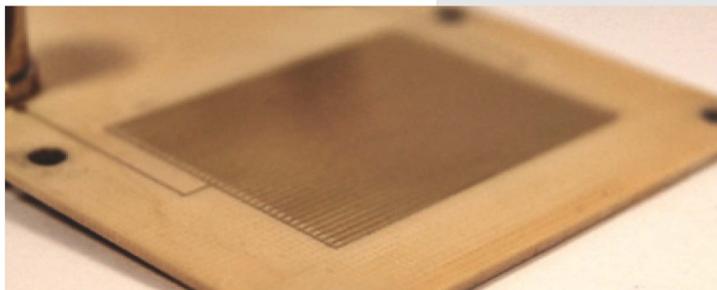


FUELS JOINT  
RESEARCH GROUP



Band 29

Mustafa Eskiner

# Konzept zur Bestimmung der Kraftstoffqualität für den Betrieb in Plug-in Hybridfahrzeugen

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



Cuvillier Verlag Göttingen



# Konzept zur Bestimmung der Kraftstoffqualität für den Betrieb in Plug-in Hybridfahrzeugen





# **Konzept zur Bestimmung der Kraftstoffqualität für den Betrieb in Plug-in Hybridfahrzeugen**

**Der Fakultät Nachhaltigkeit  
der Leuphana Universität Lüneburg zur Erlangung des Grades**

**Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat -**

**vorgelegte Dissertation von Mustafa Eskiner  
Geboren am 25.04.1988 in Bamberg**



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2021

Zugl.: Lüneburg, Univ., Diss., 2021

Eingereicht am: 28.01.2020

Mündliche Verteidigung (Disputation) am: 20.11.2020

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Ruck (Betreuer)

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Krahl

Gutachterin: Prof. Dr. Brigitte Urban

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2021

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, 2021

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7400-5

eISBN 978-3-7369-6400-6



## Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ruck und Frau Prof. Dr. Brigitte Urban, die mir die Chance gaben, meine Promotion an der Fakultät Nachhaltigkeit der Universität Lüneburg einreichen zu dürfen.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinem Mentor Herrn Prof. Dr. Jürgen Krahl bedanken, der mich über die gesamte Promotionszeit fachlich und menschlich begleitete. Sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und die Bereitschaft für fachliche Diskussionen ließen mir große Freiheiten hinsichtlich der Gestaltung meiner Arbeit. Seine Fähigkeiten zu motivieren, Chancen und Visionen zu erkennen sowie in schwierigen Situationen stets beharrlich und geduldig zu bleiben, haben mich nachhaltig geprägt – Danke!

Danken möchte ich außerdem all meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg sowie allen studentischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, mit denen ich im Labor und auch darüber hinaus eine spannende, lustige, erfolgreiche, lehrreiche und angenehme Zeit verbringen durfte. Mit vielen von euch ist bis heute eine tiefe Freundschaft entstanden, für die ich sehr dankbar bin.

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden und Homies aus alten Zeiten, die im Rahmen dieser Arbeit leider zu kurz kamen – jedoch war euer Einfluss stets präsent.

Ganz herzlich danke ich meiner Familie.

Herzlichst und mit viel Liebe danke ich dir, Samira.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b> .....	<b>3</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>5</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>7</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>10</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>11</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>13</b>
<b>2 Theoretischer Teil</b> .....	<b>18</b>
2.1 Kraftstoffe.....	18
2.1.1 Dieseldieselkraftstoffe.....	18
2.1.2 Weitere Kraftstoffe für die dieselmotorische Verbrennung.....	19
2.2 Kraftstoffalterung.....	27
2.2.1 Radikalstartmechanismus.....	27
2.2.2 Alterungsmechanismen in Kohlenwasserstoffen.....	28
2.2.3 Alterungsmechanismen in Biodiesel.....	31
2.3 Kraftstoffadditive.....	33
2.4 Dielektrische Spektroskopie.....	35
2.4.1 Polarisationsmechanismen.....	36
2.4.2 Komplexwertige Permittivität.....	38
2.4.3 Polarisationsmechanismen.....	39
2.5 Stabilität von Suspensionen.....	43
2.6 Statistische Versuchsplanung – Mischungspläne.....	44
2.6.1 Simplex-Lattice-Versuchsplan.....	45
2.6.2 Mathematische Modelle im Simplex-Lattice Versuchsraum.....	47
2.6.3 Varianzanalyse zur Überprüfung der Modelkonformität.....	49
2.7 Multivariate Datenanalyse.....	51
2.7.1 Hauptkomponentenanalyse.....	52
2.7.2 Classical Least Squares (CLS).....	53
2.7.3 Hauptkomponenten Regression (PCR).....	54
2.7.4 Partial Least Squares (PLS).....	55
2.7.5 Kalibrierung und Validierung in der multivariaten Datenanalyse.....	56
2.7.6 Multisensor Datenfusion.....	57
2.8 Polymorphie.....	59
<b>3 Materialien und Methoden</b> .....	<b>62</b>
3.1 Verwendete Kraftstoffe.....	62
3.2 Gravimetrische Bestimmung von Rückständen in Kraftstoffblends.....	62



3.3	Dielektrische Spektroskopie .....	63
3.4	Bestimmung der Stabilität von Suspensionen.....	64
3.5	Infrarot-Spektroskopie .....	65
3.6	Gas-Chromatographie mit Massenspektroskopie (GCMS) .....	66
3.7	Rancimat-Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität.....	66
3.8	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	68
3.9	Methode zur Datenfusion.....	69
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussionen.....</b>	<b>70</b>
4.1	Entwicklung und Aufbau des Prototypen .....	71
4.2	Kalibration und Fehleranalyse des Sensorprüfstands .....	77
4.3	Statische Permittivität verschiedener Kraftstoffe .....	80
4.4	Erkennung von Degradationsprodukten im RME.....	84
4.4.1	Einfluss der Temperatur auf das Sensorsignal im frischen und gealterten RME-Kraftstoff.....	85
4.4.2	Sensorische Erfassung der Säurezahl im RME-Kraftstoff.....	89
4.4.3	Sensorische Bestimmung der Induktionszeit in RME .....	90
4.4.4	Sensorische Erfassung hochmolekularer Anteile im RME.....	92
4.4.5	Zusammenfassung – Degradationsprodukte B100-Kraftstoffe .....	96
4.5	Erkennung von Degradationsprodukten in B7-Kraftstoffen .....	97
4.5.1	Sensorische Erfassung der Säurezahl im B7-Kraftstoff.....	98
4.5.2	Sensorische Bestimmung der Induktionszeit im B7-Kraftstoff .....	102
4.5.3	Einfluss der Temperatur auf das Sensorsignal in frischem und gealtertem B7-Kraftstoff.....	104
4.5.4	Sensorische Erfassung hochmolekularer Anteile im B7-Kraftstoff.....	111
4.5.5	Zusammenfassung – Degradationsprodukte B7-Kraftstoffe .....	113
4.6	Erstellung und Untersuchung einer modellbasierten Kraftstoffmatrix zur Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung und der Stabilität .....	113
4.6.1	Permittivitätsanalyse an frischen Modellkraftstoffen .....	115
4.6.2	NIR-Analyse im gesamten Spektrum der Modellkraftstoffe .....	118
4.6.3	NIR-Peakmaxima- Analyse zur Erfassung der Aromatenkonzentration .....	119
4.6.4	PLS-Ergebnisse.....	123
4.6.5	GPC- und Viskositätsanalyse an gealterten Kraftstoffen.....	129
4.6.6	Stabilität der Suspension.....	132
4.6.7	GCMS-Untersuchungen.....	141
4.6.8	Zusammenfassung – modellbasierte Kraftstoffmatrix .....	146
4.7	Quantitative Erfassung von Degradationsprodukten in B7-Kraftstoffen unter Berücksichtigung der Sedimentationszeit.....	147
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>150</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>153</b>
<b>6</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>171</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reaktionsschema der Biodieselherstellung.....	20
Abbildung 2: HVO-Herstellung.....	25
Abbildung 3: Allgemeine Struktur von Oxymethyldiemethylether.....	26
Abbildung 4: Mit zunehmender Alkylierung nimmt die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Alkylradikals zu.....	29
Abbildung 5: Abstraktion eines Wasserstoffatoms am Beispiel von Toluol (nach Buddrus, 2003).....	30
Abbildung 6: Mesomere Grenzstrukturen eines Naphthalin-Moleküls.....	31
Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf der Oxidation von Fettsäuremethylestern (nach Baltes und Matissek, 2011).....	31
Abbildung 8: Autooxidationsmechanismus ungesättigter Fettsäuremethylester (nach Fang und McCormick, 2006).....	32
Abbildung 9: Epoxidierung von Peroxycarbonsäuren an ungesättigten Fettsäuremethylestern (nach Latscha und Klein, 1988).....	32
Abbildung 10: Reaktionsmechanismus von sterisch gehinderten Phenolen.....	34
Abbildung 11: $\alpha$ -Tocopherol.....	34
Abbildung 12: Parallelersatzschaltbild eines realen Kondensators (a) und Zeigerdiagramm zum Verlustfaktor (b).....	39
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Verschiebungspolarisation.....	40
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Orientierungspolarisation.....	41
Abbildung 15: Verlauf der Relaxation anhand der Permittivität.....	41
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Übergangs von der ohmschen Leitfähigkeit hin zur nicht-ohmschen Leitfähigkeit der komplexen Permittivität (Kremer und Schönhals, 2002).....	42
Abbildung 17: Sterische Stabilisierung kolloidaler Teilchen.....	43
Abbildung 18: Simple-Lattice-Versuchsplan verschiedenen Design Regeln.....	46
Abbildung 19: Beispieldatensatz zur graphischen Bestimmung der Hauptkomponenten.....	53
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Multisensor Datenfusion (nach Mitchell, 2010).....	59
Abbildung 21: Polymorphe Phasenumwandlung von 0,8 % Monostearin in einem B100-Kraftstoff (nach Chupka et al., 2011).....	61
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Vakuum-Filtration.....	63
Abbildung 23: Schematische Darstellung des Sedimentationsprozesses.....	65
Abbildung 24: Messanordnung der Rancimat-Methode (Metrohm, 2017).....	67
Abbildung 25: Manuelle Bestimmung der Induktionszeit anhand einer graphischen Auswertung der Leitfähigkeitszunahme von RME während der Alterung.....	68
Abbildung 26: Datenfusionierung des NIR- und Permittivitätsdaten unter Berücksichtigung der Skalierung.....	69
Abbildung 27: Roadmap der Ergebnisdarstellung.....	71
Abbildung 28: Interdigital Elektrodendesign.....	72
Abbildung 29: Interdigital Kondensator in seiner ersten Ausführung.....	73
Abbildung 30: Interdigitalkondensator auf Basis einer hochfrequenztauglichen Leiterplatine.....	73

Abbildung 31: Resonanzverhalten FR4 und Rogers4003 .....	74
Abbildung 32: Layout des verwendeten Interdigital Kondensators .....	75
Abbildung 33: Kapazität und Verlustfaktor des Interdigital Kondensators .....	76
Abbildung 34: Sensorprüfstand zur Bestimmung der Permittivität .....	76
Abbildung 35: Realteil der Permittivität für verschiedene Dieselmotorkraftstoffe bei 25 °C..	82
Abbildung 36: Realteil der Permittivität für DK12 und HVO bei 25 °C als Funktion des RME-Anteils.....	83
Abbildung 37: Frequenzabhängigkeit der Permittivität von RME in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 25 °C .....	85
Abbildung 38: Realteil- und Imaginärteil der Permittivität von einem frischen und gealterten RME im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C .....	87
Abbildung 39: Temperaturabhängigkeit der statischen Permittivität von RME für verschiedene Alterungsstufen.....	88
Abbildung 40: Zusammenhang zwischen Säurezahl, Alterungsdauer und Imaginärteil der Permittivität von RME bei 25 und 50 °C .....	89
Abbildung 41: Bestimmung der Induktionszeit zur Ermittlung der Oxidationsstabilität verschiedener Biodieselqualitäten mit dem Imaginärteil der Permittivität im niederfrequenten Bereich (2 kHz) .....	91
Abbildung 42: Gegenüberstellung der Induktionszeiten verschiedener Biodieselqualitäten zwischen Rancimat-Methode und niederfrequentem Sensorsignal bei 2 kHz ....	92
Abbildung 43: Molare Massenverteilung von RME (0 bis 40 h).....	94
Abbildung 44: GPC-Signal ab 485 g/mol als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C (RME) .....	95
Abbildung 45: Gemessene und berechnete GPC-RI-Signale ab 485 g/mol in den gealterten Dieselmotorkraftstoffen.....	96
Abbildung 46: Frequenzabhängigkeit der Permittivität von einem B7-Kraftstoff in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 25 °C .....	98
Abbildung 47: Säurezahl eines B7-Kraftstoffes als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 2 kHz und verschiedenen Temperaturen .....	99
Abbildung 48: Imaginärteil der Permittivität einer n-Heptan-Lösung mit Zusatz von Detergentien in verschiedenen Konzentrationen.....	101
Abbildung 49: Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz und 25 °C von einer n-Heptan-Lösung bei konstanter Konzentration an Detergentien (400 und 1000 ppm) und unterschiedlicher Octansäure-Konzentration .....	102
Abbildung 50: Bestimmung der Induktionszeit verschiedener B7-Kraftstoffe im Niederfrequenzbereich (2 kHz) .....	103
Abbildung 51: Temperaturabhängigkeit des Realteils der Permittivität von frischen und gealterten B7-Kraftstoffen mit mehrfacher Wiederholung der Aufheiz- und Kühlprozedur .....	105
Abbildung 52: Realteil der Permittivität bei 100 kHz während einer Aufheiz- und Kühlprozedur in einer gealterten B7-Kraftstoffprobe (30 h).....	107
Abbildung 53: Schematische Darstellung der Präzipitatbildung in B7-Kraftstoffen in Abhängigkeit der Temperaturen.....	109
Abbildung 54: Imaginärteil der Permittivität für die gealterte B7-Kraftstoffprobe (30 h) bei verschiedenen Temperaturen mit mehrfacher Wiederholung der Aufheiz- und Kühlprozedur .....	110

Abbildung 55: GPC-Signal eines B7-Kraftstoff ab 485 g/mol als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C .....	111
Abbildung 56: Präzipitatanteile in B7-Kraftstoff verschiedener Alterungsstufen als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und 25 °C .....	112
Abbildung 57: Realteil der Permittivität vor der Alterung für eine ternäre Modellkraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2 .....	116
Abbildung 58: NIR-Spektren der Modellkraftstoffe 1 bis 15 .....	119
Abbildung 59: NIR-Spektrum der Modellkraftstoffe in einem ausgewählten Wellenlängenbereich von 2050 bis 2250 nm .....	120
Abbildung 60: Absorption bei 2144 nm (links) und 2177 nm (rechts) für die Modellkraftstoffe 4, 14 und 6 bzw. 1, 5 und 3 .....	121
Abbildung 61: Absorption bei 2144 nm (links) und 2177 nm (rechts) für die Modellkraftstoffe 5, 15 und bzw. 1, 4 und 2 .....	122
Abbildung 62: Absorption bei 2144 nm (links) und 2177 nm (rechts) für alle Modellkraftstoffe (1 bis 15).....	123
Abbildung 63: Erklärte Varianz in Y (links) und Scoreplot Y-Datensatz (rechts) .....	124
Abbildung 64: Güteparameter der Kalibration für die Alkane, Aromaten und Biodiesel (PLS2-Regression) .....	124
Abbildung 65: Vorhergesagte- und Tatsächliche Konzentration unbekannter Proben aus der PLS2-Regression .....	127
Abbildung 66: Güteparameter der PLS2-Regression in Abhängigkeit der Skalierung zur externen Validierung der Alkan-, Aromaten- und Biodieselvorhersage .....	128
Abbildung 67: Molare Massenverteilung von einem frischen und einem gealterten Kraftstoff am Beispiel von Modellkraftstoff 15 .....	130
Abbildung 68: Integrierte Fläche des Oligomerbereichs der gealterten Modellkraftstoffe ab 425 g/mol via GPC-RI für eine ternäre Kraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2 .....	131
Abbildung 69: Dynamische Viskosität bei 25 °C der gealterten Modellkraftstoffe für eine ternäre Kraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2 .....	132
Abbildung 70: FT-ATR-Signal am Beispiel des gealterten Modellkraftstoffs 15 und unterschiedlichen Sedimentationszeiten .....	133
Abbildung 71: Differenz der Extinktion bei 1735 cm <sup>-1</sup> für alle gealterten Proben nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden für eine ternäre Kraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2 .....	136
Abbildung 72: Differenz der Extinktion bei 3450 cm <sup>-1</sup> für alle gealterten Proben nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden für eine ternäre Kraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2 .....	137
Abbildung 73: Differenz der Permittivitäten bei 100 kHz für alle gealterten Proben nach 30 und 300 Sekunden Wartezeit.....	139
Abbildung 74: Differenz des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz für alle gealterten Proben nach 30 und 300 Sekunden Wartezeit .....	140
Abbildung 75: GCMS-Untersuchung am Beispiel von Modellkraftstoff 12 (frisch und gealtert) .....	142
Abbildung 76: Bildung hochmolekularer Oxidationsprodukte am Gefäßboden nach einem Tag .....	148

---

Abbildung 77: Realteil der Permittivität bei 100 kHz und Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz eines B7-Kraftstoffs in Abhängigkeit der Sedimentationszeit und verschiedenen Oligomerkonzentrationen .....	149
---	-----

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Dieseldieselkraftstoff-Spezifikation nach EN 590 (Auszug) .....	19
Tabelle 2: Biodiesel-Spezifikation nach DIN EN 14214 (Auszug) .....	21
Tabelle 3: Fettsäuremuster verschiedener Pflanzenöle (Henkel, 1979) .....	22
Tabelle 4: Anzahl der Gitterpunkte in einem Simplex-Lattice Versuchsplan in Abhängigkeit der Komponenten und des Polynomgrades .....	46
Tabelle 5: ANOVA-Tabelle - Übersicht .....	51
Tabelle 6: Massenaufnahmefähigkeit des Leiterplatten-Materials bei einer Biodieselbelastung (80 °C und 72 Stunden) .....	77
Tabelle 7: Systematische Fehler der Kapazität und des Verlustfaktors für drei ausgewählte Frequenzen .....	79
Tabelle 8: Statische Permittivitäten verschiedener Biodieselqualitäten bei 25 °C .....	81
Tabelle 9: Permittivität von RME als Funktion der Temperatur .....	88
Tabelle 10: Fitfunktion zur sensorischen Bestimmung oligomerer Anteile im RME .....	95
Tabelle 11: Kraftstoffmischungen nach dem Simplex-Lattice Design vierten Grades .....	115
Tabelle 12: ANOVA-Tabelle – Realteil der Permittivität der frischen Proben .....	117
Tabelle 13: Numerische Lösung der Responsefunktion .....	118
Tabelle 14: Proben zur externen Validierung des PLS2-Regressionsmodells .....	126
Tabelle 15: Güteparameter der PLS2-Regression in Abhängigkeit des Skalierungsfaktor (Datenfusion NIR- und Permittivitätsdaten) .....	129
Tabelle 16: Differenz der CO-Extinktionen bei 1735 cm <sup>-1</sup> nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden .....	135
Tabelle 17: Differenz der OH-Extinktionen 3450 cm <sup>-1</sup> nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden .....	135
Tabelle 18: Realteil der Permittivität (100 kHz) für alle gealterten Proben nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden .....	138
Tabelle 19: Identifizierte Ester .....	142
Tabelle 20: Aldehyde, Ketone, Säuren und Alkohol in den gealterten Modellkraftstoffen .....	143
Tabelle 21: Oxidierte Aromaten .....	144
Tabelle 22: Oxidationsprodukte mit mehreren funktionellen Gruppen .....	145



## Abkürzungsverzeichnis

BHT	<i>Butylhydroxytoluol</i>
BtL	<i>Biomass-to-liquid</i>
CFPP	<i>Cold-Filter-Plugging-Point</i>
CNG	<i>Compressed Natural Gas</i>
CP	<i>Cloudpoint</i>
CtL	<i>Coal-to-liquid</i>
CWtL	<i>Carbon Dioxide and Water-to-Liquid-Verfahren</i>
DOE	<i>Design of Experiments</i>
FAME	<i>Fatty-Acid-Methyl-Ester</i>
GtL	<i>Gas-to-liquid</i>
HVO	<i>Hydrotreated-Vegetable-Oil</i>
KME	<i>Kokosnussölmethylester</i>
LPG	<i>Liquefied Petroleum Gas</i>
NEFZ	<i>Neuen Europäischen Fahrzyklus</i>
OEM	<i>Original Equipment Manufacturer</i>
OME	<i>Oxymethylendimethylether</i>
PIBSI	<i>Polyisobutylensuccinimid</i>
PME	<i>Palmölmethylester</i>
SME	<i>Sojaölmethylester</i>



# 1 Einleitung

Während der Kraftfahrzeugbestand in Deutschland seit 1999 bis 2016 mit ca. 50 bis 55 Millionen Fahrzeugen nahezu konstant blieb (BWVI, 2016), ist in den Schwellenländern eine deutliche Zunahme zu verzeichnen. Am Beispiel von China wird dieser rasante Anstieg deutlich: Der Kraftfahrzeugbestand lag 2008 bei ca. 51 Millionen Fahrzeugen und stieg bis 2015 auf über 160 Millionen Fahrzeuge (Oica, 2017). Doch nicht nur im Straßenverkehr sind solchen Wachstumsszenarien zu beobachten. Die Luftfahrt verzeichnet ähnliche Trends: So ist besonders im asiatischen Raum mit einem deutlichen Anstieg im Luftverkehrsaufkommen bis 2036 zu rechnen (Boeing, 2017). In Zukunft wird der Wunsch nach individueller Mobilität in westlichen Ländern auf hohem Niveau bleiben und in Schwellenländern weiter steigen. Die Mobilität ist aber gefährdet, wenn nicht alternative Energieträger in den Fokus rücken und fossile Energieträger wie Öl substituieren.

Ogleich, wie allgemein bekannt, dem steigenden Ölverbrauch eine sinkende Explorationsmenge gegenüber steht, sind die tatsächlich zur Verfügung stehenden Ressourcen und Reserven noch in ausreichend hohen Mengen vorhanden (BGR, 2016; Karanfil und Omgba, 2017). Das politische Bestreben die Abhängigkeit von Kraftstoffimporteuren zu senken, eine nachhaltige Energieversorgung im Mobilitätssektor zu gewährleisten und das gesteigerte kollektive ökologische Bewusstsein der Menschen nehmen wohl eine zentralere Rolle ein (BMUB, 2009, 2014). So führen die durch den Transportsektor verursachten Treibhausgase, wie Kohlenstoffdioxid, Distickstoffmonoxid und Methan zur globalen Erderwärmung. Zudem tragen weitere Schadstoffe, wie Feinstaub und Ozon, zur Luftverschmutzung und den damit verbundenen gesundheitlichen Risiken bei. (UBA, 2016; WHO, 2005; EPA, 2016)

Es sind daher effektive Maßnahmen notwendig, um die Umweltbelastungen zu lösen und die globale Erderwärmung zu stoppen. Auf nationaler Ebene wurden in der Vergangenheit schon politische Maßnahmen eingeleitet, um fossile Energieträger zu schonen und damit einen Beitrag zum Klimaschutz zu leisten. So wurde die Mineralölwirtschaft im Biokraftstoffquotengesetz (BioKraftQuG) der Bundesregierung zu einer Mindestquote an Biokraftstoffen verpflichtet. Dabei wurde eine Gesamtquote als Beimischung oder in reiner Form zu fossilen Kraftstoffen festgelegt: Der Biokraftstoffanteil betrug ab 2007 beginnend noch 1,2 % und sollte bis 2015 8 % erreichen (BioKraftQuG, 2007). 2009 wurden Teile des Biokraftstoffquotengesetzes durch das *Gesetz zur Änderung der Förderung von Biokraftstoffen* ersetzt: Die Gesamtquote an Biokraftstoffen, bezogen auf den Energieinhalt, wurde bis 2009 auf 5,25 % (statt 6,25 %) und bis 2015 auf 6,25 % (statt 8 %) angepasst. Ab 2015 wurde statt der Quotenreglung nunmehr auf die durch Biokraftstoffe vermiedenen Treibhausgasemissionen eingegangen, die in der BImSchG §37a festgelegt wurden (2014): Dieser betrug ab dem Jahr 2015 3,5 % und soll bis 2020 auf 6 % erhöht werden.

Auch für die Zeit nach 2020 steht der Klimaschutz in vielen Ländern ganz weit oben auf der Agenda. Es soll eine weitgehende Entkopplung von fossilen Energieträgern bis 2050 erreicht werden, um die globale Erderwärmung auf maximal 1,5 bis 2 °C zu begrenzen, wie im Pariser Klimaabkommen am 12. Dezember 2015 gefordert. Der Klimaschutzplan 2050 der Bundesregierung dient hier als Vorgabe, um das Pariser Klimaabkommen auf nationaler Ebene mit strategischen Zielen und Maßnahmen umzusetzen (BMUB, 2016). In ihm ist auch festgelegt, dass bis 2050 gegenüber 1990 die Treibhausgasemissionen im Transportsektor – und auch in allen anderen Bereichen (Industrie, Energiewirtschaft, Landwirtschaft etc.) – auf 80 bis 95 % gesenkt werden sollen (BMUB, 2016). Zwar wird der Plan 2020, 2025 und auch danach noch inhaltlich geschärft, ist in ihm aber schon im Transportsektor eine klare Richtung zu erkennen: So ist freilich der Ausbau der Infrastruktur für die Elektromobilität ein wesentlicher Kernpunkt, um die Energiewende auch erfolgreich einleiten zu können (BMUB, 2016). Neben ausreichend vorhandenen Ladestationen muss auch der regenerative Anteil in der Stromproduktion erhöht werden: Gemessen am Bruttostromverbrauchs in Deutschland betrug der Anteil des regenerativen Stroms weniger als 40 % (BMW, 2017; Strom Report, 2017). Solange der für die Elektromobilität benötigte Strom zum Aufladen der Batterie nicht vollständig regenerativ erzeugt werden kann, wird die Elektromobilität nicht wesentlich zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen beitragen können (Heintzel, 2018b). Trotzdem bietet die Elektromobilität schon jetzt einen wesentlichen Vorteil: So kann lokal emissionsfrei gefahren werden und Städte, die besonders durch Abgase belastet sind, geschont werden. Ein Nachteil der Elektrofahrzeuge ist derzeit jedoch noch die begrenzte Reichweite. Zwar betrug die durchschnittliche Reichweite aller verkauften Elektrofahrzeuge im Jahre 2016 270 km (Köllner, 2017), es handelt sich hierbei jedoch um Angaben, die am Rollenprüfstand mithilfe des *Neuen Europäischen Fahrzyklus* (Abk.: NEFZ) bestimmt wurden. Zusätzliche Lasten, wie beispielsweise eine zugeschaltete Klimaanlage oder Heizung, die sich negativ auf die Reichweite auswirken, werden mit dieser Prüfmethode nicht berücksichtigt (Schaufenster Elektromobilität, 2018). Die tatsächliche Reichweite von Elektrofahrzeugen dürfte daher im Realbetrieb deutlich darunter liegen. Zudem wird die von der Bundesregierung ursprünglich geplante Zulassung von einer Millionen Elektrofahrzeugen bis 2020 bzw. sechs Millionen bis 2030 wohl nicht erreicht werden. Es kann daher angenommen werden, dass im Straßenverkehr der Verbrennungsmotor in den nächsten Jahrzehnten als Hauptantriebsart erhalten bleiben (Shell, 2014; Zeit, 2017).

Um das lokale Emissionsproblem in Städten trotzdem angehen zu können, ohne dabei auf Reichweite verzichten zu müssen, sind Fahrzeugkonzepte wie Plug-in Hybridfahrzeuge als Brückentechnologie sehr vielversprechend. Eine Kombination aus Verbrennungsmotor und Elektromotor, dessen Batterie an der Steckdose aufgeladen werden kann, verknüpft die Vorteile beider Antriebsarten. Für Kurzstrecken, z.B. im innerstädtischen Betrieb, reicht die Reichweite der Batterie aus, sodass dort emissionsfrei gefahren werden kann. Erst wenn hohe Leistungsreserven notwendig werden, z.B. während Autobahnfahrten oder Überholmanövern, wird der Verbrennungsmotor unterstützend zugeschaltet.

Zusätzliche Umweltpotenziale ergeben sich, wenn der Verbrennungsmotor im Plug-in Hybridfahrzeug mit regenerativen Kraftstoffen betrieben wird: Konventionelle Biokraftstoffe, die in Konkurrenz mit Nahrungsmitteln stehen, müssen, wie im Klimaschutzplan 2050 gefordert, durch fortschrittliche Kraftstoffe, wie Biokraftstoffe aus Rest- und Abfallstoffen oder aus regenerativen Strom erzeugte Kraftstoffe (CO<sub>2</sub>-neutrale Kraftstoffe), ersetzt werden (BMUB, 2016). So wird in einer Mitteilung der Europäischen Kommission auf die Notwendigkeit von fortschrittlichen Kraftstoffen, inklusive dem Ausbau der dazugehörigen Infrastruktur, hingewiesen, der mit ca. 600 Mio. Euro Fördermitteln subventioniert werden soll (Europäische Kommission, 2016). Nicht zuletzt sind fortschrittliche Kraftstoffe dort notwendig, wo auch in den nächsten Jahrzehnten auf konventionelle Antriebe gesetzt werden muss – hierzu zählen beispielsweise die Schiff- und Luftfahrt (BMUB, 2016).

### **Motivation und Zielsetzung**

#### *Erkennung der Kraftstoffalterung*

Obwohl der Dieselmotor derzeit aufgrund des Abgasskandals stark in der Kritik steht, halten OEM an Plug-in Hybrid Varianten fest, die mit Dieselmotoren betrieben werden. So sind einige dieselbetriebene Plug-Hybridfahrzeuge schon auf dem Markt bzw. ist deren Markteinführung geplant: Hierzu zählen die Modelle C-, E- und S-Klasse von Daimler (Strenkert et al., 2018; Schäfer, 2018), V60, XC60, S90 und V90 von Volvo (volvocars.com, 2018), das Modell Q7 e-tron von Audi (audi.de, 2018). Schließlich bietet Landrover ebenfalls Plug-in Hybrid Fahrzeuge, die optional mit Otto- oder Dieselmotoren betrieben werden können. (landrover.de, 2018). Gegenüber den mit Ottokraftstoffen betriebenen Plug-in Hybridfahrzeugen bieten die dieselbetriebenen Varianten deutliche Verbrauchsvorteile (Diezemann et al., 2012). Außerdem können sie bei der Einhaltung der zukünftigen CO<sub>2</sub>-Ziele unterstützen (Merkle, 2018; Schaub et al., 2018). Insbesondere wenn der Dieselmotor mit CO<sub>2</sub>-neutralen Kraftstoffen betrieben wird, sind mit ihm deutliche Emissionsminderungen möglich (Burkert, 2018; Avolio et al., 2017).

Allerdings wird der Kraftstoff in Plug-in Hybridfahrzeugen weit kritischeren Bedingungen ausgesetzt als bei konventionellen Fahrzeugen: So sind im allgemeinen Fahrprofil der Europäer der überwiegende Anteil (ca. 80 %) aller gefahrenen Kilometer Kurzstrecken (<50 km) (Wallentowitz und Freialdenhoven, 2011). Die kurzen Fahrtzyklen im Alltag genügen, um den Akkumulator stationär am Stromnetz aufzuladen. Dies hat zur Folge, dass der Kraftstoff in Plug-in Hybridfahrzeugen länger verbleibt. Kraftstoffe, die über einen längeren Zeitraum einem Wärmeeintrag und Sauerstoff ausgesetzt sind, können Alterungsprodukte bilden, die insbesondere bei Dieselmotoren mit Biodiesel-Anteilen zur Bildung von Ablagerungen führen und an kritischen Bauteilen wie Injektoren oder Filtereinheiten die Betriebssicherheit des Fahrzeuges gefährden können (Besser et al., 2017; Christensen und McCormick, 2014; deMan et al., 1987; Flitsch et al., 2014; Kumar et al., 2018; Ogawa et al., 2009; Schmidt, 2014; Schaper, 2017; Fang und McCormick, 2006). Erschwerend kommt hinzu, dass der Kraftstoff im Tank

auch weiteren Stoffen wie Rost, Wasser, durch die Belüftung des Tanks eingetragenen Staub und metallischem Abrieb ausgesetzt ist (Reif, 2010), die die Alterung noch weiter forcieren können. Dass solche Alterungsszenarien nicht unwahrscheinlich sind, zeigen entsprechende Realbeispiele aus dem Raumwärmemarkt, wo das Dieseldieselkraftstoff ähnliche Heizöl mehrere Monate gelagert wurde und Ablagerungen bildete (Kerkering, 2014). Auch in saisonal genutzten Booten, wo in der Überwinterungszeit der Dieseldieselkraftstoff mehrere Monate im Tank verbleibt, kann z.B. bei erhöhtem Wassereintrag im Kraftstoff ein mikrobieller Befall zu Schäden am Motor führen (marinafuehrer.adac.de, 2015; sea-help.eu, 2013). Ein Teilaspekt dieser Arbeit ist es daher, einen geeigneten und kostengünstigen Sensor zu entwickeln, der alternde Dieseldieselkraftstoffe frühzeitig erkennt. Hierzu wurde ein Prototyp auf Basis der dielektrischen Spektroskopie entwickelt (Permittivitätssensor), dass in einer lab-on-a-Chip Variante als Onboard-Sensor für den Betrieb in Plug-in Hybridfahrzeugen geeignet ist. Das Ziel bestand darin, unterschiedliche Alterungsstufen im Kraftstoff sensorisch zu erkennen, Temperaturabhängigkeiten des Sensorsignals unter Berücksichtigung verschiedener Alterungsstufen zu identifizieren und die sensorisch erlangten Ergebnisse mit laboranalytischen Verfahren abzusichern. Hierzu wurden die für die petrochemische Analyse zur Verfügung stehenden Methoden, wie Rancimat-Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität, GPC-RI Untersuchungen zur Bestimmung hochmolekularer Anteile und Säurezahl verwendet. Ergänzend soll für gealterte Kraftstoffe, die zur Ablagerung neigen, ein Verfahren zur Ermittlung der Stabilität in Suspensionen entwickelt werden.

#### *Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung*

Zusätzlich zu den hohen Verweilzeiten ist auch mit einer variablen Kraftstoffzusammensetzung zu rechnen: In der Norm EN 590 (Dieseldieselkraftstoff) bzw. EN 228 (Ottokraftstoff) sind die Anforderungen und die jeweiligen Prüfverfahren an den jeweiligen Kraftstoff vorgegeben, sodass Kraftstoffe, die diese Norm erfüllen, eigentlich sicher betrieben werden können. Innerhalb dieser Normvorgaben ist eine variable Zusammensetzung der Kraftstoffmischung trotzdem sehr wahrscheinlich, die beispielsweise durch die Erdöl-Lagerstätte vorgegeben ist. Das Motormanagement ist für Referenzkraftstoffe mit gleichbleibender Qualität ausgelegt. In dieser Anpassungsstrategie wird die Kraftstoffvariabilität üblicherweise nicht berücksichtigt. Es ist jedoch hinreichend bekannt, dass die Kraftstoffmischung einen wesentlichen Einfluss auf das Emissionsverhalten des Fahrzeuges hat (Heintzel, 2018a; Pabst, 2015; Jehoune et al., 2011). Die Komplexität beschränkt sich dabei nicht nur auf unterschiedliche Biodieseldieselkonzentrationen im Dieseldieselkraftstoffe, wie sie derzeit weltweit vorliegen (Naumann et al., 2016). Ebenso sind Unterschiede im Verzweigungsgrad der Alkane, aber auch im Aromatengehalt Faktoren, die einen erheblichen Einfluss auf die Cetanzahl und damit das Emissionsverhalten haben. Weil die Konversionsverfahren zur Herstellung von fortschrittlichen Kraftstoffen sehr vielfältig sind (siehe Kapitel 2), werden die Komplexität und Variabilität der finalen Kraftstoffmischung in Zukunft noch weiter steigen. Im Ergebnis wird das Verbrennungs- und Emissionsverhalten des Motors mit von der Kraftstoffmischung vorgegeben. Durch eine geeignete Anpassungsstrategie des



Motormanagements kann das Emissionsverhalten auf die aktuell getankte Kraftstoffmischung angepasst und optimiert werden (Fournel et al., 2007; Lunati und Fournel, 2008; Munack und Krahl, 2003).

Es ergibt sich daraus eine weitere Aufgabenstellung für diese Arbeit: So soll ein Konzept vorgestellt werden, das variable Kraftstoffzusammensetzungen erkennen kann. Dabei wurden ausschließlich für den Dieselmotor geeignete Kraftstoffe betrachtet, obwohl durchaus auch für Ottokraftstoffe angewandt werden kann. Die Komplexität von Kraftstoffmischungen soll durch die Verwendung von Mischungsplänen (Mixture Design), einem Teilgebiet der statistischen Versuchsplanung, reduziert und multisensorisch untersucht werden. Für die Multisensor Anwendung sollen die Signale des in dieser Arbeit entwickelten Permittivitätssensors mit Daten aus der NIR-Spektroskopie fusioniert und multivariat untersucht werden.



## 2 Theoretischer Teil

Der Inhalt des theoretischen Teils ergibt sich wie folgt: Zu Beginn werden die Zusammensetzung und Herstellung von fossilen und biogenen Dieselkraftstoffen dargestellt (Kapitel 2.1). Anschließend werden mögliche Reaktionswege während der Alterung solcher Kraftstoffe (Kapitel 2.2) und Kraftstoffzusätze vorgestellt (Kapitel 2.3). Die theoretischen Hintergründe zur Sensorik, die die Alterung und Zusammensetzung von Kraftstoffmischungen erkennen soll, wird in Kapitel 2.4 vorgestellt. Die während der Alterung entstehenden unlöslichen Oxidationsprodukte können eine instabile Suspension bilden. Als mögliches Verfahren zur messtechnischen Analyse einer instabilen Suspension (Sedimentationsanalyse) eignet sich die dielektrische Spektroskopie (Pettersen und Sjöblom, 1996; Pettersen et al., 1997; Pettersen et al., 1998). Ergänzend zur Erkennung der Kraftstoffalterung und -zusammensetzung wird die dielektrische Spektroskopie daher außerdem zur Sedimentationsanalyse verwendet. Die theoretischen Hintergründe zur Untersuchung der Stabilität einer Suspension wird in Kapitel 2.5 vorgestellt. Mithilfe von Mischungsplänen wird ein statistisches Verfahren vorgestellt, das die Komplexität von herkömmlichen Kraftstoffmischungen durch die Verwendung von Modellsubstanzen wesentlich vereinfacht (Kapitel 2.6). Mit diesem Verfahren werden im späteren Verlauf der Arbeit außerdem instabile Mischungen identifiziert. Ergänzend werden die aus Mischungsplänen erhaltenen Kraftstoffformulierungen als Kalibrierdatensatz für eine multivariate Datenanalyse verwendet, um im späteren Verlauf der Arbeit unbekannte Kraftstoffmischungen zu identifizieren (Kapitel 2.7). Abschließend werden die theoretischen Ansätze der polymorphen Phasenumwandlung an Kraftstoffen anhand von Theorie und Beispielen dargestellt (Kapitel 2.8).

### 2.1 Kraftstoffe

#### 2.1.1 Dieselkraftstoffe

Dieselmkraftstoffe sind komplexe Gemische aus Kohlenwasserstoffen und gehören zu den Mitteldestillaten. Hierbei handelt es sich um Produkte, die während der Erdölfractionierung im mittleren Siedebereich zwischen 180 – 360 °C gewonnen werden. Neben unverzweigten Alkanen (n-Alkane) und verzweigten Alkane (iso-Alkane), besteht Dieselmkraftstoff aus Cycloalkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Insgesamt sind über 300 verschiedene Kohlenwasserstoffverbindungen aufzufinden. Die durchschnittliche Molekülgröße liegt im Bereich um 10 bis 20 Kohlenstoffatome pro Molekül. (Mollenhauer und Tschöke, 2007) Die Spezifikation für Dieselmkraftstoffe ist in der EN 590 festgelegt und in der Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1: Dieseldieselkraftstoff-Spezifikation nach EN 590 (Auszug)

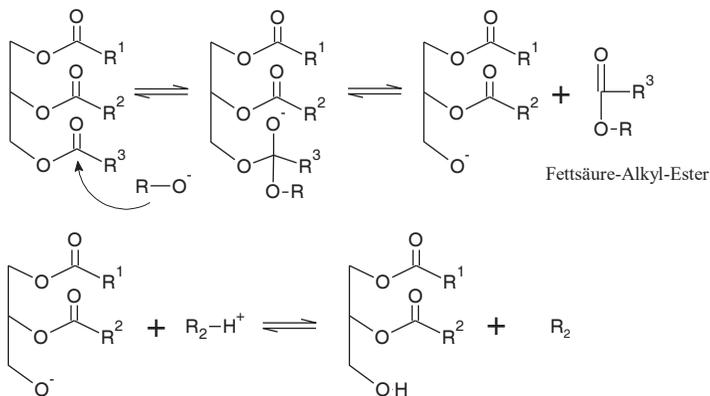
Eigenschaften	Einheit	Grenzwerte		Prüfverfahren
		min.	max.	
Cetanzahl		51,0	-	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144 EN 16715
Dichte bei 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	820,0	845,0	EN ISO 3675 oder EN ISO 12185
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	% (m/m)	-	8,0	EN 12916
Schwefelgehalt	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Wassergehalt	% (m/m)		0,020	EN ISO 12937
Fettsäure-Methylestergehalt	% (V/V)	0	7,0	EN 14078
Oxidationsstabilität	g/m <sup>3</sup>	-	25	EN ISO 12205
	h	20	-	EN 15751
Viskosität bei 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	2,000	4,500	EN ISO 3104

## 2.1.2 Weitere Kraftstoffe für die dieselmotorische Verbrennung

### *Biodiesel*

Biodiesel (Abk. FAME, engl. Fatty-Acid-Methyl-Ester) sind umgeesterte Pflanzenöle (Triglyceride) aus z.B. Raps-, Soja, Palm-, Kokos oder Sonnenblumenöl. Durch die Umesterung wird eine Viskositätsabnahme erreicht, die notwendig ist, damit der Kraftstoff bei der Verbrennung im Dieselmotor einerseits homogen verteilt ist. Andererseits führen zu hohe Viskositäten dazu, dass die Einspritzpumpe aufgrund nicht ausreichender Komprimierbarkeit mit genügend Kraftstoff gefüllt werden kann, die ein Verlust der Leistung zur Folge haben kann (Knothe, 2005). Aus wirtschaftlichen Gründen eignet sich Methanol für die Umesterung am besten. Die Verwendung von Ethanol als Substitut für Methanol ist möglich und wird aufgrund hoher Zuckerrohrvorkommen in Brasilien in der Biodieselerstellung genutzt (Silva et al., 2011). Als Katalysatoren kommen Säuren oder Alkalimetalle infrage. Im Folgenden wird auf den Reaktionsmechanismus der Umesterung, unter Verwendung eines basischen Katalysators, näher eingegangen (siehe Abbildung 1):

Zu Beginn reagiert das Alkalimetall (z.B.: Natriummethanolat) mit dem Alkohol zu einem Alkoholat. Dieser ist in der Lage, einen nucleophilen Angriff auf das  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe des Triglycerids durchzuführen. Daraufhin spaltet sich der erste Fettsäure-Alkyl-Ester ab, da der daraus entstehender Zustand energetisch günstiger ist. Als Zwischenprodukt entsteht neben dem Ester ein Diglycerid. Letztere reagiert nach dem gleichen Schema weiter mit dem Alkoholat, bis nur noch Glycerin übrig ist. Insgesamt benötigt man für die Umesterung von einem Mol Triglycerid drei Mol Methanol. Als Endprodukt entstehen drei Mol FAME und ein Mol Glycerin.



R: Alkoholrest

$R_2$ : Base

$R^1, R^2, R^3$ : Fettsäurereste

Abbildung 1: Reaktionsschema der Biodieselherstellung

Auf europäischer Ebene ist die FAME-Qualität durch die DIN EN 14214 festgelegt. Tabelle 2 zeigt einen Auszug aus dieser Norm. Auf zwei wesentliche Parameter aus dieser Norm wird in dieser Arbeit mehrfach eingegangen: Hierzu gehört zum einen die *Säurezahl*. Sie gibt die Menge an Kaliumhydroxid an, die notwendig ist, um freie Fettsäuren in 1 g FAME zu neutralisieren. Freie Fettsäuren entstehen während der Alterung z.B. durch Hydrolyse. Zum anderen wird die *Oxidationsstabilität* nach der Rancimat-Methode mehrfach bestimmt. Diese Methode wird in Kapitel 3.7 näher beschrieben.

Tabelle 2: Biodiesel-Spezifikation nach DIN EN 14214 (Auszug)

Eigenschaften	Einheit	Grenzwerte		Prüfverfahren
		min.	max.	
Fettsäure-Methylester-Gehalt	%(m/m)	96,5	-	EN 14103
Dichte bei 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 oder EN ISO 12185
Viskosität bei 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	101	-	EN ISO 2719 oder EN ISO 3679
Cetanzahl	-	51,0	-	EN ISO 5165
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosionsgrad	Klasse 1		EN ISO 2160
Oxidationsstabilität (bei 110 °C)	h	8,0	-	EN 14112 oder EN 15751
Säurezahl	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Iodzahl	g Iod/100 g	-	120	EN 14111 oder EN 16300
Gehalt an Linolensäure-Methylester	%(m/m)	-	12,0	EN 14103
Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäure-Methylestern mit mehr als 4 Doppelbindungen	%(m/m)	-	1,00	EN 15779
Methanol-Gehalt	%(m/m)	-	0,20	EN 14110
Monoglycerid-Gehalt	%(m/m)	-	0,70	EN 14105
Diglycerid-Gehalt	%(m/m)	-	0,20	EN 14105
Triglycerid-Gehalt	%(m/m)	-	0,02	EN 14105
Gehalt an Gesamt-Glycerin	%(m/m)	-	0,25	EN 14105
Wassergehalt	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg	-	24	EN 12662

Pflanzenöle besitzen ein typisches Fettsäuremuster, das sich je nach Sorte des Pflanzenöls in der Kettenlänge und Anteil der Doppelbindungen unterscheidet (siehe Tabelle 3). Dabei ist das Fettsäuremuster der Pflanzenöle mit denen des Biodiesels identisch (Lang et al., 2001). Das Fettsäuremuster hat einen entscheidenden Einfluss auf physikalische- und chemischen Eigenschaften des umgeesterten Produkts (Hoekman et al., 2012; Pinzi et al., 2013; Ramírez-Verdusco et al., 2012; Ramos et al., 2009). Während beispielsweise ein hoher Anteil an Doppelbindungen die Kältestabilität verbessern kann, sind solche Kraftstoffe auch oxidationsanfälliger.

Tabelle 3: Fettsäuremuster verschiedener Pflanzenöle (Henkel, 1979)

Kettellänge der C-Kette: Anzahl der Doppelbindung	Bezeichnung	Trivialname	Rapsöl [%]	Kokosöl [%]	Sonnenblumenöl [%]	Palmöl [%]
6:0	Hexansäure	Capronsäure	-	0,5	-	-
8:0	Octansäure	Caprylsäure	-	8	-	-
10:0	Decansäure	Caprinsäure	-	-	-	-
12:0	Dodecansäure	Laurinsäure	-	48	-	2
14:0	Tetradecansäure	Myristinsäure	-	17	-	-
16:0	Hexadecansäure	Palmitinsäure	6	9	6	42
18:0	Octadecansäure	Stearinsäure	2	2	4	5
18:1	Octadecen-säure	Ölsäure	62	7	28	41
18:2	Octadeca-diensäure	Linolsäure	20	1,3	61	10
18:3	Octadecatri-ensäure	Linolensäure	9	-	-	-
20:0	Eicosansäure	Arachinsäure	-	-	0,5	-
20:1	Eicosensäure	Gadoleinsäure	-	-	-	-
22:1	Docosensäure	Erucasäure	2	-	-	-

Der Einsatz von reinem Biodiesel oder Pflanzenöl war bis 2006 für den Verbraucher in Deutschland noch sehr attraktiv, da dieser gegenüber fossilem Diesel steuerliche Vorteile genoss. Ab 2007 und mit Einführung des Biokraftstoffquotengesetz (BioKraftQuG) entfielen die steuerlichen Vorteile für Biodiesel (VDB, 2007; IHK Darmstadt Rhein Main Neckar, 2006; BioKraftQuG, 2007). Zugleich wurde mit dem entsprechenden Gesetz die Mineralölwirtschaft verpflichtet, eine Mindestquote an Biokraftstoffen in den Markt einzubringen (BioKraftQuG, 2007). Für Dieselmotoren, die der EN 590 unterliegen, beträgt die maximal zulässige Beimischungsquote von Biodiesel im fossilen Diesel bis heute 7 % (V/V) (siehe auch Tabelle 1). Obgleich dies der durchschnittlichen Beimischungsquote in Europa entspricht, sind durchaus auch

variable Quoten mit bis zu 30 % (V/V) in Blendkraftstoffen möglich, für die dann gesonderte Anforderungsnormen, beispielsweise die EN 16709 gelten (Naumann et al., 2016).

