

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 Dieselmkraftstoff	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 Dieselmkraftstoffe	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 Dieselmkraftstoffe 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 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 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 Biodiesel, fossilen Dieseldieselkraftstoffen 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 Referenzdieseldieselkraftstoff (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