei charakteristischen Anregungs-
% /Emissionswellenlängen der zu testenden Proben
X11 = P_FAME_test(14:18,:);

%% Berechnung der Alterungsstunden der zu testenden Proben
yfit1 = [ones(size(X11,1),1) X11]*beta1;

%% Berechnung der Oxidationsstabilität
```



## Anhang

---

```
IP0 = 6.3; %% als Beispiel: 6,3 h ist Induktionszeit von frischem FAME
IP1_test = yfit1-IP0;

%%% Umrechnung der Oxidationsstabilität und des Alterungsgrads
for i =1:length(yfit1)
    if IP1_test(i) <= 0
        IP1(i,1) = -IP1_test(i);
        AG1(i,1) = 0 ;
    else
        IP1(i,1) = 0;
        AG1(i,1) = IP1_test(i) ;
    end
end
end
```