Der Anteil des Biodiesels im Dieselmotorkraftstoff ist meistens eine Mischung aus Rapsöl- (Abk.: RME), Palmöl- (Abk.: PME), Sojaöl- (Abk.: SME) und Kokosnussölmethylester (Abk.: KME). Die Biodieselsorten haben gemein, dass sie sich in ihrem Fettsäuremuster und damit sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, unterscheiden. Die Beimischung von PME, das sehr viele gesättigte FAME enthält, ist für den Wintereinsatz beispielsweise eher ungeeignet, sodass dieser im Winterdiesel nur geringfügig beigemischt wird. Insgesamt macht der RME in Deutschland den Hauptanteil aus. (UFOP, 2014b)

Biodiesel, das aus umgeesterten Pflanzenölen gewonnen wird, zählt zu den Biokraftstoffen der ersten Generation (International Energy Agency, 2008). Diese stehen allerdings in der Kritik, weil die notwendige landwirtschaftliche Fläche für den Anbau der Pflanzen in Konkurrenz mit dem Anbau von Lebensmitteln steht. Hierbei hat sich medial der Begriff *Teller-Tank* etabliert, sodass über Biodiesel im Allgemeinen kontrovers debattiert wird: Nachfolgend sind Argumente genannt, die von den Befürwortern der Biokraftstoffe der ersten Generation vertreten werden: So gibt es sowohl für Energiepflanzen, als auch für Lebensmittel genügend Fläche (VDB, 2011; UFOP, 2014a). Die eigentliche Ursache von Armut und Hunger sei durch Kriege, politische Unruhen, Diktatoren, klimatischen Bedingungen und ineffizienten Erntemethoden verursacht, nicht aber durch die Biokraftstoffproduktion (VDB, 2013; UFOP, 2014a). Der während der Ernte von Raps anfallende Rapsschrot (ca. 60 %), der für die Biodieselproduktion nicht verwertet wird, ist sehr eiweißhaltig und wird für die Futtermittelproduktion genutzt (VDB, 2011; UFOP, 2014a). Es muss allerdings auch kritisch gegenübergestellt werden, dass aufgrund der zunehmenden Weltbevölkerung zwangsläufig auch der Bedarf an landwirtschaftlicher Fläche steigen wird. Mittel- und langfristig wird der konventionelle Biodiesel aus essbaren Pflanzenölen damit eher einen schwierigen Standpunkt haben.

Dass Biodiesel der ersten Generation nicht zwangsläufig in Konkurrenz mit den Anbauflächen stehen muss, zeigen auch folgende Beispiele: So kann Biodiesel auch aus der Verwertung von Altspeseölen, die beispielsweise in der Gastronomie anfallen, hergestellt und genutzt werden (Mittelbach, 2003; Whitaker et al., 2010; Bohl et al., 2017; Pleanjai et al., 2009). Die Nutzung von *Jatropha*, einer Pflanzenart, die auch auf unproduktiven Böden wächst, zeigte anfangs Potenziale (Trabucco et al., 2010). Aufgrund hoher ungesättigter FAME-Anteile im *Jatropha* neigt dieser allerdings zur erhöhten Oxidation (Acharya et al., 2017). Außerdem stellt dieser Kraftstoff aufgrund seines exotischen Charakters und mit Blick auf Kultivierung eine Herausforderung für die Landwirte dar (Kant und Wu, 2011; Edrisi et al., 2015).

### *Synthetische Kraftstoffe und fortschrittliche Biokraftstoffe*

Eine Weiterentwicklung stellen synthetische Kraftstoffe dar. Durch thermochemischen Verfahren, wie beispielsweise die Fischer-Tropsch-Synthese, können langkettige Alkane erhalten werden (Campanario und Gutiérrez Ortiz, 2017; Bezergianni und Dimitriadis, 2013; Saeidi et al.,



2015). Kraftstoffe die aus der Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen werden, sind auch als XtL-Kraftstoffe bekannt. In dieser Terminologie steht das  $X$  für die entsprechende Kohlenstoffquelle, die z.B. aus Erdgas (Gas-to-liquid; Abk.: GtL), Biomasse (Biomass-to-liquid; Abk.: BtL) oder Kohle (Coal-to-liquid; Abk.: CtL) stammen kann (Ridjan et al., 2016). Kraftstoffe, die aus regenerativ gewonnenem Wasserstoff – z. B. Solar- oder Windenergie – und Kohlenstoffdioxidgasen – z.B. aus Industrieprozessen – erzeugt werden, werden als e-fuels bzw. im Allgemeinen auch als Power-to-liquid-Kraftstoffe bezeichnet (Abk.: PtL). Die aromaten- und schwefelfreien XtL-Kraftstoffe zeichnen sich besonders durch ihre hohe Reinheit gegenüber konventionellem Dieselmotorkraftstoff aus (Popov und Kumar, 2014).

Kraftstoffe aus der BtL-Produktion werden aus landwirtschaftlichen Rest- und Abfallstoffen gewonnen und stehen damit im Idealfall nicht in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion (International Energy Agency, 2008; Schenk et al., 2008; Naik et al., 2010). Daher werden Sie von der Internationalen Energie Agentur als fortschrittliche Kraftstoffe bezeichnet (International Energy Agency, 2011). Die Konversion erfolgt entweder durch biochemische Verfahren, beispielsweise über Fermentation (Kang et al., 2015) oder über enzymatischer Hydrolyse (Poth, 2013), die für die Produktion von Ethanol geeignet sind. Trotzdem stehen auch fortschrittliche Biokraftstoffe teilweise in der Kritik: Die für die Herstellung notwendige landwirtschaftliche Fläche könnte für den Anbau von Nahrungsmittel genutzt werden. In der Folge kann es zur Landnutzungsänderung (engl. Indirect Land Use Change – ILUC) kommen, in der für den Anbau von Nahrungsmitteln auf neue Flächen ausgewichen werden muss (Garraín et al., 2016; Searchinger et al., 2008). Zudem ist mit der Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation auch eine Umverteilung der Ressourcen (z.B. Wasser) vorgegeben, die sonst für den Anbau von Nahrungsmitteln genutzt werden könnten (Smolker et al., 2007).

Auf Basis von Algen erzeugte Kraftstoffe – auch Biokraftstoffe der dritten Generation genannt – stellen mit die fortschrittlichste Biokraftstoffentwicklung dar. Sie stehen nicht in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion und können auf nicht-landwirtschaftlichen Flächen erzeugt werden (Alam et al., 2015; Alaswad et al., 2015). Allerdings scheint derzeit noch die Skalierung der Pilotanlagen für höhere Mengen eine Herausforderung darzustellen, sodass sie für den Massenmarkt derzeit noch keine bedeutende Rolle spielen (Alam et al., 2015; Bhatia et al., 2017; Darzins et al., 2010).

Hydrierte Pflanzenöle (Hydrotreated-Vegetable-Oil; Abk.: HVO) werden ebenfalls als fortschrittliche Biokraftstoffe bezeichnet, obwohl für deren Erzeugung auch Pflanzenöle verwendet werden. Allerdings kann für die Herstellung von HVO auf eine Vielfalt von Ölen ausgewichen werden, die nicht zwangsläufig mit Nahrungsmitteln konkurrieren müssen. Hierzu zählen beispielsweise Pflanzenöle, die nicht als Lebensmittel geeignet sind, Altöle oder Öle und Fette aus Schlachtabfällen. Abbildung 2 zeigt den Reaktionsweg zur Bildung von HVO aus Fettsäuren durch Hydrierung von Wasserstoff an den Doppelbindungen und am Sauerstoff: Der Prozess erfolgt unter Einsatz von Kobalt- oder Nickelmolybdän-Katalysatoren, bei Temperaturen von 250 bis 400 °C und einem Wasserstoffpartialdruck von 100 bis 180 bar (Popov und Kumar,

2014; Elliott, 2007). Im Ergebnis erhält man verzweigte und unverzweigte Alkane, die frei von Doppelbindungen und Aromaten sind und damit den Fischer-Tropsch Kraftstoffen sehr ähneln. Bei Bedarf kann der Isomerisierungsgrad mithilfe von Hydrocracking erhöht werden (Huber et al., 2007; Neste, 2016). Zudem entsteht Propangas, das zu kommerziellen Zwecken weiter verwendet werden kann.

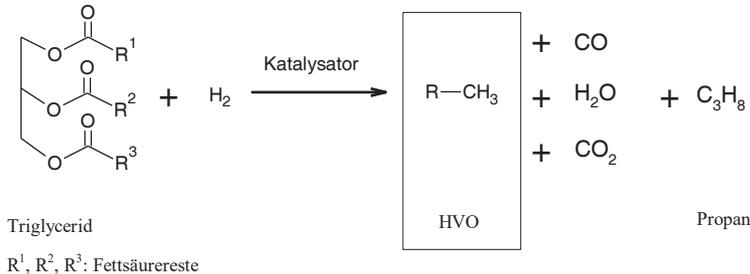


Abbildung 2: HVO-Herstellung

### *OME-Kraftstoffe*

Eine weitere synthetisch hergestellte und sehr interessante Option sind Kraftstoffe aus Oxymethylendimethylether (Abk.: OME). Je nach Kettenlänge kann OME sowohl im Otto- als auch im Dieselmotor genutzt werden. Für den Dieselmotor eignet sich OME mit der Kettenlänge n=3 bis 5 besonders gut, da diese mit Blick auf Zündwilligkeit und Siedetemperatur dem Dieselmotor sehr ähnelt (Härtl et al., 2017; Burger et al., 2010; Lautenschütz et al., 2016). Wahlweise kann OME dem Dieselmotor additiv zugemischt oder in reiner Form verwendet werden. Die molekulare Struktur enthält Sauerstoffatome und keine C-C Bindungen (siehe Abbildung 3), sodass im Vergleich zu reinem Dieselmotor die Zumischung von OME Rußemissionen senkt und NO<sub>x</sub>-Emissionen konstant bleiben; die Verwendung von reinem OME im Motor verhindert die Rußbildung sogar vollständig, sodass der bekannte Ruß/NO<sub>x</sub>-Trade-off wegfällt (Härtl et al., 2015; Omari et al., 2017). Als Beimischung zum Dieselmotor sei eine Anpassung der vorhandenen Infrastruktur für den Transport der Kraftstoffe nicht notwendig und nur eine geringfügige Anpassung im Motorsystem erforderlich (Liu et al., 2015; Baranowski et al., 2017; Schmitz et al., 2016). In Köllner (2019) wird aufgezeigt, dass mit den heute schon zur Verfügung stehenden Dichtungsmaterialien ein Einsatz von 30 % (V/V) OME als Beimischungsanteil im Dieselmotor möglich wäre. Für den Betrieb als Reinstkomponente muss allerdings mit erheblichen Modifikationen im Fahrzeug gerechnet werden, da beispielsweise Elastomere durch OME gelöst werden könnten (Majewski, 2018). Willems et al. (2017) betonen aber, dass insgesamt ein Umbau für den OME-Betrieb weniger komplex, als für den Betrieb mit Liquefied Petroleum Gas (Abk.: LPG) oder Compressed Natural Gas, sei (Abk.: CNG).

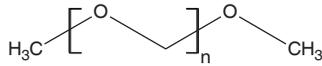


Abbildung 3: Allgemeine Struktur von Oxymethylendimethylether

Für die Herstellung von OME wird zumeist das Carbon Dioxide and Water-to-Liquid-Verfahren (Abk.: CWtL) verwendet. Wasserstoff, der nachhaltig mit regenerativem Strom aus der Elektrolyse erzeugt werden kann, reduziert  $\text{CO}_2$ , das beispielsweise aus Industrieabgasen entnommen wird, und bildet mit ihm Methanol als Zwischenprodukt. Das nachhaltig gewonnene Methanol kann dann über weitere Schritte zu OME-Synthese umgesetzt werden (Jacob und Maus, 2017; Schmitz et al., 2016; Oestreich, 2017). Dabei wird OME als klimaneutraler Kraftstoff bezeichnet, weil die während der Fahrt entstehenden  $\text{CO}_2$ -Emissionen zuvor der Atmosphäre im Herstellungsverfahren entnommen wurden. Zudem weist dieser Kraftstoff zusätzliche Vorteile auf: Nachhaltig erzeugter Überschussstrom, der sonst verloren ginge, kann als Wasserstoff zwischengespeichert und dann bei Bedarf für die Methanol-Synthese verwendet werden (Maus und Jacob, 2015). Zusätzlich ergibt sich über das Methanol-to-Gasoline Verfahren eine zusätzliche Option für das regenerativ gewonnene Methanol, das zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen für den Ottobetrieb genutzt werden kann (Chang, 2007; Galadima und Muraza, 2015). Noch sind die Produktionsanlagen für die OME-Herstellung nicht für den Massenmarkt ausgelegt, jedoch zeigen Untersuchungen von Schmitz et al., dass der OME-Kraftstoff das Potenzial hat, aus ökonomischer Sicht mit dem fossilem Dieselmotorkraftstoff mithalten zu können (2016).

#### *Potenziale von fortschrittlichen und synthetisch hergestellten Biokraftstoffen in Flottenversuchen*

Im Projekt „Diesel regenerativ“ wurde in einem Flottenversuch der Hochschule Coburg und weiteren Partnern ein Kraftstoff aus 93 % HVO und 7 % Biodiesel bzw. 98 % HVO und 2 % Biodiesel in elf Fahrzeugen mit unterschiedlichen Emissionsklassen getestet. Es konnte eine Reduzierung der limitierten Emissionen (Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Partikelmasse) sowie der Aldehyd-Emissionen festgestellt werden, wohingegen die Stickoxid-Emissionen leicht zunahmten (Krahl et al., 2012).

In einem weiteren Flottenversuch der Hochschule Coburg und weiteren Partnern wurde Dieselmotorkraftstoff mit einem regenerativen Anteil aus 26 % HVO und 7 % Biodiesel aus Altspeiseöl („Diesel R33“) erfolgreich an 280 Fahrzeugen getestet (Götz et al., 2016). Der zur EN 590 konformer Dieselmotorkraftstoff, der als Diesel R33 bezeichnet wird, zeigte ein Treibhausgasminderungs-potenzial von 17 % und stellt damit eine besonders nachhaltige Biokraftstoffoption dar (Götz et al., 2016).



In einem Feldversuch der Daimler AG wurden mehrere Mercedes Benz Trucks und Busse erfolgreich mit 100 % HVO getestet (Neste, 2016). Eine Freigabe von HVO, die den Anforderungen der prEN15940 entsprechen, erfolgte für die Heavy-Duty Motoren OM 470, OM 471 und für die Medium-Duty-Motoren OM 936 und OM 934 (Daimler AG, 2016).

In einem Flottenversuch der Continental AG wurde OME erfolgreich getestet. Es konnte dabei gezeigt werden, dass sich mit zunehmendem OME-Anteil im Dieselmotorkraftstoff die CO<sub>2</sub>-Emissionen proportional senken lassen (Continental AG, 2017).

Ein verstärktes Interesse an nachhaltigen Kraftstoffen ist auch in der Luftfahrt zu beobachten (Bwapwa et al., 2017; Chiamonti et al., 2014; Filimonau et al., 2018; Winchester et al., 2015; Yilmaz und Atmanli, 2017): Im Projekt „burnFAIR“ der Lufthansa AG wurde auf der Strecke Hamburg-Frankfurt ein Airbus A321 auf einem Triebwerk erfolgreich mit Biokerosin betrieben. Dem Jet A-1 Kerosin wurden 50 % synthetischer Kerosin auf Basis von Biomasse zugemischt (Deutsche Lufthansa AG, 2014), welcher überwiegend aus hydriertem Jatrophaöl bestand (Deutsche Lufthansa AG, 2014). Neben HVO wurden auch Fischer-Tropsch Kraftstoffe aus beispielsweise Restholz und Reststroh berücksichtigt (Deutsche Lufthansa AG, 2014), die aber mit Blick auf Produktionsverfahren in absehbarer Zeit wohl eine untergeordnete Rolle spielen werden, obwohl sie aus ökologischer Betrachtung dem HVO aus Jatrophaöl überlegen waren (Deutsche Lufthansa AG, 2014). Aus ökonomischer Sicht ist der synthetische Biokerosin dem konventionellen Kerosin aber noch unterlegen (Deutsche Lufthansa AG, 2014).

## 2.2 Kraftstoffalterung

### 2.2.1 Radikalstartmechanismus

Allgemein wird angenommen, dass die in dem mineralölstämmigen und biogenen Kraftstoffe enthaltenen Kohlenwasserstoffe einem autoinitiierten Kettenreaktionsmechanismus unter der Bildung von Alkyl- und Peroxidradikalen unterliegen. Der auch als Autoxidationsmechanismus bezeichnete Vorgang soll im Folgenden näher erläutert werden (Bartz, 1994; Mortier et al., 2010):

*Start:*

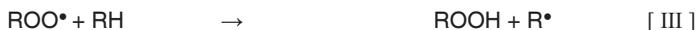
Zu Beginn wird ein Alkylradikal durch thermische Belastung, Licht oder mechanische Belastung gebildet [ I ]:



*Kettenfortpflanzung:*

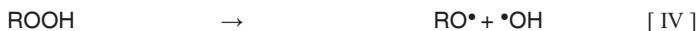
Das so gebildete Radikal kann dann zu Peroxidradikalen hochoxidiert werden [ II ], die ihrerseits weiter reagieren und so weitere Radikale und Carbonsäuren bilden [ III ]:





*Kettenverzweigung:*

Ausreichend hohe Aktivierungsenergie führt zum Zerfall der Hydroperoxiden [ IV ]. Die so gebildeten Radikale können mit weiteren Alkylketten reagieren, die dann als Zwischenprodukte weitere Radikale, Alkohole und Wasser bilden [ V ] [ VI ].



*Kettenabbruch:*

[ VII ] [ VIII ] und [ IX ] zeigen, dass durch Rekombination der Peroxidradikale stabile Endprodukte entstehen, die in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. Polarität der Lösung, sowohl lösliche, als auch unlösliche Produkte bilden können.



Die Alkylradikalbildung wird durch Metallionen zusätzlich katalytisch begünstigt [ X ]. Außerdem können Hydroperoxide, wie in [ XI ] und [ XII ] dargestellt, durch Metallionen in Peroxidradikale zerfallen. Durch Metallionen kann die Kettenfortpflanzung nach [ II ] und [ III ] bzw. die Kettenverzweigung nach [ V ] um weitere mögliche Reaktionspfade ergänzt werden.



## 2.2.2 Alterungsmechanismen in Kohlenwasserstoffen

Nachfolgend werden die Alterungsmechanismen in Kohlenwasserstoffen näher betrachtet:

*Alkane*

Vergleicht man primäre Alkylradikale mit tertiären Alkylradikalen, so stellt man fest, dass Letztere deutlich leichter gebildet werden können. Die elektronenschiebende Wirkung des Alkylrestes hin zum Kohlenstoffatom – auch als +I-Effekt bezeichnet – bewirkt eine Zunahme der Elektronendichte am Kohlenstoffatom (siehe Abbildung 4). Demzufolge können Wasserstoffatome



am Kohlenstoffatom leichter abstrahiert werden (Breitmaier und Jung, 2005). Derartige Radikale könnten dann mit der in Gleichung [ II ] dargestellten Reaktion aus dem vorangegangenen Kapitel beispielsweise mit Sauerstoff zu Peroxidradikalen weiterreagieren.

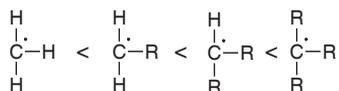
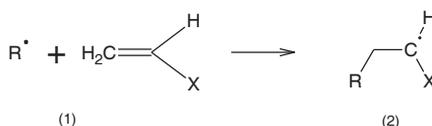


Abbildung 4: Mit zunehmender Alkylierung nimmt die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Alkylradikals zu

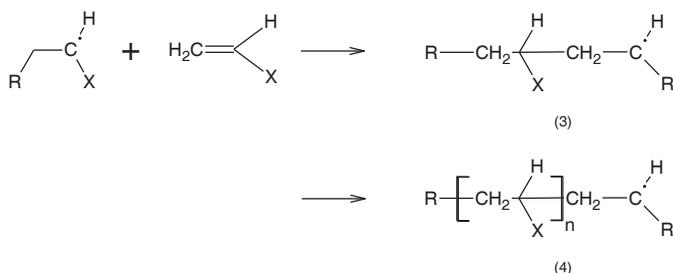
### Alkene

Im nachfolgenden ist die radikalische Polymerisation zu langkettigen Verbindungen dargestellt, die aus Alkenen hervorgehen können (Ernest, 1972):

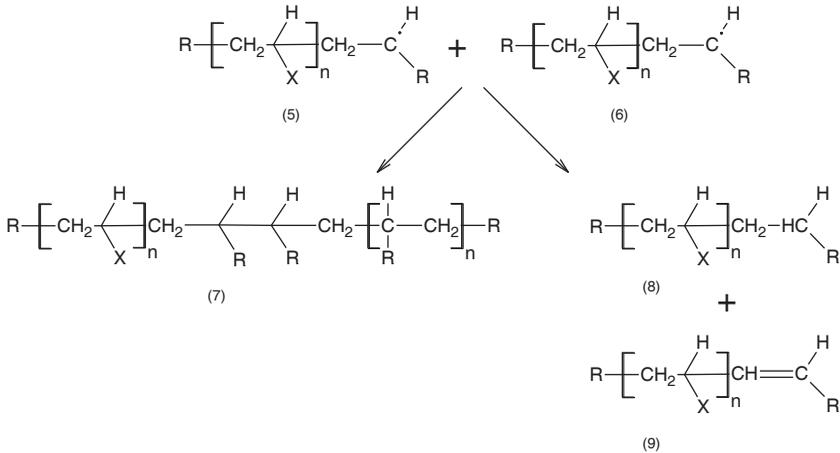
Für den Startmechanismus solcher Reaktionen können initiierte Radikale nach [ II ] – wegen ihres elektrophilen Charakters – auf Alkene addiert werden (1).



Das dabei entstehende Radikal (2) kann seinerseits weitere Alkene angreifen und so weitere Radikale bilden (3). Dieser Vorgang wiederholt sich, sodass es zu einem Kettenwachstum kommt (4).



Zu einem Abbruch der Kettenreaktion kommt es, wenn zwei höhermolekulare Radikale (5)(6) entweder kombiniert werden (7), oder in zwei stabile Produkte disproportionieren (8)(9).



### Alkylaromaten

Aromaten mit Seitenketten weisen eine höhere Reaktivität auf als reine Aromaten. Abbildung 5 zeigt am Beispiel von Toluol die Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Wird ein Wasserstoffatom an der Methylgruppe während des Angriffs eines Radikals abgespalten, erfordert dies wenig Aktivierungsenergie, da das übrige Elektron delokalisiert und somit das Benzylradikal resonanzstabilisiert ist. Wird dagegen ein Wasserstoffatom des Rings abstrahiert, tritt keine Delokalisierung auf, da  $p_x$ - und  $p_z$ -Orbitale senkrecht zueinander stehen. Demzufolge benötigt die Bildung eines Phenylradikals deutlich mehr Aktivierungsenergie (Buddrus, 2003).

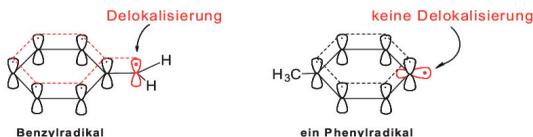


Abbildung 5: Abstraktion eines Wasserstoffatoms am Beispiel von Toluol (nach Buddrus, 2003)

### Polyzyklische Aromaten

In polyzyklischen Aromaten finden sich zwei oder mehrere miteinander verknüpfte Ringsysteme vor. Ihr einfachster Vertreter ist das Naphthalin. Die mesomeren Grenzstrukturen sind in Abbildung 6 dargestellt. Naphthalin besitzt eine Resonanzenergie von 255,6 kJ/mol. Pro Ring entspricht dies einer Energie von 127,8 kJ/mol. Im Vergleich dazu besitzt ein Benzolring eine Resonanzenergie von 150,8 kJ/mol. Demzufolge besitzen Naphthaline eine höhere Reaktivität gegenüber Benzolen mit vollaromatischem Charakter (Breitmaier und Jung, 2005).

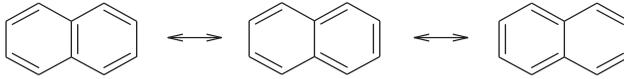


Abbildung 6: Mesomere Grenzstrukturen eines Naphthalin-Moleküls

### 2.2.3 Alterungsmechanismen in Biodiesel

Gerade Doppelbindungen in ungesättigten FAME-Anteilen sind für eine hohe Reaktivität verantwortlich. Die im RME hauptsächlich enthaltenen Ölsäuremethylester, Linolsäuremethylester und Linolensäuremethylester tragen dabei maßgeblich zur Alterung bei, da diese bevorzugt oxidieren können. Dabei ist die Oxidationsgeschwindigkeit auch von der Anzahl der Doppelbindungen abhängig. Im Öl-, Linol-, Linolensäuremethylester liegt diese nach Baltes und Matissek (2011) im Verhältnis 1:12:24 vor. Der zeitliche Verlauf einer Oxidation ist in Abbildung 7 dargestellt. Nach Ablauf der Induktionsperiode bilden sich während der Sauerstoffaufnahme Peroxide, Polymere und leichtflüchtige Abbauprodukte.

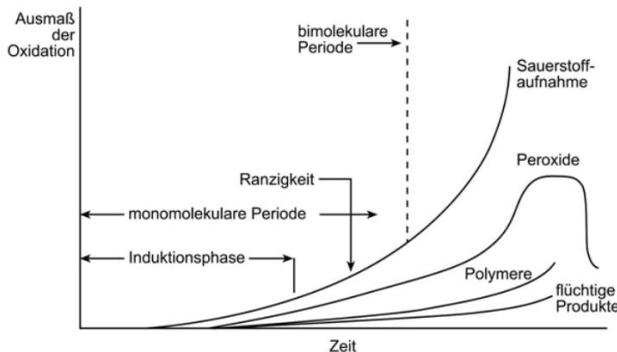


Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf der Oxidation von Fettsäuremethylestern (nach Baltes und Matissek, 2011)

Der in Kapitel 2.2.1 beschriebene Radikalstartmechanismus könnte an ungesättigten Verbindungen in FAME-Verbindungen nach dem in Abbildung 8 dargestellten Reaktionsweg ablaufen (Fang und McCormick, 2006). So sind die bis-allylischen Stellen an den Positionen 11 und 14 am reaktivsten, da dort die elektronenschiebende Wirkung der Doppelbindung am größten ist. Ein Wasserstoffatom an einer bis-allylischen Position ist damit deutlich schwächer an einem Kohlenstoffatom gebunden. Demzufolge kann es aufgrund von thermischer Belastung, UV-Licht und/oder mechanischer Belastung zu einer Radikalbildung an der Alkylkette bevorzugt an Position 11 bzw. 14 kommen. Diese können isomerisieren und damit energetisch günstigere, konjugierte Bindungen annehmen. Die neu gebildeten Radikale an den Positionen 13 bzw. 16

können mit Sauerstoff zu Peroxiden reagieren, die entweder zyklische Zwischenprodukte bilden - die anschließend zu Carbonsäuren, Aldehyde oder Ketone weiter reagieren - oder mit benachbarten Alkylketten zu Dimeren, Trimeren bis hin zu Oligomeren verknüpft werden. Die Oligomere können aufgrund ihrer Polarität und des hohen molekularen Gewichts insbesondere in unpolaren Kraftstoffen ausfallen und Präzipitate bilden.

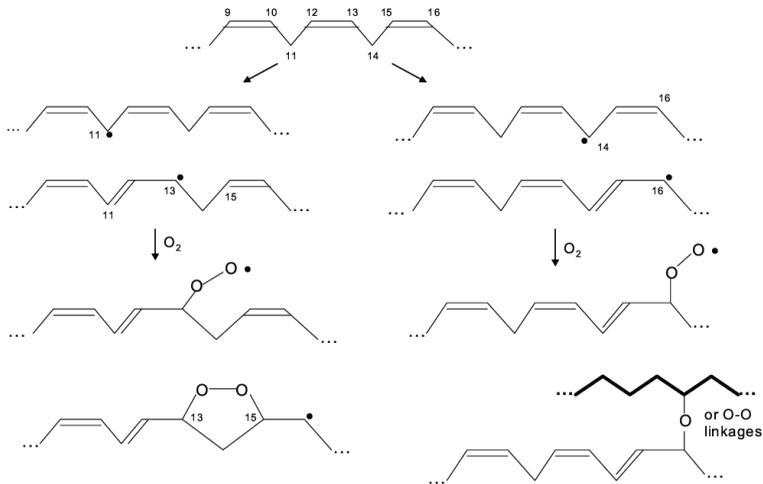


Abbildung 8: Autooxidationsmechanismus ungesättigter Fettsäuremethylester (nach Fang und McCormick, 2006)

In ungesättigten Verbindungen können außerdem als Folge der Oxidation Epoxide gebildet werden. Dies geschieht dann, wenn ein elektrophiles Sauerstoffatom einer Peroxidverbindung an das  $\pi$ -System einer ungesättigten Verbindung addiert wird. Gleichzeitig bildet sich eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Wasserstoffatom und dem Sauerstoff an der Carbonyl-Gruppe. Als Endprodukt entstehen Epoxide in Cis- oder Trans-Konfiguration (Breitmaier und Jung, 2005) und Carbonsäuren (siehe Abbildung 9):

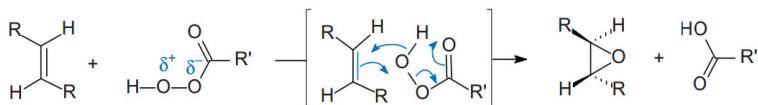


Abbildung 9: Epoxidierung von Peroxycarbonsäuren an ungesättigten Fettsäuremethylestern (nach Latscha und Klein, 1988)

## 2.3 Kraftstoffadditive

Additive sind Komponenten die den Kraftstoffen zugemischt werden, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern und die Einhaltung von Grenzwerten zu erreichen. Die Anforderungen an Kraftstoffe in modernen Motoren können nur noch durch Zugabe geeigneter Additive erfüllt werden (van Basshuysen und Schäfer, 2015). Im Nachfolgenden wird ein Überblick der im Dieseldieselkraftstoff enthaltenen Additive gegeben.

### *Fließverbesserer*

Fließverbesserer sind Additive, die Tieftemperaturmerkmale - wie Filtrier- und Pumpfähigkeit - verbessern. Bei tiefen Temperaturen kommt es aufgrund der Dispersionkräfte zwischen den Paraffinen zu einer Ausscheidung. Während der Abkühlung tritt ab einer bestimmten Temperatur - dem *Cloudpoint* (Abk. CP) - eine Trübung ein, bei der aber Filtrier- und Pumpfähigkeit noch vorhanden sind. Eine weitere Abkühlung führt zur Feststoffbildung, wodurch Pumpen, Filter und Leitungen verstopft werden können. Die Filtrierfähigkeit wird nach dem *Cold-Filter-Plugging-Point* (Abk. CFPP) Verfahren bestimmt (DIN EN 116). Dabei wird die Temperatur ermittelt, bei der der Kraftstoff noch filtrierfähig und störungsfrei fließen kann. Die Zugabe von Additiven wie Vinylester-Copolymere oder Aromatisch-substituierte Polyalkylene (Falbe und Hasserodt, 1978; ATC, 2013) senken den CFPP und gewährleisten somit auch einen sicheren Betrieb im Winter. Dabei können kristallisierfähige Gruppen im Additiv mit den Paraffinkristallen cokrystallisieren, wodurch ein weiteres Wachstum der Kristalle verhindert wird (Bartz, 1994). Die übliche Beimischungsmenge liegt bei 100 bis 200 ppm (ATC, 2013).

### *Korrosionsinhibitoren*

Während der Lagerung von Kraftstoff im Tank kann es zu Korrosionserscheinungen an den Behälterinnenwänden kommen. Wird beispielsweise durch äußere Einflüsse die Metalloberfläche beschädigt, kann es zum Austritt von Eisenionen kommen. Dabei werden Elektronen frei, die in Anwesenheit von Luftsauerstoff und Wasser zu Hydroxidionen reagieren. Treffen Eisenionen und Hydroxidionen zusammen, bilden sich schwer lösliche Rostablagerungen, aus Eisen-(III)-hydroxid. Um Korrosion zu verhindern werden öllösliche Korrosionsinhibitoren hinzugefügt. Hierfür kommen z.B. Aminsalze der Medialansäure infrage (Falbe und Hasserodt, 1978; ATC, 2013). Diese bilden an der Metalloberfläche eine Passivierung, wodurch ein Austritt von Eisenionen inhibiert und eine anschließende Rostbildung verhindert wird (Bartz, 1994). Die übliche Beimischungsmenge von Korrosionsinhibitoren liegt bei 5 bis 100 ppm.

### *Antioxidantien*

Nach dem Autooxidationsmechanismus können Kohlenwasserstoffe während der Alterung Peroxidradikale bilden, die über eine Kettenverknüpfung Dimere, Trimere und Oligomeren bilden. Insbesondere in Blends aus Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel können dabei Präzipitate entstehen, die zu Schäden führen können.



Durch die Beigabe von Antioxidantien können die gebildeten Radikale abgefangen werden. Als geeignet erwiesen sich sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre aromatische Amide. Abbildung 10 zeigt den Reaktionsmechanismus von *Butylhydroxytoluol* (Abk.: BHT). Durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms kann ein Peroxidradikal abgefangen werden. Das dabei entstehende Phenoxyradikal ist mesomeriestabilisiert und in der Lage mit weiteren Peroxidradikalen zu abgesättigten Verbindungen weiter zu reagieren (Bartz, 1994). Die übliche Beimischungsmenge liegt bei 20 bis 200 ppm (ATC, 2013).

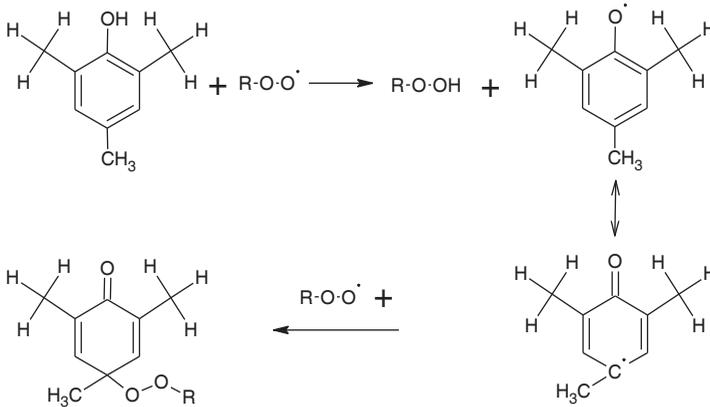


Abbildung 10: Reaktionsmechanismus von sterisch gehinderten Phenolen

Neben künstlich zugegebenen Antioxidantien tragen auch natürliche Antioxidantien wie Vitamin E ( $\alpha$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ -*Tocopherole*) zu einer Stabilitätsverbesserung bei. FAME enthalten derartige Antioxidantien, schon von Natur aus. Abbildung 11 zeigt die Molekülstruktur eines  $\alpha$ -Tocopherol. Der Wirkmechanismus ähnelt dem beschriebenen Mechanismus des BHT aus Abbildung 10. Auch hier wird von der Hydroxygruppe ein Wasserstoffatom abgespalten, das die Peroxid- bzw. Hydroperoxiradikale abfangen kann.

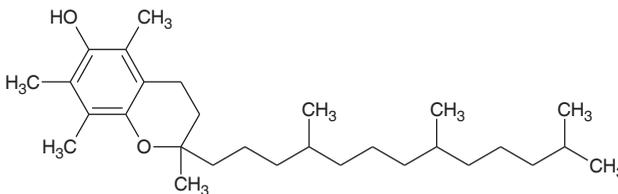


Abbildung 11:  $\alpha$ -Tocopherol

Eine weitere Klasse der natürlichen Antioxidantien stellen die Carotinoide dar, die ihrerseits in zwei Gruppen - den Carotinen und den Xanthophyllen - unterteilt werden (Belitz et al., 2008). Letztere besitzen zusätzlich zur Kohlenwasserstoffkette ein Sauerstoffatom.

#### *Antistatische Additive*

Fließt Kraftstoff während der Befüllung durch das Rohrsystem in Lagertanks, kann es zu einer elektrostatischen Aufladung kommen. Ist die Einströmgeschwindigkeit zu hoch, können die dabei entstehenden Ionen nicht mehr über die Rohrleitungen abfließen. Dabei können die entstehenden elektrischen Felder sich entladen, wodurch es zu Funkenbildung und Explosion kommen kann. Neben einer Verringerung der Abfüllgeschwindigkeit kann durch Zugabe von Salzen die Leitfähigkeit erhöht werden. Durchsetzen konnte sich das unter dem Handelsnamen bekannte ASA-3, das aus drei gleichen Teilen *Chromalkyl-salicylat*, *Calcium-didecyl-sulfosuccinat* und einem Copolymere aus *Lauryl/Stearyl-methacrylat* und *2-Methyl-5-vinyl-pyridin* besteht (Falbe und Hasserodt, 1978). Die übliche Beimischungsmenge solcher Additive liegt bei 1 bis 40 ppm (ATC, 2013).

#### *Cetanzahlverbesserer*

Zur Verbesserung der Cetanzahl werden außerdem Additive, wie beispielsweise 2-Ethylhexylnitrat zugegeben. Derartige Verbindungen bilden während der Verbrennung sehr leicht Radikale, die zur beschleunigten Zündung beitragen und daher für den Dieselmotorbetrieb besonders erwünscht. Die übliche Beimischungsmenge liegt bei ca. 150 bis 2000 ppm (ATC, 2013).

#### *Schmierfähigkeitsverbesserer*

Biodiesel trägt zur Erhöhung der Schmierfähigkeit bei. Dabei bilden die polare Estergruppe und der unpolare Alkylrest im Biodiesel einen Schutzfilm über Metallkomponenten. Dieser trägt dazu bei, dass bewegliche metallische Komponenten geschützt werden. Weil im Dieseldieselfkraftstoff bis zu 7 % (V/V) Biodiesel enthalten sein kann, wird auf die Zugabe von zusätzlichen Schmierfähigkeitsverbesserern verzichtet.

#### *Detergentien/Dispersantien*

Um die während der Verbrennung am Injektor entstehenden Ablagerungen zu minimieren/verhindern, werden dem Kraftstoff Detergentien/Dispersantien beigemischt. Zumeist handelt es sich hierbei um Polyisobutylensuccinimid-Verbindungen (Abk.: PIBSI), die aufgrund eines polaren- und eines unpolaren-Anteils einen Schutzfilm über Metallkomponenten bilden und damit dem Wirkungsmechanismus der Schmierfähigkeitsverbesserer/FAME ähneln. Die übliche Beimischungsmenge von PIBSI beträgt 10 bis 200 ppm (ATC, 2013).

## **2.4 Dielektrische Spektroskopie**

Der in dieser Arbeit entwickelte Prototyp basiert auf dem Prinzip der dielektrischen Spektroskopie, das sich in zahlreichen Anwendungen als sehr robust und zuverlässig erwiesen hat.



Daher werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen zur dielektrischen Spektroskopie näher dargestellt. Grundsätzlich ist die Bestimmung dielektrischer Parameter sowohl in der Zeit- als auch in der Frequenzdomäne möglich.

### 2.4.1 Polarisationsmechanismen

Betrachtet wird ein Kondensator, der an einer sinusförmigen Spannungsquelle angeschlossen ist und zwischen dessen Elektroden ein Dielektrikum vorliegt. Elektronen der Ladung  $Q^-$  oder Protonen der Ladung  $Q^+$  im Dielektrikum erfahren im elektrischen Feld  $E$  eines Kondensators die Kraft  $F$ , die nach Gleichung (1) berechnet wird (Küchler, 2017; Hilhorst, 1998).

$$F = QE \quad (1)$$

Die Kraft  $F$  führt zur Polarisation des Dielektrikums, sodass das ursprüngliche elektrische Feld  $E_0$  durch das im Molekül/Atom gebildete elektrische Feld  $E_{pol}$  überlagert wird (Gleichung (2)). Da die Kräfte entgegengerichtet sind, gilt für die Beträge Gleichung (3).

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_{pol} \quad (2)$$

$$E = E_0 - E_{pol} \quad (3)$$

Die elektrische Verschiebungsdichte  $D$  ist dabei ein Maß für die Dichte der elektrischen Felder bezüglich einer Fläche  $A$ , z.B. der Fläche der Elektroden in einem Plattenkondensator. So gilt für den Betrag der elektrischen Verschiebungsdichte im Plattenkondensator Gleichung (4).

$$D = \frac{Q}{A} \quad (4)$$

Weiterhin ist die elektrische Verschiebungsdichte direkt proportional zur elektrischen Feldstärke. Für den Betrag der elektrischen Verschiebungsdichte gilt dann Gleichung (5). Dabei stellt  $\epsilon_0 = 8,8542 \frac{pF}{m}$  die elektrische Feldkonstante dar.

$$D = \epsilon_0 E \quad (5)$$

Mit Gleichung (2) und (5) und erhalten wir Gleichung (6) bzw. Gleichung (7). Dabei ist  $P = \epsilon_0 E_{pol}$  die elektrische Polarisation. Sie kann als der Anteil bezeichnet werden, der zu einer Feldschwächung führt.

$$D = \epsilon_0 (E + E_{pol}) \quad (6)$$

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (7)$$

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf ein Vakuum zwischen den Elektroden. Durch das Einbringen einer Substanz, beispielsweise einer Flüssigkeit, Feststoff oder Gas, gilt Gleichung (8), wobei  $\epsilon_r$  die relative Permittivität darstellt.

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (8)$$



Im idealen Vakuum beträgt  $\varepsilon_r = 1$  und in Luft als Dielektrikum gilt  $\varepsilon_r = 1,0006$ , wobei oft auch hier näherungsweise  $\varepsilon_r \approx 1$  angenommen wird. Wird ein Dielektrikum zwischen die Elektroden eingebracht, so erhöht sich  $\varepsilon_r$  um einen materialspezifischen Faktor, sodass auch die elektrische Verschiebungsdichte in Gleichung (8) erhöht wird. Bei einer konstanten Elektrodenfläche erhöht sich damit auch nach Gleichung (4) die Ladung  $Q$  zwischen den Elektroden. Eine Erhöhung der Ladung führt nach Gleichung (9) damit zu einer Erhöhung der Kapazität  $C$ .

$$C = \frac{Q}{U} \quad (9)$$

Soll die Permittivität eines unbekanntem Materials bestimmt werden, kann dies über Gleichung (10) erfolgen, wobei  $C_0$  die Leerkapazität des Kondensators und  $C$  die Kapazität des Kondensators mit unbekanntem Dielektrikums darstellt.

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (10)$$

## 2.4.2 Komplexwertige Permittivität

Die in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Polarisationsmechanismen sind mit energetischen Verlusten verbunden, da sowohl das Ausrichten polarer Moleküle als auch durch die Bewegung geladener Ionen aufgrund von Stößen mit benachbarten Molekülen Reibungswärme entsteht. Diese Verluste hängen von der Temperatur  $T$  und der angelegten Frequenz  $\omega = 2\pi f$  ab. Daher wird im Allgemeinen die Permittivität als komplexwertige Funktion beschrieben (Gleichung (11)). Der Realteil der Permittivität beschreibt dabei die Permittivität, die durch die Polarisation verursacht wird. Der Imaginärteil der Permittivität beschreibt die Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste im Dielektrikum und beinhaltet daher zwei weitere Terme, die nach Gleichung (12) durch einen Polarisationsterm  $\varepsilon''_{pol}(\omega, T)$  und einen Term der proportional zur Leitfähigkeit  $\sigma$  ist, beschrieben werden. Aus Gleichung (12) ist ersichtlich, dass besonders bei niedrigen Frequenzen der Term  $\varepsilon''_{pol}(\omega, T)$  vernachlässigt werden kann, da der Leitfähigkeitsterm dominiert.

In der graphischen Analyse der Ergebnisse werden üblicherweise Real- und Imaginärteil der Permittivität als Funktion der Frequenz dargestellt. In der Literatur ist die Frequenz dabei oft logarithmisch dargestellt. Hingegen wird der Real- und Imaginärteil der Permittivität nur teilweise logarithmisch dargestellt. So ist in Kremer und Schönhalz der Imaginärteil der Permittivität als Funktion der Frequenz teilweise doppel-logarithmisch und der Realteil der Permittivität als Funktion der Frequenz nur halblogarithmisch dargestellt (2002). Durch die Logarithmierung des Imaginärteils der Permittivität wird eine Linearisierung der Funktion erreicht.

$$\varepsilon_r(\omega, T) = \varepsilon'_r(\omega, T) - i\varepsilon''_r(\omega, T) \quad (11)$$

$$\varepsilon''_r(\omega, T) = \varepsilon''_{pol}(\omega, T) + \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} \quad (12)$$

Die Verluste im Imaginärteil der Permittivität können mit dem Verlustfaktor  $\tan\delta$  erfasst werden (Gleichung (13)).

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''_r(\omega, T)}{\varepsilon'_r(\omega, T)} \quad (13)$$

Im idealen Kondensator ist der Strom  $I$  und die Spannung  $U$  um  $90^\circ$  phasenverschoben. Reale Kondensatoren sind jedoch verlustbehaftet, die beispielsweise mit einem Parallelersatzschaltbild nach Abbildung 12 (links) beschrieben werden können. Die Verluste werden durch einen Widerstand  $R_p$  beschrieben, der parallel zur Kapazität  $C_p$  geschaltet ist. Fließt nun ein Strom durch den Kondensator, so wird ein Teilstrom auch in  $R_p$  anfallen. In der komplexen Ebene, die im Zeigerdiagramm in Abbildung 12 (rechts) beschrieben wird, eilt der Strom  $I$  der Spannung  $U$  nicht mehr um  $90^\circ$  voraus. Vielmehr weicht  $\underline{I}$  um einen Verlustwinkel  $\delta$  von  $\underline{U}$  ab, da dieser im Widerstand  $R_p$  in Wärmeenergie umgewandelt wird.

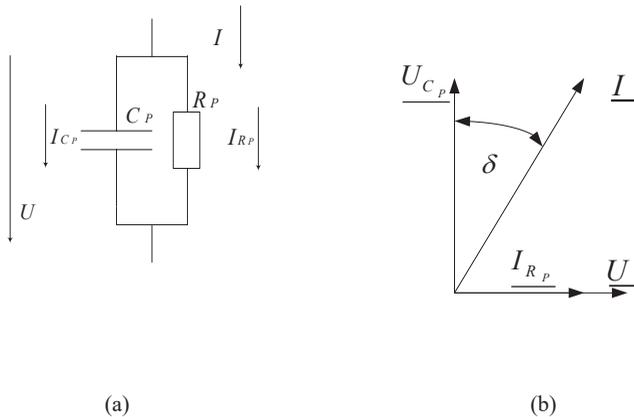


Abbildung 12: Parallelersatzschaltbild eines realen Kondensators (a) und Zeigerdiagramm zum Verlustfaktor (b)

### 2.4.3 Polarisationsmechanismen

Im Wesentlichen werden drei Polarisationsmechanismen unterschieden, auf die im nachfolgenden näher eingegangen wird: (Hippel, 1954; Küchler, 2017; Hippel, 1995)

#### *Verschiebungspolarisation*

In unpolaren Molekülen oder Atomen ist sowohl der positive Kern, als auch die negative Elektronenhülle entsprechend unserer Modellvorstellung nicht starr miteinander verbunden. Durch das Anlegen einer Spannung wird im Kondensator ein elektrisches Feld  $E_0$  erzeugt. Wie in Gleichung (1) dargestellt, werden aufgrund der wirkenden Kraft die Ladungsschwerpunkte innerhalb des Atoms/Moleküls verschoben. Innerhalb des Atoms/Moleküls werden so Dipolmomente induziert, die ein zusätzliches elektrisches Feld  $E_{Pol}$  erzeugen und dem ursprünglichen elektrischen Feld  $E_0$  entgegenwirken (siehe Abbildung 13). In der Literatur sind auch die Begriffe Elektronen- bzw. Deformationspolarisation vorzufinden (Küchler, 2017). Ionisierte Atome erfahren im elektrischen Feld ebenfalls eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte und stellen eine Sonderform der Verschiebungspolarisation dar.

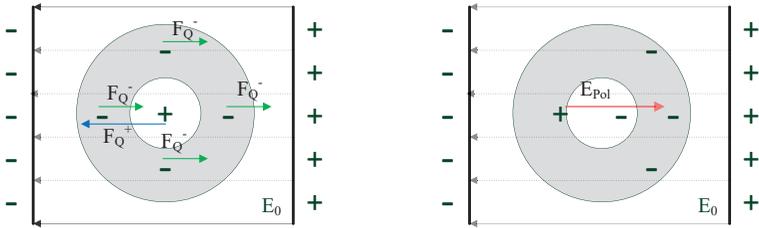


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Verschiebungspolarisation

### Orientierungspolarisation

Die Orientierungspolarisation beschreibt einen Mechanismus, bei dem polare Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, eine durch das elektrische Feld verursachte Kraft nach Gleichung (1) erfahren. Die dabei wirkende Kraft führt zur Orientierung dieser Moleküle im elektrischen Feld. Gleichermaßen wie bei der Verschiebungspolarisation bildet sich ein zusätzliches elektrisches Feld  $E_{Pol}$ , das dem ursprünglichen elektrischen Feld  $E_0$  entgegenwirkt (siehe Abbildung 14).

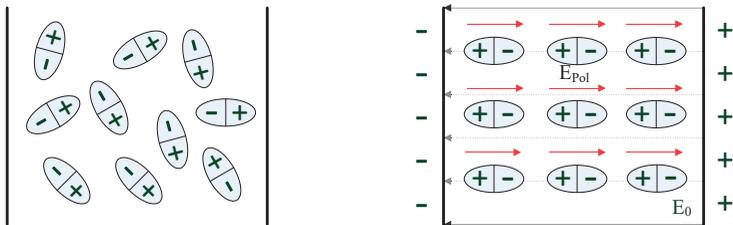


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Orientierungspolarisation

Dipole können entsprechend den in der Orientierungspolarisation beschriebenen Mechanismen dem elektrischen Wechselfeld eigentlich unverzögert folgen. Der dabei gemessene Realteil der Permittivität wird als statische Permittivität  $\epsilon_{stat}$  definiert. Sind jedoch die Frequenzen der angelegten Spannung hoch genug, so können oberhalb dieser Grenzfrequenz  $f$  die Dipole im Dielektrikum dem elektrischen Wechselfeld aufgrund von Trägheit nicht mehr unmittelbar folgen, sodass Polarisationsmechanismen aussetzen. Die Folge ist eine Abnahme der Permittivität  $\epsilon_{stat}$  zu  $\epsilon_\infty$  (Abbildung 15 (links)). Gerade der Übergang von noch beweglichen Molekülen im elektrischen Wechselfeld hin zu nicht beweglichen Molekülen ist aufgrund von Reibungswärme mit Verlusten verbunden. In diesem Bereich hat der Imaginärteil der Permittivität sein

Maximum, dessen Frequenz als Relaxationsfrequenz  $f_r = 1/2\pi\tau$  bezeichnet wird (Abbildung 15 (rechts)), wobei  $\tau$  die Relaxationszeit beschreibt.

