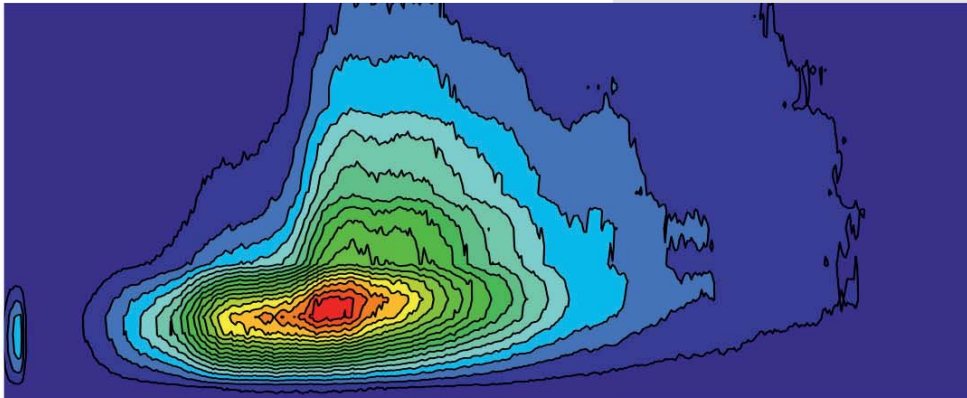
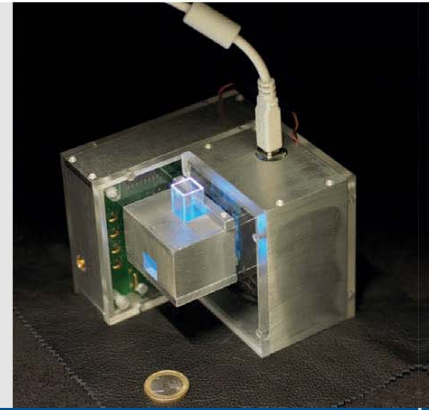


FUELS JOINT  
RESEARCH GROUP



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-Kraftstoffsensor: 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 Dieselmotorkraftstoffgemischen. 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
1	Einleitung .....	1
1.1	Zielsetzung .....	1
1.2	Aufbau der Arbeit .....	3
2	Stand der Forschung .....	4
3	Theoretische Grundlagen.....	6
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
4	Materialien und Messmethoden .....	17
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
5	Chemometrische Methoden zur Analyse der Messdaten .....	35
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 Dieselmotorkraftstoff .....	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 Dieselmotorkraftstoffe .....	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 Dieselmotorkraftstoffe 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 Biodieseldieselkraftstoffgemischen .....	120
6.5.2	Identifizierung und Quantifizierung von Biodieseldieselkraftstoffe in Biodieseldieselblends 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 Biodieseldieselorte mittels des Kalibrations-Modells .....	126
6.5.3	Identifizierung und Quantifizierung von Gemischen aus biogenen und fossilen Dieseldieselkraftstoff mit Hilfe der Parallelen Faktorenanalyse (PARAFAC) .....	129
6.5.3.1	PARAFAC-Analyse des Drei-Wege-Datensatzes von EEM für Zwei-Dieseldieselkraftstoffkomponenten-Gemische .....	129
6.5.3.2	PARAFAC-Analyse des Mehr-Wege-Datensatzes von ZLIF-Spektren für Zwei-Dieseldieselkraftstoffkomponenten-Gemische .....	138
6.5.3.3	Identifizierung und Quantifizierung für Multi-Dieseldieselkraftstoffkomponenten-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 Biodieseldiesel, fossilen Dieseldieselkraftstoffen und Biodieseldieselblends .....	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 Referenzdieseldieselkraftstoff ( $DK_{Ref}$ ) und HVO .....	180
6.6.5	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung der Oxidations-stabilität des Biodieseldieselblends B10 .....	190
6.6.6	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung zur Ermittlung des Alterungs-zustands des Biodieseldieselblends 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 Biodieselerkünften, 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	Dieselmotorkraftstoff
DK <sub>Ref</sub>	CEC Referenz-Dieselmotorkraftstoff
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" Dieselmotorkraftstoff
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 (Kuckenbergl 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