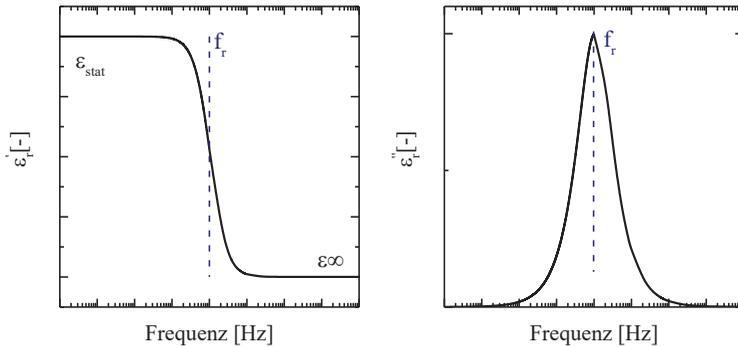


Abbildung 15: Verlauf der Relaxation anhand der Permittivität

Debye entwickelte als erstes eine Funktion für den Real- und Imaginärteil der Permittivität, die die Zusammenhänge der Relaxation beschreiben (1929) (Debye-Relaxation). Die Debye-Gleichungen sind in (14) und (15) dargestellt. Wenn komplexe Mischungen vorliegen, können mehrere Relaxationsprozesse beobachtet werden. Hierzu müssen die Debyeterme dann dementsprechend summiert werden.

$$\epsilon'_r(\omega, T) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (14)$$

$$\epsilon''_{r,pol}(\omega, T) = \frac{\omega(\epsilon_{stat} - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (15)$$

Wenn beispielsweise Relaxationsfrequenzen unterschiedlicher Moleküle sehr nah beieinander liegen oder sich überlagern, können die Debyefunktionen von den experimentellen Daten abweichen. Eine entsprechende Korrekturfunktion wird von Havriliak und Negami vorgeschlagen und kann der entsprechenden Literatur entnommen werden (1967).

### Grenzflächenpolarisation

Aus Gleichung (12) ist ersichtlich, dass bei niedrigen Frequenzen die Leitfähigkeit dominiert. Bei sehr niedrigen Frequenzen können allerdings aufgrund der Grenzflächenpolarisation parasitäre Effekte an den Elektroden auftreten. Bei diesem Mechanismus wandern freie Ladungsträger an die Grenzflächen und lagern sich dort fest. Dabei entsteht eine Raumladungszone zwischen den Elektroden und dem Dielektrikum. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass dieser Effekt auch in einer kolloidalen Umgebung auftreten kann (Lauth und Kowalczyk, 2016) –

vorausgesetzt, an den Grenzflächen der zwei Dielektrika liegt eine unterschiedliche Leitfähigkeit vor. Da sich die Raumladungszone über einen größeren Bereich erstreckt, sind die entstehenden Verluste deutlich höher als die bei der Debye-Relaxation auftretenden Verluste (Kremer und Schönhals, 2002). Abbildung 16 veranschaulicht den Einfluss einer ohmschen und nicht-ohmschen Leitfähigkeit auf die komplexe Permittivität als Funktion der Frequenz. Während die ohmsche Leitfähigkeit keinen Einfluss auf den Realteil der Permittivität hat und ein Anstieg im Imaginärteil festzustellen ist, wird bei noch niedrigeren Frequenzen und im Übergang zum nicht-ohmschen Bereich der Imaginärteil leicht gedämpft, weil anhand der Grenzflächenpolarisation die ohmsche Leitfähigkeit gestört wird. Gleichzeitig ist aber in diesem Bereich auch ein Anstieg im Realteil der Permittivität zu beobachten, weil innerhalb der Raumladungszone ein elektrisches Feld aufgebaut wird, das dem ursprünglichen Feld entgegenwirkt und dieses damit schwächt. Entsprechend der vorangegangenen Erklärung führt die Schwächung des ursprünglichen Feldes dann zur Erhöhung der Kapazität bzw. Permittivität.

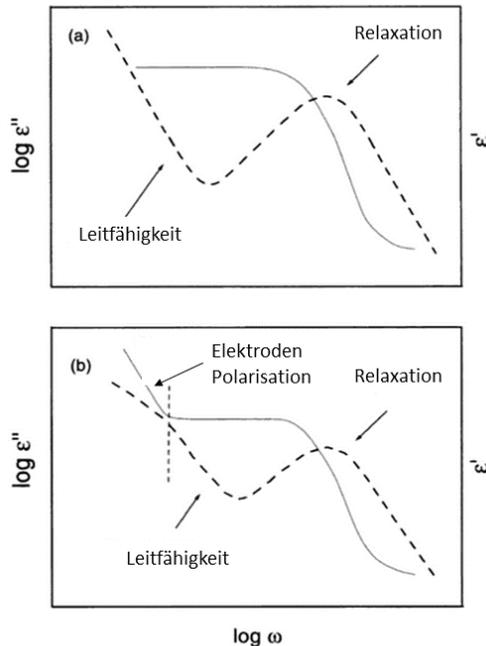


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Übergangs von der ohmschen Leitfähigkeit hin zur nicht-ohmschen Leitfähigkeit der komplexen Permittivität (Kremer und Schönhals, 2002)



## 2.5 Stabilität von Suspensionen

In gealterten Kraftstoffen können Oxidationsprodukte unlösliche Bestandteile bilden, die sedimentieren. Die Sedimentationsgeschwindigkeit dieser unlöslichen Bestandteile gibt dabei Auskunft über die Stabilität der sich dabei bildenden Suspension. Verschiedene Faktoren beeinflussen die Stabilität der Suspension, die im nachfolgenden beschrieben werden: (Pettersen et al., 1997; Gorakhki und Bareither, 2015; Benna et al., 1999; Lauth und Kowalczyk, 2016)

Einerseits hat das Teilchen selbst Einfluss auf die Stabilität einer Suspension. So haben neben Teilchendichte und -größe auch Wechselwirkungen zwischen den Teilchen untereinander Einfluss auf die Stabilität. Die Stabilität einer Suspension nimmt außerdem auch dann ab, wenn die attraktiven Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte) zwischen den Teilchen dominieren. Da Van-der-Waals-Kräfte sehr kurzreichweitige Kräfte sind, müssen sich die entsprechenden Teilchen nah genug sein, damit diese Kraft wirken kann. In der Folge kann es zur Ausflockung oder Koagulation kommen, wobei Erstere ein reversibler und Letztere ein irreversibler Prozess ist.

Hingegen nimmt die Stabilität zu, wenn repulsive Kräfte wirken. Hierbei wird zwischen der sterischen und der elektrostatischen Stabilisierung unterschieden:

### *Sterische Stabilisierung*

Kolloide Teilchen, die von einer Polymerschicht umgeben sind – entweder durch Adsorption oder einer kovalenten Bindung – können sich aufgrund ihrer sterischen Anordnung nicht annähern. Folglich können die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte nicht wirken und die Teilchen stoßen sich aufgrund ihrer sterischen Anordnung voneinander ab (siehe Abbildung 17).

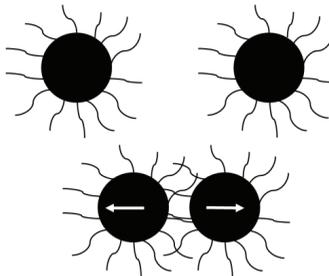


Abbildung 17: Sterische Stabilisierung kolloidaler Teilchen

### *Elektrostatische Stabilisierung*

Sind Ladungen an der Oberfläche eines Teilchens vorhanden, können die Oberflächenladungen durch entsprechende Gegenionen aus dem Lösungsmittel kompensiert werden. Dabei wird eine elektrochemische Doppelschicht, die durch verschiedene Modelle, wie beispielsweise das Helm-

holtz-Modell oder das vom Helmholtz-Modell abgeleitete und erweiterte Stern-Modell, beschrieben werden. Die elektrochemische Doppelschicht auf dem Teilchen wirkt abstoßend und damit stabilisierend, weil auch attraktive Van-der-Waals-Kräfte nicht wirken können.

Auch das dem Teilchen umgebende Lösemittel hat einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität einer Suspension. So ist die Sedimentationsgeschwindigkeit direkt proportional zum Dichteunterschied zwischen dem sinkenden Teilchen und des Lösemittels und indirekt proportional zur dynamischen Viskosität des Lösemittels. Ebenso hat die Polarität des Lösemittels einen Einfluss auf die Stabilität.

## 2.6 Statistische Versuchsplanung – Mischungspläne

Trotz vorgegebenen Grenzwerten in der EN 590 (siehe auch Tabelle 1), kann innerhalb dieser Vorgaben mit einer variablen Zusammensetzung des Kraftstoffes gerechnet werden, die beispielsweise durch die Erdöl-Lagerstätte vorgegeben sind. Weiterhin wird in der neusten Version der EN 590:2013+A1:2017 die Zumischung weiterer kohlenwasserstoffhaltigen Biokomponenten, wie HVO, GTL oder BTL, in unbegrenzter Menge erlaubt, sofern die finale Mischung den Anforderungen der EN 590 entspricht. Damit werden die im Zusammenhang mit Dieseldieselkraftstoffen bestehenden Forschungsaufgaben durch Komplexität und Variabilität der Kraftstoffmischung sehr erschwert, weil es nicht „den“ Dieseldieselkraftstoff gibt. Diese Variabilität wird zu unterschiedlichen Cetanzahlen führen und das Zünd-, Brenn- und Emissionsverhalten unterschiedlich beeinflussen. Aus diesem Grund ist die Entwicklung und Nutzung von Modellsubstanzen als Substitut für realen Dieseldieselkraftstoff schon eine gezielte Methode, um Einflussfaktoren durch die molekulare Zusammensetzung des Kraftstoffes auf das verbrennungsmotorische Verhalten gezielter zu erkennen (Mueller et al., 2016; Anand et al., 2011; Wang und Chen, 2017; Gallant et al., 2009). Ein Teilaspekt dieser Arbeit ist es daher, mithilfe von Modellsubstanzen einen Versuchsplan aufzustellen, um sensorisch und spektroskopisch die Kraftstoffzusammensetzung zu erkennen und Mischungen zu finden, die besonders zur Ablagerung neigen. Um Zeitaufwand und Kosten zu sparen, wird die statistische Versuchsplanung (auch Design of Experiments – Abk.: DOE) genutzt, um die Anzahl der notwendigen Versuche gering zu halten. Grundsätzlich gibt es verschiedene Möglichkeiten, um einen Versuchsplan zu erstellen. So wird der traditionelle Vollfaktorplan, der insbesondere bei einer hohen Anzahl von Faktoren zu sehr vielen Versuchsreihen führen würde, durch sogenannte Screening-Versuchspläne (auch teilfaktorische Versuchspläne) ersetzt. Da diese Screening-Versuche nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, sei hier auf die entsprechende Spezialliteratur verwiesen (Siebertz et al., 2010; Kleppmann, 2013).

In dieser Arbeit werden ausschließlich Mischungspläne (auch Mixture-Design) verwendet, die eine Sonderform der statistischen Versuchsplanung darstellen. Sie kommen immer dann zum Einsatz, wenn bestimmte Parameter in einer Mischung aus  $q$  Komponenten betrachtet werden sollen und diese nicht unabhängig voneinander variiert werden können. Es gilt Gleichung (16),

wonach die Summe der Konzentrationen  $X_i$  aus  $q$  Komponenten, die wahlweise als Volumen-, Mol- oder Gewichtsanteilen angegeben werden kann, 1 (bzw. 100 %) ergibt. Es gilt die Abhängigkeit, dass die  $q$ -te Komponente aus den noch übrigen  $q - 1$  Komponenten berechnet werden kann.

$$0 \leq X_i \leq 1; \sum_{i=1}^q X_i = 1 \quad (16)$$

Nachfolgend sind einige Publikationen aufgelistet, die als Anwendungsbeispiele für Mischungspläne dienen soll:

- Optimierung einer Bitumenmischung (Varanda et al., 2017)
- Bestimmung der Tieftemperatureigenschaften in Asphaltmischungen (Tan et al., 2017)
- Optimierung der Dampfdruckeigenschaften einer Farbmischung (Venceslau et al., 2012)
- Einfluss der Partikelemission in Abhängigkeit der Kraftstoffmischung (Chen et al., 2015)

Mischungspläne unterliegen bestimmten Konstruktionsregeln. Der in dieser Arbeit verwendete Konstruktionsplan entspricht dem Simplex-Lattice-Versuchsplan, auf den im Nachfolgenden näher eingegangen werden soll. Alternative Konstruktionsregeln sind im Simplex-Centroid-, Simplex-Axial- oder im Simplex-Screening-Versuchsplan definiert, werden aber in dieser Arbeit nicht verwendet.

### 2.6.1 Simplex-Lattice-Versuchsplan

Der Simplex-Lattice<sup>1</sup>-Versuchsplan gehört zu den einfachsten und ersten Mischungsplänen und wurden von Scheffé entwickelt (1958). Am Beispiel einer ternären Mischung ist die Anordnung der Versuchspunkte in Abbildung 18 dargestellt. Im Fall eines Simplex-Lattice-Versuchsplans ersten Grades werden keine Mischungen als solche, sondern lediglich die Reinstkomponenten untersucht. In Versuchsplänen höheren Grades wird die Anzahl der Versuchspunkte im Versuchsraum erhöht. So ergeben sich im ternären Versuchsraum und im Simplex-Lattice-Versuchsplan zweiten Grades sechs Versuchspunkte, wobei die Positionen der Versuchspunkte so gelegt sind, dass nur Reinstkomponenten und binäre Mischungen betrachtet werden. Erst im Simplex-Lattice-Versuchsplan dritten Grades sind auch ternäre Mischungen Teil des Versuchsplans, der aus insgesamt zehn Versuchspunkten besteht. Im Simplex-Lattice-Versuchsplan vierten Grades, welcher in dieser Arbeit überwiegend verwendet wird, ergeben sich in einer ternären Mischung insgesamt 15 Versuchspunkte.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Anzahl der notwendigen Versuchspunkte in Abhängigkeit der Anzahl der Komponenten und dem Grad des Polynoms (Cornell, 1990). Üblicherweise

---

<sup>1</sup> Engl. Lattice = Gitter

hat sich die Notation *Simplex lattice design*  $\{q,g\}$  zur Beschreibung des Versuchsraums durchgesetzt. Für eine ternäre Mischung ( $q=3$ ) und bei Verwendung des vierten Polynomgrades ( $g=4$ ) wird demzufolge die Beschreibung des Versuchsraum die Notation *Simplex lattice design*  $\{3,4\}$  verwendet.

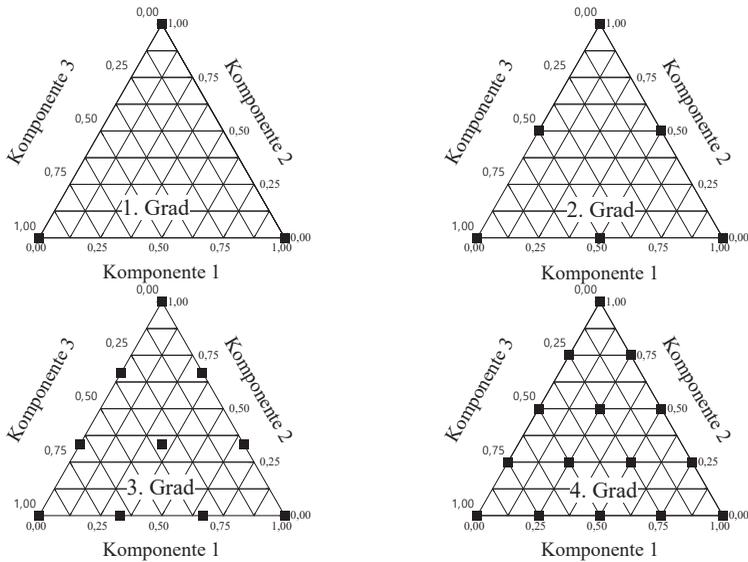


Abbildung 18: Simplex-Lattice-Versuchsplan verschiedenen Design Regeln

Tabelle 4: Anzahl der Gitterpunkte in einem Simplex-Lattice Versuchsplan in Abhängigkeit der Komponenten und des Polynomgrades

		Anzahl der Komponenten q							
		3	4	5	6	7	8	9	10
Grad g	1	3	4	5	6	7	8	9	10
	2	6	10	15	21	28	36	45	55
	3	10	20	35	56	84	120	165	220
	4	15	35	70	126	210	330	495	715

## 2.6.2 Mathematische Modelle im Simplex-Lattice Versuchsraum

Grundsätzlich werden Mischungspläne dazu verwendet, ein Optimum bzw. Pessimum bestimmter Parameter (physikalische Parameter, Geschmack etc.) in einer Mischung aus mehreren Komponenten zu erkennen. Hierzu wird aus den Versuchspunkten im Simplex ein Regressionspolynom entwickelt, das den Versuchsraum abbilden soll. Das von Scheffé (1958) entwickelte Modell, das in der eigenen Literaturrecherche am häufigsten verwendet wurde, soll daher im nachfolgenden betrachtet werden: (Scheffé, 1958; Lazić, 2004; Cornell, 2011a, 2011b)

In den nachfolgenden Gleichungen (17) bis (25) ist  $\hat{y}$  die Responsefunktion des Regressionspolynoms;  $X_i$  die Konzentration der Mischung;  $i, j, h, l$ , die Indizes der Komponenten;  $q$  die Anzahl der Komponenten;  $\beta, \gamma, \delta$  die Regressionskoeffizienten. Letztere beschreiben die Form der Oberfläche der Responsefunktion innerhalb des Versuchsraumes.

### *Polynom ersten Grades*

Im allgemeinen Fall kann für ein Polynom ersten Grades in einem  $q$ -Komponentensystem das lineare Regressionsmodell der Form

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i X_i \quad (17)$$

verwendet werden. Für ein Dreikomponentensystem und einem Polynom ersten Grades ergibt sich aus Gleichung (17) die Gleichung (18).

$$\hat{y} = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 \quad (18)$$

### *Polynom zweiten Grades*

Für ein Polynom zweiten Grades, in dem auch binäre Mischungen auftreten können, gilt die allgemeine Gleichung (19), die auch Wechselwirkungen von binären Mischungen berücksichtigt. Für ein Dreikomponentensystem und einem Polynom zweiten Grades ergibt sich aus Gleichung (19) die Gleichung (20):

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} X_i X_j \quad (19)$$

$$\hat{y} = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (20)$$

### *Polynom dritten Grades*

Polynome dritten Grades können durch die allgemeine Gleichung (21) dargestellt werden, die auch ternäre Mischungen berücksichtigt. Für ein Polynom dritten Grades und ein Dreikomponentensystem kann daraus die Gleichung (22) abgeleitet werden.

$$\hat{y} = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} X_j X_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} X_i X_j (X_i - X_j) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} X_i X_j X_k \quad (21)$$

$$\hat{y} = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \gamma_{12} X_1 X_2 (X_1 - X_2) + \gamma_{13} X_1 X_3 (X_1 - X_3) + \gamma_{23} X_2 X_3 (X_2 - X_3) + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (22)$$

### Polynom vierten Grades

Polynome vierten Grades können durch Gleichung (23) ausgedrückt werden. In einem Dreikomponentensystem vereinfacht sich diese zu Gleichung (24).

$$\begin{aligned} \hat{y} = & \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} X_j X_i \\ & + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} X_i X_j (X_i - X_j) \\ & + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \delta_{ij} X_i X_j (X_i - X_j)^2 + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{iijk} X_i^2 X_j X_k \\ & + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijjk} X_i X_j^2 X_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijkk} X_i X_j X_k^2 \\ & + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} \beta_{ijkl} X_i X_j X_k X_l \end{aligned} \quad (23)$$

$$\hat{y} = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \gamma_{12} X_1 X_2 (X_1 - X_2) + \gamma_{13} X_1 X_3 (X_1 - X_3) + \gamma_{23} X_2 X_3 (X_2 - X_3) + \delta_{12} X_1 X_2 (X_1 - X_2)^2 + \delta_{13} X_1 X_3 (X_1 - X_3)^2 + \delta_{23} X_2 X_3 (X_2 - X_3)^2 + \beta_{1123} X_1 X_1 X_2 X_3 + \beta_{1223} X_1 X_2 X_2 X_3 + \beta_{1233} X_1 X_2 X_3 X_3$$

(24)

Da in dieser Arbeit für die Versuchsplanung ausschließlich das Simplex lattice design {3,4} verwendet wird, bilden die Gleichungen (23) und (24) die Basis zur Berechnung der Responsefunktionen. Um die dafür notwendigen Regressionskoeffizienten zu berechnen, wird Gleichung (25) verwendet.

$$\begin{aligned}
 \beta_i &= y_i \\
 \beta_{ij} &= 4y_{ij} - 2y_i - 2y_j \\
 \gamma_{ij} &= \left(\frac{8}{3}\right)(-y_i + 2y_{iii} - 2y_{ijj} + y_j) \\
 \delta_{ij} &= \left(\frac{8}{3}\right)(-y_i + 4y_{iii} - 6y_{ij} + 4y_{ijj} - y_i) \\
 \beta_{iijk} &= 32(3y_{iijk} - y_{ijjk} - y_{ijkk}) + \left(\frac{8}{3}\right)(6y_i - y_j - y_k) - 16(y_{ij} + y_{ik}) - \left(\frac{16}{3}\right)(5y_{iii} \\
 &\quad + 5y_{iik} - 3y_{ijj} - 3y_{ikk} - y_{jjk} - y_{kkk}) \\
 \beta_{ijjk} &= 32(3y_{ijjk} - y_{iijk} - y_{ijkk}) + \left(\frac{8}{3}\right)(6y_j - y_i - y_k) - 16(y_{ij} + y_{jk}) - \left(\frac{16}{3}\right)(5y_{ijj} \\
 &\quad + 5y_{jjk} - 3y_{iij} - 3y_{jkk} - y_{iik} - y_{ikk}) \\
 \beta_{ijkk} &= 32(3y_{ijkk} - y_{iijk} - y_{ijjk}) + \left(\frac{8}{3}\right)(6y_k - y_i - y_j) - 16(y_{ik} + y_{jk}) - \left(\frac{16}{3}\right)(5y_{ikk} \\
 &\quad + 5y_{ikk} - 3y_{iik} - 3y_{jjk} - y_{iij} - y_{ijj}) \\
 \beta_{ijkl} &= 256y_{ijkl} \\
 &\quad - 32(y_{iijk} + y_{iijl} + y_{iikl} + y_{ijjk} + y_{ijjl} + y_{jjkl} + y_{ijkk} + y_{ikkl} + y_{ijll} + y_{jjkl} \\
 &\quad + y_{ikll}) + \left(\frac{32}{3}\right)(y_{iij} + y_{iik} + y_{iil} + y_{ijj} + y_{jjk} + y_{jjl} + y_{ikk} + y_{jkk} \\
 &\quad + y_{kkk} + y_{iil} + y_{jll} + y_{kll})
 \end{aligned}$$

(25)

### 2.6.3 Varianzanalyse zur Überprüfung der Modelkonformität

Gegeben seien  $N$  Stichproben einer Grundgesamtheit. Es muss überprüft werden, ob alle Erwartungswerte  $\mu$  der Grundgesamtheit übereinstimmen. Hierzu sei die Nullhypothese  $H_0$  gegeben. Die Nullhypothese  $H_0$  ist belegt, wenn für die Erwartungswerte  $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_r$  gilt. Andernfalls gilt die Alternativhypothese  $H_1$ . Weiterhin muss ein Signifikanzniveau  $\alpha$  angegeben werden, das die Wahrscheinlichkeit einer versehentlichen Ablehnung der Nullhypothese angibt. Wird beispielsweise ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,01$  gewählt, so liegt die Wahrscheinlichkeit bei 1 %, eine richtige Nullhypothese als Alternativhypothese zu bestimmen. Um die Nullhypothese zu verifizieren, wird in dieser Arbeit die einfaktorielle Varianzanalyse (engl. Analysis of Variance; ANOVA) durchgeführt, die die Regressionsanalyse mit dem experimentellen Ergeb-



nissen vergleicht und auf Signifikanz überprüft. Zur Berechnung der Signifikanz sind verschiedene Rechenoperationen notwendig, die im nachfolgenden erläutert werden: (Eckey et al., 2002; Fahrmeir et al., 2016; Frost, 2017)

Im ersten Schritt wird die quadrierte Gesamtsummenabweichung *SST* (*total sum of squares*) berechnet. Hierzu werden die Differenz der durch das Experiment bestimmten Funktionswert  $y_u$  und ihrem Gesamtmittelwert  $\bar{y}$  quadriert und anschließend summiert, wobei der Mittelwert mit  $\bar{y} = (y_1 + y_2 + \dots + y_N)/N$  berechnet wird (26). *SST* kann dabei als Streuungsmaß der experimentellen Daten um ihren Mittelwert aufgefasst werden.

$$SST = \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2 \quad (26)$$

Die summierte Differenz der beobachteten und vorhergesagten Funktionswerte wird *SSE* (*sum of squares of the residuals*) bezeichnet (27). *SSE* beschreibt damit den Anteil des Fehlers, der durch das Modell nicht erklärt wird.

$$SSE = \sum_{u=1}^N (y_u - \widehat{y}_u)^2 \quad (27)$$

Die Differenz aus *SST* und *SSE* wird *SSR* (*sum of squares due to regression*) bezeichnet und kann alternativ auch mit Gleichung (28) berechnet werden. Hierbei handelt es sich um die Quadratsumme der vorhergesagten Funktionswerte und den Mittelwerten aus den experimentellen Daten. *SSR* beschreibt damit den Anteil von *SST*, der das Regressionsmodell beschreibt.

$$SR = SST - SSE = \sum_{u=1}^N (\widehat{y}_u - \bar{y})^2 \quad (28)$$

Wie in Tabelle 5 dargestellt, werden die Ergebnisse üblicherweise in einer ANOVA-Tabelle angegeben. Die Freiheitsgrade können folgendermaßen interpretiert werden: *SST* besitzt insgesamt  $N-1$  Freiheitsgrade, wobei  $N$  die Anzahl der Stichproben einer Grundgesamtheit ist. Die Freiheitsgrade für *SSR* beträgt  $p-1$ , wobei  $p$  die Anzahl der Gruppen entspricht, die auf Signifikanz untersucht werden sollen. Die Freiheitsgrade für *SSE* können dann mittels  $N-p$  bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade kann die mittlere Quadratsumme des Regressionsmodells mit dem der Residuen verglichen werden. Das Verhältnis gibt den sogenannten F-Wert (auch Prüfgröße) an (29).

Tabelle 5: ANOVA-Tabelle - Übersicht

Variationsquelle	Freiheitsgrade	Quadratsumme	Mittlere Quadratsumme
Regressionsmodell	$p-1$	$SSR$	$SSR/(p-1)$
Residuen	$N-p$	$SSE$	$SSE/(N-p)$
Total	$N-1$	$SST$	

$$F = \frac{SSR/(p-1)}{SSE/(N-p)} \quad (29)$$

Der bestimmte F-Wert (Prüfgröße) wird mit dem Ablehnungsbereich des Quantil  $F_{(p-1, N-p, \alpha)}$  verglichen, das den meisten mathematischen Formelsammlungen entnommen werden kann. Ist der bestimmte F-Wert größer als  $F_{(p-1, N-p, \alpha)}$ , so liegt die Prüfgröße im Ablehnungsbereich und damit wird die Nullhypothese  $H_0$ , nämlich die Gleichheit der Erwartungswerte, widerlegt. Wenn der F-Wert kleiner als  $F_{(p-1, N-p, \alpha)}$  ist, dann liegt die Prüfgröße außerhalb des Ablehnungsbereichs, sodass die Nullhypothese  $H_0$ , nämlich die Gleichheit der Erwartungswerte, belegt ist.

Zusätzlich kann ein Bestimmtheitsmaß angegeben werden, das die Güte der Regressionsmodelle angibt. Es wird als adjustiertes Bestimmtheitsmaß bezeichnet, weil es um die Freiheitsgrade korrigiert wurde (Gleichung (30)):

$$R_A^2 = 1 - \frac{SSE/(N-p)}{SST/(N-1)} \quad (30)$$

## 2.7 Multivariate Datenanalyse

Die in Kapitel 2.6 beschriebenen mathematischen Modelle zur Beschreibung des Versuchsraumes können ebenfalls zur Kategorie multivariate Datenanalyse eingeordnet werden, jedoch mit der Einschränkung, dass das Ergebnis der Responsefunktion eine eindimensionale Zielgröße ist (siehe dazu z.B. Gleichung (24)). Die eigentliche multivariate Datenanalyse im klassischen Sinn bietet ergänzend dazu auch die Möglichkeit, mehrdimensionale Zielgrößen mit in das Regressionsmodell aufzunehmen. Somit können die im Kapitel Materialien und Methoden vorgestellten sensorisch/spektroskopische Verfahren erlangten Ergebnisse kombiniert ausgewertet werden. Im ersten Schritt ist eine Dimensionsreduktion notwendig, wonach unwichtige Informationen herausgefiltert werden. Solch eine Dimensionsreduktion wird beispielsweise mit der Hauptkomponentenanalyse (*Principal Component Analysis* (Abk. PCA)) erreicht (siehe Kapitel 2.7.1).



Im nächsten Schritt wird versucht, mithilfe von multivariaten Regressionsverfahren (z.B. *Classical Least Squares*, *Principal Component Regression* oder *Partial Least Squares*) ein Regressionsmodell zu erstellen, wonach zwischen Zielgrößen und mehreren Messgrößen/Variablen ein funktionaler Zusammenhang erstellt wird. Die Regressionsmodelle werden in den Kapiteln 2.7.2 bis 2.7.4 beschrieben. Als Zielgröße kann in dieser Arbeit übergeordnet die Kraftstoffzusammensetzung genannt werden, die im Detail aus dem Absorptionssignal der NIR-Spektroskopie und der Permittivität bei verschiedenen Wellenlängen und Frequenzen (Variablen) bestimmt werden.

### 2.7.1 Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal Component Analyse (Abk.: PCA) wurde ursprünglich von Pearson (1901) entwickelt und ab den 1960ern als chemometrische Verfahren eingesetzt (Sharaf et al., 1986; Malinowski, 2002; Kessler, 2005). Wie schon weiter oben genannt, ist das wesentliche Ziel der PCA die Dimensionsreduktion, wozu eine Gruppierung des ursprünglichen Datensatzes notwendig ist. Es sei ein zweidimensionaler Datensatz in Abbildung 19 gegeben: Beispielhaft wurden der Datensatz auf zwei Geraden projiziert. Es ist erkennbar, dass die Projektion des Datensatzes auf die blaue Linie (höchste Varianz) eine bessere Gruppierung der Daten ermöglicht, als dies bei der Projektion auf die rote Linie (niedrige Varianz) der Fall ist. Damit kann das erste wesentliche Ziel der Hauptkomponentenanalyse formuliert werden, nämlich das Finden jener Geraden, die im Datensatz die höchste Variation darstellt. Diese Gerade wird als Hauptkomponente 1 bzw. PC1 bezeichnet und stellt die neue Koordinatenachse in der dimensionsreduzierten Analyse dar. Die zweite Hauptkomponente 2 bzw. PC2 entsprechend der Konvention orthogonal zu PC1 und liegt gleichzeitig im Schwerpunkt der projizierten Daten auf PC1. Im Falle eines mehrdimensionalen Datensatzes liegen alle nachfolgenden Hauptkomponenten orthogonal zu den zuvor bestimmten Hauptkomponenten. Mathematisch handelt es sich bei dieser Vorgehensweise um die Lösung eines Eigenwertproblems: Hierzu muss für die ursprüngliche mittenzentrierte Datenmatrix die Kovarianzmatrix bestimmt werden. Sofern quadratisch, kann für die bestimmte Kovarianzmatrix die Eigenvektoren und Eigenwerte bestimmt werden. Der Eigenvektor mit dem höchsten Eigenwert wird als PC 1 definiert. Da das wesentliche Ziel einer PCA die Dimensionsreduktion ist, können Eigenvektoren mit geringeren Eigenwerten vernachlässigt werden, da sie weniger Informationen enthalten. Üblich ist die PCA-Analyse mit zwei bis drei Hauptkomponenten. Eine ausführliche Vorgehensweise zur Lösung der Eigenwertproblematik findet sich in der entsprechenden Fachliteratur (Schott, 2005). Die projizierten Daten auf der Hauptkomponente werden als Scores (auch Faktorenwerte bzw. Scorewerte) bezeichnet und in eine Scoresmatrix  $T$  (auch Gewichtsmatrix) eingetragen. Die vektorielle Verschiebung der Hauptkomponenten gegenüber dem ursprünglichen Koordinatensystem werden als Loadings (auch Faktorenladungen) bezeichnet und in einer Loadingsmatrix  $P$  eingetragen. Im vorgegebenen Beispiel aus Abbildung 19 wird PC1 als Loadingsmatrix  $P$  definiert, sodass die orthogonale PC2 als die transponierte Loadingsmatrix  $P^T$

bezeichnet werden kann. Zusammengefasst kann die PCA mit Gleichung (31) beschrieben werden: Eine beliebige mittenzentrierte Datenmatrix  $X^{(n \times m)}$  des originalen Datensatzes, die aus  $n$ -Proben und  $m$ -Variablen (z.B. Spektren) besteht, wird in eine transponierte Loadingsmatrix  $P^{(n \times a)}$  und Scoresmatrix  $T^{(m \times a)}$  (auch Gewichtsmatrix) zerlegt, wobei  $P^T$  und  $T$  genauso viele Spalten  $a$  wie Hauptkomponenten, bzw. Scores besitzt. Da die grafische PCA-Analyse oft über die Darstellung der Scorewerte erfolgt, kann Gleichung (31) nach  $T$  umformuliert werden (Gleichung (32)).

$$X = TP^T \quad (31)$$

$$T = XP \quad (32)$$

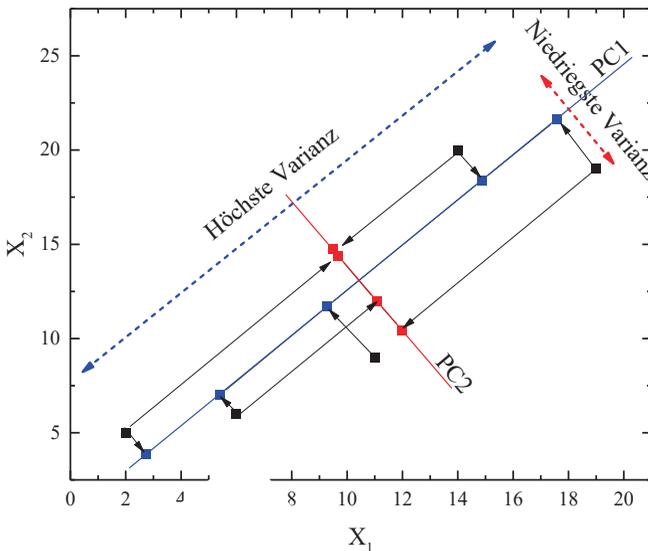


Abbildung 19: Beispieldatensatz zur graphischen Bestimmung der Hauptkomponenten

### 2.7.2 Classical Least Squares (CLS)

Eine Methode zur Bestimmung eines Regressionsmodells kann mit der multiplen lineare Regression (Abk.: MLR) beschrieben werden. Häufig wird die Methode in der Literatur auch als Classical Least Squares (Abk.: CLS) oder Ordinary Least Squares (Abk.: OLS) bezeichnet: (Kessler, 2005; Otto, 2007)



Nach Gleichung (33) kann eine abhängige  $y$ -Variable durch eine Vielzahl an  $x$ -Variablen bestimmt werden. Ziel ist es, die Regressionskoeffizienten  $b_0$  bis  $b_n$  zu bestimmen, wobei  $n$  die Anzahl der Messungen und  $e$  den Fehlerterm darstellen.

$$y = b_0 + b_1x_1 + \dots + b_nx_n + e \quad (33)$$

Gleichung (33) kann für  $n$ -Messungen auch in der Matrixschreibweise dargestellt werden, wobei  $p$  die Anzahl der Wellenlängen bzw. Frequenzen und  $m$  die Komponenten/Bestandteile der Probe darstellen (Gleichung (34) und (35)):

$$\begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} & \dots & y_{1m} \\ y_{21} & y_{22} & \dots & y_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{n1} & y_{n2} & \dots & y_{nm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{np} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1m} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{p1} & b_{p2} & \dots & b_{pm} \end{pmatrix} + e \quad (34)$$

$$Y = XB + e \quad (35)$$

Für ein bestimmtes Gleichungssystem kann nach  $B$  aufgelöst werden, wobei der Fehlerterm  $e$  verschwindet:

$$B = X^{-1}Y \quad (36)$$

Da oft das lineare Gleichungssystem überbestimmt ist, muss nach Lösungen gesucht werden, in der der Fehlerterm möglichst klein ist. Hierzu wird mit einem Vektor  $B^*$  eine Schätzfunktion  $\hat{Y}$  abgeschätzt. Je besser  $B$  und  $B^*$  übereinstimmen, desto kleiner wird  $|Y - \hat{Y}|$  und umso kleiner ist der Fehlerterm. Zur Lösung dieses Minimierungsproblems wird das Least Square-Verfahren angewendet, das hier nicht im Detail beschrieben wird und der Fachliteratur entnommen werden kann (Björck, 1996; Lawson und Hanson, 1995).

Man erhält die geschätzten optimierten Regressionskoeffizienten in Gleichung (37), die dann in Gleichung (35) eingesetzt wird, um die Zielgröße  $Y$  zu bestimmen. Der Fehlerterm bleibt allerdings erhalten und kann mit statistischen Verfahren abgeschätzt werden (Kessler, 2005).

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (37)$$

Der wesentliche Nachteil der CLS ist, dass zur eindeutigen Lösung des Gleichungssystems die Anzahl der Messungen  $n$  genauso hoch gewählt werden muss, wie die Anzahl der Wellenlängen/Frequenzen  $p$ . Wird beispielsweise der Wellenlängenbereich von 400 bis 2200 nm mit einer Auflösung von 1 nm ausgewertet, so sind 1800 unabhängige Messungen für den Kalibrierdatensatz notwendig (Kessler, 2005).

### 2.7.3 Hauptkomponenten Regression (PCR)

Eine weitere Methode zur Bestimmung eines Regressionsmodells stellt die Hauptkomponenten Regression (engl. *Principal Component Regression* (Abk.: PCR)) dar. Die PCR ist eine Kombination aus PCA und CLS. Sind die Scorewerte eines ursprünglichen Datensatzes bestimmt



worden (siehe Gleichung (32)), so kann Gleichung (35) durch Gleichung (38) dargestellt werden: (Kessler, 2005; Otto, 2007)

$$y = Tq + e \quad (38)$$

Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die ursprünglichen X-Daten durch die Scoresmatrix ersetzt wurde und die Anzahl der Regressionskoeffizienten  $q$  gleich der Anzahl der Scores entspricht. Auch hier kann die Zielgröße  $y$  in Abhängigkeit der Scoresmatrix  $T$  mithilfe des Least Square-Verfahren bestimmt werden. Die kalibrationsbedingten Fehler sind in  $e$  dargestellt. Üblich ist auch die Schreibweise in Gleichung (39), die die Kombination aus den Gleichungen (38) und (32) darstellen.

$$y = XPq + e = Xb_1 + e \quad (39)$$

Aus dem zweiten und dritten Term kann Gleichung (40) abgeleitet werden, die damit die Grundlage zur Berechnung des Regressionskoeffizienten bildet, welcher für das Regressionsmodell notwendig ist:

$$b_1 = Pq \quad (40)$$

## 2.7.4 Partial Least Squares (PLS)

Die PLS stellt eine Erweiterung der PCR dar, wobei die PCA-Analyse zu dem ursprünglichen X-Datensatz zusätzlich auch auf den Y-Datensatz angewandt wird. Allerdings werden die Hauptkomponenten hier als PLS-Komponenten bezeichnet (Kessler, 2005). Die Methode wurde von Wold (1974) entwickelt und als chemometrisches Verfahren dann von Gerlach et al. (1979) erstmals eingesetzt. Die Scores  $T$  und Loadings  $P$  für den ursprünglichen X-Datensatz werden mit der PLS-Methode auch für den Y-Zieldatensatz bestimmt, wobei diese üblicherweise dann als Matrizen mit  $U$  (Scores) und  $Q$  (Loadings) bezeichnet werden. In (41) und (42) sind für beide Datensätze die Gleichungen dargestellt: Auch hier besteht der originale Datensatzes aus  $n$ -Proben und  $m$ -Variablen (z.B. Spektren), sodass für die Dimension des X-Datensatzes  $X^{(n \times m)}$  gilt. Die Dimension für den Y-Datensatz beträgt  $Y^{(n \times k)}$ , wobei  $k$  hier die Anzahl der Zielgrößen darstellt. Wird die Regression nur für eine Zielgröße ( $k=1$ ) angewandt, so bezeichnet man dies auch als PLS1-Methode. Für  $k > 1$  wird die Methode als PLS2-Methode bezeichnet. Über die  $W^{(n \times a)}$ -Matrix erfolgt ein Informationsaustausch zwischen den Scores beider Datensätze, wobei  $a$  die Anzahl der PLS-Komponenten darstellt (Gleichung (43)). Die Residuen  $E$  und  $F$  haben die gleiche Dimension wie  $X$  bzw.  $Y$ . Die Dimensionen für die Scores bzw. Loadingsmatrix beider Datensätze betragen  $T^{(n \times a)}$ ,  $U^{(n \times a)}$ ,  $P^{(k \times a)}$  und  $Q^{(k \times a)}$ .

$$X = TP^T + E \quad (41)$$

$$Y = UQ^T + F \quad (42)$$

$$U = TW \quad (43)$$

Für die Regressionskoeffizientenmatrix  $B^{(n \times k)}$  aus Gleichung (35) gilt für die PLS-Methode Gleichung (44), die auch hier die Grundlage zur Bestimmung des Regressionsmodells bilden (Otto, 2007):

$$B = W(P^T W)^{-1} Q^T \quad (44)$$

### 2.7.5 Kalibrierung und Validierung in der multivariaten Datenanalyse

Zur Bildung eines aussagekräftigen Modells ist im Wesentlichen eine geeignete Kalibrierung und Validierung notwendig. Da aus den Daten der Kalibrierung ein Regressionsmodell erstellt wird und daraus nicht zu Kalibrierung gehörende Datensätze untersucht werden, ist die Wahl eines geeigneten Kalibrierdatensatzes sehr wichtig. Die statische Versuchsplanung, insbesondere Mischungspläne, wie sie im Kapitel 2.6 vorgestellt wurden, empfehlen sich hierfür besonders (Kessler, 2005). Damit können der Versuchsraum möglichst gut abgedeckt und die Anzahl der Kalibrierproben gering gehalten werden. Zur Validierung des entwickelten Modells bieten sich verschiedene Möglichkeiten an:

#### *Interne Validierung – Kreuzvalidierung*

Die Kreuzvalidierung, die zu den internen Validierungsmethoden gehört, ist vor allem dann sehr wirkungsvoll, wenn wenige Proben zur Kalibrierung zur Verfügung stehen. So wird bei der vollständigen Kreuzvalidierung jeweils eine Probe aus dem Datensatz entfernt und nicht für die Bildung des Regressionsmodells berücksichtigt. Dieser Schritt wird für jede einzelne Probe im Kalibrierdatensatz wiederholt, sodass genauso viele Regressionsmodelle wie Proben im Kalibrierdatensatz gebildet werden. Eine Validierung erfolgt dann gerade mit der Probe, die für die Bildung des jeweiligen Regressionsmodells ausgelassen wurde. Wenn für die Versuchsplanung ein statistischer Ansatz gewählt wurde, ist die Kreuzvalidierung eher ungeeignet: Ziel der statistischen Versuchsplanung ist es mit wenigen Versuchen den Versuchsraum möglichst vollständig zu abzudecken. Wird nun jeweils eine Probe zur Bildung eines Regressionsmodells weggelassen, kann dies zu unerwünschten Fehlern führen, da jede einzelne Probe einen hohen Einfluss auf das Regressionsmodell hat (Kessler, 2005).

#### *Externe Validierung*

Die externe Validierung ist der internen Validierung grundsätzlich vorzuziehen, da sie robuster ist: Hier sind die Kalibrier- und Validierdatensätze unabhängig voneinander. Wird ein geeigneter Validierdatensatz gewählt, so ist der für das Modell bestimmte Fehler genauer (Kessler, 2005).

#### *Wahl einer geeigneten Anzahl an Hauptkomponenten*

Für alle hier vorgestellten Regressionsmodelle, die zur Gruppierung die PCA nutzt (PCR, PLS), muss die Anzahl der Hauptkomponenten richtig gewählt werden. Der Vorhersagefehler, der sich aus dem Kalibrier- und Schätzfehler zusammensetzt, wird im Regressionsmodell umso

kleiner, je mehr Hauptkomponenten verwendet werden. Deshalb ist die Anzahl der Hauptkomponenten hoch genug zu wählen, um eine Unteranpassung zu vermeiden. Werden allerdings zu viele Hauptkomponenten gewählt, kann es zu einer Überanpassung kommen, da das Rauschen der Daten über die Hauptkomponenten mit in das Regressionsmodell aufgenommen werden (Kessler, 2005).

### *Güteparameter in der multivariaten Datenanalyse*

Nachfolgend werden die Gleichungen vorgestellt, die die Güte zwischen dem vorhergesagten Wert  $\hat{y}$  und dem Referenzwert  $y$  beschreiben: (Kessler, 2005)

Mit dem *RMSE* (*Root Mean Square Error*) wird die Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers unter der Berücksichtigung der Probenanzahl  $n$  berechnet (Gleichung (45)). Sofern sich diese Größe auf die Kalibration bezieht, wird diese Größe auch als *RMSEC* (*Root Mean Square Error Calibration*) bezeichnet. Bei Anwendung auf die Vorhergesagten Werte, z.B. aus der externen Validation, wird die Größe als *RMSEP* (*Root Mean Square Error Prediction*) bezeichnet.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (45)$$

Der *BIAS* bezeichnet den Mittelwert aller Residuen (Gleichung (46)). Der Standard Fehler *SE* (*Standard Error*) wird um dem *BIAS* korrigiert angegeben (Gleichung (47)). Ähnlich wie bei *RMSE* bezieht sich *SEC* (*Standard Error of Calibration*) auf die Kalibration und *SEP* (*Standard Error of Prediction*) auf die Vorhersage. Bei einer guten Kalibration sollte der *BIAS* sehr nahe bei null liegen.

$$BIAS = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)}{n} \quad (46)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i - BIAS)^2}{n - 1}} \quad (47)$$

## **2.7.6 Multisensor Datenfusion**

In dieser Arbeit sollen die sensorisch-spektroskopischen Ergebnisse gemeinsam in einer multivariaten Datenanalyse ausgewertet werden, weshalb eine Kombination der Daten notwendig ist. Hierzu wird die Multisensor Datenfusion genutzt, die das wesentliche Ziel hat, durch Fusionierung der Daten die Informationsqualität zu erhöhen und damit synergistische Effekte zu



nutzen (Mitchell, 2010). Durrant-Whyte (1988) schlagen dabei folgende mögliche Konfigurationen für die Multisensor Datenwendung vor, die die Vorteile einer Multi-sensor Datenfusion beschreiben:

*Komplementär:* Eine Multisensor Konfiguration ist komplementär, wenn die Sensormessgrößen unabhängig voneinander sind und die Kombination der Sensorsignale den Informationsinhalt erhöhen.

*Konkurrierend:* In dieser Konfiguration liefern mehrere unabhängige Sensoren Messgrößen zu gleichen Eigenschaften, um Unsicherheiten und Fehler zu minimieren.

*Kooperativ:* In dieser Konfiguration werden Informationen durch zwei oder mehreren unabhängigen Sensoren gewonnen, die mit einer Einzelsensorlösung nicht möglich gewesen wäre.

Es gibt es mehrere Methoden zur Fusionierung von Sensorsignalen: In der *low-level fusion* werden die Rohsignale von verschiedenen Sensoren (Variablen) in einer gemeinsamen Matrix kombiniert (verkettet). Obwohl nicht unbedingt notwendig, können vor der eigentlichen Kombination der Rohsignale die Daten vorbehandelt werden, um Skalierungsunterschiede – z.B. verursacht durch unterschiedliche physikalische Messbereiche – auszugleichen (Borràs et al., 2015): Eine ausführliche Übersicht zu Skalierungsmethoden wird in van den Berg et al. (2006) vorgestellt. Auch nach der Kombination können Skalierungsmethoden zwischen den Datenblöcken sinnvoll sein, um die Dominanz einzelner Sensorsignale zu minimieren (Westerhuis et al., 1998). Die aufbereiteten Daten werden dann anschließend einer multivariaten Datenanalyse unterzogen. Die *low-level fusion* ist die einfachste Methode, die allerdings dann Nachteile mit sich bringt, wenn große Datensätze vorliegen. Für sehr große Datensätze wird daher die *mid-level fusion* empfohlen: Hierzu werden die einzelnen Sensordaten gruppiert, in dem zunächst Features aus den einzelnen Sensordaten erzeugt werden. Als Features werden oft Scores aus der PCA bzw. PLS genutzt, die anschließend fusioniert werden. (Biancolillo et al., 2014). In der *high-level fusion* werden zunächst Regressionsmodelle aus den einzelnen Sensoren erzeugt und anschließend einem Klassifikationsalgorithmus unterzogen. Die Methoden zur Klassifikation sind sehr vielfältig und sollen in dieser Arbeit nicht näher betrachtet werden. Eine gute Übersicht bietet Krallmann (2005).

In dieser Arbeit wird die *low-level fusion* als ausreichend betrachtet, da mit den Skalierungsmethoden genügend Möglichkeiten vorhanden sind, um eine geeignete Fusionierung der sensorischen Daten zu vollziehen. Abbildung 20 zeigt eine mögliche Multisensor Integration, die von Mitchell (2010) entnommen und für diese Arbeit angepasst wurde: In dem dargestellten Beispiel stellen  $S_1$  bis  $S_n$  die NIR-Absorption in  $n$ -Wellenlängenbereichen dar, die im Fusionsblock  $F_1$  fusioniert werden. Sofern keine einzelnen spektralen Bereiche ausgelassen werden sollen, stellt  $F_1$  das gesamte gemessene NIR-Absorptionsspektrum dar. Anschließend findet eine Integration mit dem Output von  $F_1$  und dem Output von  $Q_1$  statt.  $Q_1$  stellt in dieser Arbeit dabei die statische Permittivität dar. Das hier dargestellte Integrationsmodell unterscheidet sich nach Luo et al. (2002) von der eigentlichen Fusionierung. In der Fusionierung als solche werden



beispielsweise noch die oben angedeuteten Skalierungsmethoden angewandt. In Kapitel 3.9 wird detaillierter auf die Skalierung zwischen den einzelnen Fusionsblöcken eingegangen.

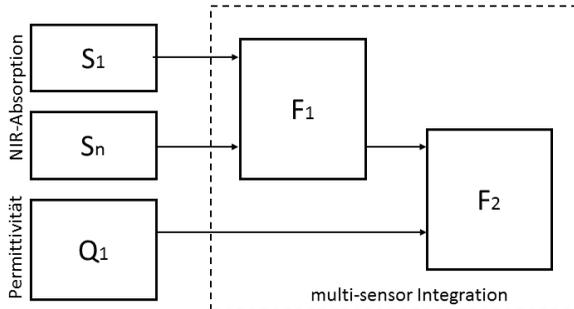


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Multisensor Datenfusion (nach Mitchell, 2010)

## 2.8 Polymorphie

Ein Teilaspekt dieser Arbeit war es zu überprüfen, ob die während der Alterung des Kraftstoffes entstandenen Oxidationsprodukte polymorphes Phasenverhalten aufzeigen. Im Zusammenhang mit organischen Molekülen wurde der Begriff der Polymorphie<sup>2</sup> erstmals 1832 eingeführt (Wöhler und Liebig, 1832). Polymorphie liegt dann vor, wenn bei gleicher chemischer Zusammensetzung die Struktureinheiten der Moleküle unterschiedlich angeordnet sind und sich daraus verschiedene Kristallstrukturen ergeben (Haleblian und McCrone, 1969; Vippagunta et al., 2001). Es werden im Allgemeinen drei Modifikationen ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) des Kristalls unterschieden, wobei die Stabilität der  $\beta$ -Modifikation am höchsten ist ( $\beta > \alpha > \gamma$ ). Darüber hinaus wurde der Begriff des Pseudopolymorphismus eingeführt, der sich auf eine kristalline Struktur bezieht, in der das Lösemittel Teil des Kristalls ist (Nangia und Desiraju, 1999). Grundsätzlich zeigen polymorphe Kristalle unterschiedliche physikalische Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Löslichkeit oder Stabilität (Rodríguez-Spong et al., 2004). Die Bildung polymorpher Kristalle hängt von verschiedenen Einflussfaktoren ab: Einerseits sind intermolekulare Kräfte die wesentlichen Einflussgrößen, die zur Bildung und Wachstum der Kristalle führen (Rodríguez-Hornedo und Murphy, 1999). Andererseits sind äußere Einflussfaktoren wie Druck, Temperatur, Anwesenheit von Kristallisationskeimen, Heiz- und Kühlrate mit dazu beitragend, ob und welche Modifikationen angenommen werden (Müller, 2009). Ebenso können Wechselwirkungen zwischen Kristall und Lösemittel die polymorphe Phasenumwandlung mitbeeinflussen (Gu et al., 2001).

<sup>2</sup> Poly (griechisch): viel; Morphie (griechisch): Gestalt, Form; Polymorphie: etwa Vielgestaltigkeit



Zumeist wird der Einfluss der Temperatur genutzt, um Polymorphie messtechnisch zu erfassen. Als Beispiel sei hier die dynamische Differenzkalorimetrie genannt, in der während des Aufheiz- und Kühlvorgangs die aufgenommene bzw. abgegebene Energie erfasst wird, wenn Kristalle sich bilden oder auflösen (Rodríguez-Spong et al., 2004). Als Alternative wird oftmals auch ein diffuser Lichtstredetektor verwendet, der sensitiver auf Phasenumwandlungen reagiert (Toro-Vazquez et al., 2002). Bewährt hat sich auch die klassische Thermomikroskopie, in der in Abhängigkeit der Temperatur das Kristallisationsverhalten unter dem Mikroskop beobachtet wird (Rodríguez-Spong et al., 2004). Obgleich weder eine dynamische Differenzkalorimetrie noch ein Lichtstredetektor in dieser Arbeit zur Verfügung stand, sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass auch die dielektrische Spektroskopie durchaus als Messsystem zur Erfassung von polymorphen Phasenumwandlungen Anwendung findet (Wu und Lee, 2013; Juszyńska-Gałązka et al., 2013; Wawrzyniak et al., 2013; Masó et al., 2011; Crowe und Smyth, 1950). Daher wurde in dieser Arbeit die dielektrische Spektroskopie als Verfahren genutzt, um mögliches polymorphes Phasenverhalten messtechnisch zu erfassen.

### *Polymorphie an Beispielen*

Das Auftreten von polymorphem Phasenverhalten konnte beispielsweise in Alkoholen (Gombás et al., 2003), Säuren (Romero, 1999) und Fetten (Sato, 2001) nachgewiesen werden. Insbesondere das Phasenverhalten von Monoglyceriden, die beispielsweise in Lebensmittelprodukten enthalten sind, ist gut erforscht (Vereecken et al., 2009). Untersuchungen zeigten dabei, dass gesättigte Monoglyceride, je nach Bedingungen, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation annehmen können (Chen und Terentjev, 2009; Chen et al., 2009; Fredrick et al., 2008). Monoglyceride können im Kraftstoff ebenso vorhanden sein, da diese in geringen Mengen im Biodiesel enthalten sind. So wurde im Biodiesel eine polymorphe Phasenumwandlung nachgewiesen (Chupka et al., 2011; Chupka et al., 2012; Chupka et al., 2014). Die Autoren erwähnen, dass Polymorphie u.a. von der Heiz- und Kühlrate abhängt. Bei zu hohen Kühlraten bleibt für die polymorphe Phasenumwandlung zu wenig Zeit, sodass unmittelbar nach der instabilen  $\alpha$ -Phase, die stabile und schlecht lösliche  $\beta$ -Phasenumwandlung eintritt, die einen höheren Cloudpoint und Schmelzpunkt besitzt. In einer erweiterten Studie der Autoren wird das Verhalten der Kristalle bei einer konstanten Temperaturstudie im Mikroskop beobachtet. In diesen Untersuchungen wurde eine B100-Probe mit 0,6 % Monostearin auf 50 °C erhitzt, anschließend auf 25 °C abgekühlt und über einen längeren Zeitraum bei dieser Temperatur konstant gehalten. Die Kristallbildung erfolgte hierbei sehr zeitverzögert nach 17 Minuten (siehe Abbildung 21). Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass eine zu hohe Kühlrate zu einem niedrigeren Schmelzpunkt bzw. Cloudpoint führen könnten, der möglicherweise innerhalb der Norm liegt, wohingegen dies bei einer realen langsameren Kühlrate bzw. einer konstant niedrigeren Temperatur über einen längeren Zeitraum nicht der Fall gewesen wäre. Auch in Biodieselblends mit Dieselmotortreibstoff konnte eine polymorphe Phasenumwandlung erfasst werden: Hierbei wurde der positive Einfluss von erhöhten Aromaten- und Biodieselanteilen auf die Kältestabilität nachgewiesen, da



dadurch die Löslichkeit der Monoglyceride erhöht wurde, was zur Verringerung des Cloudpoint geführt hat (Chupka et al., 2014).

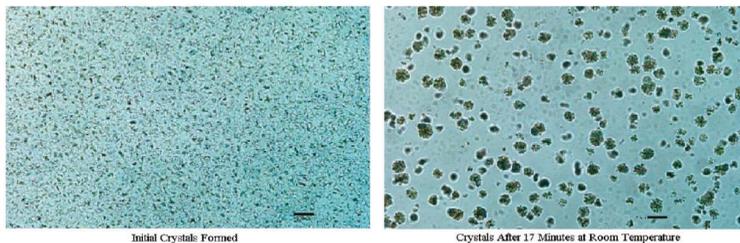


Abbildung 21: Polymorphe Phasenumwandlung von 0,8 % Monostearin in einem B100-Kraftstoff (nach Chupka et al., 2011)



## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Verwendete Kraftstoffe

In dieser Arbeit wurden RME, SME und PME als Biodiesel verwendet. Die Kraftstoffe wurden von der Analytik-Service GmbH (ASG) im August 2014 geliefert.

Weiterhin wurde ein destillierter RME verwendet, der ebenfalls von der ASG geliefert wurde.

Als fossiler Dieselmotorkraftstoff wurde ein CEC (Comité Européen de Coordination) Referenzdieselmotorkraftstoff verwendet, der üblicherweise zur Zertifizierung von Motoren hinsichtlich der Abgasemissionen verwendet wird. Der intern als DK12 bezeichnete Kraftstoff wurde vom Thünen-Institut in Braunschweig zur Verfügung gestellt. Der DK12 wurde als Basiskraftstoff für Blends mit Biodiesel verwendet. Die übliche Bezeichnung für solche Blends folgt der Konvention BX, wobei X dem Biodieselanteil im fossilen Dieselmotorkraftstoff entspricht. Beispielsweise wird mit der Bezeichnung B7 ein fossiler Dieselmotorkraftstoff mit 7 % (V/V) FAME bezeichnet.

Für die Erstellung von Modellkraftstoffen wurden folgende Komponenten verwendet:

Es wurden die n-Alkane n-Undecan (99 %, VWR), n-Dodecan (99 %, VWR), n-Pentadecan (99 %, VWR) und n-Hexadecan (99 %, VWR) verwendet. Ein Gemisch aus Iso-Alkanen mit dem Handelsnamen Shellisol®T wurde als weitere Komponente verwendet. Als aromatische Komponenten wurde Shellisol®A verwendet, eine Mischung aus Alkyl-Aromaten mit 9-Kohlenstoffatomen. Als Biodieselsubstitut wurde Linolsäure-Methylester (99 %, Carl Roth) verwendet, der im Folgenden als C18:2 bezeichnet wird.

Die Prüfberichte zu den Kraftstoffen befinden sich im Anhang.

Weiterhin wurden kommerziell erhältliche Dieselmotorkraftstoffe von verschiedenen Tankstellen in im März 2015 in Coburg bezogen.

### 3.2 Gravimetrische Bestimmung von Rückständen in Kraftstoffblends

In dieser Arbeit wurde eine an die EN12662:2014 angelehnte, aber davon abweichende Methode angewandt, um gravimetrisch Rückstände in Kraftstoffblends zu bestimmen. Die modifizierte Methode wird im Folgenden erklärt:

Im ersten Schritt wurde Filterpapier (Sartorius; Polyamid Membranfilter; Porengröße: 0,45 µm; Durchmesser: 47 mm) vorkonditioniert und bei 110 °C im Wärmeschrank erhitzt. Anschließend wurde das Filterpapier 45 Minuten lang im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Die einzelnen Kraftstoffblends wurden bei 50 °C und 80 %iger Intensität im Ultraschallbad homogenisiert. Danach wurden sie mittels Rüttler (IKA-Vibrax VXR; Stufe 1000) fünf Minuten gerührt.

telt. Wenn Ablagerungen an der Gefäßwand erkennbar waren, wurde die Schüttelprozedur wiederholt, um so alle nicht löslichen Bestandteile in Lösung zu bringen. Anschließend wurde das Filterpapier, dessen Masse zuvor notiert wurde, in einen Büchnertrichter eingelegt, der sich abgedichtet mit einem Gummistopfen auf einer Saugflasche befand (siehe Abbildung 22). Die homogenisierte Kraftstoffprobe wurde auf das Filterpapier dekantiert und anschließend durch Vakuum filtriert. Der Unterdruck kann entweder mithilfe einer Wasserstrahlpumpe oder durch eine Vakuumpumpe (VacUbrand RD-8; Saugvermögen 8,1 m<sup>3</sup>/h) erzeugt werden. In dieser Arbeit wurde letztere Variante bevorzugt. Durch den Unterdruck wird der Kraftstoff durch den Filter gesaugt, wobei unlösliche und große Bestandteile auf dem Filterpapier zurückbleiben. Die Dauer des Saugvorgangs betrug bei einem Probenvolumen von 2 mL 2 Minuten. Anschließend wurde das Filterpapier mit einem unpolaren Lösemittel (n-Heptan) gewaschen und danach im Ofen für 20 Minuten bei 120 °C getrocknet und erneut im Exsikkator für 45 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wurde die Masse des Filterpapiers erneut bestimmt, wobei die Massezunahme auf dem Filterpapier dem Masseanteil der unlöslichen Bestandteile entsprach.

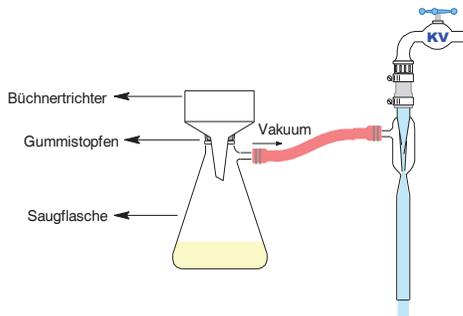


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Vakuum-Filtration

### 3.3 Dielektrische Spektroskopie

Zur Bestimmung dielektrischer Kenngrößen wurde eine Laborapparatur entwickelt, die im Kapitel 4 vorgestellt wird. Als kapazitiver Sensor wurde ein Interdigital Kondensator verwendet. Als Trägermaterial für die Elektroden wurde das hochfrequenztaugliche Rogers 4003-Material verwendet (Rogers Corporation, 2018). Kapazität und Verlustfaktor wurden mit dem E4990A Impedanz Analyzer der Firma Keysight Technologies im spektralen Frequenzbereich von 20 Hz bis 120 MHz (Frequenzdomäne) erfasst.

Weitere Bestandteile des Sensorprüfstandes:

- Peltier-Element (Laird Technologies; Hersteller Nr.: CP1.4-127-045L),
- Kühler für das Peltier-Element (SilvStone SST-HE01),



- Mantel-Widerstandsthermometer PT100 (TMH Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH) Temperaturcontroller (Belektronig HAT Control).
- BNC-Verbindungsstück zwischen Interdigital Kondensator und Impedanzanalyzer (TE Connectivity 5-1634503-1)
- Elektrodenbeschichtung chemisch Nickel/Gold (Smf&More GmbH)

### 3.4 Bestimmung der Stabilität von Suspensionen

Üblicherweise neigt eine Suspension zur Sedimentation. Dabei lagern sich Teilchen in einem Lösemittel unter dem Einfluss der Gravitationskraft oder der Zentrifugalkraft (Ultrazentrifuge) am Gefäßboden ab. Im Allgemeinen findet eine Trennung der einzelnen Teilchen nach ihrer Dichte und Größe statt, wobei die größten und dichtesten Teilchen zuerst sedimentieren. Der Sedimentationsprozess kann allerdings auch durch Wechselwirkungen der Teilchen (Van-der-Waals-Kräfte) untereinander beeinflusst werden. (Lauth und Kowalczyk, 2016)

Um die Stabilität einer Suspension zu bestimmen, werden Sedimentationsanalysen durchgeführt. Hierzu werden beispielsweise Sedigraphen genutzt, in der eine Probe mit Röntgenstrahlen beleuchtet wird. Ein hinter der Probe platzierter Detektor erfasst die durchgelassenen Impulse, wobei eine Proportionalität zwischen den nicht durchgelassenen Impulsen und der sedimentierten Massen besteht. (Brezesinski und Mögel, 1993)

Im Zusammenhang mit Sedimentationsanalysen sind Verfahren bekannt, die auf dielektrischen Kenngrößen beruhen (Pettersen und Sjöblom, 1996; Pettersen et al., 1997; Pettersen et al., 1998). Da kein Sedigraph zur Verfügung stand, wurden in dieser Arbeit die in der Literatur genannten Verfahren, die dielektrisch durchgeführt wurden, genutzt und mit einem weiteren spektroskopischen Verfahren erweitert. Im Folgenden soll dieses Verfahren kurz beschrieben werden: Gealterte Kraftstoffproben wurden durch definiertes Schütteln und gegebenenfalls einer Erhöhung der Probentemperatur in eine instabile aber zunächst homogene Suspension gebracht. Unmittelbar nach dem Schüttelvorgang wurde nach mehreren definierten Wartezeiten ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ , ...) die obere Phase des Vials abpipettiert (siehe Abbildung 23). Die abpipettierte obere Phase wurde anschließend dielektrisch und in einer für Oxidationsprodukten spezifischen Wellenzahl mittels FT-IR untersucht. Unter der Annahme, dass die zu Präzipitat neigenden Oxidationsprodukte polar sind und dieser mit fortlaufender Sedimentationszeit und aufgrund ihrer hohen molaren Masse der oberen Phase fehlen, kann angenommen werden, dass die Permittivität bzw. Extinktion mit fortlaufender Sedimentationszeit  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ , ... abnimmt. Die zeitliche Abhängigkeit des Signals kann damit Auskunft über die Stabilität der Suspension geben.

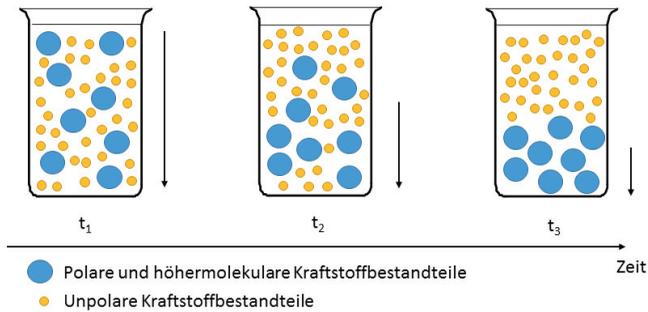


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Sedimentationsprozesses

### 3.5 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie dient zur Erfassung von funktionellen Gruppen in Molekülen, die durch Infrarotlicht zum Schwingen angeregt werden. Alterungsbedingte Veränderungen und Unterschiede in der Zusammensetzung des Kraftstoffs, die mit Veränderungen der funktionellen Gruppen einhergehen, können damit erfasst werden.

In dieser Arbeit wurden zwei Geräte verwendet, da beide Geräte unterschiedliche Wellenlängen/Wellenzahlen abdecken.

#### *Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)*

- Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer Thermo Scientific
- Software: Thermo Scientific Omnic Version 8.3
- Wellenzahlbereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 2500 bis 25000 nm
- Mit ATR (attenuated total reflection; abgeschwächte Totalreflexion)
- Versuchstemperatur: Raumtemperatur

#### *Nahinfrarotspektroskopie (NIR)*

- XDS Rapid Liquid Analyzer der Firma Metrohm
- Software: Vision Spectral Analysis, Version: 4.0.3.0
- Wellenlängenbereich 400 bis 2500 nm
- Versuchstemperatur: 35 °C
- Transmission
- Verwendete Küvetten: 10 mm Einwegküvetten



### 3.6 Gas-Chromatographie mit Massenspektroskopie (GCMS)

Die GCMS-Untersuchungen wurden durchgeführt, um Alterungsprodukte in den Kraftstoffen zu identifizieren. Folgende Parameter gelten für die GCMS-Untersuchungen:

- Agilent GC 7890 A (Gaschromatograph)
- Agilent 5975 C (Massenspektrometer)
- Säule: Zebron Phenomenex ZB-WAXplus (60 m - 0,25 mm Innendurchmesser - 0,25 Filmdicke)
- Probenvorbereitung: 20 µL Probe in 1 mL Diethylether
- Temperaturprogramm: Start bei 80 °C, dann 6 °C/min auf 100 °C, 100°C für 10 min halten, dann 6 °C/min auf 220 °C, 220 °C für 30 min halten; Gesamtlaufzeit: 63,333 min
- Injektionsvolumen: 1 µL
- Inlettemperatur: 280 °C
- Mobile Phase: Helium
- Druck: 23,972 psi
- Split: 10:1
- Software: MSD ChemStation/Enhanced Data Analysis

### 3.7 Rancimat-Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität

Zur Bestimmung und Quantifizierung der Oxidationsstabilität wurde die Rancimat-Methode verwendet, bei der Kraftstoffe thermooxidativ gealtert werden. Hierzu wurden die in der DIN EN 15751 spezifizierten Parameter verwendet. Abbildung 24 zeigt den schematischen Messaufbau: 7,5 g Kraftstoff (2) im Reaktionsgefäß (1) werden in einem Heizblock (3) auf 110 °C erhitzt und mit 10 Liter/Stunde Luft durchblasen. Die während der Alterung entstehenden leichtflüchtigen Abbauprodukte gelangen in eine mit destilliertem Wasser (6) gefüllte Gaswaschflasche (4). In dieser Gaswaschflasche wird mithilfe einer Leitfähigkeitsmesszelle (5) die Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen.

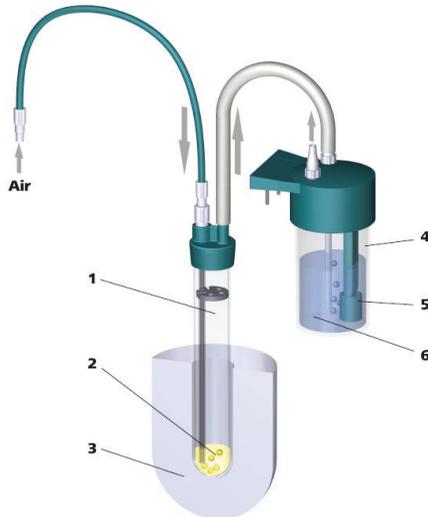


Abbildung 24: Messanordnung der Rancimat-Methode (Metrohm, 2017)

Abbildung 25 zeigt den Leitfähigkeitsverlauf einer RME Kraftstoffprobe über der Zeit. Entsprechend der Abbildung 25 werden in der manuellen Auswertung zwei Tangenten angelegt, deren Schnittpunkt die Induktionszeit darstellt. Alternativ kann die Induktionszeit auch über das Maximum der zweiten Ableitung ermittelt werden. In diesem Beispiel beträgt die Induktionszeit 6,1 Stunde und liegt damit außerhalb der Normgrenze für Biodiesel, welche nach der DIN EN 14214 mindestens acht Stunden betragen muss. Für Dieselmotoren mit einem Mindestgehalt an 2 % (V/V) Biodiesel ist nach der DIN EN 590 eine Induktionszeit von 20 Stunden vorgeschrieben. Bestimmt wurde die Oxidationsstabilität mit dem Biodiesel Rancimat 873 der Firma Metrohm AG.

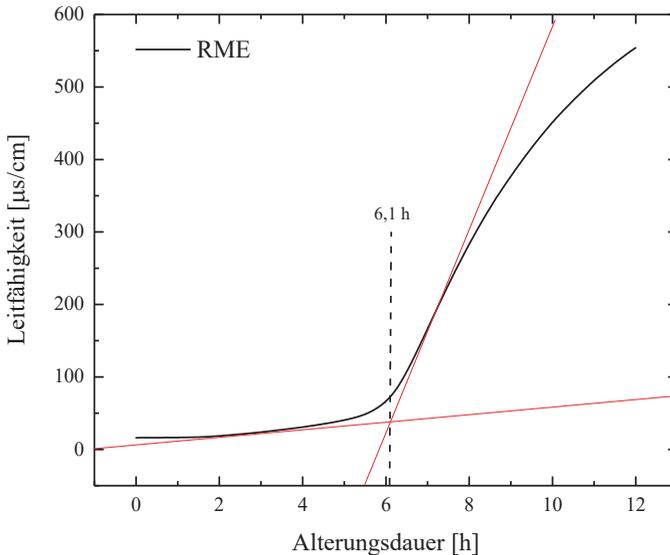


Abbildung 25: Manuelle Bestimmung der Induktionszeit anhand einer graphischen Auswertung der Leitfähigkeitszunahme von RME während der Alterung

### 3.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der hochmolekularen Anteile im Kraftstoff wurde die Gelpermeationschromatographie (GPC) verwendet. Die Trennung der Moleküle erfolgte über Trennsäulen der Firma PSS (PSS SDV (Styrene-divinylbenzene copolymer) 3x30 cm; Partikelgröße 5  $\mu\text{m}$ , Porosität 100  $\text{\AA}$ ). Folgende weitere Parameter gelten für die GPC-Untersuchungen:

- Gerät: Agilent 1260 Infinity Quaternary LC System
- Detektor: Brechzahl-detektor (Agilent 1260 Infinity Refractive Index Detector)
- Temperatur im RI-Detektor und Trennsäulen: 45 °C
- Injektionsvolumen: 100  $\mu\text{L}$
- Flussrate: 0,5 mL/min
- Mobile Phase: Tetrahydrofuran
- Konzentration: 100 mg Analyt pro mL THF

Die Kalibration erfolgte über Polyethylenglycol (PEG) Standards (Agilent PEG Nr: PL2070-0100) im molaren Massenbereich von 196 bis 21300 g/mol. Da sich das hydrodynamische Volumen der Kalibrierstandards von den zu untersuchenden Proben unterscheidet, sind die bestimmten Molmassen relativ zum PEG zu betrachten. Zur Ansteuerung, Kalibration und Auswertung der Ergebnisse wurde die Software PSS WinGPC Unity verwendet.

### 3.9 Methode zur Datenfusion

Für die im Kapitel 4.6 vorgestellte Methode zur Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung ist eine Datenfusion notwendig. Wie in Kapitel 2.7.6 vorgestellt, stehen hierzu verschiedene Fusionsmethoden zur Verfügung. In dieser Arbeit wird ausschließlich die *low-level fusion* genutzt. Dazu werden die spektralen Informationen aus den NIR-Ergebnissen mit denen der Permittivität verknüpft. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 26 dargestellt: So können ohne Skalierung und wie in der Literatur häufig angewandt, die Rohsignale beider Methoden miteinander verkettet und anschließend für die multivariate Datenanalyse freigegeben werden (Winqvist et al., 1999; Cole et al., 2011; Buratti et al., 2004; Apetrei et al., 2012). Da die statische Permittivität für frische Kraftstoffe als skalare und für einen gegebenen Frequenzbereich als konstante Größe betrachtet werden kann (siehe dazu Kapitel 4.3), werden die NIR-Absorptionssignale bei einer einfachen Verkettung mit der statischen Permittivität für eine einzelne Frequenz nach der Fusionierung dominieren. Um die Dominanz der NIR-Absorption zu reduzieren, empfiehlt sich für die statische Permittivität daher eine Skalierung (Westerhuis et al., 1998). Im Folgenden wird die Skalierung mit einem Skalierungsfaktor  $k$  beschrieben, die im Rahmen der Ergebnisdarstellung in Kapitel 4.6.4 variiert wird.

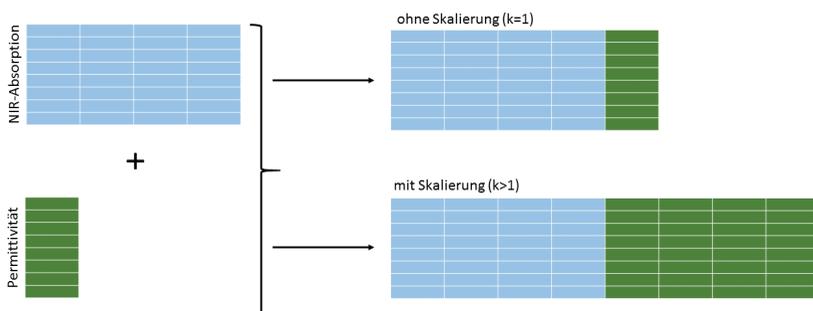


Abbildung 26: Datenfusionierung des NIR- und Permittivitätsdaten unter Berücksichtigung der Skalierung

---

## 4 Ergebnisse und Diskussionen

Abbildung 27 zeigt als Roadmap, wie die zwei wesentlichen Kernaufgaben in dieser Arbeit, nämlich die sensorische Erkennung der Kraftstoffalterung und -zusammensetzung im Rahmen der Ergebnisdarstellung verfolgt wird. In Kapitel 4.1 wird die Entwicklung und der Aufbau des Permittivitätssensors dargestellt, das in seiner Ausführung als Prototyp in einem dafür ausgelegten Sensorprüfstand integriert wird. Hier liegen Parameter wie die Wahl eines geeigneten Trägermaterials, Elektrodendesign und Materialkompatibilität im Fokus. Im darauf aufbauenden Kapitel 4.2 wird das Kalibrationsverfahren des Permittivitätssensors näher erläutert und einer Fehleranalyse am Sensorprüfstand durchgeführt. In Kapitel 4.3 werden Permittivitätsdaten am Beispiel verschiedener Kraftstoffmischungen bestimmt, die zusätzlich mit Daten aus der Literatur verglichen werden. In den Kapitel 4.4 und 4.5 werden eingehenden Alterungsuntersuchungen an verschiedenen Kraftstoffmischungen mit dem Permittivitätssensor durchgeführt: So wird das frequenzabhängige Permittivitätssignal an Kraftstoffen mit verschiedenen Alterungsstufen, unterschiedlichen Kraftstoffmischungen und Temperaturen untersucht. Ergänzend dazu wird das Permittivitätssignal mit laboranalytischen Verfahren gegenübergestellt. Zur Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung werden in Kapitel 4.6 zwei Verfahren vorgestellt: Beide Verfahren nutzen als Kalibrierdatensatz Kraftstoffmodellsubstanzen, die mithilfe von Mischungsplänen reale Kraftstoffmischungen abbilden sollen: Im ersten Verfahren wird das Permittivitätssignal der Modellkraftstoffmischungen bestimmt und daraus eine Responsefunktion erstellt, die den Versuchsraum abbildet. Das erste Verfahren hat, wie noch gezeigt wird, Grenzen, sodass im zweiten Verfahren ein erweiterter Ansatz verfolgt wird: So hat ein NIR-Onboard-Sensor durchaus das Potenzial als Sensor im Automotiv Sektor eingesetzt zu werden (Fournel et al., 2007; Lunati und Fournel, 2008). Daher werden in Kapitel 4.6.2 bis 4.6.4 das Potenzial einer Multisensor Lösung, die Permittivitäts- und NIR-Signale kombiniert, vorgestellt. Anschließend erfolgt eine PLS-Regression, die den Versuchsraum beschreiben soll. Abschließend erfolgt eine externe Validierung mit verschiedenen Kraftstoffmischungen. In den letzten drei Unterkapiteln 4.6.5 bis 4.6.7 werden alterungsrelevante Parameter der Modellkraftstoffe mit laboranalytische Verfahren untersucht und zusätzlich die Stabilität der Suspension (Sedimentationsanalyse) mit dem Permittivitätssensor bestimmt. Im letzten Kapitel 4.7 wird das Verfahren zur Bestimmung der Stabilität auch am Beispiel einer Realkraftstoffmischung vorgestellt.

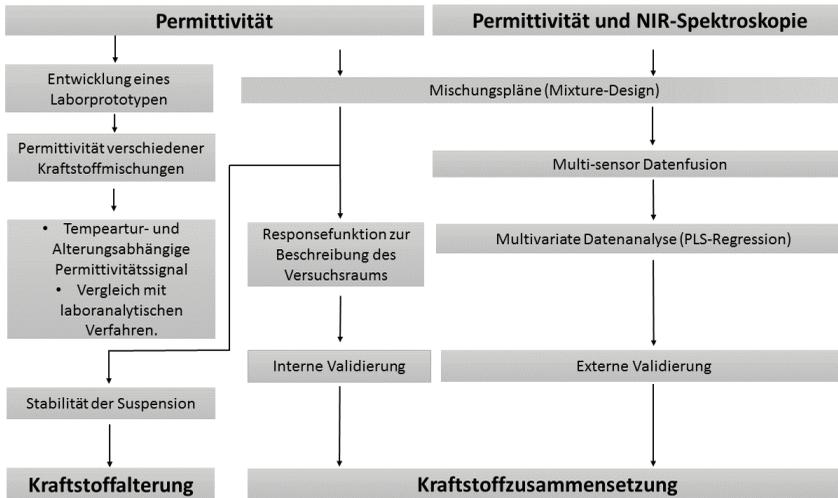


Abbildung 27: Roadmap der Ergebnisdarstellung

## 4.1 Entwicklung und Aufbau des Prototypen

### *Wahl eines geeigneten Sensorelements – Interdigital Kondensatoren*

Zur Erfassung des Real- und Imaginärteils der Permittivität eignen sich kapazitive Sensoren. Hierzu bieten sich Interdigital Kondensatoren an, die bei kompakter Größe und genau definierter Geometrie eine relativ hohe Kapazität vorweisen können. Abbildung 28 zeigt das Elektroden design eines interdigitalen Kondensators, dessen geometrische Ausmaße je nach Anwendungsgebiet variieren. Oftmals wird die Elektrodenstruktur auch als mäanderförmig bezeichnet. Schon Nikola Tesla verwendete ein ähnliches Elektroden Design in einer Erfindungsmeldung (Tesla, 1891). Die Anwendungsbereiche sind sehr weitreichend: So finden sie in Mikro-Elektromechanischen Systemen (MEMS), biochemischen Sensoren, Piezoakustik und Biotechnologie Verwendung (Mamishv et al., 2004). Die interdigitale Elektrodenstruktur befindet sich auf einem nicht leitenden Substrat – zumeist Leiterplatten, die sich für die Massenproduktion eignen – und für dielektrische Untersuchungen direkt in der Flüssigkeit platziert werden (Lvovich, 2012).

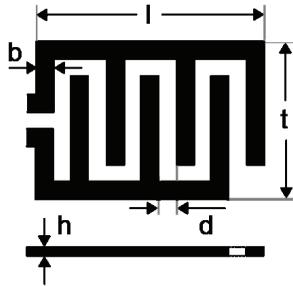


Abbildung 28: Interdigital Elektrodendesign

### *Wahl eines geeigneten Trägermaterials*

In dieser Arbeit wurde mit dem Labor zur Erstellung von Leiterplatten der Hochschule Coburg ein Interdigital Kondensator angefertigt. Zu Beginn wurde als Trägermaterial zunächst das Standard-Leiterplatten-Material FR4 verwendet. Dabei steht das „FR“ für „flame resistant“, weil das aus Glasfasergewebe und Epoxidharz bestehende Material schwer entflammbar ist. Abbildung 29 zeigt die erste Version des in dieser Arbeit entwickelten Interdigital Kondensators.

Die dimensionsspezifischen Daten der Leiterplatte sind nachfolgenden aufgelistet:

- Dimension der Platine: 60x85,5mm
- Dimension der sensitiven Fläche: 29x38mm
- Dicke des Trägermaterials: 0,813 mm
- Elektrodendicke (Kupfer): 35µm
- Leiterbahnabstand: 200 µm
- Leiterbahnbreite: 200 µm

Grundsätzlich kann ein realer Kondensator bei einer angelegten Spannung als Schwingkreis betrachtet werden, der eine induktive und resistive Komponente enthält. In einem Schwingkreis sind Resonanzen möglich, deren Frequenz nach Gleichung (48) berechnet werden kann (Hagmann, 2005). Demnach hängt die Resonanzfrequenz  $f_0$  von der Induktivität  $L$  und Kapazität  $C$  ab.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (48)$$

Als Alternative zu dem FR4-Platinenmaterial wurde das Rogers 4003-Platinenmaterial verwendet (siehe Abbildung 30). Das aus Glasfasergewebe, Keramik und Kohlenwasserstoffen bestehende Material ist speziell für Hochfrequenzapplikationen ausgelegt (Rogers Corporation, 2018). In Abbildung 31 ist beispielhaft die Leerkapazität zweier identischer Elektrodenstruktu-

ren aus Abbildung 29 mit den unterschiedlichen Trägersubstraten FR4 und Rogers 4003 dargestellt. Während die Resonanzfrequenz im FR4 Material schon ab ca. 3 MHz beginnt, wird im Rogers 4003-Material die Resonanzfrequenz hin zu höheren Frequenzen verschoben. Derartige Resonanzeffekte stören die Messung der Permittivität in diesem Frequenzbereich, weshalb im weiteren Verlauf der Arbeit ausschließlich das Rogers 4003-Material verwendet wurde.

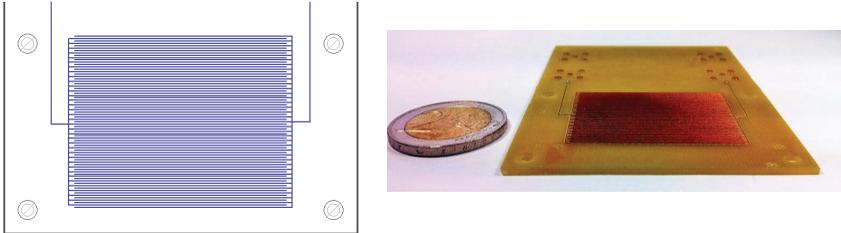


Abbildung 29: Interdigital Kondensator in seiner ersten Ausführung

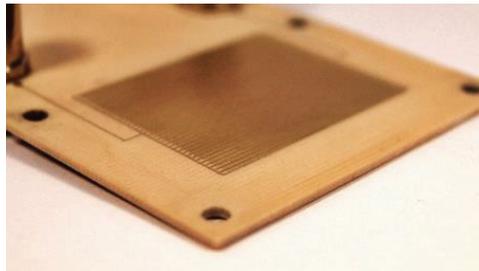


Abbildung 30: Interdigitalkondensator auf Basis einer hochfrequenztauglichen Leiterplatte

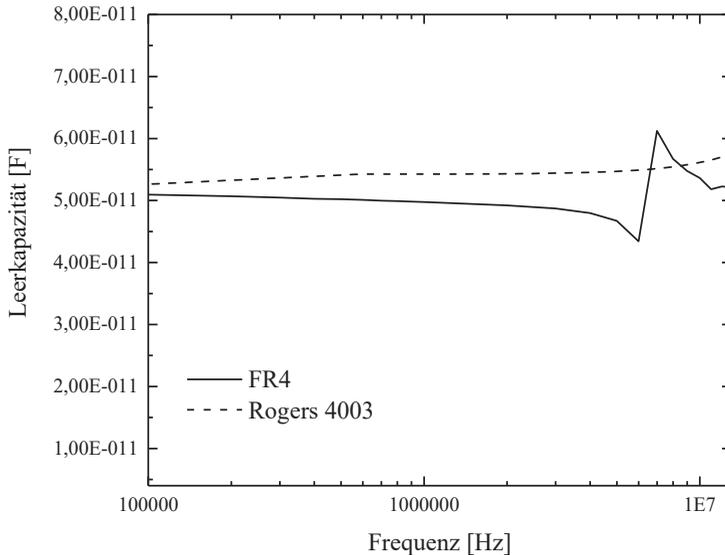


Abbildung 31: Resonanzverhalten FR4 und Rogers4003

### *Resonanzverhalten, Sensoroptimierung und Elektrodendesign*

Schon in Abbildung 31 deutete sich an, dass auch im Rogers 4003-Platinenmaterial bei noch höheren Frequenzen mit Resonanzeffekten zu rechnen ist, was sich im leichten Anstieg der Kapazität ab ca. 7 MHz zeigte, obwohl das Rogers 4003-Platinenmaterial für Hochfrequenzanwendungen ausgelegt ist. Nach Gleichung (48) muss die Kapazität  $C$  und die Induktivität  $L$  möglichst gering gehalten werden, damit die Resonanzfrequenz hoch genug liegt und der maximal mögliche Frequenzbereich zur Bestimmung der Permittivität erhöht wird. So kann die Kapazität  $C$  durch Anzahl, Abstand und Länge der Elektroden variiert und verringert werden. Andererseits führen zu geringe Kapazitäten zu sehr geringen Messströmen im niederfrequenten Bereich. Dadurch können zu geringe Signal-Störabstände entstehen. Zur Verringerung der Induktivität bieten sich ebenfalls Optimierungsstrategien an: So sind scharfe Kanten im Elektrodendesign zu verhindern, da dies zu hohen Randfeldstärken führen kann. Zudem sollte eine geerdete Leiterbahn als Schutzring um die sensitive Fläche angebracht werden. Im Ergebnis wurde das konventionelle Elektrodendesign aus Abbildung 29 durch das Design in Abbildung 32 ersetzt.

Die dimensionsspezifischen Daten der Leiterplatte sind nachfolgend aufgelistet:

- Dimension der Platine: 60x85,5 mm

- Dimension der sensitiven Fläche: 18x20,9 mm
- Dicke des Trägermaterials: 0,813 mm
- Elektrodendicke (Kupfer): 35  $\mu\text{m}$
- Beschichtung der Elektrode: chemisch Nickel/Gold; 4 bis 8  $\mu\text{m}$  Nickel und einer darüber liegenden 0,5  $\mu\text{m}$  dicken Goldschicht; wurde extern von der SMF & More GmbH durchgeführt
- Leiterbahnabstand: 200  $\mu\text{m}$
- Leiterbahnbreite: 200  $\mu\text{m}$

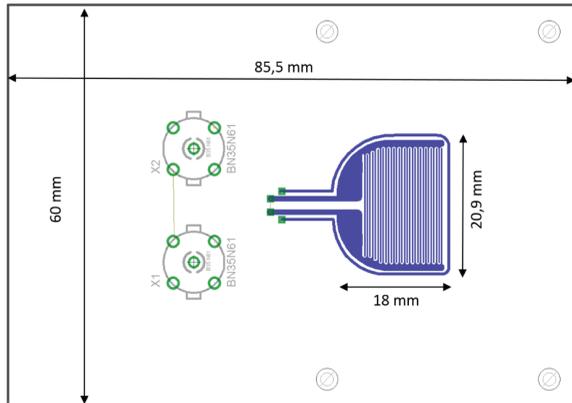


Abbildung 32: Layout des verwendeten Interdigital Kondensators

Abbildung 33 zeigt die Kapazität und den Verlustfaktor des Interdigital Kondensators aus Abbildung 32. Obwohl es sich hierbei um das optimierte Elektrodendesign handelt, wird deutlich, dass nicht das gesamte Frequenzspektrum des Impedanzanalyzers von 20 Hz bis 120 MHz genutzt werden konnte. So muss der Frequenzbereich derart eingeschränkt werden, dass Rauschen im niederfrequenten und Resonanzeffekte im hochfrequenten Bereich keinen Einfluss auf die Bestimmung der Permittivität haben. Als Maßgabe dient hier der Verlustfaktor: So werden Frequenzen nicht berücksichtigt, für die  $\tan\delta > 0,01$  gilt. Daraus ergibt sich ein Frequenzbereich von 2 kHz bis 1 MHz, der in der Grafik mit Pfeilen markiert ist.

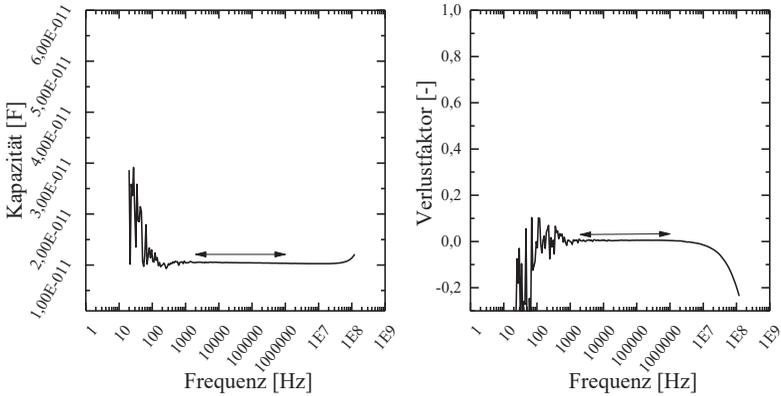


Abbildung 33: Kapazität und Verlustfaktor des Interdigital Kondensators

### Sensorprüfstand

Abbildung 34 zeigt den Sensorprüfstand zur Bestimmung der Permittivität. Da die Permittivität eine temperaturabhängige Größe ist, wurde unterhalb der Leiterplatte ein Peltier-Element angebracht. Zusammen mit einem Temperaturcontroller und einem PT100-Temperaturfühler, der direkt in der Flüssigkeit angebracht ist, kann damit die Temperatur in der Flüssigkeit reguliert werden. Der Kühler dient dazu, die vom Peltier-Element erzeugte Wärme abzuführen. Über BNC-Verbindungen ist der Interdigital Kondensator mit dem Impedanzanalyzer angeschlossen.

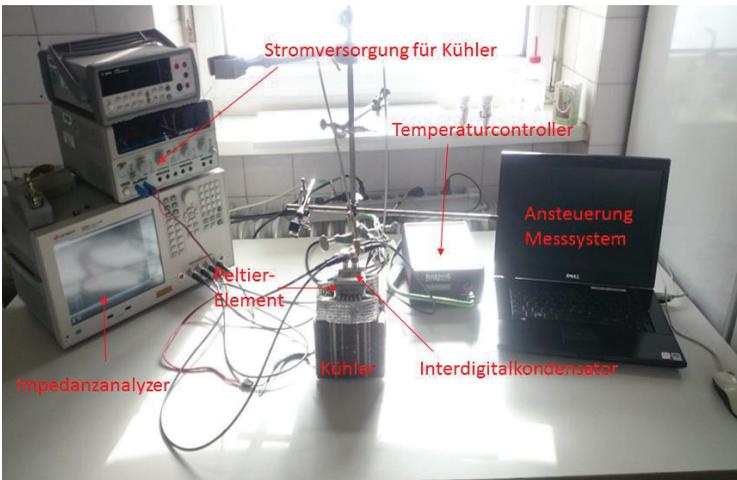


Abbildung 34: Sensorprüfstand zur Bestimmung der Permittivität

### Materialkompatibilität

Im direkten Kontakt zum Kraftstoff darf sich die Geometrie des Sensors nicht verändern, da sonst das Sensorergebnis negativ beeinflusst werden kann. Demzufolge muss die Sensorik gegenüber dem Kraftstoff eine Materialkompatibilität vorweisen können. Um die Materialkompatibilität zu untersuchen, wurden vier Probenkörpermaterialien, die aus dem Leiterplatten-Material Rogers 4003 bestanden, auf ihre Beständigkeit untersucht. Hierzu wurden die Massen der vier Probenkörpermaterialien vor der eigentlichen Belastung bestimmt. Danach wurden unter besonders kritischen Bedingungen die Probenkörpermaterialien in reinem Biodiesel 72 Stunden bei 80 °C im Heizofen belastet. Anschließend wurden die Probenkörpermaterialien mit Heptan und Diethylether gereinigt, getrocknet und erneut die Massen der vier Probenkörpermaterialien bestimmt. Die gravimetrische Zunahme des Probenkörpermaterials entspricht der Masseaufnahmefähigkeit der Leiterplatte gegenüber Biodiesel. Phänomenologisch zeigten die Probenkörpermaterialien keine Veränderung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt: Demzufolge beträgt die Masseaufnahmefähigkeit der Leiterplatte gegenüber Biodiesel im Schnitt 0,15 %.

Tabelle 6: Masseaufnahmefähigkeit des Leiterplatten-Materials bei einer Biodieselbelastung (80 °C und 72 Stunden)

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Masse vor Belastung	55,0 mg	54,5 mg	65,9 mg	52,3 mg
Masse nach Belastung	55,1 mg	54,5 mg	66,1 mg	52,4 mg
Aufnahme in %	0,1	0	0,3	0,2

Die Ergebnisse zeigen, dass zwar eine geringfügige Aufnahmefähigkeit des Kraftstoffes durch das Leiterplatten-Material gegeben ist. Dies ist allerdings auf eine sehr intensive Belastung des Materials mit dem Kraftstoff zurückzuführen. In einer durchschnittlichen Messung, wie in dieser Arbeit durchgeführt, beträgt die Kontaktzeit des Kraftstoffes mit dem Material nur wenige Minuten bei meistens 25 °C. Außerdem findet eine tägliche Kalibration der Sensorik statt, die etwaige Veränderungen der Sensorgeometrie aufgrund der Kraftstoffaufnahme kompensiert. Somit ist die Materialkompatibilität für die Prototypanwendung unbedenklich. Zur Bestimmung der Kompatibilität als Onboard-Sensor sind tiefergehende Untersuchungen notwendig, in der die Platine über einen längeren Zeitraum mit Kraftstoff belastet werden muss.

## 4.2 Kalibration und Fehleranalyse des Sensorprüfstands

### Kalibration

Zur Kalibration des Sensorprüfstands wurde eine Zweipunktkalibration durchgeführt. Hierzu wird die Leerkapazität  $C_0$  und die Kapazität einer Referenzflüssigkeit  $C_{Ref}$  mit einer bekannten statischen Permittivität  $\epsilon'_r$  bestimmt. Als Referenzflüssigkeit wurde Cyclohexan gewählt, da



diesem mit Blick auf Polarität und Permittivität dem Dieselmotorkraftstoff sehr ähnlich ist. Die entsprechenden Daten von  $\epsilon'_r$  der Referenzflüssigkeit wurden einer Publikation der National Physical Laboratory (NPL) entnommen (NPL, 2012). Mit den gemessenen Kapazitäten  $C_0$  und  $C_{Ref}$  wird eine lineare Regression durchgeführt, die als Kalibrierfunktion zur Bestimmung von  $\epsilon'_r$  dient. Aufgrund der marginalen Frequenzabhängigkeit von  $C_0$  und  $C_{Ref}$  muss die Kalibrierfunktion für jede gemessene Frequenz aufgenommen werden, sodass es sich hier um eine multiple lineare Regression handelt. Eine Kalibration des Sensorprüfstands wurde täglich durchgeführt, sodass etwaige kalibrationsbedingte Messungenauigkeiten weitestgehend eliminiert werden können. Mit berechnetem  $\epsilon'_r$  und gemessenem Verlustfaktor  $\tan\delta$  wurde der Imaginärteil der Permittivität  $\epsilon''_r$  anhand von Gleichung (13) berechnet.

### *Fehleranalyse*

Um den relativen Gesamtfehler von  $\epsilon'_r$  und  $\epsilon''_r$  zu bestimmen, müssen im ersten Schritt die relativen Gesamtfehler der Kapazität und des Verlustfaktors einer beliebigen Probe bestimmt werden, die sich nach den Gleichungen (49) und (50) additiv aus den systematischen und statistischen Fehler zusammensetzen.

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta C_{\text{systematisch}}}{C_{\text{systematisch}}} + \frac{\Delta C_{\text{statistisch}}}{C_{\text{statistisch}}} \quad (49)$$

$$\frac{\Delta \tan\delta}{\tan\delta} = \frac{\Delta \tan\delta_{\text{systematisch}}}{\tan\delta_{\text{systematisch}}} + \frac{\Delta \tan\delta_{\text{statistisch}}}{\tan\delta_{\text{statistisch}}} \quad (50)$$

### *Systematische Fehler*

Die systematischen Fehler sind durch die Genauigkeit des Messgeräts vorgegeben und können dem Datenblatt des Herstellers entnommen werden (Keysight Technologies, 2018). Dem Datenblatt ist zu entnehmen, dass sich die Genauigkeiten für Kapazität und Verlustfaktor aus der gemessenen Impedanzen ableiten lassen und von der Höhe der Impedanz, als auch der Messfrequenz abhängen. Für drei Messfrequenzen wurden die systematischen Fehler in Tabelle 7 angegeben, welche in dieser Arbeit am häufigsten als Messfrequenz gewählt wurden bzw. die minimal- und maximal mögliche Messfrequenz darstellen. Der systematische Fehler wird mit abnehmender Frequenz höher, weil auch hier die Signal-Störabstände abnehmen.

Tabelle 7: Systematische Fehler der Kapazität und des Verlustfaktors für drei ausgewählte Frequenzen

Relative Fehler	Frequenz		
	2 kHz	100 kHz	1 MHz
$\frac{\Delta C_{\text{systematisch}}}{C_{\text{systematisch}}}$	5,000 %	0,500 %	0,100 %
$\frac{\Delta \tan \delta_{\text{systematisch}}}{\tan \delta_{\text{systematisch}}}$	0,0500 %	0,0050 %	0,0001 %

### Statistische Fehler

Statistische Fehler werden zum einen durch die Reinigungsprozedur verursacht: Der Fehler kann möglichst gering gehalten werden, wenn die ursprüngliche Leerkapazität  $C_0$  eines noch nicht verschmutzten Sensorelements notiert und als Richtwert herangezogen werden. Wird dieser Richtwert nach der Reinigung erreicht, kann die Reinigungsprozedur beendet werden. Idealerweise sollte der Richtwert für mehrere Frequenzen notiert werden, um diesen Fehler möglichst gering zu halten. Ein weiterer, statistischer Fehler wird durch die Genauigkeit der Temperierung des Dielektrikums verursacht, die durch den Temperaturcontroller vorgeben ist. Schließlich ist die Inhomogenität des Dielektrikums, z.B. einer instabilen Suspension, eine weitere Fehlerquelle, die insbesondere in gealterten Kraftstoffblends und während der Probenvorbereitung auftreten kann. Um die statistischen Fehler zu bestimmen, wurde jede Messreihe einer Mehrfachmessung unterzogen und daraus die Standardabweichung des Mittelwertes bestimmt.

Aufgrund der Proportionalität zwischen der Kapazität und dem Realteil der Permittivität gilt für den relativen Gesamtfehler des Realteils der Permittivität Gleichung (51):

$$\frac{\Delta \varepsilon_r'}{\varepsilon_r'} = \frac{\Delta C}{C} \quad (51)$$

Gleichung (13) kann so umgestellt werden, dass Gleichung (52) gilt. Um den relativen Gesamtfehler des Imaginärteils der Permittivität zu bestimmen, kann das Gesetz der quadratischen Fehlerfortpflanzung angewandt werden, sodass Gleichung (53) gilt. Weil Gleichung (52) als Produkt vorliegt, kann auf eine partielle Ableitung verzichtet werden, sodass für den relativen Gesamtfehler des Imaginärteils der Permittivität Gleichung (54) gilt.

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' \tan \delta \quad (52)$$

$$\Delta \varepsilon_r'' = \sqrt{\left(\frac{\partial \varepsilon_r''}{\partial \varepsilon_r'} \Delta \varepsilon_r'\right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon_r''}{\partial \tan \delta} \Delta \tan \delta\right)^2} \quad (53)$$

$$\frac{\Delta \varepsilon_r''}{\varepsilon_r''} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \varepsilon_r'}{\varepsilon_r'}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tan \delta}{\tan \delta}\right)^2} \quad (54)$$



### 4.3 Statische Permittivität verschiedener Kraftstoffe

Die in diesem Kapitel angegebenen Daten sollen einen Überblick über die statische Permittivität verschiedener Kraftstoffe geben. Tabelle 8 zeigt die in dieser Arbeit gemessenen Permittivitäten von verschiedenen Biodieselqualitäten. Der Tabelle kann entnommen werden, dass für manche Biodieselqualitäten eine Streuung im Realteil erkennbar ist, die weit über den Messfehler hinausgeht. Diese Streuung ist der Probenentnahmeprozedur zuzuschreiben: Zur besseren Verstaubarkeit im Kühlschrank wurde der gelieferte Kraftstoff zunächst in 1-Liter Flaschen abgefüllt und unmittelbar und vor dem Verschluss mit Stickstoff gespült, um den Restsauerstoff in der Flasche zu verdrängen, der sonst zur Alterung des Kraftstoffes beitragen könnte. Diese Flaschen wurden im Verlauf dieser Arbeit für verschiedene Versuchsreihen mehrmals aus den Kühlschränken entnommen und nach den Untersuchungen wieder mit Stickstoff gespült und zurückgestellt. Während der mehrmaligen Probenentnahme war eine geringfügige Verschlechterung in der Qualität nicht zu verhindern, weil der Kraftstoff dann zeitweilig ungekühlt dem Luftsauerstoff ausgesetzt war.

Vergleichend dazu finden sich in der Tabelle 8 auch Daten aus der Literatur, die allerdings nicht immer bei 25 °C angegeben sind. Wurde beispielsweise der Realteil der Permittivität bei 20 und 30 °C angegeben, wurden die Daten bei 25 °C aus den Graphen abgeschätzt. Hierzu wurde die Software Plot Digitizer verwendet. Die Daten, die aus der Arbeit von Scheider hervorgehen, weichen von den Ergebnissen dieser Arbeit deutlich ab. Jedoch stimmen die Daten für RME und SME, die aus den Untersuchungen von Munack und Krahl (2003), Corach et al. (2017) und Gonzalez Prieto et al. (2008) vorliegen, weitestgehend mit den eigenen Messungen überein. Der doch sehr geringe Wert für KME von Corach et al. (2012) scheint etwas unplausibel, weil die im KME enthaltenen Fettsäureester kurzkettiger und damit polarer sein sollte, was durch die eigenen Messungen bestätigt wird. Allgemein schlagen Romano und Sorichetti (2011) für die Permittivität von Biodiesel einen Wert von  $\epsilon'_r=3,32\pm 0,05$  (25 °C) vor, welcher einen praktikablen Ansatz verfolgt und vermutlich Mischungen aus verschiedenen Biodieselqualitäten berücksichtigen soll (Romano und Sorichetti, 2011).

Tabelle 8: Statische Permittivitäten verschiedener Biodieselqualitäten bei 25 °C

Biodieselsorte	$\epsilon'_r$	Literatur
RME	3,22 – 3,29	3,14 (Scheider, 2011) 3,26 – 3,33 (Munack und Krahl, 2003)
SME	3,25 – 3,28	3,17 (Scheider, 2011) 3,29 (Corach et al., 2017) 3,30 (Gonzalez Prieto et al., 2008)
KME	3,46 – 3,49	3,18 (Corach et al., 2012)
PME	3,19 – 3,21	
LME	3,25 – 3,27	

Abbildung 35 zeigt den Realteil der Permittivität bei 100 kHz für verschiedene Dieselmotorkraftstoffe. In kommerziell erhältlichen Dieselmotorkraftstoffen, die bis zu 7 % (V/V) Biodiesel enthalten können, beträgt  $\epsilon'_r=2,15-2,17$ . Für Aral Ultimate Diesel, einem aromatenfreien Kraftstoff ohne Biodieselbeimischung, beträgt  $\epsilon'_r=2,11\pm 0,01$ . Für den Referenzdieselmotorkraftstoff DK12, der ebenfalls keinen Biodiesel enthält, beträgt  $\epsilon'_r=2,12\pm 0,01$ . Im HVO, einem aromatenfreien Kraftstoff, beträgt  $\epsilon'_r=2,06\pm 0,01$ . Die Ergebnisse liegen sehr nahe an den Werten, die in der Literatur angegeben sind: In den Untersuchungen von Gonzalez Prieto et al. (2008) beträgt der Realteil der Permittivität für drei verschiedene kommerziell erhältliche Kraftstoffe aus Argentinien  $\epsilon'_r=2,22$  bis 2,23. In den Untersuchungen von Corach et al. (2017) wurde für einen biodieselfreien Kraftstoff ein  $\epsilon'_r=2,13$  bei 25 °C angegeben. Auch dieser Wert liegt damit weitestgehend nahe an den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen für Aral Ultimate Diesel bzw. DK12.

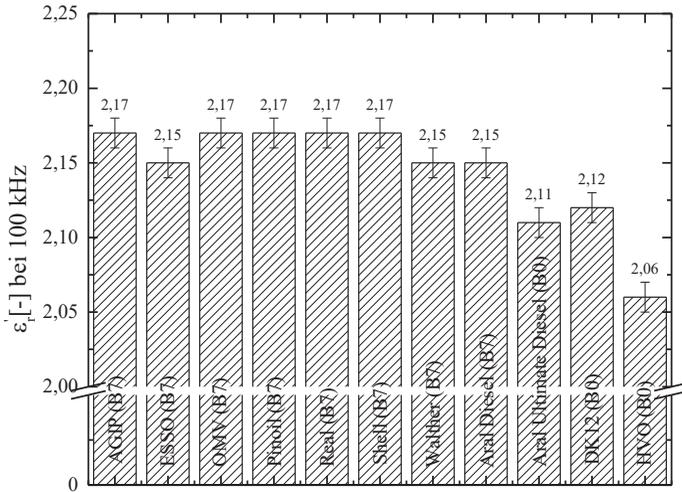


Abbildung 35: Realteil der Permittivität für verschiedene Dieselmotorenkraftstoffe bei 25 °C

### Bestimmung des Biodieselgehalts in verschiedenen Dieselkraftstoffen

Abbildung 36 zeigt den Realteil der Permittivität bei 100 kHz und 25 °C am Beispiel eines Dieselkraftstoffes (DK12) bzw. HVO mit verschiedenen RME-Anteilen. Mit zunehmendem RME-Anteil im Dieselkraftstoff bzw. HVO steigt der Realteil der Permittivität an, weil der Anteil der Polarität aufgrund der polaren funktionellen Estergruppe zunimmt. Außerdem liegt für beide Kraftstoffe ein linearer Zusammenhang zwischen dem Realteil der Permittivität und dem RME-Anteil mit hoher Anpassungsgüte vor. Der DK12 unterscheidet sich gegenüber HVO vor allem im Anteil der Aromaten: Während im HVO keine Aromaten enthalten sind, liegt der Gesamtaromatengehalt im DK12 bei 25,2 %. Daraus resultiert ein höherer Realteil der Permittivität für DK12 gegenüber dem HVO, was durch die delokalisierten Elektronen in den aromatischen Verbindungen verursacht wird. Der Unterschied im Realteil der Permittivität wird besonders bei niedrigen RME-Anteilen sehr deutlich: So beträgt der Realteil der Permittivität für reinen DK12  $\epsilon'_r=2,12 (\pm 0,01)$  und reinem HVO  $\epsilon'_r=2,06 (\pm 0,01)$ . Bei einer entsprechenden Kalibrierung des Sensors zur Bestimmung des RME-Anteils muss damit der Aromatenkonzentrationen bekannt sein, um hier eine genaue Messung durchführen zu können. Hierzu wird im späteren Verlauf der Arbeit ein Konzept vorgestellt (siehe dazu Kapitel 4.6).

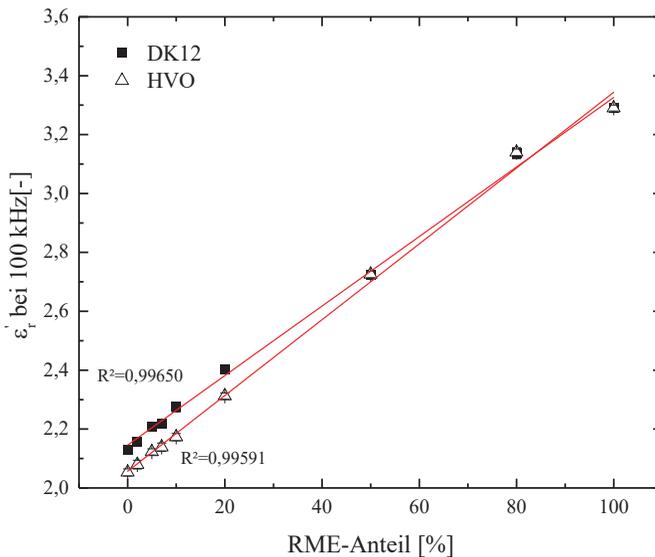


Abbildung 36: Realteil der Permittivität für DK12 und HVO bei 25 °C als Funktion des RME-Anteils



## 4.4 Erkennung von Degradationsprodukten im RME

Am Beispiel eines frischen und eines gealterten RME soll auf die Frequenzabhängigkeit der Permittivität im nachfolgenden eingegangen werden. Abbildung 37 zeigt den Real- und Imaginärteil der Permittivität eines frischen und eines 40 Stunden gealterten RME nach der Rancimat-Methode (110 °C; 10 l/h Luftsauerstoff; siehe auch Kapitel 3.7) in Abhängigkeit der Frequenz. Im gesamten Frequenzspektrum von 2 kHz bis 1 MHz ist im frischen RME keine Frequenzabhängigkeit erkennbar. Der Realteil der Permittivität beträgt  $\epsilon'_r = 3,25 (\pm 0,02)$ . Der Imaginärteil der Permittivität beträgt im gesamten Frequenzspektrum  $\epsilon''_r = 0,020 (\pm 0,015)$ . Ein klarer Anstieg der Permittivität ist beim gealterten RME erkennbar, der durch polare Oxidationsprodukte verursacht wird. Der Realteil der Permittivität beträgt im Bereich von 10 kHz bis ca. 100 kHz  $\epsilon'_r = 7,35 (\pm 0,02)$ . Ab ca. 200 kHz beginnt die Debye-Relaxation der polaren und hochmolekularen Oxidationsprodukte, was an einer Abnahme des Realteils der Permittivität erkennbar ist. So beträgt der Realteil der Permittivität bei 1 MHz nur noch  $7,07 (\pm 0,02)$ . Die Debye-Relaxation ist auch im Imaginärteil der Permittivität erkennbar: So ist mit zunehmender Frequenz ein Anstieg erkennbar, der auf die reduzierte Beweglichkeit der Oligomere zurückzuführen ist. Bei 1 MHz erreicht der Imaginärteil der Permittivität einen maximalen Wert von  $\epsilon''_r = 0,367 (\pm 0,001)$ . Im niederfrequenten Bereich sind außerdem deutliche Verluste messbar, die auf leitfähige Oxidationsprodukte zurückzuführen sind. Sie erreichen bei einer Frequenz von 2 kHz ihr Maximum ( $\epsilon''_r = 0,357 (\pm 0,005)$ ) und nehmen dann bis 30 kHz wieder ab ( $\epsilon''_r = 0,057 (\pm 0,002)$ ). Da im niederfrequenten Bereich im gealterten RME kein Anstieg des Realteils der Permittivität zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei ausschließlich um eine ohmsche Leitfähigkeit handelt.

Sowohl unterhalb von 2 kHz, als auch oberhalb von 1 MHz ist mit einem weiteren Anstieg im Imaginärteil der Permittivität zu rechnen. Jedoch ist die maximal mögliche Messfrequenz auf den Bereich 2 kHz bis 1 MHz begrenzt, sodass außerhalb dieser Messfrequenz keine weiteren Aussagen möglich sind (siehe dazu auch Kapitel 4.1). Weiterhin wird deutlich, dass die dielektrische Relaxation der Oligomere durch den Imaginärteil der Permittivität gezielter erkannt werden kann, da der Verlustfaktor sensitiver ist (Collister, 2002). Während der Anstieg des Imaginärteils der Permittivität schon ab 30 kHz gut erkennbar ist, ist die durch die dielektrische Relaxation verursachte Abnahme des Realteils der Permittivität erst ab ca. 200 kHz nachweisbar.

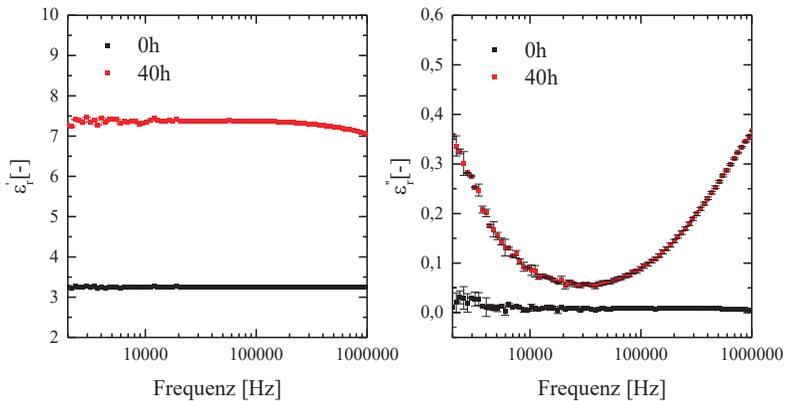


Abbildung 37: Frequenzabhängigkeit der Permittivität von RME in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 25 °C

#### 4.4.1 Einfluss der Temperatur auf das Sensorsignal im frischen und gealterten RME-Kraftstoff

Bei der Auslegung einer geeigneten Onboard-Sensorik muss die Temperatur berücksichtigt werden. Daher wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Temperatur auf die Permittivität des RME-Kraftstoffes untersucht.

Bei 20 °C beginnend wurde die Probe stufenweise bis auf 50 °C erhitzt und bei den jeweiligen Temperaturen die Permittivitäten bestimmt. Nach Erreichen von 50 °C wurde stufenweise auf 20 °C abgekühlt und erneut bei den jeweiligen Temperaturen die Permittivität bestimmt. Danach wurde diese Prozedur wiederholt, sodass aus den vier Messwerten der Mittelwert und die Standardabweichung des Real- und Imaginärteils der Permittivität bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 für einen frischen (0 h) und einen gealterten (40 h) RME im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C dargestellt. Im frischen RME ist für den Real- und Imaginärteil der Permittivität keine Frequenzabhängigkeit zu sehen. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Realteil der Permittivität von  $\epsilon'_r = 3,30 (\pm 0,02)$  bei 20 °C auf  $\epsilon'_r = 3,10 (\pm 0,02)$  bei 50 °C ab. Die Abnahme ist auf die thermische Unordnung zurückzuführen, die das Ausrichten der Moleküle behindert und damit zur Abnahme der Orientierungspolarisation führt. Der Imaginärteil der Permittivität im frischen RME beträgt  $\epsilon''_r = 0,020 (\pm 0,020)$ .

Auch im gealterten RME nimmt im Frequenzbereich um 100 kHz und darunter der Realteil der Permittivität mit zunehmender Temperatur ab, weil durch die höheren Temperaturen thermische Unordnung die Orientierungspolarisation hindert. So liegt der Realteil bei 20 °C noch bei  $\epsilon'_r = 7,52 (\pm 0,02)$  und nimmt dann mit zunehmender Temperatur auf  $\epsilon'_r = 6,76 (\pm 0,02)$  (50 °C) ab. Andererseits ist eine Verschiebung der dielektrischen Relaxation erkennbar. Während



im Temperaturbereich von 20 bis 30 °C die Abnahme der Permittivität ab ca. 200 kHz noch gut erkennbar ist, verschiebt sich der Beginn der dielektrische Relaxation bei noch höheren Temperaturen in höhere Frequenzbereiche, die mit dem vorhandenen Messsystem nicht mehr detektierbar sind. Im Imaginärteil der Permittivität des gealterten RME ist im höheren Frequenzbereich ab 30 kHz (20 °C) bzw. 110 kHz (50 °C) ein Anstieg erkennbar. Ähnlich der vorangegangenen Begründung ist die Verschiebung des beginnenden Anstiegs des Imaginärteils der Permittivität bei verschiedenen Temperaturen auch hier auf die unterschiedliche Beweglichkeit der Oligomere zurückzuführen. Während bei höheren Temperaturen die Beweglichkeit durch die thermische Unordnung gestört wird, ist die dielektrische Relaxation bei tieferen Temperaturen grundsätzlich besser detektierbar. So beträgt der Imaginärteil der Permittivität bei 50 °C und 1 MHz  $\epsilon_r'' = 0,120 (\pm 0,002)$  und erreicht bei 20 °C einen deutlich höheren Wert von  $\epsilon_r'' = 0,422 (\pm 0,002)$ . Der temperaturabhängige Einfluss auf die Orientierungspolarisation und der damit einhergehenden Verschiebung der Debye-Relaxationsfrequenz entspricht den in der Literatur beobachteten Ergebnissen (Küchler, 2017; Smyth, 1955). Im unteren Frequenzbereich sind im Imaginärteil der Permittivität ebenfalls ein Anstieg und eine starke Temperaturabhängigkeit erkennbar. Da der Realteil der Permittivität im Frequenzbereich unterhalb von 100 kHz keine Frequenzabhängigkeit zeigt, ist die Zunahme im Imaginärteil der Permittivität im selbigen Frequenzbereich auf die ohmsche Leitfähigkeit zurückzuführen. Dies zeigt sich in einer Zunahme des Imaginärteils der Permittivität, die bei hohen Temperaturen und der damit einhergehenden niedrigeren Viskosität deutlich stärker ausfällt. So beträgt der Imaginärteil der Permittivität bei 20 °C und 2 kHz  $\epsilon_r'' = 0,322 (\pm 0,022)$  und erreicht bei 50 °C und 2 kHz einen Wert von  $\epsilon_r'' = 1,372 (\pm 0,020)$ .

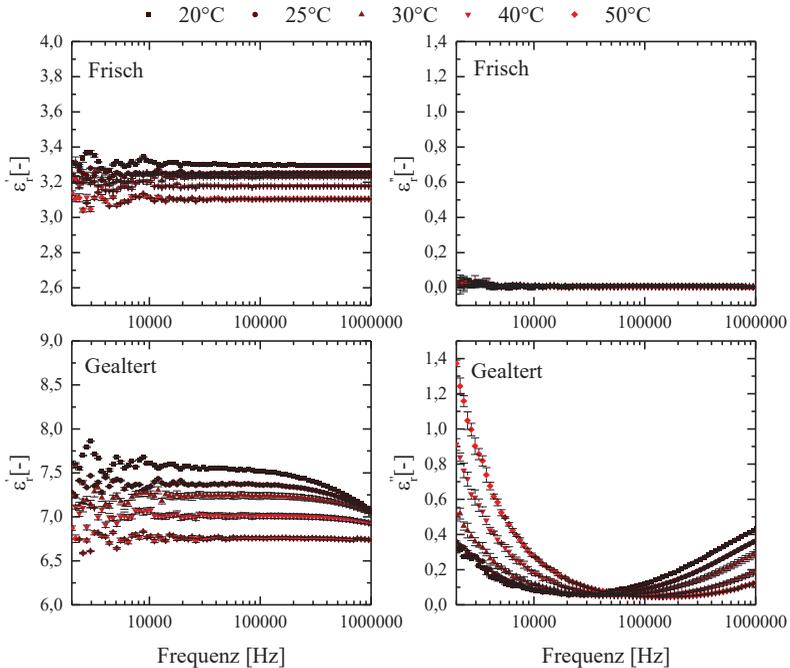


Abbildung 38: Realteil- und Imaginärteil der Permittivität von einem frischen und gealterten RME im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C

Von den in Abbildung 38 dargestellten Ergebnissen wird die Frequenz um 100 kHz als Messfrequenz für die statische Permittivität festgelegt, da dies insbesondere für die gealterten Kraftstoffe den Übergang vom leitfähigen Bereich hin zu Debye-Relaxation darstellt. Abbildung 39 zeigt zusätzlich zu dem frischen und 40 Stunden gealterten RME den Realteil der Permittivität für weitere dazwischenliegende Alterungsstufen. Romano und Sorichetti (2011) schlagen für reinen Biodiesel eine Abhängigkeit von  $d\epsilon'_r/dT = 0,0050 (\pm 0,0001)$  vor. Für frischen RME liegt der Literaturwert damit sehr nahe an den experimentell ermittelten Werten, die in Tabelle 9 dargestellt sind. Weiterhin wird aus Tabelle 9 deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit des Realteils der Permittivität mit zunehmenden Alterungsgrad steigt. Grundsätzlich ist mit zunehmender Polarität der Flüssigkeit eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Permittivität zu beobachten (Gonzalez Prieto et al., 2008). Da während der Alterung polare Oxidationsprodukte entstehen, sind derartige Komponenten für die Polaritätszunahme und der damit einhergehenden stärkeren Temperaturabhängigkeit verantwortlich.

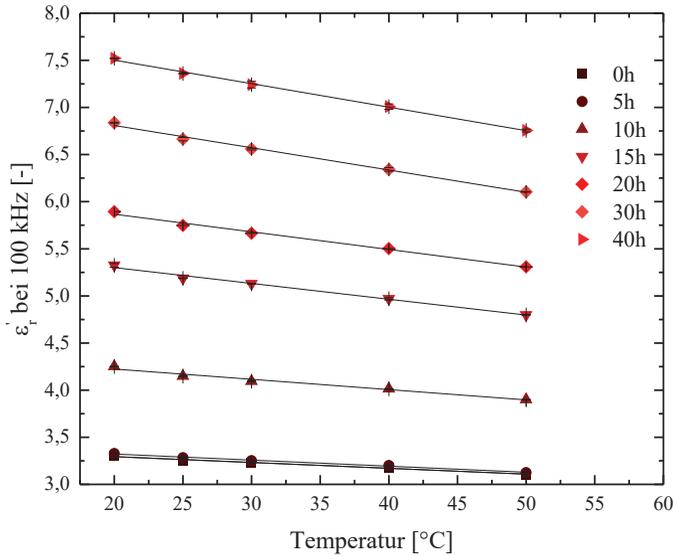


Abbildung 39: Temperaturabhängigkeit der statischen Permittivität von RME für verschiedene Alterungsstufen

Tabelle 9: Permittivität von RME als Funktion der Temperatur

Alterungsstufe [h]	$ d\epsilon'_t / dT $ [1/K]	$ R^2 $
0	0,00619	0,99445
5	0,00644	0,99621
10	0,01093	0,98827
15	0,01680	0,99550
20	0,01869	0,99584
30	0,02363	0,99732
40	0,02495	0,99890

#### 4.4.2 Sensorische Erfassung der Säurezahl im RME-Kraftstoff

Abbildung 40 zeigt die Säurezahl als Funktion des Imaginärteils der Permittivität, der bei 2 kHz und 25 bzw. 50 °C gemessen wurde. Es besteht für beide Temperaturen ein linearer Zusammenhang zwischen Säurezahl und Imaginärteil der Permittivität. Trotzdem sind die Grenzen des Messsystems deutlich erkennbar: So liegt der Grenzwert für die Säurezahl in Biodiesel nach der EN 14214 bei 0,5 mg KOH/g. Die Standardabweichung des Imaginärteils der Permittivität bei 2 kHz ist jedoch so hoch, dass bei einer entsprechenden Kalibrierung des Sensors zur Bestimmung der Säurezahl der Fehler, welcher hier qualitativ aus der Abbildung 40 abgeschätzt wird, in der Größenordnung bis zu  $\pm 10$  mg KOH/g liegt. Die Säurezahlen der ersten Alterungsstufen liegen innerhalb dieser abgeschätzten Fehlergrenze (0 h: 0,13 mg KOH/g; 5 h: 0,24 mg KOH/g; 10 h: 5,45 mg KOH/g). Eine Erhöhung der Versuchstemperatur und die damit verbundene bessere Beweglichkeit der leitfähigen Komponenten erhöht die Sensitivität des Imaginärteils der Permittivität, was sich an einer Erhöhung des Sensorsignals um ca. das Vierfache zeigt. Außerdem beträgt der Fehler zur Bestimmung der Säurezahl dann nur noch ca.  $\pm 5$  mg KOH/g. In beiden Temperaturbereichen liegen die abgeschätzten Fehlergrenzen für die Säurezahl jedoch im Bereich der Säurezahl der ersten drei Alterungsstufen (0 h: 0,13 mg KOH/g; 5 h: 0,24 mg KOH/g; 10 h: 5,45 mg KOH/g). Die Überschreitung des Normgrenzwertes von 0,5 mg KOH/g kann damit sensorisch im gemessenen Temperaturbereich nicht erfasst werden.

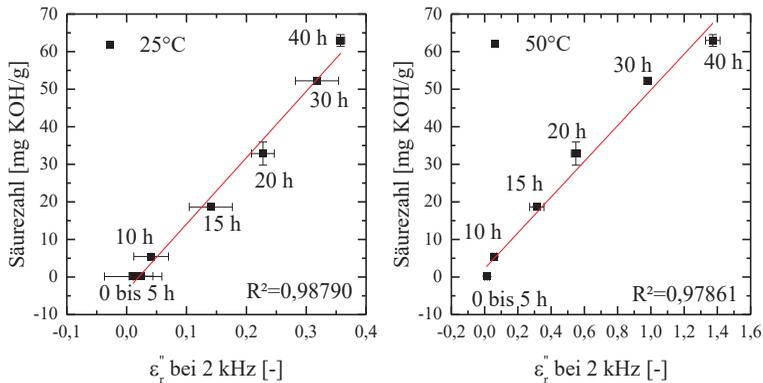


Abbildung 40: Zusammenhang zwischen Säurezahl, Alterungsdauer und Imaginärteil der Permittivität von RME bei 25 und 50 °C

### 4.4.3 Sensorische Bestimmung der Induktionszeit in RME

Ein wichtiger Parameter eines Kraftstoffes ist die Oxidationsstabilität, die nach der EN 15751 mit der Rancimat-Methode bestimmt wird. Die dabei ermittelte Induktionszeit muss nach der EN 14214 für Biodiesel mindestens acht Stunden betragen (siehe dazu auch Kapitel 3.7). In diesem Kapitel soll daher untersucht werden, ob die sensorisch erfasste Leitfähigkeitszunahme mithilfe des Imaginärteils der Permittivität der Induktionszeit der Rancimat-Methode korreliert. Nach Gleichung (12) ist der Imaginärteil der Frequenz bei niedrigen Frequenzen dominierend. Daher wird als Messfrequenz die 2 kHz gewählt. Für die Probenvorbereitung wurden verschiedene Biodieselqualitäten (RME, PME, SME) mittels der Rancimat-Methode nach Norm (DIN EN 15751) gealtert. Insgesamt wurden pro Biodieselsorte 23 Kraftstoffproben zur Alterung angesetzt und bis zu 64 Stunden mit der Rancimat-Methode gealtert. Es ergaben sich dabei die Alterungsstufen von 0, 1, 2, ..., 12, 16, ..., 40, 48, ... bis 64 Stunden. Die drei Biodieselqualitäten wurden in weiteren Versuchsreihen mit zusätzlich 200 ppm Buthylhydroxytoluol (BHT) dotiert, um den Einfluss von Antioxidantien mit zu berücksichtigen und um die Kraftstoffmatrix zu erweitern. Nach den jeweiligen Alterungsstufen wurden die Proben aus dem Rancimat entnommen und sensorisch bei 25 °C untersucht.

In Abbildung 41 ist der Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz als Funktion der Alterungsdauer für alle untersuchten Proben dargestellt. Es ist ein sprunghafter Anstieg im niederfrequenten Bereich zu erkennen, der dem Verlauf einer Leitfähigkeitszunahme, die mit der Rancimat-Methode bestimmt wird, sehr ähnelt. Wie auch schon im vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, zeigen die Ergebnisse hier, dass der sprunghafte Anstieg im niederfrequenten Bereich auf die Bildung von leitfähigen Oxidationsprodukten zurückzuführen ist. Die Kurvenauswertung ist an die Rancimat-Methode angelehnt, in der an den Messpunkten zwei Tangenten angelegt werden, deren Schnittpunkt die Induktionszeit markieren. Die Kraftstoffproben, die RME und SME enthielten, zeigen ab einer Alterungsdauer von 24 Stunden eine Streuung im Imaginärteil der Permittivität, weil aufgrund der langen Alterungsdauer Oxidationsprodukte ausgetragen werden. Daher wurde für die Auswertung der Induktionszeit für die zweite Tangente nur eine maximale Alterungsdauer von 24 Stunden berücksichtigt, da sonst die Tangente die Messpunkte unmittelbar nach dem sprunghaften Anstieg ungenügend anpasst. Für PME ist über die gesamte Alterungsdauer ein nahezu linearer Anstieg erkennbar: Daraus kann abgeleitet werden, dass sich die bildenden Oxidationsprodukte im PME langkettiger und damit höhersiedend sind und vermutlich deshalb nicht aus der Probe entweichen können. In Abbildung 42 sind die Induktionszeiten für beide Methoden gegenübergestellt: Es besteht eine geringfügige Abweichung zwischen der sensorisch ermittelten Induktionszeit und mit der Rancimat-Methode ermittelten Induktionszeit. Methodenbedingt ist dieser Unterschied nicht vermeidbar: Nach der Rancimat-Methode sollen leichtflüchtige Säuren in eine mit entionisiertem Wasser befüllte Leitfähigkeitsmesszelle gelangen. Demzufolge konnten mittels der sensorischen Untersuchungen nur solche Oxidationsprodukte gemessen werden, die der Urprobe nicht entweichen konnten. Dennoch

weist die Differenz aus dem Sensorsignal und der Rancimat-Methode erlangten Induktionszeiten für alle Proben nur einen mittleren Fehler von 0,5 Stunden auf. Damit zeigen die Ergebnisse, dass das sensorisch erfasste Signal eine sehr gute Korrelation zur Rancimat Methode aufweist. Insgesamt kann daher festgehalten werden, dass die sensorisch ermittelte Induktionszeit mithilfe des Imaginärteils der Permittivität eine mögliche Alternative zur Rancimat-Methode darstellt. Ein Vorteil gegenüber der Rancimat-Methode besteht darin, dass unmittelbar in der Flüssigkeit gemessen werden kann. Die mit der Rancimat-Methode vorgegebene Einschränkung, nur leichtflüchtige Oxidationsprodukte zu messen, ist in der sensorischen Überwachung damit nicht gegeben. Im Sinne einer Prozessüberwachung wäre eine mögliche Strategie den Imaginärteil der Permittivität fortwährend zu überwachen. Wird ein bestimmter Grenzwert überschritten, so ist davon auszugehen, dass keine Oxidationsstabilität mehr vorhanden ist und der Kraftstoff zu altern beginnt. Ausgehend von den Daten aus Abbildung 41, wird für den Imaginärteil der Permittivität ein Grenzwert von  $\varepsilon'' = 0,03$  für Biodiesel vorgeschlagen, in dem der Kraftstoff noch oxidationsstabil ist.

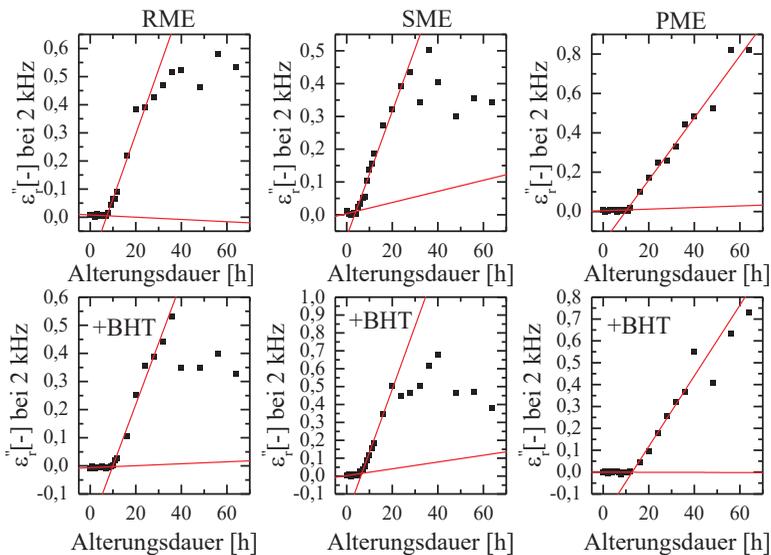


Abbildung 41: Bestimmung der Induktionszeit zur Ermittlung der Oxidationsstabilität verschiedener Biodieselqualitäten mit dem Imaginärteil der Permittivität im niederfrequenten Bereich (2 kHz)

Es ist hinreichend bekannt, dass die Zugabe von Antioxidantien die Oxidationsstabilität erhöht und damit einen positiven Effekt auf die Langzeitstabilität des Kraftstoffes hat (Zhou et al.,

2017; Bär et al., 2018; Sousa et al., 2014; Singh et al., 2016; Kumar et al., 2018). Dittmar et al. zeigten jedoch, dass die nachträgliche Zugabe von Antioxidantien in einem schon vorgealterten Biodiesel die Oxidationsstabilität derart erhöht, sodass die vorgegebene Normgrenze wieder erreicht wurde (2004). Solche vorgealterten Kraftstoffe können allerdings hochmolekulare Oxidationsprodukte enthalten, die zur Ablagerung neigen und damit die Langzeitstabilität des Kraftstoffes gefährden. Zusätzlich zur mit der Rancimat-Methode ermittelten Induktionszeit sind damit weitere Parameter nötig, um die Qualität eines Kraftstoffes beurteilen zu können. Wie schon am Anfang des Kapitels dargestellt, bietet der Imaginärteil der Permittivität im hochfrequenten Bereich um 1 MHz die zusätzliche Option, hochmolekulare Komponenten zu erfassen. Die sensorische Bestimmung von hochmolekularen Oxidationsprodukten wird im Kapitel 4.4.4 detaillierter betrachtet.

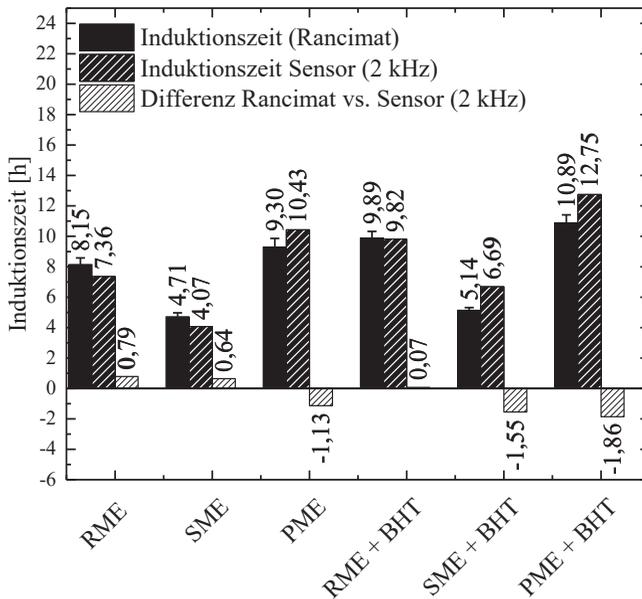


Abbildung 42: Gegenüberstellung der Induktionszeiten verschiedener Biodieselqualitäten zwischen Rancimat-Methode und niederfrequentem Sensorsignal bei 2 kHz

#### 4.4.4 Sensorische Erfassung hochmolekularer Anteile im RME

Zur Erfassung hochmolekularer Oxidationsprodukte zeigt die Abbildung 43 das alterungsabhängige GPC-RI-Signal für die Alterungsstufen 0 bis 40 h im RME. Es zeichnen sich hierbei insgesamt drei Bereiche ab: Im Bereich 325 bis 485 g/mol nimmt die Peakfläche ab, die auf den Abbau der ungesättigten FAME-Anteile im RME hindeuten. Diese führen einerseits zur

Bildung von niedermolekularen Oxidationsprodukten welche unterhalb von 325 g/mol detektiert werden können. Solche niedermolekularen Oxidationsprodukte können Alkohole, Aldehyde und Säuren sein (Ogawa et al., 2009; Fang und McCormick, 2006). Andererseits führt der Abbau der FAME-Anteile im RME zu Oligomere, deren Anstieg mit der Alterungsdauer ab 485 g/mol erkennbar ist. Diese entstehen vor allem durch die reaktiven Doppelbindungen im Ester und bilden hierbei überwiegend Di- und Trimere Einheiten im Molmassenbereich um ca. 610 g/mol und 900 g/mol. Ein zusätzlicher Peak ist im Bereich um 720 g/mol erkennbar, der zwischen einem Di- und Trimer liegt und vermutlich ein Teilprodukt aus solchen darstellt. Besonders auffällig ist die hohe Polydispersität der jeweiligen Peaks, die Hinweise auf die vielfältigen Reaktionswege während der Alterung geben. In ähnlichen Untersuchungen von Fan (2016) wurden im GPC-RI-Signal eines RME neben dem Di- und Trimeren Bereich ab einer Alterungsdauer von 20 h noch ein deutliches Signal bei 440 g/mol gefunden, die in dieser Arbeit auf Hydroperoxide zurückgeführt wurden. Auch fehlte ein Peak eines Intermediären aus mehreren Monomereinheiten bei 720 g/mol. Die Unterschiede könnten vermutlich auf das unterschiedliche Verhältnis zwischen Probenvolumen/-masse und Luftfluss zurückgeführt werden: Während in dieser Arbeit die nach der EN 15751 üblichen 7,5 g Probenmasse (je nach Viskosität/Dichte der Probe ca. 9 bis 10 mL), 10 L/h Luftzufuhr und 110 °C zur Alterung verwendet wurden, verwendete Fan (2016) in seinen GPC-Analysen einen RME, der bei 110 °C, 350 mL Probenvolumen und 350 mL/min Luftzufuhr (entspricht: 21 L/h) gealtert wurde. Bezogen auf ein bestimmtes Probenvolumen stand den ungesättigten Estern damit deutlich weniger reaktiver Luftsauerstoff gegenüber, was die Bildung instabiler Hydroperoxide begünstigen konnte. Bestätigt wird diese These durch die Ergebnisse von Kerkering (2014): Blends aus Heizölen mit Biodiesel wurden unter milden Alterungsbedingungen mehrere Monate im offenen Gefäßen, jedoch ohne aktivem Eintrag von Luftsauerstoff durch Pumpen, bei 40 °C gealtert. Nach sechs Monaten Lagerungsdauer konnten erste oxidierte Monomereinheiten im GPC-RI-Signal bei ca 400 g/mol detektiert werden. Im Oligomerebereich fällt außerdem auf, dass sogar in der frischen Probe bei ca. 780 g/mol eine Peakfläche erkennbar ist. Durch vorangegangene Forschungsarbeiten wurden durch GPC-RI Analysen und entsprechenden Standards Glyceride vermutet, die nach der EN 14214 als Rückstände nach der Umesterung des Pflanzenöls im RME enthalten sein können (Fan, 2016). Die Molmassen der im Kapitel 2.3 vorgestellten natürlichen Antioxidantien, die im RME enthalten sein können. Liegen deutlich unterhalb von 780 g/mol, sodass für diesen Bereich natürliche Antioxidantien ausgeschlossen werden.

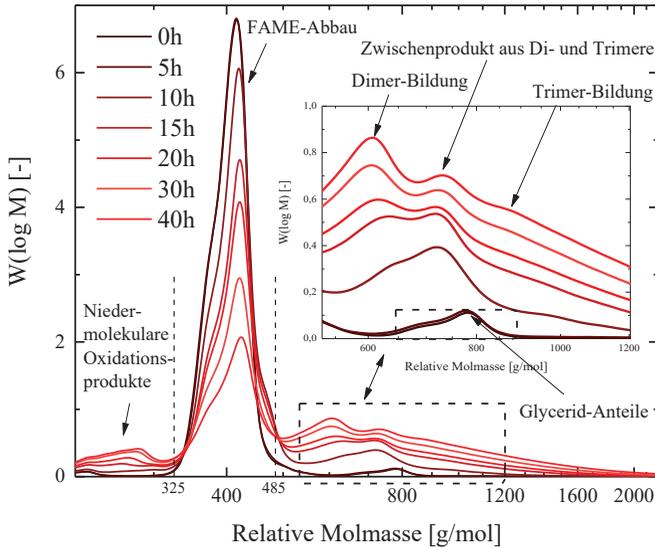


Abbildung 43: Molare Massenverteilung von RME (0 bis 40 h)

Das Integral der Kurven ab 485 g/mol aus Abbildung 43 wurde mittels der GPC-RI Software (PSS WinGPC Unity) ermittelt und mit dem Anstieg des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz verglichen (siehe Abbildung 44). Auffällig ist, dass beide Signale nicht linear korrelieren. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die oligomere Struktur durch das Lösemittel THF, das als Lauf- und Lösemittel für die GPC-RI Analysen verwendet wurde, verändert wurde. Die Bildung höherer monomerer Einheiten kann durch eine kovalente Bindung oder durch eine Wasserstoffbrücke erfolgen. Letztere kann durch das THF geschwächt werden, sodass durch die Oligomeranalyse mittels GPC-RI eine geringere Molmasse gemessen wird, als die tatsächlich im Kraftstoff vorliegende Molmasse. In Tabelle 10 wird eine logarithmische Funktion vorgeschlagen, die den Zusammenhang zwischen dem GPC-RI-Signal ab 485 g/mol und dem Imaginärteil der Permittivität, der zwischen 20 und 50 °C gemessen wurde, beschreibt. Der Funktionswert  $y_{GPC-RI}$  ist das Integral der Kurve ab 485 g/mol. Auffällig ist außerdem, dass bei höheren sensorisch gemessenen Temperaturen der Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz gedämpft wird. Analog zu den in den vorangegangenen Kapiteln ausgeführten Erklärungen verschiebt sich die Debye-Relaxation bei höheren Temperaturen hin zu höheren Frequenzen. Damit ist eine hohe sensorische Versuchstemperatur zur Erfassung hochmolekularer Anteile eher ungeeignet.

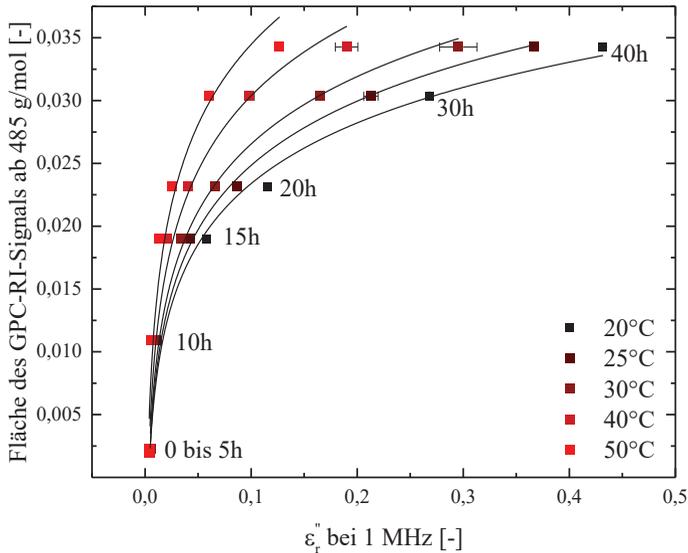


Abbildung 44: GPC-Signal ab 485 g/mol als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C (RME)

Tabelle 10: Fitfunktion zur sensorischen Bestimmung oligomerer Anteile im RME

Fitfunktion:  $y_{GPC-RI} = a + b * \ln(x)$

	$a$	$b$	$R^2$
20 °C	0,03945	0,00698	0,99089
25 °C	0,04184	0,00739	0,98572
30 °C	0,04439	0,00775	0,97906
40 °C	0,05020	0,00861	0,96344
50 °C	0,05565	0,00920	0,94415

### Abschätzung oligomerer Anteile in unbekanntem Biodieselqualitäten

Anhand der in Tabelle 10 angegebenen Fitfunktion bei 25 °C, die aus einer RME Alterungsreihe erstellt wurde, wird im Nachfolgenden der Anteil der Oligomere für unbekanntem Biodieselqualitäten abgeschätzt. Hierzu wurden RME, SME und PME im Rancimat nach EN 15751 bis zu 64 Stunden gealtert und die Permittivität bestimmt (siehe dazu Kapitel 4.4.3). Mittels der Fitfunktion wurden dann der flächenmäßige Anteil im GPC-RI Signal aus dem Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz berechnet und mit der WIN GPCUnity Software gemessenen Fläche verglichen. Für alle drei Fälle lässt sich ein linearer Zusammenhang zwar erahnen, der allerdings in für den besten Fit mit  $R^2=0,91897$  (SME) als unzureichend erscheint. Vor allem bei niedrigen Alterungsstufen (GPC-RI-Signal  $<0,02$ ) weicht das berechnete und gemessene GPC-RI-Signal voneinander ab: Die Ursache liegt u.a. darin, dass in diesem Bereich keine bis wenige Oligomere vorliegen und die Sensorik an seiner Empfindlichkeitsgrenze liegt. Die Streuung unterhalb der Induktionszeit kann auch aus der Fitkurve in Abbildung 44 abgeleitet werden: Hier wird deutlich, dass geringe Abweichungen im Imaginärteil der Permittivität unterhalb einer Alterungsdauer von zehn Stunden mit hohen Änderungen im Flächenintegral des GPC-RI Signals ab 485 g/mol verbunden sind.

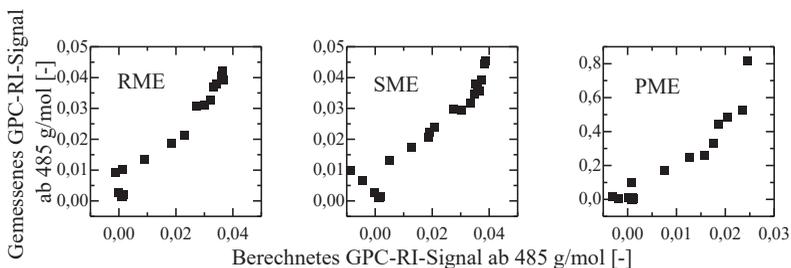


Abbildung 45: Gemessene und berechnete GPC-RI-Signale ab 485 g/mol in den gealterten Biodieselmotoren

#### 4.4.5 Zusammenfassung – Degradationsprodukte B100-Kraftstoffe

In diesem Kapitel wurde dargestellt, dass mithilfe eines Permittivitätssensor die Alterung von Biodieseln erfasst werden kann. Durch eine Frequenzanalyse kann spezifisch zwischen nieder- und hochmolekulare Oxidationsprodukten im Biodiesel unterschieden werden. So zeigt der Imaginärteil der Permittivität im niederfrequenten Bereich bei 2 kHz eine hohe Linearität zur gemessenen Säurezahl. Jedoch ist die Empfindlichkeit der Sensorik um den Normgrenzwert als gering einzustufen, sodass die Säurezahl mit dem Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz nur abgeschätzt werden kann. Weiterhin besteht eine Korrelation zur mithilfe der Rancimat-Methode bestimmten Induktionszeit, die als Normmethode in der EN 14214 bzw. in der Dieselmotorennorm 590 als Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität in Kraftstoffen fest-

gelegt ist. So eignet sich die Sensorik dazu, im Sinne einer kontinuierlichen Prozessüberwachung die Qualität des Kraftstoffes zu beurteilen. Für Biodiesel wird daher ein Grenzwert von  $\varepsilon''_{r,2\text{ kHz}} = 0,030$  vorgeschlagen, bis zu welchem der Kraftstoff noch oxidationsstabil ist. Schließlich ist eine (logarithmische) Korrelation zwischen dem Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz und dem GPC-RI-Signal ab 485 g/mol, der den oligomeren Bereich darstellt, vorhanden. Zur Bestimmung oligomerer Anteile in unbekanntem Biodieselqualitäten ist der untersuchte RME als Kalibrierdatensatz höchstens zur groben Abschätzung geeignet.

## 4.5 Erkennung von Degradationsprodukten in B7-Kraftstoffen

In diesem Kapitel stehen gealterte Blend-Kraftstoffe im Fokus. Die gealterten Proben wurden dabei hinsichtlich ihrer frequenz- und temperaturabhängigen dielektrischen Parameter, der Säurezahl, der Induktionszeit nach der Rancimat-Methode und hochmolekularer Anteile untersucht. Dazu wurde ein Dieselmotorkraftstoff (DK12) mit destilliertem RME im Verhältnis 93 % (V/V) zu 7 % (V/V) angemischt, der im Nachfolgenden als B7-Kraftstoff bezeichnet wird. Dies entspricht dem üblichen Mischungsverhältnis von kommerziell erhältlichem Dieselmotorkraftstoff in Deutschland und einigen EU-Ländern. Es wurde ein destilliertes RME gewählt, weil dieser durch seine geringe Induktionszeit im Rancimat schneller altern konnte und damit die notwendige Zeit für die gesamte Versuchsreihe gering gehalten werden konnte. Der Kraftstoff wurde nach EN 15751 im Rancimat bis zu 40 Stunden gealtert. Ähnlich wie bei den RME Alterungsreihen aus dem vorangegangenen Kapitel entstanden auch hier während der Alterung Oxidationsprodukte. Im Gegensatz zum RME lagen die Unterschiede in den B7-Kraftstoffen jedoch im Löslichkeitsverhalten. Wo noch Oligomere in der vergleichsweise polaren RME-Matrix in Lösung gehalten werden konnten, setzte sich in den Blends ab einer Alterungsdauer von 20 Stunden ein unlöslicher Bodensatz ab. Um eine Vergleichbarkeit zu erzielen, wurden alle Proben, die unlösliche Bestandteile enthielten, vor der eigentlichen Messung auf ca. 70 °C erhitzt und anschließend geschüttelt. Es entstand zunächst eine klare und instabile Suspension. Nach einer Sedimentationszeit von 30 Sekunden wurde die Probe aus der oberen Phase des Vials entnommen und auf die Sensoroberfläche zugegeben. Mit fortschreitender Sedimentationszeit im Vial kam es zur Trübung und anschließender Bildung eines Bodensatzes.

Abbildung 46 zeigt den Real- und Imaginärteil der Permittivität am Beispiel einer frischen und einer 40 Stunden gealterten B7-Kraftstoffprobe. Es können im Frequenzverhalten der frischen und gealterten B7-Proben Gemeinsamkeiten zu den RME-Untersuchungen (siehe Abbildung 37) ausgemacht werden. So zeigt der frische B7-Kraftstoff im gesamten Frequenzbereich von 2 kHz bis 1 MHz keine Frequenzabhängigkeit in der Permittivität. Der Realteil der Permittivität beträgt dabei  $\varepsilon'_r = 2,24 (\pm 0,02)$  und der Imaginärteil beträgt  $\varepsilon''_r = 0,010 (\pm 0,012)$ . Nach einer Alterungsdauer von 40 Stunden steigt der Realteil der Permittivität aufgrund der polaren Oxidationsprodukte deutlich an. So beträgt der Realteil im Frequenzbereich zwischen 2 und 100 kHz  $\varepsilon'_r = 2,83 (\pm 0,03)$  und sinkt dann aufgrund der Debye-Relaxation bei 1 MHz leicht

ab ( $\epsilon_r' = 2,76 (\pm 0,01)$ ). Im Imaginärteil der Permittivität der gealterten B7-Proben sind zwei Bereiche auszumachen, deren Verlauf ebenfalls den RME-Untersuchungen ähnelt, jedoch um ca. eine Zehnerpotenz gedämpft ist: Im niederfrequenten Messbereich von 2 kHz beträgt  $\epsilon_r'' = 0,036 (\pm 0,027)$  und sinkt dann bei 30 kHz auf  $\epsilon_r'' = 0,016 (\pm 0,004)$  ab. Obwohl sich die Standardabweichungen des Imaginärteils der Permittivität bei 2 bis 10 kHz für beide Alterungsstufen teilweise überschneiden, kann ein etwas höheres Signalniveau bei der 40 h-Probe beobachtet werden. Da der Realteil der Permittivität für die 40 h-Probe in diesem Frequenzbereich nicht ansteigt, kann von einer ohmschen Leitfähigkeit ausgegangen werden. Im weiteren Frequenzverlauf ist im Imaginärteil der Permittivität aufgrund der Debye-Relaxation der Oligomere ein Anstieg gegenüber der frischen Probe erkennbar. Während für die 0 h-Probe  $\epsilon_r'' = 0,006 (\pm 0,001)$  beträgt, nimmt das Signal für die gealterte Probe auf  $\epsilon_r'' = 0,029 (\pm 0,003)$  zu.

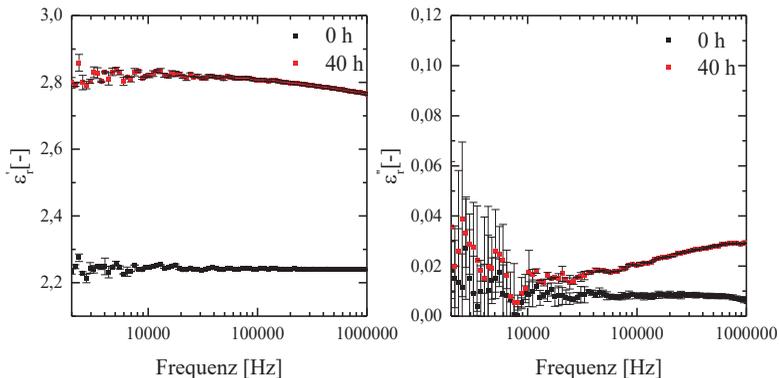


Abbildung 46: Frequenzabhängigkeit der Permittivität von einem B7-Kraftstoff in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 25 °C

#### 4.5.1 Sensorische Erfassung der Säurezahl im B7-Kraftstoff

Für Kraftstoffe, die der DIN EN 590 genügen, ist für die Säurezahl kein Grenzwert vorgegeben. In der Literatur finden sich trotzdem Untersuchungen, die die Säurezahl in Dieselmotorkraftstoffen insbesondere mit Biodieselbeimischungen, für die nach der DIN EN 14214 ein Grenzwert von 0,5 mg KOH/g Probe vorgegeben ist, berücksichtigen (Schaper, 2017; Wang et al., 2008; Yüsek et al., 2009). Daher soll in diesem Abschnitt auch das sensorische Potenzial zur Erfassung der Säurezahl im B7-Kraftstoff untersucht werden.

In Abbildung 47 ist der Zusammenhang zwischen Säurezahl und Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz und verschiedenen Temperaturen (20 bis 50 °C) für einen B7-Kraftstoff dargestellt. Zusätzlich zu den Alterungsstufen 0 und 40 h werden weitere Alterungsstufen (5 h, 10 h, 20 h,

30 h) betrachtet. Wohingegen in den RME-Untersuchungen ein linearer Zusammenhang zwischen Säurezahl und Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz bestimmt werden konnte (siehe dazu Abbildung 40), kann dies im B7-Kraftstoff nicht mehr allgemein in allen Temperaturbereichen bestätigt werden. Besonders bei Versuchstemperaturen von 20 und 25 °C ist die Anpassungsgüte der linearen Regression als ungenügend einzustufen. Da mit zunehmender Temperatur die Viskosität im Kraftstoff abnimmt, wird die Beweglichkeit der leitfähigen Komponenten erhöht. Der beste lineare Zusammenhang zwischen Säurezahl und Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz ergibt sich demzufolge bei der höchsten gemessenen Versuchstemperatur von 50 °C ( $R^2=0,97872$ ): Es ist von einem Gesamtfehler von  $\pm 5$  mg KOH/g auszugehen, wenn sensorisch bei 50 °C gemessen wird.

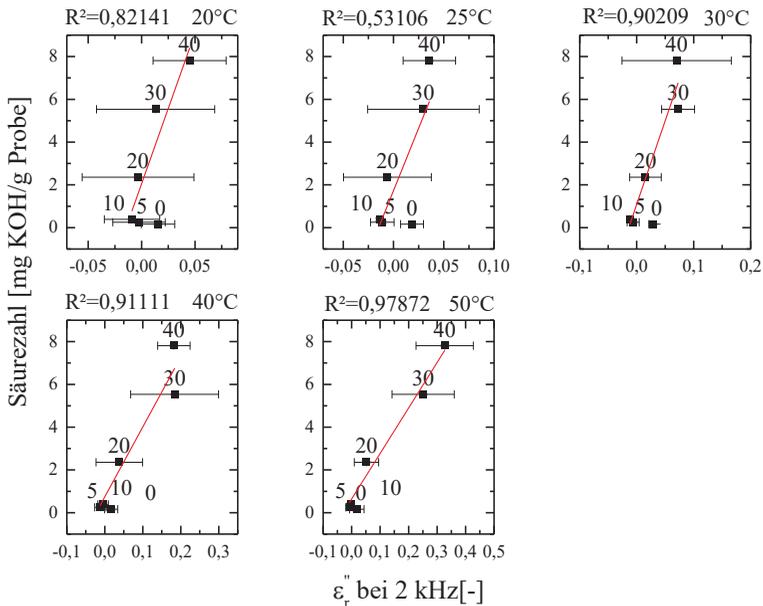


Abbildung 47: Säurezahl eines B7-Kraftstoffes als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 2 kHz und verschiedenen Temperaturen

Der Abbildung 47 kann außerdem entnommen werden, dass für die Proben mit den Alterungsstufen zwischen 0 und 5 h für alle gemessenen Temperaturen zunächst ein Abfall im Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz erkennbar ist. Erst nach einer Alterungsdauer von 5 h und einem



Anstieg in der Säurezahl findet die eigentlich erwartete Zunahme im Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz statt. Um die Abnahme des Imaginärteils der Permittivität bei 2 kHz in den ersten Alterungsstufen zu deuten, kann auf Mauntz (2012) verwiesen werden: In seiner Dissertation wurden ähnliche Untersuchungen an Hydraulikölen durchgeführt, in denen einem additivierten Hydrauliköl Wasser in verschiedenen Konzentrationen zugegeben wurde und anschließend die Leitfähigkeit bestimmt wurde. Hierbei wurde mit zunehmender Wasserkonzentration im Hydrauliköl eine Abnahme der Leitfähigkeit festgestellt, obwohl zunächst anzunehmen war, dass Wasser die Leitfähigkeit erhöhen sollte. Der Autor begründete das Verhalten damit, dass die im Hydrauliköl enthaltenen Additive, wie Dispergenzien, mit den polaren Wasserteilchen Mizellare Strukturen bilden. Die sonst für die Grundleitfähigkeit verantwortlichen Additive im frischen Öl treten demzufolge mit den zugegebenen Wassermolekülen in Wechselwirkung, was zur Abnahme der ursprünglichen Leitfähigkeit beiträgt. Um diese These zu stützen und auf die eigenen Untersuchungen zu übertragen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Im ersten Schritt wurde eine reine n-Heptan Lösung mit Detergentien, die von ERC-Additive geliefert wurden, in definierten Konzentrationen dotiert und anschließend der Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz und 25 °C bestimmt. Es sollte dabei geprüft werden, ob derartige Additive das Potenzial haben, die Leitfähigkeit einer Kraftstoffmischung zu erhöhen. Abbildung 48 bestätigt diese Annahme, wonach der Imaginärteil der Permittivität von  $\epsilon_r'' = 0,014 (\pm 0,006)$  (0 ppm Detergent) auf  $\epsilon_r'' = 0,042 (\pm 0,008)$  (1000 ppm Detergent) steigt. Obgleich die übliche Konzentration in Kraftstoffen derartiger Additive im Bereich um ca. 200 ppm liegt, werden diese meist mit weiteren leitfähigen Additiven wie Emulsifier und Conductivity-Improver als Additivpaket dem Kraftstoff zugegeben, sodass die Gesamtkonzentration jener Additive, die zur Leitfähigkeit beitragen, auch über 200 ppm liegen kann. Daher wurde für den zweiten Schritt eine Grundlösung bestehend aus n-Heptan mit 400 bzw. 800 ppm Detergent gewählt und diesem Wasser zugegeben. Hier zeigte sich allerdings, dass schon die Zugabe von 20 ppm Wasser deutlich über die Löslichkeitsgrenze der Mischung hinausging und sich Wassertröpfchen am Gefäßboden - auch nach mehrmaligen Schütteln - abgesetzt hatten. Auf eine mögliche Wechselwirkungen zwischen den Detergentien und den Wassermolekülen konnte in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden, weil zum einen mit n-Heptan eine unpolare Matrix gewählt wurde und die hier gewählte Konzentration der Detergentien mit 400 bzw. 800 ppm weit unter den üblichen Beimischungsanteilen von Hydraulikölen liegt. Ohnehin ist in den eigenen Untersuchungen das Vorhandensein von Wasser als eher unwahrscheinlich anzusehen, da in den gealterten Proben leichtflüchtige Oxidationsprodukte während der künstlichen Alterung von 110 °C aus der Lösung entweichen sollten. Viel wahrscheinlicher ist die alterungsbedingte Bildung von Carbonsäuren, die aufgrund der polaren Sauerstoffgruppe das Potenzial haben, mit dem Detergentien, z.B. über eine Wasserstoffbrückenbindung, in Wechselwirkung zu treten. Aus diesem Grund wurde Octansäure in verschiedenen Konzentration der Heptan-Lösung zu-

gegeben. Mit der Octansäure wurde ein Vertreter der Carbonsäuren als mögliches Abbauprodukt der Kraftstoffalterung gewählt (Fang und McCormick, 2006), deren Siedetemperatur mit 237 °C vergleichsweise hoch liegt und die damit auch bei einer beschleunigten Alterung bei 110 °C nicht entweichen sollte. Abbildung 49 zeigt, dass für beide Grundlösungen der Imaginärteil der Permittivität mit zunehmenden Anteil an Octansäure abnimmt. So beträgt der Imaginärteil der Permittivität bei der 400 ppm-Mischung  $\varepsilon_r'' = 0,020 (\pm 0,007)$  und nimmt bei einem Anteil von 3000 ppm Octansäure auf  $\varepsilon_r'' = 0,008 (\pm 0,007)$  ab. In der 1000 ppm Mischung wird dies noch deutlicher: Hier nimmt der Imaginärteil bei 0 ppm Octansäure von  $\varepsilon_r'' = 0,042 (\pm 0,008)$  auf  $\varepsilon_r'' = 0,018 (\pm 0,009)$  ab (3000 ppm Octansäure). Die Ergebnisse geben damit einen Anhaltspunkt darüber, dass entstehende Oxidationsprodukte mit Additiven grundsätzlich in Wechselwirkung treten können. Obgleich davon auszugehen ist, dass die in Abbildung 47 gezeigten Ergebnisse mit dem B7-Kraftstoff auf ähnliche Wechselwirkungen zurückzuführen sind, kann dies nicht mit Sicherheit bestätigt werden, weil die Additivzusammensetzung des intern als DK12 bezeichneten Referenzkraftstoffes nicht bekannt ist. Sofern jedoch die Annahme stimmen sollte und die Ergebnisse in Abbildung 47 tatsächlich auf ähnliche Effekte zurückzuführen sind, kann daraus außerdem geschlossen werden, dass der Mechanismus im gemessenen Temperaturfenster von 20 bis 50 °C temperaturunabhängig ist.

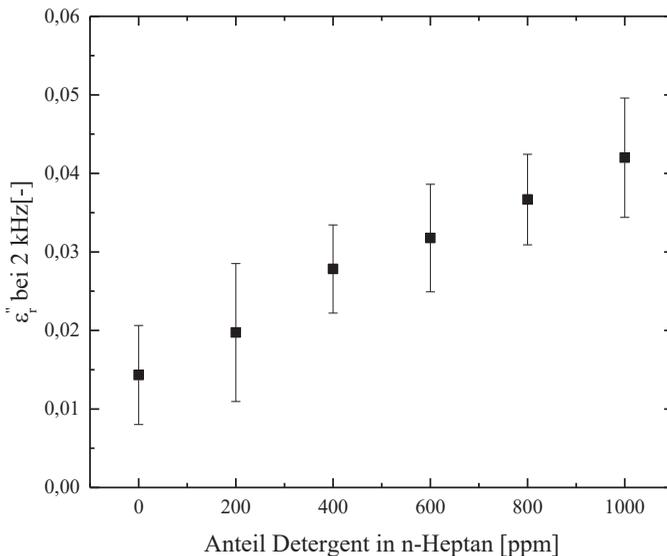


Abbildung 48: Imaginärteil der Permittivität einer n-Heptan-Lösung mit Zusatz von Detergenten in verschiedenen Konzentrationen

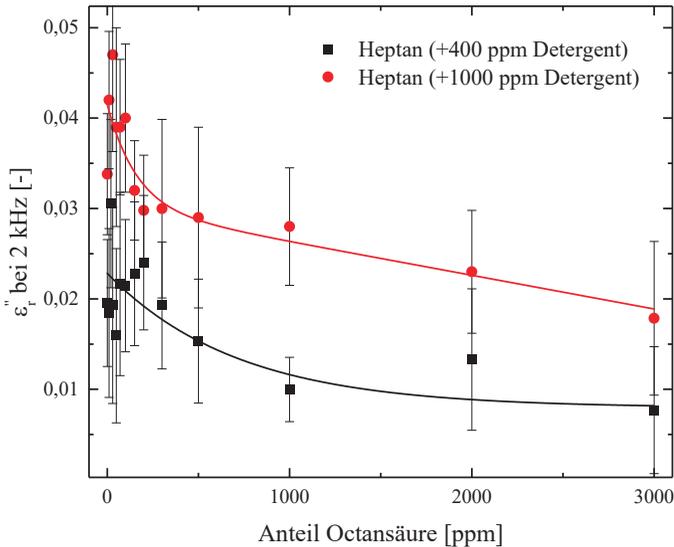


Abbildung 49: Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz und 25 °C von einer n-Heptan-Lösung bei konstanter Konzentration an Detergentien (400 und 1000 ppm) und unterschiedlicher Octansäure-Konzentration

#### 4.5.2 Sensorische Bestimmung der Induktionszeit im B7-Kraftstoff

Nach der DIN EN 590 müssen Dieselmotorkraftstoffe, die mindestens 2 % (V/V) Biodiesel enthalten eine Oxidationsstabilität von mindestens 20 Stunden vorweisen. Angelehnt an den Untersuchungen aus Kapitel 4.4.3 wurde die Induktionszeit aus dem Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz ermittelt und mit der nach der DIN EN 15751 bestimmten Induktionszeit verglichen. Hierzu wurden zwei B7-Kraftstoffe mittels der Rancimat Methode nach Norm (DIN EN 15751) gealtert. Insgesamt wurden pro Kraftstoffsorte 23 Proben zur Alterung angesetzt und bis zu 64 Stunden gealtert (Künstlich erzeugte Alterungsstufen: 0, 1, 2, ..., 12, 16, ..., 40, 48, ..., 64 Stunden).

Abbildung 50 (links) zeigt den Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz als Funktion der Alterungsdauer für einen B7-Kraftstoff, der aus einem Referenzdiesel (DK12) und RME (ASG) angemischt wurde. Ähnlich zu den RME-Untersuchungen ist auch hier ein sprunghafter Anstieg im niederfrequenten Bereich zu erkennen, der auf die Bildung von leitfähigen Oxidationsprodukten zurückzuführen ist. Die Kurvenauswertung mittels der zwei Tangenten-Methode, ergab eine Induktionszeit von 27,82 Stunden. Im Vergleich dazu wurde mittels der Rancimat-

Methode eine Induktionszeit von 28,66 Stunden bestimmt, die damit nur geringfügig vom sensorischen Ergebnis abweicht. Abbildung 50 (rechts) zeigt den Imaginärteil der Permittivität für einen kommerziell erworbenen B7-Kraftstoff (Aral Diesel): Hier zeigt sich über die gesamten Alterungsdauer kein Anstieg im Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz. Auch mit der Rancimat-Methode konnte keine Induktionszeit ermittelt werden. Mit den Ergebnissen aus beiden Methoden ist daher davon auszugehen, dass der kommerziell erworbene Kraftstoff derart additiviert ist, dass sogar nach einer Alterungsdauer von 64 Stunden der Kraftstoff noch oxidationsstabil ist. Zur Überwachung der Qualität des Kraftstoffes wäre eine mögliche Strategie, den Imaginärteil der Permittivität fortwährend zu überwachen. Wird ein bestimmter Grenzwert überschritten, so ist davon auszugehen, dass keine Oxidationsstabilität mehr vorhanden ist und der Kraftstoff zu altern beginnt. Aus Abbildung 50 wird für den Imaginärteil der Permittivität ein Grenzwert von  $\varepsilon_r'' = 0,020$  für B7-Kraftstoffe vorgeschlagen, bis zu dem der Kraftstoff noch oxidationsstabil ist. Ein tendenziell geringfügiger Abfall des Sensorsignals vor Erreichen des Induktionszeitpunktes ist für die B7-Kraftstoffprobe (DK12+RME) erkennbar, was damit einen weiteren Hinweis auf die in Kapitel 4.5.1 erlangten Erkenntnisse zur Wechselwirkung von Oxidationsprodukten mit den im Dieselmotorkraftstoff enthaltenen Additiven liefert. Allerdings handelt es sich hierbei um den gleichen, intern als DK12 bezeichneten Referenzkraftstoff. Für den noch oxidationsstabileren Aral Dieselmotorkraftstoff konnte eine derartige Tendenz nicht gezeigt werden, vermutlich auch deshalb, weil der Kraftstoff die Induktionszeit nach EN 15751 nicht erreicht hatte.

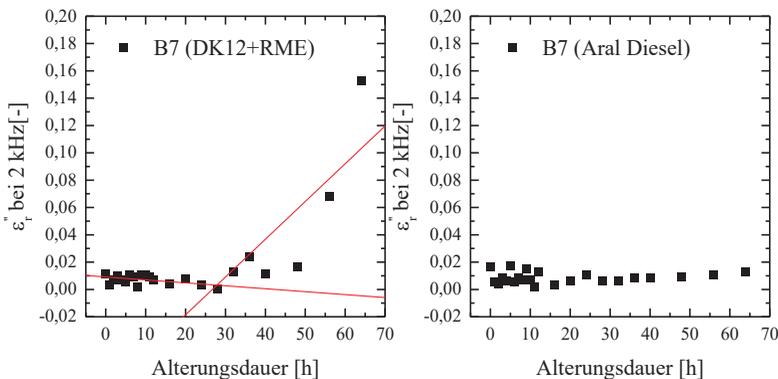


Abbildung 50: Bestimmung der Induktionszeit verschiedener B7-Kraftstoffe im Niederfrequenzbereich (2 kHz)

### 4.5.3 Einfluss der Temperatur auf das Sensorsignal in frischem und gealtertem B7-Kraftstoff

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Versuchstemperatur auf das Verhalten der Permittivität von B7-Kraftstoffen untersucht werden. Aufgrund des Bodensatzes in den gealterten Kraftstoffen wurde die Probe, ähnlich wie im vorangegangenen Kapitel, vor der Messung auf 70 °C erhitzt und durch Schütteln in eine instabile, aber klare Suspension gebracht. Auch hier betrug die Sedimentationszeit 30 Sekunden. Anschließend wurde die Probe aus der oberen Phase des Vials entnommen und auf die Sensoroberfläche zugegeben. Zu Beginn der eigentlichen Messungen war eine ähnliche Aufheiz- und Kühlprozedur wie im Kapitel 4.4.1 angedacht. Dabei wurde zu Beginn der Messung angenommen, dass unabhängig von den thermodynamischen Bedingungen (z.B. Dauer der Temperaturbelastung) der Realteil der Permittivität bei einer gegebenen Temperatur innerhalb der Standardabweichungen einen identischen Messwert annehmen sollte. Das Ergebnis vorwegnehmend konnte dies allerdings nicht für jede Alterungsstufe gezeigt werden. Alle Kraftstoffproben mit sichtbaren Präzipitaten (Alterungsdauer >20 h) zeigten im temperaturabhängigen Verhalten der Permittivität eine Anomalie. Alle untersuchten Proben wurden daher einer erweiterten Aufheiz- und Kühlprozedur unterzogen, die aus insgesamt fünf Zyklen bestand. Während in den ersten drei Zyklen der Übergang von der Aufheizprozedur zur Kühlprozedur unmittelbar und ohne Wartezeit erfolgte, wird nach Ende der dritten Kühlprozedur und vor Beginn der vierten Aufheizprozedur der Kraftstoff 30 Minuten bei 20 °C gelagert. Zudem wurde der Kraftstoff nach der fünften Aufheizprozedur 60 Minuten bei 50 °C belastet.

Abbildung 51 (links oben) zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des Realteils der Permittivität bei 100 kHz für eine frische und für zwei weitere Alterungsstufen einer B7-Kraftstoffprobe. Unabhängig von der Aufheiz- und Kühlprozedur zeigt sich ein lineares Verhalten des Realteils der Permittivität. Analog zu den temperaturabhängigen RME-Untersuchungen ist die Abnahme mit zunehmender Temperatur auch hier auf den störenden Einfluss der Brownschen Molekularbewegung zurückzuführen. Die Unterschiede im Realteil der Permittivität für die frische und für die fünf Stunden gealterte Probe sind nur marginal. So beträgt der Realteil der Permittivität bei 25 °C für die frische Probe  $\epsilon'_r = 2,24 (\pm 0,01)$  und 5 h  $\epsilon'_r = 2,23 (\pm 0,01)$ . Ein leichter Anstieg im Realteil der Permittivität wird für die 10 h-Probe beobachtet: So beträgt  $\epsilon'_r = 2,25 (\pm 0,01)$  bei 25 °C. In Abbildung 51 (rechts oben) ist das temperaturabhängige Verhalten des Realteils der Permittivität für die 20 h-Probe dargestellt. Es ist eine deutliche Abhängigkeit des Realteils der Permittivität vom Temperaturzyklus erkennbar, der einen hysteresartigen Verlauf annimmt. Ein ähnliches Verhalten des Realteils der Permittivität kann auch in der 30 h-Probe beobachtet werden. Um mögliche Effekte durch kondensierte Wassermoleküle bei 20 °C auszuschließen, wurde Temperaturbereich in der 40 h-Probe auf 25 bis 50 °C gesetzt. Der Verlauf des Realteils der Permittivität für die 40 h-Probe ist ähnlich zu den Alterungsstufen 20 und 30 h, sodass kondensierte Wassermoleküle ausgeschlossen werden können.

Ein weiterer Beleg, dass Wasser als Ursache ausgeschlossen werden kann, ist die Tatsache, dass dieser Effekt bei den 0 bis 10 h-Proben ebenfalls nicht vorhanden war.

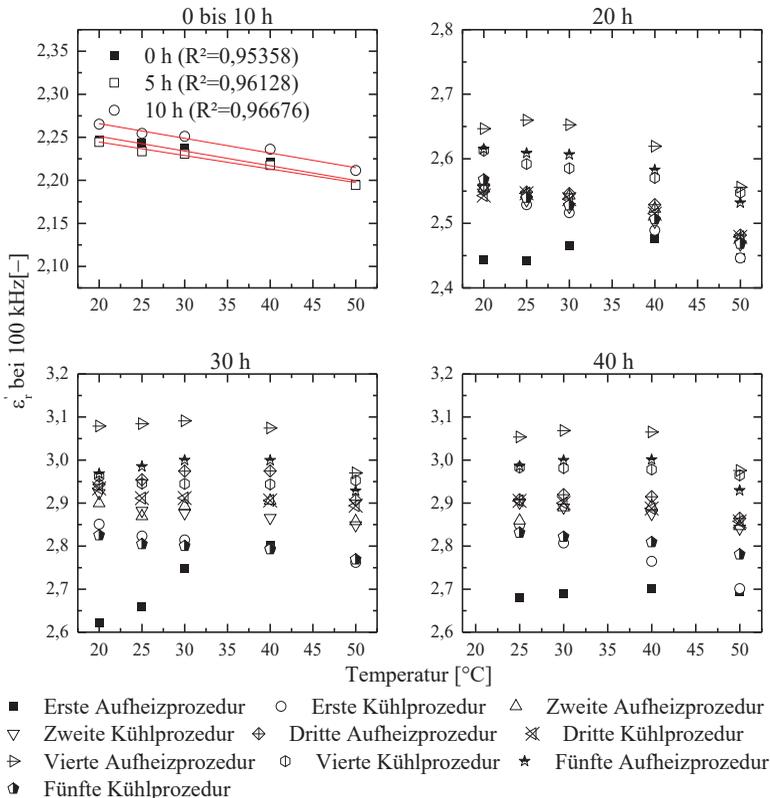


Abbildung 51: Temperaturabhängigkeit des Realteils der Permittivität von frischen und alterterten B7-Kraftstoffen mit mehrfacher Wiederholung der Aufheiz- und Kühlprozedur

Am Beispiel der 30 h-Probe soll im Nachfolgenden das Verhalten des Realteils der Permittivität näher betrachtet werden. In Abbildung 52 sind die Ergebnisse aus Abbildung 51 (links unten), die aus Gründen der Übersichtlichkeit graphisch in die einzelnen Zyklen extrahiert wurden, dargestellt:

#### Erste Prozedur

Während der ersten Aufheizprozedur nimmt der Realteil der Permittivität bei 20 °C von  $\epsilon'_r = 2,62 (\pm 0,01)$  auf bis zu  $\epsilon'_r = 2,80 (\pm 0,01)$  (40 °C) zu und nimmt dann bei 50 °C auf

$\varepsilon'_r = 2,76 (\pm 0,01)$  geringfügig ab. Das Verhalten bis 40 °C überrascht, weil erwartet wurde, dass mit zunehmender Temperatur die Brownsche Molekularbewegung die Orientierungspolarisation stören sollte (Corach et al., 2012; Gonzalez Prieto et al., 2008; Hippel, 1954; Küchler, 2017; Romano und Sorichetti, 2011). Unmittelbar nach Erreichen der 50 °C beginnt die erste Kühlprozedur, die dem üblichen Verhalten der Permittivität, nämlich einer zunehmenden Permittivität bei abnehmender Temperatur, entspricht. Hierbei steigt die Permittivität von  $\varepsilon'_r = 2,76 (\pm 0,01)$  auf  $\varepsilon'_r = 2,85 (\pm 0,01)$ . Im Vergleich der ersten Aufheiz- und Kühlprozedur fällt unterhalb von 40 °C ein divergierender Verlauf des Realteils der Permittivität auf.

#### *Zweite Prozedur*

Unmittelbar nach der ersten Kühlprozedur wurde die zweite Aufheiz- und Kühlprozedur gestartet. Im Vergleich zur ersten Kühlprozedur liegt der Realteil der Permittivität im Durchschnitt um ca. 0,07 höher. Diesmal ist zwischen Aufheiz- und Kühlprozedur kein divergierender Verlauf erkennbar. So liegen die Messwerte teilweise innerhalb der Standardabweichung auf ähnlichem Niveau. Lediglich bei einer Versuchstemperatur von 40 °C kann eine geringfügige Abweichung zwischen Aufheizprozedur ( $\varepsilon'_r = 2,91 (\pm 0,01)$ ) und Kühlprozedur ( $\varepsilon'_r = 2,87 (\pm 0,01)$ ) festgestellt werden.

#### *Dritte Prozedur*

Unmittelbar nach der zweiten Kühlprozedur wurde die dritte Aufheiz- und Kühlprozedur gestartet. Insgesamt ist gegenüber der zweiten Aufheiz- und Kühlprozedur auch hier ein Anstieg im Permittivitätsniveau erkennbar. Die Abweichung im Realteil der Permittivität zwischen der Aufheiz- und Kühlprozedur ist allerdings deutlich ausgeprägter als in der vorangegangenen Aufheiz- und Kühlprozedur. Lediglich die Start- und Endwerte liegen weitestgehend auf ähnlichem Niveau. Danach steigt der Realteil der Permittivität während der Aufheizprozedur von  $\varepsilon'_r = 2,94 (\pm 0,01)$  (20 °C) auf  $2,97 (\pm 0,01)$  (40 °C) und sinkt dann bei 50 °C auf  $\varepsilon'_r = 2,91 (\pm 0,01)$  ab. Wenn auch nicht mit den Messwerten übereinstimmend, gleicht dies dem Verhalten der ersten Aufheizprozedur. In beiden Fällen erreicht die Permittivität ihr Maximum bei 40 °C und nimmt danach leicht ab.

#### *Vierte Prozedur*

Um den Einfluss einer konstanten Temperaturbelastung auf die Permittivität zu verdeutlichen, wird die Aufheiz- und Kühlprozedur etwas modifiziert: Nachdem die dritte Kühlprozedur abgeschlossen wurde, verweilt der Kraftstoff 30 Minuten bei 20 °C. Erst danach wird die vierte Aufheizprozedur gestartet. Wo die Permittivität in der vorangegangenen dritten Kühlprozedur noch bei 20 °C bei  $\varepsilon'_r = 2,93 (\pm 0,01)$  lag, nimmt der Realteil der Permittivität nach einer Verweilzeit von 30 Minuten bei 20 °C einen deutlich höheren Wert von  $\varepsilon'_r = 3,08 (\pm 0,01)$  an. Der Wert der Permittivität bleibt bis 40 °C weitestgehend konstant ( $\Delta\varepsilon'_r = 0,02$ ), fällt dann aber bei 50 °C auf  $\varepsilon'_r = 2,97 (\pm 0,01)$  ab. Bei der darauffolgenden vierten Kühlprozedur bleibt der

Realteil der Permittivität weitestgehend konstant ( $\varepsilon'_r = 2,94$ ;  $\Delta\varepsilon'_r = 0,1$ ) und ähnelt der dritten Kühlprozedur.

#### Fünfte Prozedur

Unmittelbar nach der vierten Kühlprozedur wird die fünfte Aufheizprozedur gestartet, welche im temperaturabhängigen Verhalten des Realteils der Permittivität der vierten und fünften Aufheizprozedur ähnelt. Abschließend soll nochmals die Belastung bei einer höheren Temperatur verdeutlicht werden, obwohl dieser Effekt schon bei der ersten Aufheizprozedur gezeigt wurde. So wird die fünfte Kühlprozedur erst nach einer 60-minütigen Verweilzeit der Kraftstoffprobe bei 50 °C gestartet. Die Belastung bei hohen Temperaturen zeigt eine deutliche Abnahme im Realteil der Permittivität. So beträgt der Realteil am Ende der fünften Aufheizprozedur noch  $\varepsilon'_r = 2,93 (\pm 0,01)$  und sinkt dann nach der Belastung deutlich auf  $\varepsilon'_r = 2,83 (\pm 0,01)$ .

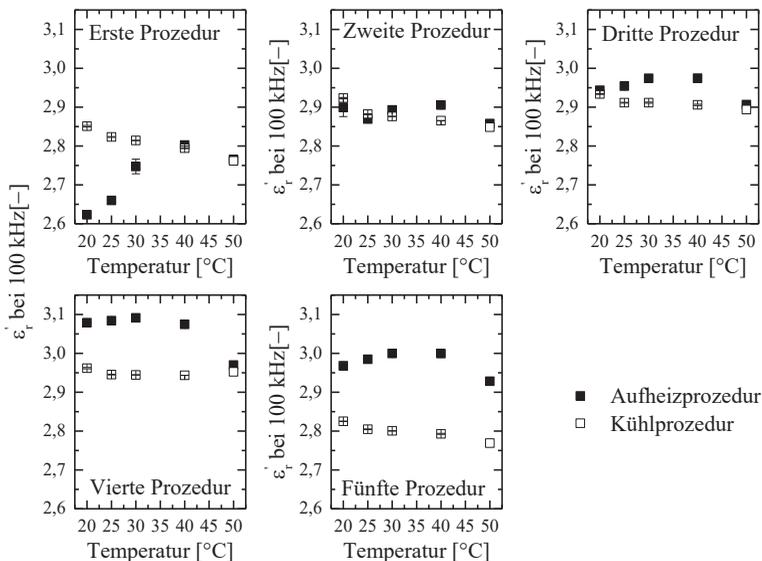


Abbildung 52: Realteil der Permittivität bei 100 kHz während einer Aufheiz- und Kühlprozedur in einer gealterten B7-Kraftstoffprobe (30 h)

Grundsätzlich hängt der Realteil der Permittivität bei einer statischen Messfrequenz von folgenden Einflussfaktoren ab:

- Der Realteil der Permittivität wird im Wesentlichen von der Orientierungspolarisation der Moleküle beeinflusst.
- Die Orientierungspolarisation ihrerseits ist wiederum ein stark temperaturabhängiger Prozess. Liegt eine zu hohe thermische Unordnung vor, wird die Orientierungspolarisation gestört. Üblicherweise ist daher mit einer abnehmenden Temperatur ein Anstieg im Realteil der Permittivität zu beobachten. Bis auf die vierte Kühlprozedur, konnte dieser Effekt in allen weiteren Kühlprozeduren gut beobachtet werden.
- Während der Aufheizprozedur zeigt sich jedoch die erste Anomalie: Von 20 bis 40 °C steigt der Realteil der Permittivität in weitestgehend allen Aufheizprozeduren überraschenderweise zunächst an. Besonders stark war dieser Effekt während der vierten Aufheizprozedur zu beobachten, der eine Temperaturbelastung im kühleren Bereich von 20°C und 30 Minuten vorausging. Erst ab einer Temperatur von 40 °C macht sich der Einfluss der thermischen Unordnung wieder bemerkbar und der Realteil der Permittivität nimmt dann wieder ab.
- Die zweite Anomalie, die wohl mit dem vorangegangenen Punkt eng verknüpft ist, zeigt sich während der konstanten Temperaturbelastung: Eine Temperaturbelastung bei kühleren Temperaturen führt zu einem sprunghaften Anstieg des Realteils der Permittivität (vierte Aufheizprozedur). Hingegen führt eine Temperaturbelastung bei höheren Temperaturen zu einem sprunghaften Abfall des Realteils der Permittivität (fünfte Kühlprozedur).

### *Interpretation der Ergebnisse*

Wie schon in Kapitel 2.8 dargestellt, liegt Polymorphie dann vor, wenn bei gleicher chemischen Zusammensetzung die Struktureinheiten der Moleküle unterschiedlich angeordnet sind und sich daraus verschiedene Kristallstrukturen ergeben können (Haleblian und McCrone, 1969; Vippagunta et al., 2001). Zumindest wird der Aspekt der gleichen chemischen Zusammensetzung mit unterschiedlich angeordneten Struktureinheiten von hochmolekulare Oxidationsprodukte erfüllt: So schlugen Fang und McCormick (2006) Oligomere mit gleicher chemischen Zusammensetzung und unterschiedlichen Struktureinheiten vor. Dies wird auch in den eigenen GPC-RI-Untersuchungen deutlich (siehe Abbildung 43), da aufgrund der hohen Polydispersität im höheren Molmassenbereich vielfältigen Reaktionswege während der Alterung zu unterschiedlichen Strukturen führen müssen.

Polymorphe Kristalle werden im Allgemeinen durch drei Modifikationen ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) des Kristalls unterschieden, wobei die Stabilität der  $\beta$ -Modifikation am höchsten ist ( $\beta > \alpha > \gamma$ ). Grundsätzlich zeigen polymorphe Kristalle unterschiedliche physikalische Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Löslichkeit oder Stabilität (Rodríguez-Spong et al., 2004). Die Bildung polymorpher Kristalle hängt von verschiedenen Einflussfaktoren ab: Einerseits sind intermolekulare Kräfte die wesentlichen Einflussgrößen, die zur Bildung und Wachstum der Kristalle führen (Rodríguez-Hornedo und Murphy, 1999). Andererseits sind äußere Einflussfaktoren wie Druck, Temperatur,

Anwesenheit von Kristallisationskeimen, Heiz- und Kühlrate mit dazu beitragend, ob und welche Modifikationen angenommen werden (Müller, 2009). Ebenso können Wechselwirkungen zwischen Kristall und Lösemittel die polymorphe Phasenumwandlung mitbeeinflussen (Gu et al., 2001).

Kombiniert man die Ergebnisse aus dieser Arbeit mit den charakteristischen Eigenschaften polymorpher Kristalle, die in Kapitel 2.8 vorgestellt wurden, ist davon auszugehen, dass das Temperaturverhalten der Oligomere ebenfalls auf ein polymorphes Phasenverhalten zurückzuführen ist. Es wird daher die These aufgestellt, wonach zwischen den gebildeten Oxidationsprodukten intermolekulare Wechselwirkungen herrschen, die zum Teilchenwachstum und damit zur Bildung von Präzipitaten führen, wenn die Temperatur niedrig genug ist. Die Bildung solcher Präzipitate in den gealterten Kraftstoffen hängt dabei stark von den thermodynamischen Bedingungen ab. Temperaturen unterhalb von 40 °C führen zum Teilchenwachstum der Oxidationsprodukte, die als Präzipitate auf der Sensoroberfläche ausfallen. Bezogen auf die Kontaktfläche zwischen sensibler Elektrode und das Flüssigkeitsvolumen oberhalb des Sensors liegt ein Polaritätsgradient vor: Unterhalb von 40 °C fallen die Präzipitate aus und benetzen damit den überwiegenden Teil der Elektroden. Oberhalb von 40 °C zerfallen die Teilchen in kleinere Einheiten, die aufgrund ihrer besseren Löslichkeit dann nicht mehr als Präzipitate vorliegen und innerhalb des gesamten Volumens gleichmäßig verteilt sind (siehe Abbildung 53).

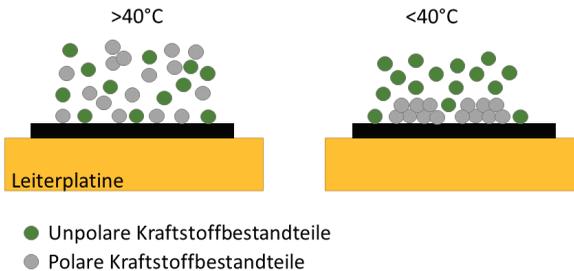


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Präzipitatbildung in B7-Kraftstoffen in Abhängigkeit der Temperaturen

Um die bisher getroffene These, nämlich das Wachstum bzw. dem Zerfall der Teilchen in Abhängigkeit der Temperaturbelastung, zu bestätigen, zeigt Abbildung 54 das oligomer sensitive Hochfrequenzsignal des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C für die 30 h-Probe: Mit dem Beginn der ersten Aufheizprozedur, der eine hohe thermische Belastung vorausging (70 °C, 10min, Schütteln), zeigt  $\epsilon_r'' = 0,015 (\pm 0,001)$  den geringsten gemessenen Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz und 20 °C. Dieser nimmt einen parabelförmigen Verlauf an, dessen Maximum bei 40°C liegt ( $\epsilon_r'' = 0,026 (\pm 0,001)$ ). Danach

sinkt der Imaginärteil leicht ab ( $\epsilon_r'' = 0,021 (\pm 0,001)$  bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ). In den darauffolgenden Aufheiz- und Kühlprozeduren ist ein lineares Verhalten erkennbar. So nimmt der Imaginärteil der Permittivität bei  $1\text{ MHz}$  mit zunehmender Temperatur ab, weil Oligomere einerseits durch die abnehmende Viskosität besser beweglich sind. Andererseits werden die hohen Temperaturen auch zum Zerfall der Oligomere in kleinere Einheiten führen. Die vierte Aufheizprozedur, der eine Verweilzeit von  $30\text{ Minuten}$  bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  vorausging, bestätigt die Annahme des Molekülwachstums bei tieferen Temperaturen ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Hier nimmt der Imaginärteil der Permittivität den höchsten gemessenen Wert von  $\epsilon_r'' = 0,067 (\pm 0,001)$  an (nach oben zeigender Pfeil). Dass auch hohe Temperaturen zum Zerfall der Oligomere führen, wird zusätzlich zur ersten Aufheizprozedur auch nochmals in der fünften Kühlprozedur deutlich: Hier war der Probe einer Verweilzeit von  $60\text{ Minuten}$  und  $50\text{ }^\circ\text{C}$  vorangegangen. Der am Ende von der fünften Aufheizprozedur gemessene Imaginärteil von  $\epsilon_r'' = 0,037 (\pm 0,001)$  bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , sinkt bei der gleichen Temperatur und nach der Temperaturbelastung auf  $\epsilon_r'' = 0,028 (\pm 0,001)$  (nach unten zeigender Pfeil).

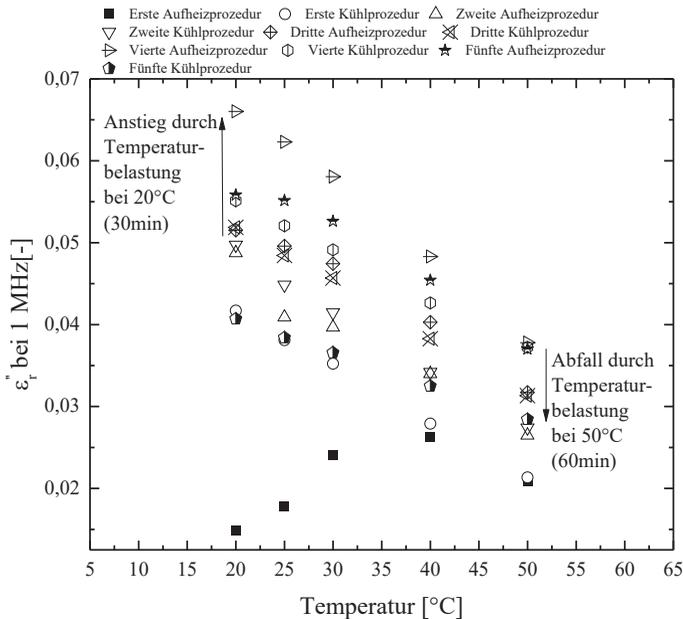


Abbildung 54: Imaginärteil der Permittivität für die gealterte B7-Kraftstoffprobe (30 h) bei verschiedenen Temperaturen mit mehrfacher Wiederholung der Aufheiz- und Kühlprozedur

#### 4.5.4 Sensorische Erfassung hochmolekularer Anteile im B7-Kraftstoff

Abbildung 55 zeigt das Integral der Kurven aus dem GPC-RI-Signal ab 485 g/mol als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C. Für beide Messsignale wurden die Proben auf 70 °C erhitzt, geschüttelt und nach einer Sedimentationszeit von 30 Sekunden aus dem Vial entnommen. Ähnlich den vorangegangenen Untersuchungen mit RME (siehe Kapitel 4.4.4) besteht kein linearer Zusammenhang zwischen beiden Signalen, weil THF als Laufmittel vorhandene Präzipitate auflöst, die in der sensorischen Untersuchung allerdings vorhanden sind. Auch hier wird deutlich, dass bei höheren sensorisch gemessenen Temperaturen der Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz gedämpft wird, weil die Debye-Relaxation bei höheren Temperaturen hin zu höheren Frequenzen verschoben wird. Weil der Anteil hochmolekularer Oxidationsprodukte in Blends keine statische, sondern eine dynamische Größe ist, die stark von der vorangegangenen Temperaturbelastung abhängt (Polymorphie), ist eine entsprechende Kalibrierung des Sensors auf hochmolekulare Oxidationsprodukte zumindest in Blends wenig sinnvoll. Daher wird auf eine Fitfunktion, die sich auf das GPC-RI-Signal bezieht, verzichtet.

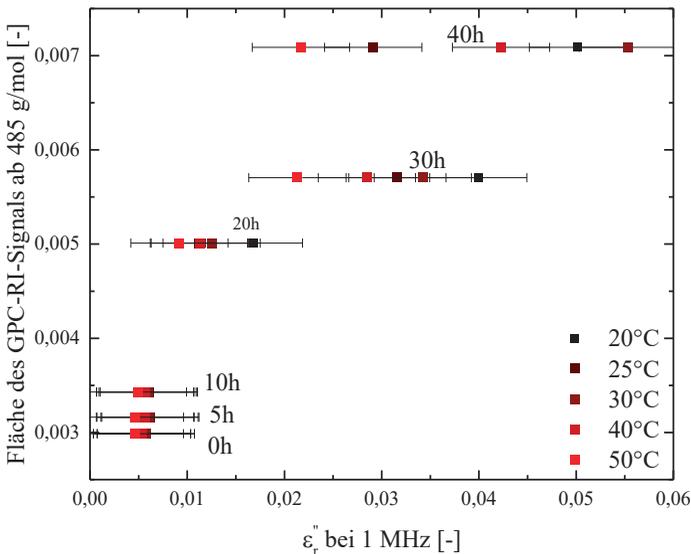


Abbildung 55: GPC-Signal eines B7-Kraftstoff ab 485 g/mol als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C



Entsprechend dem im Kapitel 3.2 vorgestellten Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung der Gesamtverschmutzung wurde in einem B7-Kraftstoff, der bis zu 57 Stunden gealtert wurde, der Anteil der Präzipitate bestimmt. Abbildung 56 zeigt das Ergebnis der Präzipitatbildung als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und einer gemessenen Temperatur von 25 °C. Auf eine Mehrfachmessung des Imaginärteils der Permittivität und der damit verbundenen notwendigen hohen Probenmenge musste verzichtet werden, weil aufgrund der häufigen Probennahme zur Bestimmung der Präzipitate das Gesamtvolumen in der Probe sonst zu niedrig gewesen wäre. Allerdings kann durch die stündliche Probennahme auf die Notwendigkeit einer Mehrfachmessung verzichtet werden. Mit einer Anpassungsgüte von  $R^2=0,81990$  kann, bedingt durch die hohe Streuung, nur ein mäßiger linearer Anstieg beobachtet werden. Mehrere Faktoren beeinflussen die Streuung der Ergebnisse negativ: Zum einen ist die Probenvolumen von 2 mL zur Bestimmung der Präzipitat-Anteile zu gering. Höhere Probenvolumina sollten hier ein genaueres Ergebnis liefern. Zum anderen ist gerade die polymorphe Phasenumwandlung bei höheren Alterungsstufen eine weitere Ursache dafür, dass der Anteil der Präzipitate in der Probe unterschiedlich hoch ausfallen kann. Aus den Ergebnissen der Abbildung 55 und Abbildung 56 wird ein  $\varepsilon_r'' \leq 0,008$  bei 1 MHz für einen B7-Kraftstoff vorgeschlagen, in der in der Probe keine bis wenige hochmolekulare Oxidationsprodukte zu erwarten sind.

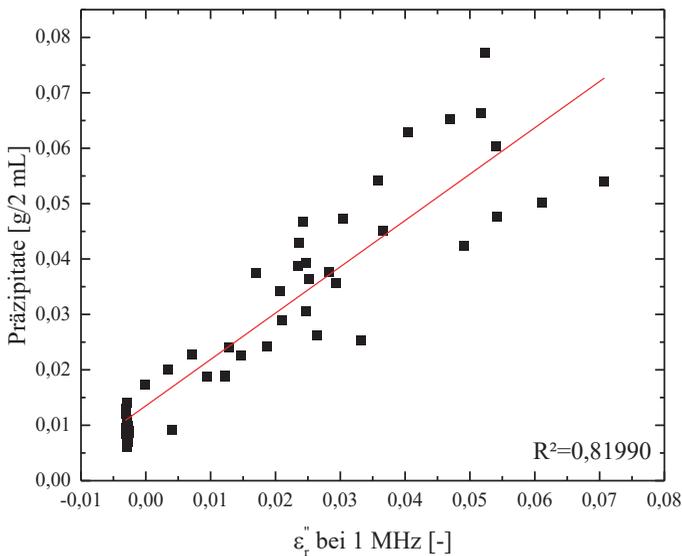


Abbildung 56: Präzipitanteile in B7-Kraftstoff verschiedener Alterungsstufen als Funktion des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz und 25 °C

#### 4.5.5 Zusammenfassung – Degradationsprodukte B7-Kraftstoffe

Die Auslegung des Permittivitätssensors zur Erkennung der Alterung in B7-Kraftstoffen ist möglich. Ähnlich zu den B100-Untersuchungen im Kapitel 4.4 kann durch eine Frequenzanalyse spezifisch zwischen nieder- und hochmolekularen Oxidationsprodukten im B7-Kraftstoff unterschieden werden. Allerdings ist erst bei hohen Versuchstemperaturen von 50 °C von einem linearen Zusammenhang zwischen Säurezahl und Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz auszugehen. Zwar konnte eine Korrelation zwischen der sensorisch ermittelten Induktionszeit bei 2 kHz und der Induktionszeit nach der Rancimat-Methode (EN 15751) nur für einen B7-Kraftstoff gezeigt werden. Allerdings wurde schon im Kapitel 4.4.3 für eine Vielzahl von B100-Kraftstoffen gezeigt, dass eine Korrelation zwischen beider genannten Methoden vorliegt. Daher ist grundsätzlich von einer Tauglichkeit der Methode für weitere B7-Kraftstoffe auszugehen. Damit kann die Sensorik auch für B7-Kraftstoffe zur kontinuierlichen Prozessüberwachung eingesetzt werden. Für B7-Kraftstoffe wird daher ein Grenzwert von  $\epsilon''_{r,2\text{ kHz}} \leq 0,020$  vorgeschlagen, bis zu welchem der Kraftstoff noch oxidationsstabil ist. Mit dem Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz konnten erste Hinweise erlangt werden, die auf Wechselwirkungen zwischen Additiven und Oxidationsprodukten hinweisen. Weiterhin wurde mittels der dielektrischen Spektroskopie gezeigt, dass hochmolekulare Oxidationsprodukte in B7-Kraftstoffen ein polymorphes Phasenverhalten zeigen. Ob und welche Modifikation die Oligomere nun annehmen, muss jedoch durch weitere Ergebnissen untersucht werden. Weil thermodynamische Bedingungen (Heiz- und Kühlrate, konstante Temperaturstudie) einen großen Einfluss auf das polymorphe Phasenverhalten haben, muss in weiteren Untersuchungen auch geklärt werden, inwiefern geringe Konzentrationen an hochmolekularen Oxidationsprodukten die Kältestabilität negativ beeinflussen könnten. Aufgrund des polymorphen Phasenverhalten der hochmolekularen Oxidationsprodukte ist eine Korrelation zwischen dem Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz und dem GPC-RI-Signal ab 485 g/mol, der den oligomeren Bereich abdeckt, wenig sinnvoll. Allerdings zeigt das Hochfrequenzsignal einen moderat linearen Zusammenhang zum gravimetrisch bestimmten Anteil an Präzipitaten. Somit bietet die Sensorik durchaus eine Alternative zur der doch sehr aufwendige Methode zur Bestimmung der Gesamtverschmutzung nach EN12662.

#### 4.6 Erstellung und Untersuchung einer modellbasierten Kraftstoffmatrix zur Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung und der Stabilität

Da, wie einleitend schon ausführlich diskutiert, kurz- und mittelfristig mit einer hohen Kraftstoffvariabilität zu rechnen ist (siehe Kapitel 1 und 2.6), wird die Handhabung solcher Kraftstoffe für den operationellen Betrieb eine Herausforderung darstellen. Schon heute ist der rein fossile Dieselmotorkraftstoff, global betrachtet, starken Schwankungen ausgesetzt. Kommen nun weitere Rohstoffe, wie beispielsweise CO<sub>2</sub>-neutrale Kraftstoffe, hinzu, wird die Situation noch

unübersichtlicher. Die Ziele in diesem Kapitel können folgendermaßen beschrieben werden. Erstens wird eine Methode vorgestellt, in der der Interdigital Kondensator kombiniert mit der NIR-Spektroskopie variable Kraftstoffmischungen erkennt. Da die NIR-Spektroskopie durchaus das Potenzial hat, als Onboard-Sensor eingesetzt zu werden (Fournel et al., 2007; Lunati und Fournel, 2008) und innerhalb der Arbeitsgruppe des TAC an einer kombinierten Sensorlösung gearbeitet wird, können die erlangten Informationen in die noch anstehenden Entwicklungen einfließen. Zweitens wird die Stabilität der gealterten Modellkraftstoffe bestimmt. Hierzu wird das Permittivitätssignal in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit aufgenommen und unterstützend dazu das FT-ATR Signal im spezifischen Wellenzahlbereich der Oxidationsprodukte aufgenommen. Es sollen damit Kraftstoffmischungen ausfindig gemacht werden, die besonders stark zur Ablagerung neigen. Drittens sollen Abbauprodukte der Kraftstoffe mittels GC-MS identifiziert werden. Letztere ist die Ursache dafür, dass bewusst Modellsbstanzten verwendet wurden, um die anschließende Analytik zu vereinfachen.

Für die Erstellung der Modellsbstanzten wurden die in Kapitel 3.1 vorgestellten Basis Mischungen verwendet. Aus diesen Komponenten wurden ternäre Mischungen angesetzt, die in Alkane, Aromaten und C18:2 als Biodieselsubstitut unterteilt werden können. Die Alkanmischung besteht aus n-Alkanen n-undecan, n-dodecan, n-pentadecan sowie n-hexadecan und wird im volumetrischen Verhältnis von 0,98/1/0,79/0,63 und Iso-Alkanen (Shellsol® T) angemischt. Das Verhältnis iso-/n-Alkanen betrug 0,3/0,7 (Verzweigungsgrad 30 %). Als aromatische Komponenten wurde Shellsol® T verwendet, eine Mischung aus Alkyl-Aromaten mit einer Kohlenstoffanzahl von 9 Atomen. Als Design Matrix wurde das Simplex-Lattice Design vierten Grades gewählt. Aus der Design Matrix lässt sich die Operational Matrix ableiten, in der Aromaten- und C18-2-Gehalt auf maximal 30 % (V/V) begrenzt wurde. Die einzelnen Modellsbstanztmischungen sind in Tabelle 11 dargestellt. Es wurden keine stabilisierenden Additive verwendet. Zur Untersuchung der Stabilität wurden die Kraftstoffproben anschließend im Rancimat für zehn Stunden gealtert (110 °C und 10 L/h Luftzufuhr, Probenvolumen 10 mL). Die Ergebnisse dazu sind ab Kapitel 4.6.5 dargestellt.

Tabelle 11: Kraftstoffmischungen nach dem Simplex-Lattice Design vierten Grades

Nr.	Design Matrix			Response	Operational Matrix		
	Alkane (X1)	Aromaten (X2)	C18:2 (X3)		Alkane (X1)	Aromaten (X2)	C18:2 (X3)
1	1	0	0	y1	1	0	0
2	0	1	0	y2	0,7	0,3	0
3	0	0	1	y3	0,7	0	0,3
4	0,50	0,50	0	y12	0,85	0,15	0
5	0,50	0	0,50	y13	0,85	0	0,15
6	0	0,50	0,50	y23	0,7	0,15	0,15
7	0,75	0,25	0	y1112	0,925	0,075	0
8	0,25	0,75	0	y1222	0,775	0,225	0
9	0,75	0	0,25	y1113	0,925	0	0,075
10	0,25	0	0,75	y1333	0,775	0	0,225
11	0	0,75	0,25	y2223	0,7	0,225	0,075
12	0	0,25	0,75	y2333	0,7	0,075	0,225
13	0,50	0,25	0,25	y1123	0,85	0,075	0,075
14	0,25	0,50	0,25	y1223	0,775	0,15	0,075
15	0,25	0,25	0,50	y1233	0,775	0,075	0,15

#### 4.6.1 Permittivitätsanalyse an frischen Modellkraftstoffen

Abbildung 57 zeigt den Realteil der Permittivität bei einer statischen Frequenz von 100 kHz der frischen Kraftstoffproben. Betrachtet man eine konstante Alkankonzentration (beispielsweise 70 %; Proben Nr: 2, 11, 6, 12, 3), kann ein Anstieg des Realteils der Permittivität von  $\epsilon_r' = 2,13 (\pm 0,02)$  nach  $\epsilon_r' = 2,40 (\pm 0,02)$  beobachtet werden. Der Anstieg ist im Wesentlichen auf die durch die hohe Elektronegativität der funktionellen Gruppe des Esters zurückzuführen, in der das Sauerstoffatom die Elektronen der Bindung anzieht und damit Polarität verursacht. Hinzu kommt die Doppelbindung, die aufgrund delokalisierter Elektronen ebenfalls zur Erhöhung der Polarität beiträgt. Aus den Daten ist außerdem ersichtlich, dass die Proben mit konstanter C18:2 Konzentration (Proben Nr.: 9, 13, 14 und 11) und zunehmender Aromatenkonzentration eine geringfügige Zunahme im Realteil aufzeigen. In diesem Fall steigt der Realteil der Permittivität von  $\epsilon_r' = 2,12 (\pm 0,02)$  auf  $\epsilon_r' = 2,20 (\pm 0,02)$ . Auch in diesem Fall tragen delokalisierte Elektronen in den aromatischen Verbindungen zur Erhöhung der Polarität bei. Das Verhalten von  $\epsilon_r'$  der frischen Modellsubstanzen im Simplex war so anzunehmen und die Proben zeigen auch eine gute Korrelation des Realteil der Permittivität gegenüber Realkraftstoffen mit Biodieselbeimischungen bis 30 %, deren Permittivität im Bereich zwischen 2,1 und 2,5 anzusiedeln ist (Raumtemperatur) (Corach et al., 2017; Gonzalez Prieto et al., 2008).

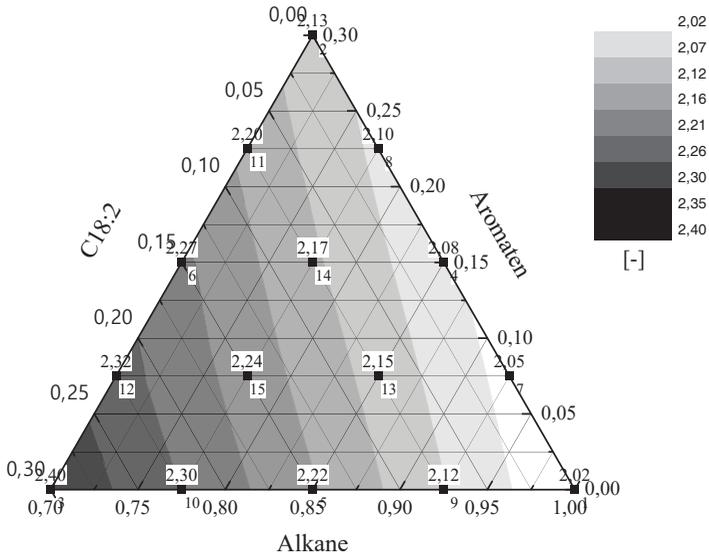


Abbildung 57: Realteil der Permittivität vor der Alterung für eine ternäre Modellkraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2

#### *Bestimmung einer Responsefunktion und Überprüfung der Modelkonformität im simplex-lattice Design Versuchsraum*

Anhand der Funktionswerte aus Abbildung 57 wurde entsprechend dem in Kapitel 2 vorgestellten Verfahren eine Responsefunktion erstellt, die in Gleichung (55) dargestellt ist. Zur Überprüfung der Modelkonformität der Gleichung werden die Funktionswerte für die jeweiligen Mischungen berechnet und mit den experimentellen Daten auf Konformität untersucht. Hierzu wird die einfaktorielle Varianzanalyse (Analysis of Variance – ANOVA) durchgeführt. Die Nullhypothese  $H_0$  lautet: Der Erwartungswert der experimentellen Daten stimmt mit den berechneten Daten aus Gleichung (55) überein. Als Signifikanzniveau wurde  $\alpha=0,01$  gewählt.

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse, mit deren Hilfe die Nullhypothese  $H_0$  bestimmt werden soll, ist in Tabelle 12 dargestellt.

$$\hat{y} = 2.02X_1 + 2.13X_2 + 2.40X_3 + 0.01X_1X_2 + 0.02X_1X_3 + 0.02X_2X_3 + 0.00X_1X_2(X_1 - X_2) - 0.01X_1X_3(X_1 - X_3) + 0.05X_2X_3(X_2 - X_3) - 0.01X_1X_2(X_1 - X_2)^2 - 0.09X_1X_3(X_1 - X_3)^2 - 0.24X_2X_3(X_2 - X_3)^2 + 0.04X_1^2X_2X_3 - 0.41X_1X_2^2X_3 - 0.01X_1X_2X_3^2$$

(55)

Tabelle 12: ANOVA-Tabelle – Realteil der Permittivität der frischen Proben

Variationsquelle	Freiheitsgrade	Quadratsumme	Mittlere Quadratsumme
Regressionsmodell	1	0.000093	0.000093
Residuen	28	0.329457	0.011766
Total	29	0.329550	

Mithilfe der mittleren Quadratsummen des Regressionsmodells und der Residuen ergibt sich ein F-Wert von 0,007892, das deutlich unterhalb des Quantil  $F_{(1,28,\alpha=0,01)}=7,635619$  liegt. Der F-Wert liegt damit außerhalb des Ablehnungsbereiches, sodass die Nullhypothese  $H_0$  bestätigt ist. Das adjustierte Bestimmtheitsmaß beträgt  $R_A^2 = 0,99877$ .

Zur zusätzlichen Absicherung des Ergebnisses wurde ein Kontrollpunkt im Mischungsverhältnis 0,8/0,1/0,1 in der Operationsmatrix gewählt. Der Funktionswert für den Realteil der Permittivität dieser Mischung wurde experimentell bestimmt und mit dem berechneten Wert aus Gleichung (55) verglichen. Während der gemessene Wert bei  $\varepsilon_r' = 2,18 (\pm 0,02)$  lag, liegt der berechnete Wert bei  $\varepsilon_r' = 2,16$ . Der Fehler für den vorhergesagten Wert liegt damit innerhalb der Standardabweichungen des gemessenen Wertes.

Obwohl die Konformität der Gleichung belegt wurde, hat das Verfahren seine Grenzen, wenn lediglich aus dem Realteil der Permittivität die Kraftstoffzusammensetzung ermittelt werden soll: Bei bekannter Responsefunktion und gemessenem Realteil der Permittivität einer unbekannt Probe kann Gleichung (55) numerisch, z.B. mithilfe von Matlab, gelöst werden. Der vollständige Code befindet sich im Anhang. Der Realteil der Permittivität, welcher  $\varepsilon_r' = 2,16$  betrug, ergibt eingesetzt in der Responsefunktion aus Gleichung (55) sechs mögliche Kraftstoffmischungen, wenn die Iteration der numerischen Lösung in 1 % Schritten erfolgt (siehe Tabelle 13). Wird die Iteration in 0,1 % Schritten durchgeführt, ergeben sich sogar 63 mögliche Kombinationen, deren Ergebnisse hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Um die Vielzahl an möglichen Mischungen zu reduzieren, ist es erstrebenswert, zumindest eine Komponente im ternären Versuchsraum mit einem weiteren Verfahren zu erfassen, das im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

Tabelle 13: Numerische Lösung der Responsefunktion

Mögliche Kombinationen, die ein $\varepsilon_r' = 2,16$ ergeben		
Alkane (X1)	Aromaten (X2)	C18:2 (X3)
0,73	0,22	0,05
0,76	0,18	0,06
0,79	0,14	0,07
0,82	0,10	0,08
0,85	0,06	0,09
0,88	0,01	0,11

#### 4.6.2 NIR-Analyse im gesamten Spektrum der Modellkraftstoffe

Abbildung 58 zeigt die NIR-Spektren für alle fünfzehn Modellkraftstoffe. Die gelb markierten Bereiche sind der C-H-Schwingungen zuzuordnen, die sowohl in aliphatischen als auch in aromatischen Verbindungen auftreten können. Die erste Oberschwingung liegt im Bereich zwischen 1700 bis 1800 nm, die zweite Oberschwingung im Bereich zwischen 1150 und 1210 nm und die dritte Oberschwingung im Bereich 880 bis 915 nm. Weiterhin sind die Bereiche der C-H-Kombinationsschwingungen eingezeichnet, die sich von 1300 bis 1500 nm und 2200 bis 2500 nm erstrecken. (Workman und Weyer, 2008) Der maximale Transmissionsbereich ist durch die verwendete Küvette vorgegeben, sodass eine Auswertung der Ergebnisse nur bis maximal 2250 nm erfolgen kann.

**Erste Oberschwingung:** Im Bereich der ersten Oberschwingung sind die Positionen der Peaks angegeben, die einer aliphatischen C-H-Streckschwingung in einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe (1693 und 1702 nm) (Workman und Weyer, 2008) bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppe (1724 und 1760 nm) zuzuordnen sind (Workman und Weyer, 2008). Alkylierte Aromaten zeigen in diesem Bereich ebenfalls eine C-H-Streckschwingung in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe (1727, 1743 und 1769 nm) (Workman und Weyer, 2008). Bei 1630, 1660, 1727 und 1755 nm können C-H-Streckschwingung in einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe von Cycloalkane auftreten (Workman und Weyer, 2008; Gassman und Zalar, 1966; Bonanno und Griffiths, 1993), die in den vorliegenden Messungen allerdings nicht als klare Peaks erkennbar sind.

**Zweite Oberschwingung:** Die Wellenlänge 1194 nm ist der zweiten Oberschwingung einer C-H-Streckschwingung in einer aliphatischen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zuzuordnen (Workman und Weyer, 2008). Der Bereich 1207 bis 1212 nm ist der zweiten Oberschwingung einer C-H-Streckschwingung in einer aliphatischen und linearen  $\text{CH}_2$ -Gruppe zuzuordnen (Workman und Weyer, 2008). Bei 1185 und 1206 nm kann die C-H-Streckschwingung in einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe von Cycloalkanen liegen (Fang und Swofford, 1982), die allerdings in den eigenen Messungen wahrscheinlich von benachbarten Peaks überlagert werden und daher nicht als klare Peaks vorliegen. Gleiches gilt auch für den Bereich 1132 bis 1144 nm, in der die C-H-Streckschwingung



von aromatischen Verbindungen liegen kann (Bassi et al., 1993), die aber in den vorliegenden Untersuchungen nicht als klare Peaks vorliegen.

**Kombinationsschwingung:** Im Bereich der Kombinationsschwingungen sind die Wellenlänge 1360, 1370 und 1440 nm der C-H-Kombinationsschwingung in einer CH<sub>3</sub>-Gruppe zugeordnet werden (Workman und Weyer, 2008). In den eigenen Untersuchungen liegen diese allerdings bei 1390, 1412 und 1434 nm.

Der Wellenlängenbereich von 2000 bis 2250 nm wird in den nachfolgenden Kapiteln detaillierter besprochen.

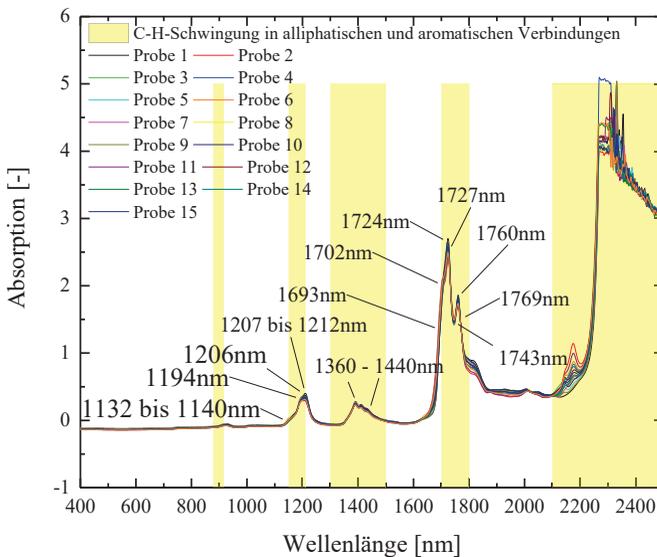


Abbildung 58: NIR-Spektren der Modellkraftstoffe 1 bis 15

#### 4.6.3 NIR-Peakmaxima- Analyse zur Erfassung der Aromatenkonzentration

In Abbildung 59 ist die Absorption im Wellenlängenbereich von 2000 bis 2250 nm für alle 15 Modellkraftstoffe dargestellt. Die Probe Nr. 1, die keine Aromaten und kein C18:2 enthielt, zeigt in diesem Bereich auch keinen klaren Peak. Trotzdem ist eine Absorption, die bei ca. 0,4 beginnt und mit zunehmender Wellenlänge weiter steigt, zu erkennen. Es handelt sich hierbei um Ausläufer der CH-Kombinationsschwingung, die eigentlich ab 2200 nm (bis 2500 nm) beginnt (Workman und Weyer, 2008) und dadurch das Absorptionsniveau auch knapp unterhalb von 2200 nm anhebt. In allen weiteren Modellkraftstoffen sind zwei klare Peaks erkennbar: Der



erste Peak bei 2144 nm ist auf die im Ester enthaltene C=O-Schwingung zurückzuführen (Powers et al., 1962; Workman und Weyer, 2008) und wird zusätzlich durch die in aromatischen Verbindungen enthaltenen C-C- und C-H-Streckschwingung überlagert (Workman und Weyer, 2008). Alkylierte Aromaten verursachen zusätzliche Banden, die auf die Abnahme der Symmetrie des Benzolrings und auf den zusätzlichen Substituenten zurückzuführen sind (Workman und Weyer, 2008) und die den weiteren Peak bei 2177 nm erklären.

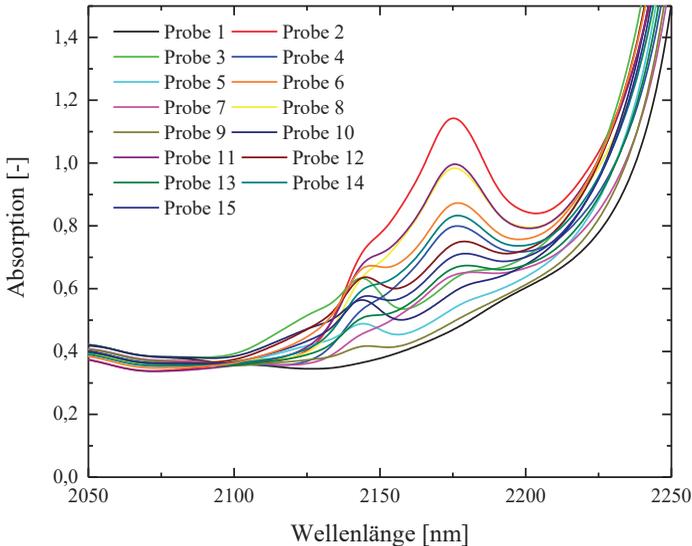


Abbildung 59: NIR-Spektrum der Modellkraftstoffe in einem ausgewählten Wellenlängenbereich von 2050 bis 2250 nm

Abbildung 60 zeigt die Absorption bei den Wellenlängen 2144 nm (links) und 2177 nm (rechts) für die Modellkraftstoffe 4, 14, 6 und 1, 5 und 3. Solange die Konzentration der Aromaten konstant ist, welche bei den Modellkraftstoffen 4, 14 und 6 15 % und bei den Modellkraftstoffen 1, 5 und 30 % beträgt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem C18:2-Anteil und der Absorption. Daraus folgt, dass nur für diese Spezialfälle der C18:2-Anteil über eine Kalibrierkurve bei 2144 nm bestimmt werden könnte. Hingegen kann bei 2177 nm zwischen Absorption und den Aromatengehalt kein linearer Zusammenhang gefunden werden (rechtes Bild). Das Ergebnis der Auswertung bei 2177 nm zur Bestimmung des Aromatengehalts wäre damit fehlerhaft.

In Abbildung 61 ist die Absorption bei den Wellenlängen 2144 nm (links) und 2177 nm (rechts) für die Modellkraftstoffe 5, 15, 6 und 1, 4 und 2 zu sehen. In diesen Modellkraftstoffen ist der Gehalt an C18:2 konstant, welcher bei den Modellkraftstoffen 5, 15, 6 15 % und bei den Modellkraftstoffen 1, 4 und 2 0 % beträgt. In diesem Fall besteht nur ein linearer Zusammenhang zwischen dem Aromatengehalt und der Absorption (rechtes Bild). Hingegen kann bei 2144 nm zwischen Absorption und dem C18:2-Gehalt kein linearer Zusammenhang gefunden werden (links Bild). Auch hier würde das Ergebnis einer Auswertung bei 2144 nm zur Bestimmung des C18:2-Anteils fehlerhaft sein.

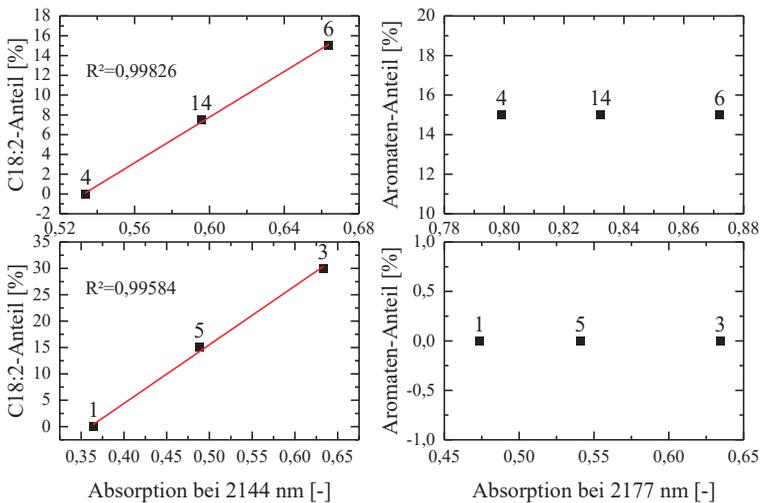


Abbildung 60: Absorption bei 2144 nm (links) und 2177 nm (rechts) für die Modellkraftstoffe 4, 14 und 6 bzw. 1, 5 und 3

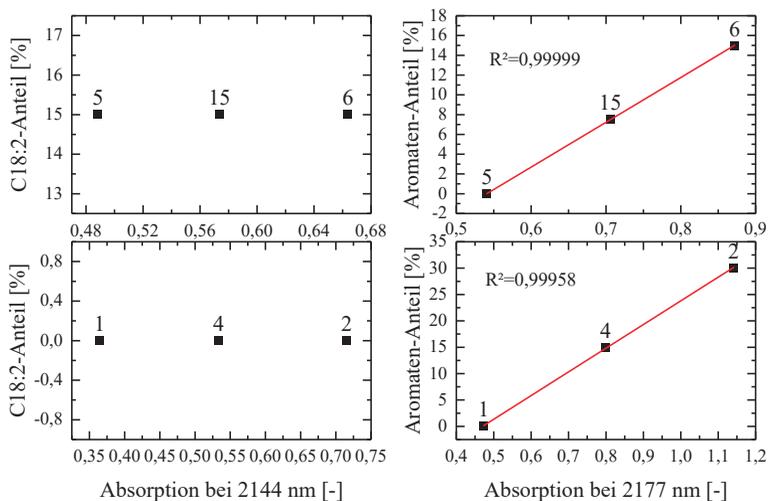


Abbildung 61: Absorption bei 2144 nm (links) und 2177 nm (rechts) für die Modellkraftstoffe 5, 15 und bzw. 1, 4 und 2

Die Ergebnisse sind nochmal in Abbildung 62 für alle Modellkraftstoffe zusammengefasst. Die Absorption bei 2144 nm wird nicht nur durch die im Ester enthaltenen C=O-Schwingungen verursacht, sondern auch durch die in aromatischen Verbindungen enthaltenen C-C und C-H-Streckschwingungen (Workman und Weyer, 2008). Soll die C18:2-Konzentration bei dieser Wellenlänge bestimmt werden, so ist diese Methode insbesondere bei hohen Aromatenkonzentrationen ungeeignet. Ausläufer der CH-Kombinationsschwingung, die durch den Ester verursacht werden und – wie oben beschrieben – ab 2200 nm beginnen, sind zwar auch bei 2177 nm noch erkennbar, behindern aber die Konzentrationsbestimmung von Aromaten nicht zwangsläufig. So ist ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption bei 2177 nm und der Aromatenkonzentrationen erkennbar ( $R^2=0,94678$ ). Es kann daher festgehalten werden, dass die Quersensitivität der CH-Kombinationsschwingung des Esters auf die Aromatenbestimmung als geringer einzustufen ist, als dies umgekehrt der Fall ist.

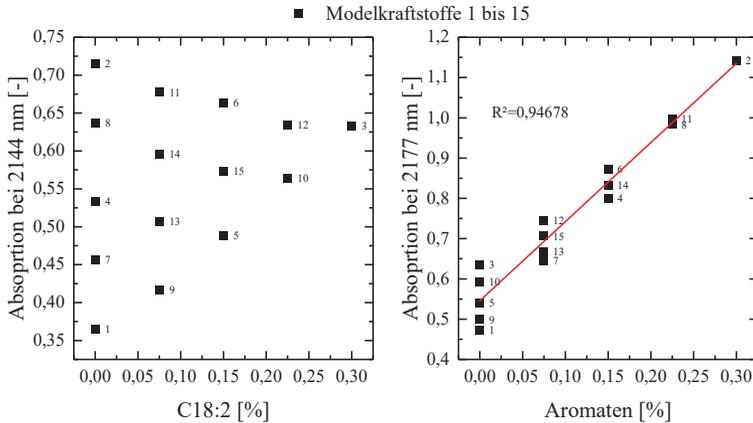


Abbildung 62: Absorption bei 2144 nm (links) und 2177 nm (rechts) für alle Modellkraftstoffe (1 bis 15)

#### 4.6.4 PLS-Ergebnisse

##### Güte der Kalibration

Ausgehend aus den bisherigen Ergebnissen, werden die NIR- und Permittivitätsdaten nach dem in Kapitel 2.7.6 beschriebenen Verfahren fusioniert und einer PLS2-Regression unterzogen. Der für die PLS-Regression notwendige X-Datensatz besteht aus dem gesamten NIR-Spektrum (400 bis 2250 nm) und der statischen Permittivität bei 100 kHz der 15 Modellkraftstoffe aus Tabelle 11. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Zusammensetzung zwischen Kalibrierproben (Modellkraftstoffen) und Validierproben (unbekannte Kraftstoffmischungen) sich deutlich voneinander unterscheiden können. Während die genaue Alkan-, Aromaten- und Biodieselszusammensetzung der Kalibrierproben bekannt sind und in Kapitel 3.1 vorgestellt wurden, können für die Validierproben nur ein Gesamtgehalt an Alkanen, Aromaten und Biodiesel, die teilweise mittels Vollanalyse nach Norm bestimmt wurden, angegeben werden. Es soll mit dieser Methode daher nicht der Anspruch erhoben werden, die exakte Alkan-, Aromaten- und Biodieselszusammensetzung zu bestimmen, sondern vielmehr einen Gesamtgehalt der drei genannten Komponenten mit der PLS2-Rregression vorherzusagen. So bilden die in den Kalibrierproben verwendeten C18:2-Ester als Biodieselsubstitut, Alkane und Aromaten damit nur einen Teil der deutlich komplexeren Matrix in den Validierproben ab.

Abbildung 63 (links) zeigt, dass schon mit zwei Hauptkomponenten 99,88 % der Varianz im Y-Datensatz der Kalibration beschrieben werden. Es wird daher davon ausgegangen, dass zwei Hauptkomponenten für die weiteren Betrachtungen ausreichend sind. Dass schon mit zwei Hauptkomponenten der Großteil der Varianz in Y abgedeckt ist, ist u.a. darauf zurückzuführen, dass die Versuchsmatrix der Kalibrierproben dem Simplex-Lattice Design vierten Grades folgt.

Eine derartige Versuchsmatrix wird für PLS-Regressionen empfohlen, sofern die untersuchten Proben Mischungen sind (Kessler, 2005). Der Score-Plot in Abbildung 63 (rechts) zeigt genau einen solchen Simplex-Raum. Damit werden die Alkan-, Aromaten- und Biodieselanteile im Score-Plot ideal verteilt.

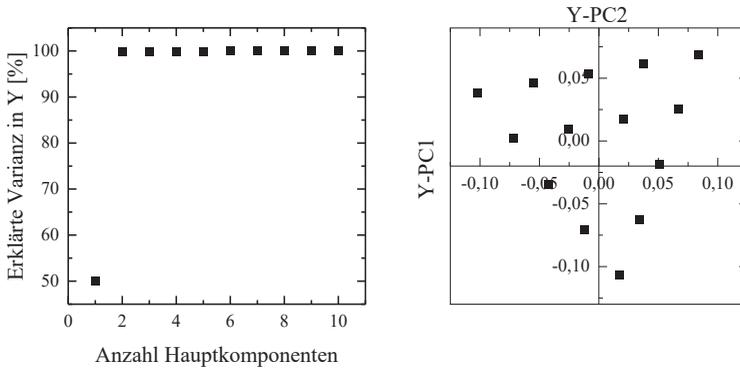


Abbildung 63: Erklärte Varianz in Y (links) und Scoreplot Y-Datensatz (rechts)

In der Abbildung 64 sind die gemessenen und vorhergesagten Konzentrationen der Kalibrierung für die Alkane, Aromaten und Biodiesel dargestellt. Die entsprechenden Güteparameter sind in den Abbildungen hinterlegt. Die Güteparameter deuten auf eine geeignete Kalibrierung hin: So liegen für alle Komponenten hohe  $R^2$ -Werte vor. Außerdem sind die mittleren Fehler der Kalibrierung (RMSEC), die Mittelwerte aller Residuen (BIAS) und die Standard Fehler der Kalibrierung (SEC) sehr gering.

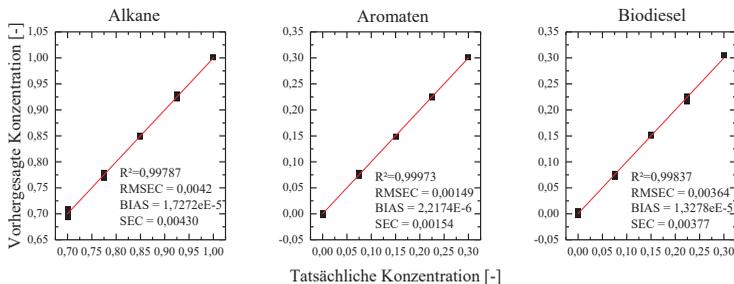


Abbildung 64: Güteparameter der Kalibrierung für die Alkane, Aromaten und Biodiesel (PLS2-Regression)



### *Externe Validierung*

Zur Validierung der PLS-Regression wurden verschiedene Kraftstoffe herangezogen, deren Zusammensetzung in Tabelle 14 dargestellt sind. Modellkraftstoff 16 besteht aus Kraftstoffkomponenten, deren Basismischung ebenfalls für die Kalibrierproben verwendet wurde. Bei dem B0 Kraftstoff handelt es sich um den intern als DK12 bezeichneten Referenzkraftstoff, der nach der Vollanalyse keine Biodieselanteile und ca. 25 % Aromatenanteile besitzt. Da der Alkangehalt mit einer Vollanalyse nicht abgedeckt wird und weitere Bestandteile im B0-Kraftstoff (z.B. Wassergehalt, Oxidasche, Kupfergehalt und Additive) nur in Spuren zu erwarten sind, werden restlichen Kraftstoffbestandteile mit 75 % Alkangehalt als Schätzung angegeben. Die Versuchsreihe B5 (RME) bis B80 (RME) besteht aus dem Basiskraftstoff B0, dem jeweils anteilig RME beigemischt wurde. Daher wird der Alkangehalt hier ebenfalls als Schätzung angegeben. Bei den Kraftstoffen mit der Probennummer 13 bis 19 handelt es sich um kommerziell erworbene Kraftstoffe aus der Tankstelle, für die keine Vollanalyse vorliegt. Daher kann für diese Kraftstoffe nur der maximale Grenzwert für Biodiesel nach DIN EN 590 angegeben werden. Für Aral Ultimate Diesel liegt ebenfalls keine Vollanalyse vor. Diesem Kraftstoff wird üblicherweise kein Biodiesel beigemischt (ARAL, 2019). Transportbedingt kann allerdings auch in biodieselfreien Kraftstoffen bis zu 1,4 % Biodiesel enthalten sein (UFOP, 2013).

Tabelle 14: Proben zur externen Validierung des PLS2-Regressionsmodells

Probennummer	Kraftstoff	Alkane	Aromaten	Biodiesel
1	Modellkraftstoff 16	0,8	0,1	0,1
2	B0	0,75 (geschätzt)	0,25	0
3	B5 (RME)	0,71 (geschätzt)	0,24	0,05
4	B7 (RME)	0,70 (geschätzt)	0,23	0,07
5	B10 (RME)	0,67 (geschätzt)	0,23	0,10
6	B20 (RME)	0,60 (geschätzt)	0,20	0,20
7	B50 (RME)	0,37 (geschätzt)	0,13	0,50
8	B80 (RME)	0,15 (geschätzt)	0,05	0,80
9	B100 (RME)	0	0	1
10	B100 (SME)	0	0	1
11	B100 (PME)	0	0	1
12	HVO	1	0	0
13	Pinoil Diesel	-	-	max. 0,07
14	Real Diesel	-	-	max. 0,07
15	Walther Diesel	-	-	max. 0,07
16	OMV Diesel	-	-	max. 0,07
17	ESSO Diesel	-	-	max. 0,07
18	Shell Diesel	-	-	max. 0,07
19	Agip Diesel	-	-	max. 0,07
20	Aral Ultimate Diesel	-	-	max. 1,4 %
21	Octan	1	0	0
22	Nonan	1	0	0
23	Undecan	1	0	0

Der Realteil der Permittivität bei 100 kHz und das gesamte NIR-Spektrum wurden entsprechend dem in Kapitel 3.9 vorgestellten Verfahren zur Datenfusion kombiniert. Zur Fusion wurden verschiedene Skalierungsfaktoren  $k$  herangezogen. Die Ergebnisse aus der PLS2-Regression sind in Abbildung 65 dargestellt: Ein Skalierungsfaktor von  $k = 0$  entspricht einer PLS2-Regression, die die Permittivität ausschließt und nur die Daten der NIR-Absorption berücksichtigt. Hier zeigt sich, dass eine Erhöhung des Skalierungsfaktors – und damit einer höheren Gewichtung der Permittivitätsdaten – die Vorhersage zumindest für die Alkan- und Biodieselsonzentration besser getroffen werden kann. Die Datenfusion zwischen Permittivität und NIR scheint somit hilfreich zu sein, um etwaige Querempfindlichkeitseffekte zwischen Aromaten und Biodiesel, wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt, zu kompensieren.

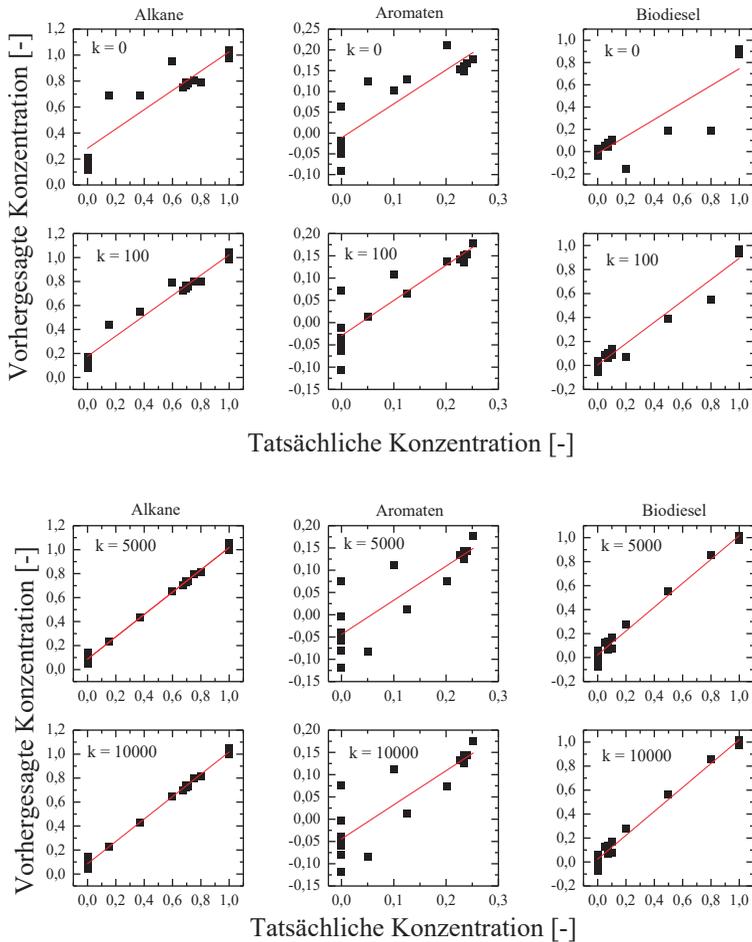


Abbildung 65: Vorhersagte- und Tatsächliche Konzentration unbekannter Proben aus der PLS2-Regression

Zur detaillierteren Analyse werden die Güteparameter der PLS2-Regression in Abhängigkeit des Skalierungsfaktors näher betrachtet werden (siehe Abbildung 66): Es bestätigt sich die erste Annahme aus Abbildung 65, wonach mit einer Erhöhung des Skalierungsfaktors die Performance der PLS2-Regression verbessert wird. So verbessert sich das Bestimmtheitsmaß mit zunehmenden Skalierungsfaktor für die Vorhersage der Alkane von  $R^2 = 0,84187$  ( $k = 0$ ) auf  $R^2 > 0,99520$  ( $k > 5000$ ). Für Biodiesel ist ein ähnlicher Trend erkennbar: Hier nimmt ebenfalls  $R^2$  mit zunehmenden Skalierungsfaktor bis  $k = 500$  auf  $R^2 = 0,99130$  zu. Allerdings ist bei noch

höheren Skalierungen ein leichter Abfall erkennbar ( $R^2 = 0,98690$  bei  $k = 1000000$ ). Die Vorhersage der Aromaten unterscheidet sich deutlich von denen der Alkan- und Biodieselskonzentration: So ist ein Optimum bei einem Skalierungsfaktor von  $k = 60$  zu finden, das allerdings im Vergleich zur Alkan- und Biodieselsvorhersage insgesamt mit einem  $R^2 = 0,83865$  deutlich schlechter ausfällt. Der mittlere Fehler der Vorhersage (REMSEP) folgt für die Alkan- und Biodieselsvorhersage einem ähnlichen Trend: Während für die Vorhersage der Biodieselskonzentration ein Optimum bei einem Skalierungsfaktor von  $k = 400$  (REMSEP = 0,03840) zu finden ist, ist für die Alkanvorhersage auch bei noch höheren Skalierungen eine Verbesserung erkennbar: So beträgt der REMSEP = 0,19744 ( $k = 0$ ) und verbessert sich danach noch auf REMSEP = 0,06383 ( $k = 1000$ ) bzw. REMSEP = 0,05537 ( $k = 1000000$ ). Der REMSEP für die Vorhersage der Aromaten nimmt hier wieder eine Sonderstellung ein. Das Optimum liegt hier bei einer Skalierung von  $k < 10$  (REMSEP = 0,0578). Die Standardabweichung der Residuen (SEP) und der Mittelwert der Residuen (BIAS) verhalten sich für alle drei Komponenten identisch zum REMSEP. In Tabelle 15 sind für ausgewählte Skalierungsfaktoren die Güteparameter der PLS2-Regression für alle drei Kraftstoffkomponenten hinterlegt.

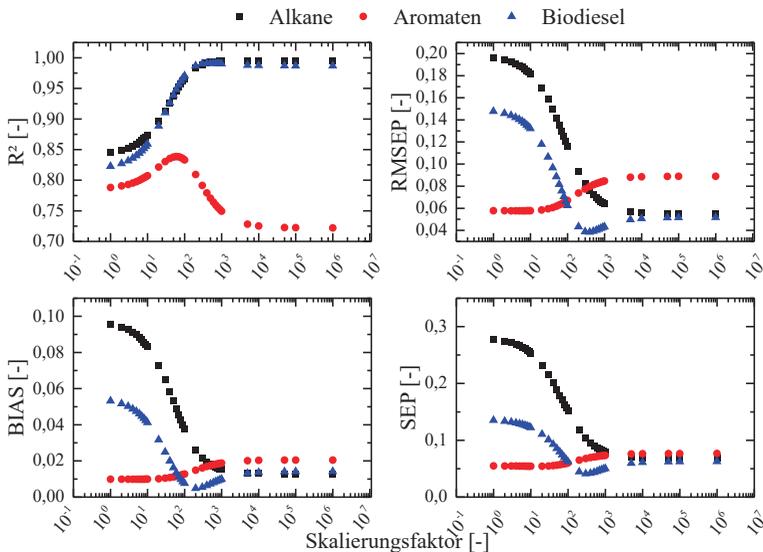


Abbildung 66: Güteparameter der PLS2-Regression in Abhängigkeit der Skalierung zur externen Validierung der Alkan-, Aromaten- und Biodieselsvorhersage

Tabelle 15: Güteparameter der PLS2-Regression in Abhängigkeit des Skalierungsfaktor (Datenfusion NIR- und Permittivitätsdaten)

		Skalierungsfaktor $k$					
Güteparameter		0	60	100	500	1000	100000
Alkane	R <sup>2</sup>	0,83057	0,94503	0,96280	0,99485	0,99487	0,99521
	REMSEP	0,19744	0,13542	0,11649	0,07210	0,06383	0,05537
	Bias	0,09718	0,04903	0,03785	0,01321	0,01297	0,01274
	SEP	0,27748	0,17921	0,15112	0,08992	0,07915	0,06819
Aromaten	R <sup>2</sup>	0,77010	0,83865	0,82121	0,70869	0,70549	0,72210
	REMSEP	0,05780	0,06298	0,06712	0,08799	0,08845	0,08892
	Bias	0,00985	0,01145	0,01271	0,02008	0,02027	0,02046
	SEP	0,05484	0,05691	0,05991	0,07058	0,07327	0,07655
Biodiesel	R <sup>2</sup>	0,81000	0,94852	0,96945	0,98725	0,98680	0,98690
	REMSEP	0,14964	0,08164	0,06247	0,04969	0,05067	0,05170
	Bias	0,05478	0,01347	0,00755	0,01313	0,01363	0,01416
	SEP	0,13502	0,07953	0,06219	0,04347	0,05025	0,06241

#### 4.6.5 GPC- und Viskositätsanalyse an gealterten Kraftstoffen

Abbildung 67 zeigt die GPC-RI Messungen der frischen und gealterten Kraftstoffe am Beispiel der Probe Nr. 15 (Alkan/Aromaten/C18:2 im volumetrischen Verhältnis von 0,775/0,075/0,15). Im molaren Massenbereich zwischen 350 und 425 g/mol ist die Molmassenverteilung des C18:2 Esters erkennbar, Unterhalb von 350 g/mol sind die Alkane und Aromaten erkennbar. Die Grafik verdeutlicht, dass nach einer Alterungsdauer der C18:2 Peak deutlich abnimmt, gleichzeitig aber ein Wachstum im Oligomerbereich (>425 g/mol) erkennbar ist. Der Oligomerbereich erstreckt sich bis ca. 1500 g/mol. In Abbildung 68 ist die Gesamtfläche unter dem Graphen für alle gealterten Proben aus Tabelle 11 dargestellt. Hierzu wurde der molare Massenbereich ab 425 g/mol integriert. Es wird deutlich, dass mit zunehmender C18:2 Konzentration auch der Anteil der Oligomere zunimmt, da damit auch der Anteil der für die Autoxidation verantwortlichen Doppelbindungen zunimmt und dieser besonders zur Alterung neigt. Bei einer konstanten Konzentration von 7,5 % C18:2 (Proben Nr.: 11, 14, 13 und 9) beträgt die integrierte Fläche zwischen 77 und 124, wohingegen für eine 22,5 %ige C18:2 Konzentration die integrierte Fläche auf 217 bis 273 zunimmt (Proben Nr.: 12 und 10). Um den Gesamtfehler der integrierten Fläche abzuschätzen, wurde eine Mehrfachmessung für Probe Nr. 15 durchgeführt. Daraus wurde der Gesamtfehler für alle weiteren Proben auf  $\pm 30$  abgeschätzt. Dass mit einem erhöhten C18:2-Anteil während der Alterung auch ein Anstieg der dynamischen Viskosität einhergeht, zeigt Abbildung 69.

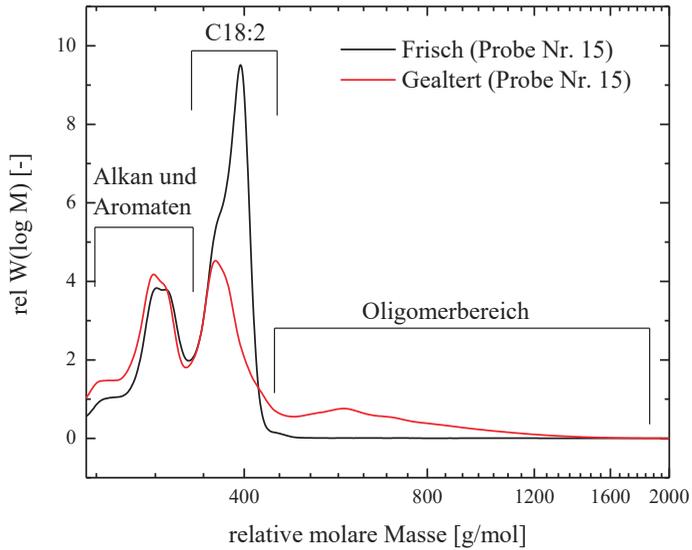


Abbildung 67: Molare Massenverteilung von einem frischen und einem gealterten Kraftstoff am Beispiel von Modellkraftstoff 15

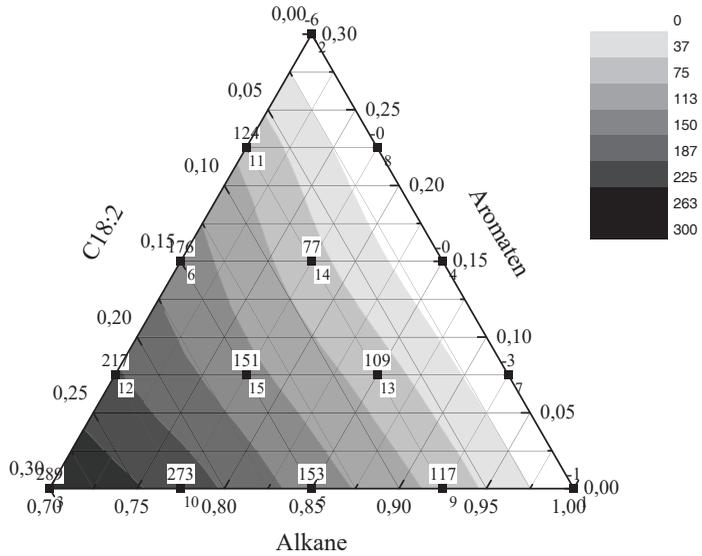


Abbildung 68: Integrierte Fläche des Oligomerbereichs der gealterten Modellkraftstoffe ab 425 g/mol via GPC-RI für eine ternäre Kraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2

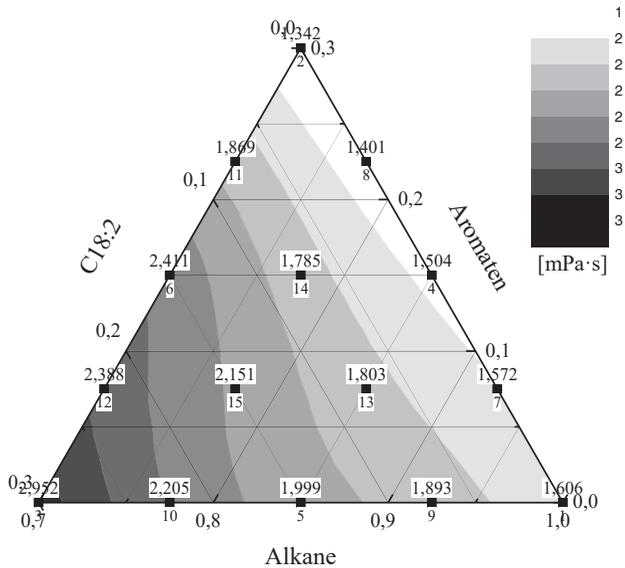


Abbildung 69: Dynamische Viskosität bei 25 °C der gealterten Modellkraftstoffe für eine ternäre Kraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2

#### 4.6.6 Stabilität der Suspension

Um die Stabilität der Suspension zu beurteilen, wird im Nachfolgenden das im Kapitel Materialien und Methoden vorgestellte Verfahren zur Bestimmung der Stabilität von Suspensionen angewandt. Ein wesentlicher Vorteil der Verwendung von Modellsubstanzen war es, dass in den gealterten Proben schon ein kurzes Schütteln ausreichend war, um die entstandenen Oxidationsprodukte im Vial kurzzeitig homogen zu verteilen. Auf eine entsprechende Temperierung zur Erhöhung der Löslichkeit der Oxidationsprodukte, wie sie in den gealterten B7-Kraftstoffen notwendig war, konnte damit verzichtet werden. Die durch das Schütteln erreichte homogene, aber zumeist instabile Suspension, begann sich nach einer gewissen Zeit zu entmischen. Nach einer Wartezeit von 30 bzw. 300 Sekunden wurde aus der oberen Phase des Vials eine Probe entnommen und mittels FT-ATR und Permittivität untersucht.



### Sedimentationsanalyse mittels FT-ATR

Abbildung 70 zeigt am Beispiel der Probe 15 das FT-ATR Signal im gesamten gemessenen spektralen Bereich für zwei Sedimentationszeiten. Der Wellenzahlbereich  $<1500\text{ cm}^{-1}$  wird nicht weiter betrachtet, da dieser Bereich dem Fingerprint zugeordnet wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit fortlaufender Sedimentationszeit das Extinktionssignal bei ca.  $1735\text{ cm}^{-1}$  und  $3450\text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Dieser Bereich ist der Carbonyl-Bande (CO) ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) und der Hydroxy-Bande (OH) ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ) zu zuordnen, also jenen Bereichen, die in der Literatur Oxidationsprodukten in gealterten Kraftstoffen zugeordnet wurden (Schmidt, 2014; Fang und McCormick, 2006). Dass das Signal mit fortlaufender Sedimentationszeit abnimmt, also der oberen Phase des Vials fehlt, zeigt, dass die polaren Oxidationsprodukte zugleich hochmolekulare Spezies sind. Demzufolge ist die Ansammlung von Präzipitaten am Vialboden zugleich mit einer Abnahme der funktionellen Gruppen wie CO- und OH-Verbindungen in der oberen Phase verbunden, da diese in den Präzipitat-Verbindungen enthalten sind. Die Differenz der Extinktion nach den einzelnen Wartezeiten wird daher als Maß für die Stabilität der Suspension herangezogen.

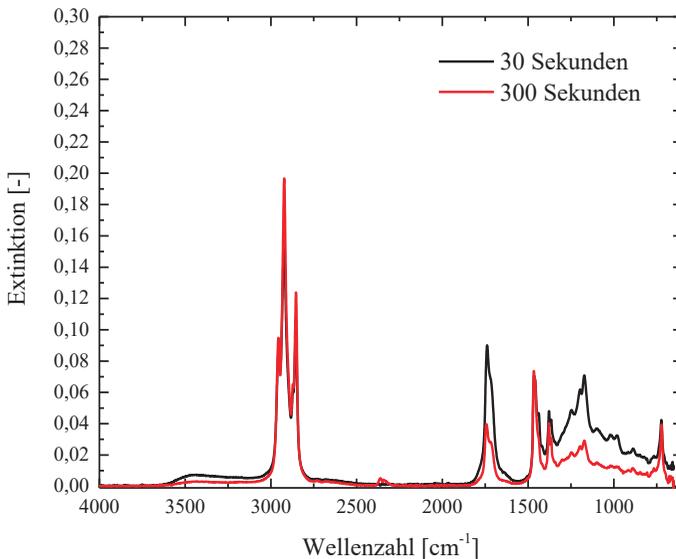


Abbildung 70: FT-ATR-Signal am Beispiel des gealterten Modellkraftstoffs 15 und unterschiedlichen Sedimentationszeiten



Im Nachfolgenden findet eine detaillierte FT-ATR Analyse für alle Modellkraftstoffe statt: Tabelle 16 und Tabelle 17 zeigt die Differenzen der entsprechenden Extinktionen der Carbonyl-Bande (CO) bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  und der Hydroxy-Bande (OH) bei  $3450\text{ cm}^{-1}$ , nach den entsprechenden Wartezeiten. Die Daten aus Tabelle 16 und Tabelle 17 wurden in Abbildung 71 im ternären Diagramm dargestellt. Es sei angemerkt, dass für die Proben 1, 2, 4, 7 und 8 keine Extinktion im CO und OH-Bereich gemessen wurde, da diese Proben sowohl keine C18:2 enthielten und damit auch keine oxidative Folgeprodukte entstehen konnten. Nach einer Wartezeit von 30 Sekunden variiert die Extinktion für die CO-Verbindungen zwischen  $0,0262 (\pm 0,0031)$  (Probe 13) und  $0,2020 (\pm 0,0305)$  (Probe 3). Diese Schwankungen sind im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen des C18:2 vor der Alterung und der danach entstehenden polaren Alterungsprodukte zurückzuführen. Es ist auffallend, dass die Standardabweichungen nach 30 Sekunden Wartezeiten sehr hoch sind (höchster Wert:  $\pm 0,0308$  für Probe 10), da die Oxidationsprodukte hier in einer recht instabilen Suspension vorliegen. Nach einer Wartezeit von 300 Sekunden konnten sich die meisten Oxidationsprodukte am Gefäßboden absetzen, sodass in der oberen Phase eine deutlich stabilere Suspension vorliegt. Die Standardabweichung liegt bei nur  $\pm 0,0087$  für die Probe 11. Für die OH-Verbindungen ist ein ähnliches Verhalten erkennbar: Während sich die maximalen Standardabweichungen nach einer Wartezeit von 30 Sekunden noch im Bereich  $\pm 0,0021$  (Proben Nr.: 3, 10, 14 und 15) bewegen, stabilisiert sich die obere Phase der Lösung nach einer Wartezeit von 300 Sekunden auf einen maximalen Wert von  $\pm 0,0013$  (Probe 11). Die entsprechenden Differenzen zwischen den Wartezeiten sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 dargestellt und in Abbildung 71 und Abbildung 72 illustriert.

Tabelle 16: Differenz der CO-Extinktionen bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden

Proben Nr.	CO <sub>30sec</sub> [-]	StdAbw CO <sub>30sec</sub> [-]	CO <sub>300sec</sub> [-]	StdAbw CO <sub>300sec</sub> [-]	CO <sub>30sec</sub> – CO <sub>300sec</sub> [-]	StdAbw [-]
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
3	0,2020	0,0305	0,1930	0,0063	<b>0,0090</b>	<b>0,0311</b>
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
5	0,0553	0,0202	0,0268	0,0023	<b>0,0285</b>	<b>0,0204</b>
6	0,0804	0,0151	0,0343	0,0026	<b>0,0461</b>	<b>0,0153</b>
7	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
9	0,0372	0,0146	0,0170	0,0032	<b>0,0202</b>	<b>0,0150</b>
10	0,0721	0,0308	0,0344	0,0061	<b>0,0378</b>	<b>0,0314</b>
11	0,0473	0,0088	0,0319	0,0087	<b>0,0154</b>	<b>0,0124</b>
12	0,0621	0,0025	0,0545	0,0040	<b>0,0076</b>	<b>0,0047</b>
13	0,0262	0,0031	0,0155	0,0006	<b>0,0106</b>	<b>0,0032</b>
14	0,0482	0,0166	0,0246	0,0051	<b>0,0236</b>	<b>0,0174</b>
15	0,0794	0,0241	0,0319	0,0026	<b>0,0475</b>	<b>0,0243</b>

Tabelle 17: Differenz der OH-Extinktionen  $3450\text{ cm}^{-1}$  nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden

Proben Nr.	OH <sub>30sec</sub> [-]	StdAbw OH <sub>30sec</sub> [-]	OH <sub>300sec</sub> [-]	StdAbw OH <sub>300sec</sub> [-]	OH <sub>30sec</sub> – OH <sub>300sec</sub> [-]	StdAbw [-]
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
3	0,0100	0,0021	0,0100	0,0003	<b>0,0000</b>	<b>0,0021</b>
4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
5	0,0043	0,0014	0,0022	0,0003	<b>0,0021</b>	<b>0,0015</b>
6	0,0073	0,0012	0,0034	0,0005	<b>0,0039</b>	<b>0,0013</b>
7	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	<b>0,0000</b>	<b>0,0000</b>
9	0,0040	0,0015	0,0018	0,0006	<b>0,0022</b>	<b>0,0016</b>
10	0,0055	0,0021	0,0030	0,0003	<b>0,0025</b>	<b>0,0021</b>
11	0,0062	0,0013	0,0042	0,0013	<b>0,0020</b>	<b>0,0018</b>
12	0,0056	0,0002	0,0057	0,0007	<b>-0,0001</b>	<b>0,0007</b>
13	0,0031	0,0003	0,0020	0,0004	<b>0,0011</b>	<b>0,0004</b>
14	0,0056	0,0021	0,0027	0,0007	<b>0,0029</b>	<b>0,0022</b>
15	0,0067	0,0021	0,0027	0,0002	<b>0,0040</b>	<b>0,0021</b>



Obwohl die Standardabweichungen sowohl für die CO- als auch für die OH-Extinktionen sehr hoch ausfallen, kann bei einer Konzentration um 0,15 % C18:2 ein Maximum an Instabilität erkannt werden. Dies steht im starken Kontrast zu den GPC-RI Messungen aus Abbildung 68 und den Messungen zur dynamischen Viskosität aus Abbildung 69: Dort konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender C18:2 Konzentration der Anteil der hochmolekularen Oxidationsprodukten zunimmt bzw. die dynamische Viskosität ansteigt. Folglich sollte eigentlich die Stabilität abnehmen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass ein höherer Anteil an hochmolekularen Oxidationsprodukten nicht unbedingt mit einer Abnahme der Stabilität der Suspension einhergeht. Der hier beobachtete antagonistische Effekt ist in der Literatur schon mehrfach mit Blick auf die Bildung von Präzipitaten beobachtet worden (Fang und McCormick, 2006; Schmidt, 2014) und ist auf die bessere Löslichkeit der Oligomere in der polaren Kraftstoffmatrix zurückzuführen.

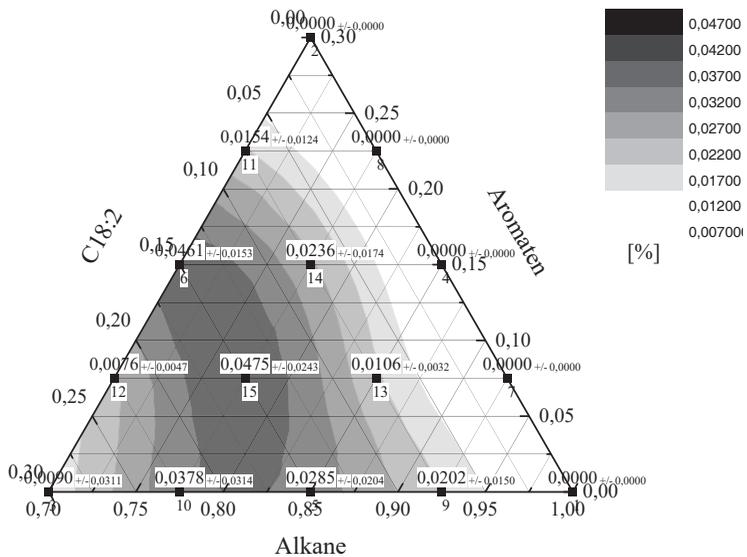


Abbildung 71: Differenz der Extinktion bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  für alle gealterten Proben nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden für eine ternäre Kraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2

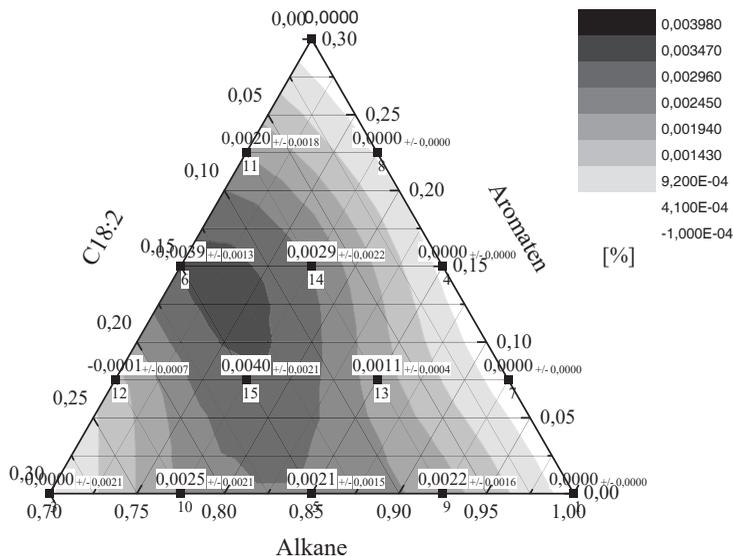


Abbildung 72: Differenz der Extinktion bei  $3450\text{ cm}^{-1}$  für alle gealterten Proben nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden für eine ternäre Kraftstoffmischung bestehend aus Alkanen, Aromaten und C18:2

#### Sedimentationsanalyse mittels Permittivität

Ergänzend zur FT-ATR Untersuchungen sind Permittivitätsmessungen durchgeführt worden, deren Werte in Tabelle 18 aufgelistet sind. Es ist erkennbar, dass für alle Proben ohne C18:2-Anteilen nach der Alterung keine signifikante Änderungen im Realteil der Permittivität erkennbar ist (Proben Nr.: 1, 2, 4, 7 und 8). Für alle weiteren Proben ist ein Anstieg der Permittivität durch die polaren Oxidationsprodukte erkennbar. Die entsprechenden Differenzen in den Permittivitäten sind in Abbildung 73 dargestellt. Auch hier ist ein antagonistischer Effekt im Bereich um 0,15 bis 0,25 % C18:2 erkennbar, der damit die FT-ATR Ergebnisse stützt. Ein Einfluss der aromatischen Verbindungen ist ebenfalls ersichtlich: Betrachtet man die Proben 11, 14, 13 und 9 (7,5 %ige C18:2-Anteile) wird klar, dass Aromaten ebenfalls einen Einfluss auf die Sedimentationsneigung haben. So betragen die Differenzen für die Realteile der Permittivitäten für die Proben 11 und 14 0,47 bzw. 0,57, wohingegen für die Proben 13 und 9 die Werte deutlich darüber liegen (1,55 und 1,18). Ob oxidierte Aromaten entstehen, die dann als Lösungsvermittler dienen und vermutlich dadurch die Stabilität erhöhen, wird durch GCMS-Untersuchungen im nächsten Kapitel 4.6.7 geklärt. Dass sich dieser Effekt für eine 15 bzw.

22,5 %ige Lösungen sich umkehrt - die aromatenfreien Proben 10 und 5 zeigen eine deutlich geringere Sedimentationsneigung - könnte der Tatsache geschuldet sein, dass hier die erste Messung, die methodenbedingt bei einer Sedimentationszeit von 30 Sekunden durchgeführt wurde, zu spät erfolgte.

Tabelle 18: Realteil der Permittivität (100 kHz) für alle gealterten Proben nach einer Wartezeit von 30 und 300 Sekunden

Modellkraftstoff	$\epsilon'_{r,0h}$ [-]	$\epsilon'_{r,10h,30sec}$ [-]	$\epsilon'_{r,10h,300sec}$ [-]	$\Delta\epsilon'_r$ = $\epsilon'_{r,10h,30sec}$ - $\epsilon'_{r,10h,300sec}$ [-]
1	2,02	2,04	2,04	<b>0,00</b>
2	2,13	2,11	2,12	<b>0,00</b>
3	2,40	3,29	2,83	<b>0,45</b>
4	2,08	2,06	2,07	<b>0,00</b>
5	2,22	5,26	4,91	<b>0,35</b>
6	2,27	4,86	2,45	<b>2,41</b>
7	2,05	2,05	2,05	<b>0,00</b>
8	2,10	2,09	2,09	<b>0,00</b>
9	2,12	3,42	2,24	<b>1,18</b>
10	2,30	3,41	2,36	<b>1,05</b>
11	2,20	3,00	2,53	<b>0,47</b>
12	2,32	5,54	2,53	<b>3,00</b>
13	2,15	3,82	2,26	<b>1,55</b>
14	2,17	2,88	2,31	<b>0,57</b>
15	2,24	5,69	2,65	<b>3,04</b>

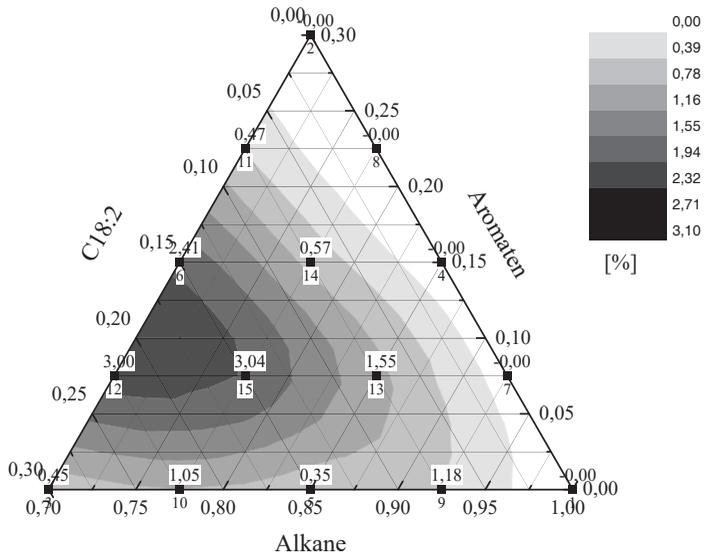


Abbildung 73: Differenz der Permittivitäten bei 100 kHz für alle gealterten Proben nach 30 und 300 Sekunden Wartezeit

Da schon mehrfach in dieser Arbeit auf die Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der Permittivität eingegangen wurde, wurde dieser Effekt nachfolgend auch für die Modellkraftstoffe im hochfrequenten Bereich betrachtet. Die Untersuchungen dazu sind in Abbildung 74 dargestellt: Es ist ein ähnlicher, antagonistischer Effekt um dem Konzentrationsbereich um 0,15 % C18:2 erkennbar. Zwar zeigten die GPC-RI-Untersuchungen aus Abbildung 68, dass mit zunehmendem Anteil an C18:2 auch der Anteil der hochmolekularen Oxidationsprodukte zunimmt. Demzufolge sollte eigentlich im Sensorsignal der Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz mit zunehmendem C18:2-Anteil zunehmen. Allerdings liegt hier keine Korrelation vor, was wie folgt begründet werden kann:

Zum einen handelt es sich bei der Bildung von hochmolekularen Oxidationsprodukten um eine kovalente Verbrückung monomerer Einheiten, die beispielsweise während der thermooxidativen Alterung über den Pfad der Autoxidation entstehen können. Aus den GPC-RI-Untersuchungen aus Abbildung 67 ist ersichtlich, dass es sich hierbei vermutlich um drei bis vier verknüpfte Monomere-Einheiten handelt. Zum anderen können die während der thermooxidativen Alterung entstehenden Tri- und Tetramere über physikalische Wechselwirkungen, die in Kapitel 2.5 vorgestellt wurden, höhere oligomere Einheiten bilden und als Präzipitate ausfallen. Damit



darf die Oligomergröße nicht als eine kontinuierliche Größe betrachtet werden, die lediglich durch die kovalente Verbrückung während der Autoxidation verursacht wird. Vielmehr muss hier ein kolloidchemischer Ansatz gewählt werden, in der Oligomere als eine diskontinuierliche Größe angesehen werden, die beispielsweise durch physikalische Einflussfaktoren veränderbar sind. Hierzu zählen die Polarität der umgebenden Kraftstoffmatrix, aber auch der Einfluss der Temperatur, das in Kapitel 4.5.3 dargestellt wurde. So werden in den GPC-RI-Untersuchungen physikalische Wechselwirkungen zwischen den monomeren Einheiten außer Kraft gesetzt, weil THF, welches für die GPC-RI-Untersuchungen als Laufmittel genutzt wird, mögliche physikalische Wechselwirkungen (attraktive Kräfte) behindert. Damit kann die GPC-RI nur solche hochmolekularen Oxidationsprodukte erfassen, die ausschließlich einen kovalenten Charakter haben. Hingegen sind in die Untersuchungen zum Imaginärteil der Permittivität unmittelbar am Kraftstoff und ohne Lösemiteleinflüsse durchgeführt worden. In der Folge ist eine direkte Vergleichbarkeit beider Signale nicht möglich.

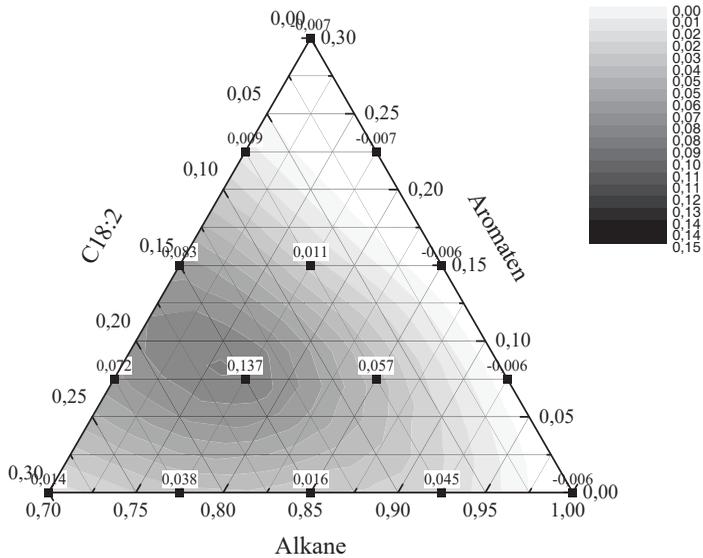


Abbildung 74: Differenz des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz für alle gealterten Proben nach 30 und 300 Sekunden Wartezeit



#### 4.6.7 GCMS-Untersuchungen

In den vorangegangenen Kapitel 4.6.1 und 4.6.4 wurde gezeigt, dass eine komplizierte Dieselmatrix durch Modellkraftstoffe vereinfacht werden und als Kalibrierdatensatz herangezogen werden kann, um multisensorisch reale Kraftstoffmischungen zu identifizieren. In dem darauffolgenden Kapitel 4.6.5 und 4.6.6 wurden dann alterungsabhängige Parameter der Modellkraftstoffe wie hochmolekulare Anteile (GPC-RI), Viskosität und Stabilität der Suspension untersucht. In diesem Kapitel sind die Oxidationsprodukte der Modellkraftstoffe im Fokus. Im Detail sollen qualitativ die in den Modellkraftstoffen enthaltenen Oxidationsprodukte identifiziert und mit den Ergebnissen aus der Literatur, d.h. mit Untersuchungen an Realkraftstoffen, verglichen werden.

Hierzu sind in Abbildung 75 am Beispiel der frischen und gealterten Probe 12 die chromatographischen Ergebnisse dargestellt. Insgesamt sind im Chromatogrammen der gealterten Kraftstoffprobe sehr viele Oxidationsprodukte enthalten, die jedoch nicht eindeutig einer Spezies zugeordnet werden konnten. Im Folgenden werden daher lediglich die Oxidationsprodukte aufgelistet, die gegenüber der NIST-Datenbank eine Übereinstimmung von mehr als 90 % vorweisen konnten. Im Wesentlichen wurden Ester (Tabelle 19), Aldehyde, Ketone, Säuren und Alkohole (Tabelle 20), oxidierte Aromaten (Tabelle 21) und Produkte mit mehreren funktionellen Gruppen verschiedenster Oxidationsprodukte identifiziert (Tabelle 22).

Die Entstehung von kurzkettigen Estern ist das Produkt einer Kettenspaltung des C18:2-Ester, die in der Literatur als typische Oxidationsprodukte während der Alterung identifiziert wurden (Lercker et al., 2003). Weitere Kettenspaltungsprodukte sind Aldehyde, Ketone, Säuren und Alkohole, die den Mechanismen der Autoxidation folgen und auch in biodieselhaltigen Kraftstoffen identifiziert wurden (Fang und McCormick, 2006; Ogawa et al., 2009; Flitsch et al., 2014; Besser et al., 2017). Die Reaktionspfade zur Bildung von Oxidationsprodukten nach dem Autoxidationsmechanismus wurden im Kapitel 2.2 vorgestellt.

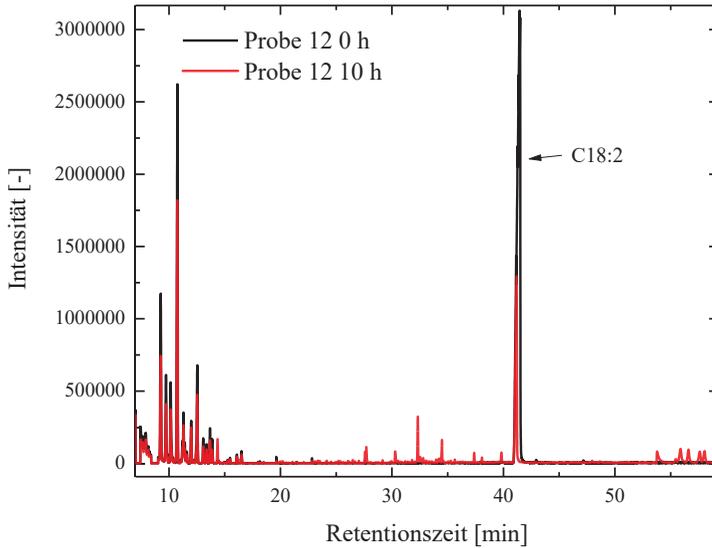


Abbildung 75: GCMS-Untersuchung am Beispiel von Modellkraftstoff 12 (frisch und gealtert)

Tabelle 19: Identifizierte Ester

Oxidationsprodukt	CAS-Nr.:	Retentionszeit [min]	Enthalten im gealterten Modellkraftstoff	Strukturformel
Heptanol säure methylester	106-73-0	10,56	3, 5	
Octanol säure methyl ester	111-11-5	14,36	3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15	

Tabelle 20: Aldehyde, Ketone, Säuren und Alkohol in den gealterten Modellkraftstoffen

Oxidations- produkt	CAS- Nr.:	Re- tenti- ons- zeit [min]	Enthal- ten im gealter- ten Mo- del- kraft- stoff	Strukturformel
2-Heptanal	57266-86-1	11,99	3, 5	
Trans-2- O tenal	2548-87-0	16,25	3, 5, 12	
6-Dodeca- canon	6064-27-3	23,06	3, 5	
5-Dodeca- canon	19780-10-0	23,16	3, 5, 10, 15	
4-Dodeca- canon	6137-26-4	23,26	3, 5, 9, 10, 11, 13, 15	
2-Dodeca- canon	6175-49-1	25,07	3, 10, 14, 15	
Hexansäure	142-62-1	27,72	3, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 15	
Undecanol- 3	6929-08-4	24,55	3, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 15	
4-Dodeca- nol	10203-32-4	26,67	10	
3-Dodeca- nol	10203-30-2	27,04	9	
2-Pentade- canol	1653-34-5	33,36	3	

Die im Kraftstoff enthaltenen Monoaromaten können ebenfalls oxidieren. Reaktionswege zur Oxidation von solchen Aromaten wurde mit dem Fokus auf Kraftstoffkomponenten beispielsweise in den Untersuchungen von Altarawneh et al. beschrieben (2013). Ähnliche Untersuchungen zur Oxidation von Aromaten erfolgten auch in den Arbeiten von Ye et al. (2016) und Yuan et al. (2016). In den eigenen Untersuchungen konnten derartige Oxidationsprodukte in den Modellkraftstoffen nachgewiesen werden, die Aromaten enthielten. Die Annahme aus Kapitel 4.6.6, wonach die Polarität in der Kraftstoffmatrix durch oxidierte Aromaten steigt, die als Lösungsvermittler dienen, wird damit untermauert.

Tabelle 21: Oxidierte Aromaten

Oxidationsprodukt	CAS-Nr.:	Retentionszeit [min]	Enthalten im gereinigten Modellkraftstoff	Strukturformel
Ethanone, 1-(4-methylphenyl)-	122-00-9	24,35	11, 14	
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	15764-16-6	25,66	11, 12, 14	
Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	5779-94-2	26,06	6, 11, 12, 13, 14, 15	
Ethanone, 1-(3-methylphenyl)-	585-74-0	26,18	6, 11	
3,4-Dimethylbenzyl alcohol	6966-10-5	33,10	11	

Die in Tabelle 22 dargestellten Oxidationsprodukte mit mehreren funktionellen Gruppen aus verschiedenen Oxidationsprodukten sind teilweise so auch in der Literatur während der Autoxidation von Fetten identifiziert worden. Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester und Nonanedioic acid, monomethyl ester wurden beispielsweise in Ablagerungen von gealterten Kraftstoffe identifiziert (Besser et al., 2017). Ebenso wurde Methyl 8-oxooctanoate in Kraftstoffen nachgewiesen (Kerkering, 2014).

Tabelle 22: Oxidationsprodukte mit mehreren funktionellen Gruppen

Oxidationsprodukt	CAS-Nr.:	Retentionszeit [min]	Identifizierten im gealterten Modellkraftstoff	Strukturformel
Methyl 8-oxooctanoat	4316-48-7	30,28	3, 9, 10, 12	
Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester	1931-63-1	32,35	3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15	
Decanoic acid, 9-oxo-, methyl ester	2575-07-7	32,35	3, 5, 10	
Octanoic acid, 8-hydroxy-, methyl ester	20257-95-8	34,53	3, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 15	
Suberic acid monomethyl ester	3946-32-5	48,48	3, 5, 6	
Nonanedioic acid, monomethyl ester	2104-19-0	53,98	3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15	

Die bisher gezeigten Ergebnisse zeigen, dass die in den Modellkraftstoffen identifizierten Oxidationsprodukte auch in realen Kraftstoffen enthalten sind. Damit können Modellkraftstoffe durchaus repräsentativen Charakter für reale Kraftstoffe darstellen, wenn es um alterungsabhängige Veränderungen im Kraftstoff geht. Daraus lässt sich ableiten, dass die Ergebnisse aus den Kapiteln 4.4 und 4.5 an B7- und B100-Kraftstoffen, nämlich die alterungsabhängige Polaritätszunahme, die Zunahme der Säurezahl bzw. Leitfähigkeit (Induktionszeit), Zunahme der Carbonyl- bzw. Sauerstoffbande genau durch solche Oxidationsprodukte verursacht werden können.



#### 4.6.8 Zusammenfassung – modellbasierte Kraftstoffmatrix

##### *Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung (frische Modellkraftstoffe)*

Die Vielzahl an Kraftstoffkomponenten und die global bedingte Variabilität in der Zusammensetzung erschweren die sensorische Erfassung der Kraftstoffzusammensetzung. Durch Mischungspläne kann die Komplexität deutlich reduziert werden: Mithilfe des Simplex-Lattice-Design vierten Grades wurden insgesamt fünfzehn Mischungen aus Alkanen, Aromaten und C18:2 als Biodieselmodellsubstanz erstellt. Mit dem Realteil der Permittivität bei 100 kHz der 15 Kraftstoffmischungen wurde eine Responsefunktion erstellt, die den Versuchsraum abbildet. Die Konformität der Responsefunktion wurde mithilfe einer einfaktoriellen Varianzanalyse und einem weiteren Kontrollpunkt (Modellkraftstoff 16), dessen Konzentrationsverhältnisse nicht Teil des ursprünglichen Versuchsraumes waren, bestätigt. Allerdings handelt es sich bei Modellkraftstoff 16 um einen Kraftstoff, deren Kraftstoffkomponenten auch Teil des ursprünglichen Versuchsraumes waren.

Als ergänzende Methode wurde aus dem Kalibrierdatensatz der fünfzehn Modellkraftstoffe eine PLS2-Regression durchgeführt, die sowohl die Daten der NIR-Absorption, als auch den Realteil der Permittivität bei 100 kHz berücksichtigt. Zur Kombination der Daten wurde eine low-level Multisensor Datenfusion mit unterschiedlichen Skalierungsfaktoren durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Güte der PLS2-Regression durch die Kombination beider Messsignale erheblich verbessert wurde. So verbessert sich der mittlere Fehler der Vorhersage (REMSEP) von 19 % auf 6 %, wenn ein Skalierungsfaktor von  $k$  größer 1000 gewählt wird. Der REMSEP für Biodiesel zeigt ein Optimum bei einem Skalierungsfaktor von  $k = 400$ . Hier beträgt der REMSEP 4 %. Der mittlere Fehler der Vorhersage für den Aromatengehalt zeigt beste Ergebnisse, wenn der Skalierungsfaktor möglichst gering gehalten wird. Für  $k < 10$  beträgt der REMSEP ca. 6 %.

##### *Methode zur Bestimmung der Stabilität der Suspension (gealterte Modellkraftstoffe)*

Je mehr C18:2 in der ursprünglichen, frischen Kraftstoffmischung enthalten ist, desto höher ist der Anteil der hochmolekularen Oxidationsprodukte nach der Alterung. Die Neigung zur Bildung von Ablagerungen nimmt allerdings nicht zwangsläufig mit zunehmendem Anteil der hochmolekularen Oxidationsprodukte zu:

Dazu wurde in den gealterten Kraftstoffen die Stabilität der Suspension untersucht: Hierzu wurde das Differenzsignal FT-ATR im Bereich der CO- und OH-Verbindungen, der Realteil der Permittivität bei 100 kHz und der Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz bestimmt. Die Modellkraftstoffe zeigten dabei einen antagonistischen Effekt im Stabilitätsverhalten der Suspension, wonach bei einer C18:2-Konzentration von 15 bis 22,5 % das Differenzsignal am höchsten und damit die instabilste Suspension vorlag. In der Literatur sind ähnliche Effekte für reale Kraftstoffe bekannt, in der die Menge an Präzipitaten für eine 15 - 20 %ige Mischung ihr Maximum annahm (Fang und McCormick, 2006; Schmidt, 2014). Die bisherige Begründung für die Abnahme der Präzipitatbildung bei höheren Biodieselskonzentrationen beruft sich auf



Polaritätseffekte, wonach die Grundpolarität der Mischung mit zunehmendem Biodieselanteil steigt und sich hochmolekulare und polare Oxidationsprodukte darin lösen können. Im Vergleich vom GPC-RI-Signal mit dem Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz konnte geschlossen werden, dass die Oligomergröße als eine diskontinuierliche Größe angesehen werden muss, in der Wechselwirkungen zwischen den höheren monomeren Einheiten stark von der Polarität der umgebenden Kraftstoffmatrix abhängen.

Zudem wurden in den GCMS-Untersuchungen Ester, Aldehyde, Ketone, Säuren, Alkoholen und Rekombinationsprodukte der genannten Spezies identifiziert, die für die Zunahme der Polarität nach der Alterung verantwortlich waren. Hierbei wurden auch Moleküle identifiziert, die in der Literatur in realen Kraftstoffen bestimmt wurden, sodass die Modellkraftstoffe durchaus repräsentativen Charakter für reale Kraftstoffe darstellen können. Schließlich konnten oxidierte Aromaten identifiziert werden, die Lösungsvermittlereigenschaften besitzen und damit zur Erhöhung der Stabilität der Suspension beitragen können.

## **4.7 Quantitative Erfassung von Degradationsprodukten in B7-Kraftstoffen unter Berücksichtigung der Sedimentationszeit**

Der in Kapitel 4.5.4 gezeigte Ansatz zur Bestimmung von Präzipitatanteilen in B7-Kraftstoffen durch das Hochfrequenzsignal der Permittivität soll hier aufgegriffen und mit den Methoden zur Stabilitätsuntersuchungen (Sedimentationsanalyse) aus den vorangegangenen Kapitel 4.6.6 an Modellkraftstoffen am Beispiel eines Realkraftstoffs erweitert werden. Ziel ist es, quantitativ den Anteil hochmolekularer Oxidationsprodukte in B7-Kraftstoffen zu bestimmen. Hierzu wurden im ersten Schritt hochmolekulare Oxidationsprodukte aus einem 140 Stunden gealterten RME extrahiert:

Zur Gewinnung der polaren Oligomerfraktion wurden 10g Heptan mit 10g gealtertem RME zehn Minuten lang geschüttelt und einen Tag im Scheidetrichter ruhen gelassen. Aufgrund der unterschiedlichen Polarität zwischen RME und Heptan bildeten sich dabei zwei Phasen, die dann anschließend im Scheidetrichter voneinander getrennt wurden. Die übrige polare Fraktion wurde anschließend zehn Minuten mit Diethylether geschüttelt. Danach wurde der Diethylether im Rotationsverdampfer verdampft, um auch kurzkettinge Oxidationsprodukte aus der Lösung zu entfernen. Dieser Schritt war notwendig, um kurzkettinge Oxidationsprodukte die nicht kovalent mit den hochmolekularen Oxidationsprodukten verknüpft waren, zu entfernen.

Die so erhaltenen Oligomere wurden in verschiedenen Konzentrationsstufen von 0 bis 4 %(m/m) einem frischen B7-Kraftstoff zugegeben. Die Messung wurde um das im Kapitel 4.6 angewandte Verfahren zur Erfassung der Sedimentationsgeschwindigkeit erweitert. Die Proben wurden zunächst auf ca. 70 °C erhitzt und anschließend geschüttelt. Es entstand eine klare und instabile Suspension, die sich langsam entmischte. Da die Entmischung der hochmolekularen Oxidationsprodukte phänomenologisch betrachtet im Vergleich zu den vorangestell-



ten Messungen in Kapitel 4.6 deutlich langsamer ausfiel, wurde zusätzlich zur Sedimentationszeit von 30 und 300 Sekunden die Permittivität auch bei 3000 und bei ca. 43200 Sekunden (1 Tag) betrachtet. Nach den jeweiligen Sedimentationszeiten wurde aus der oberen Phase des Vials die Probe für die Permittivitätsuntersuchungen entnommen. Abbildung 76 zeigt die B7-Kraftstoffprobe, die mit 4 % hochmolekularen Oxidationsprodukten kontaminiert wurde, nach einer Standzeit von 43200 Sekunden. Es ist deutlich zu sehen, dass sich ein Großteil der hochmolekularen Oxidationsprodukte am Gefäßboden absetzen konnte.



Abbildung 76: Bildung hochmolekularer Oxidationsprodukte am Gefäßboden nach einem Tag

In Abbildung 77 ist zu sehen, dass bis zu einer Kontamination von 0,4 % unabhängig von der Sedimentationszeit keine Unterschiede im Real- und Imaginärteil der Permittivität erkennbar sind: So beträgt der Realteil der Permittivität bei 100 kHz für diese Kontaminationsstufen  $\epsilon'_r = 2,20 (\pm 0,01)$ . Der Imaginärteil verhält sich ähnlich: Dieser beträgt bei 1 MHz  $\epsilon''_r = 0,004 (\pm 0,001)$ . Erst ab einer Kontaminationsstufe von 0,75 % ist eine leichte Abhängigkeit in der Permittivität erkennbar: So beträgt der Realteil der Permittivität bei 100 kHz noch zu Beginn (30 Sekunden)  $\epsilon'_r = 2,23 (\pm 0,01)$  und sinkt dann leicht auf  $\epsilon'_r = 2,20 (\pm 0,01)$  ab. Ein ähnlicher Trend ist auch für den Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz erkennbar: Dieser beträgt bei einer Sedimentationszeit von 30 Sekunden  $\epsilon''_r = 0,006 (\pm 0,001)$  und nimmt dann nach einer Sedimentationszeit von 43200 Sekunden den ursprünglichen Wert von  $\epsilon''_r = 0,004 (\pm 0,001)$  wieder an. Hin zu höheren Kontaminationsstufen wird die Abnahme der Permittivität als Funktion der Sedimentationszeit deutlicher. So beträgt der Realteil bei 100 kHz und einer Kontaminationsstufe von 4 %  $\epsilon'_r = 2,47 (\pm 0,05)$  und sinkt dann nach einer 43200 Sekunden auf  $\epsilon'_r = 2,24 (\pm 0,01)$  ab. Ein ähnlich starker Abfall ist im Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz zu beobachten: Dieser beträgt noch zu Beginn  $\epsilon''_r = 0,022 (\pm 0,005)$  und sinkt dann nach einer Sedimentationszeit von 43200 Sekunden auf den ursprünglichen Wert von  $\epsilon''_r = 0,004 (\pm 0,001)$  ab. Aus den Ergebnissen kann folgendes geschlossen werden: Bis zu einer Kontaminationsstufe von 0,4 % reicht die Sensitivität der Sensorik nicht aus. Außerdem nehmen für höhere Kontaminationsstufen die Sensorsignale aufgrund der polaren bzw. hochmolekularen Oxidationsprodukte zu. Bei einer Probenentnahme aus der oberen Phase des Vials, kann eine Abnahme im Sensorsignal als Funktion der Sedimentationszeit beobachtet

werden. Für den Onboard Einsatz, bei dem beispielsweise anhand des Imaginärteils der Permittivität bei 1 MHz der Anteil der hochmolekularen Oxidationsprodukte bestimmt werden soll, muss die Sedimentation als zusätzliche Information mit berücksichtigt werden, wenn der Anteil der hochmolekularen Oxidationsprodukte quantitativ bestimmt werden soll. Dies könnte beispielsweise mit Beschleunigungssensoren und der Geschwindigkeit des Fahrzeugs realisiert werden, das folgenden Ansatz verfolgen könnte: Im dynamischen Fahrzeugzustand – Fahrzeug hat eine Geschwindigkeit und/oder ist einer Beschleunigung ausgesetzt – darf das Permittivitätssignal nicht zur Auswertung herangezogen werden, da hier mit einer Durchmischung im Tank gerechnet werden kann, die die Permittivitätssignale verfälschen könnten. Im nicht-dynamischen Zustand des Fahrzeuges – d.h. kein Beschleunigungssignal und Fahrzeuggeschwindigkeit – werden potentiell vorhandene Präzipitate sedimentieren. Ab diesem Zeitpunkt wird die Sedimentationszeit gestartet und der zeitliche Verlauf der Permittivität bestimmt. Für längere Standzeiten mit abgestelltem Motor könnte die Permittivitätssignale im nicht-flüchtigen Speicher des Motorsteuergeräts gespeichert werden. Sobald der Motor wieder gestartet wird, wird das letzte gespeicherte Permittivitätssignal mit der Motorabstellzeit, die ebenfalls im nicht-flüchtigen Speicher des Motorsteuergeräts hinterlegt ist und in diesem Fall der Sedimentationszeit entspricht, verglichen. Aus dem zeitabhängigen Permittivitätssignal könnte dann der Anteil der Präzipitate bestimmt werden.

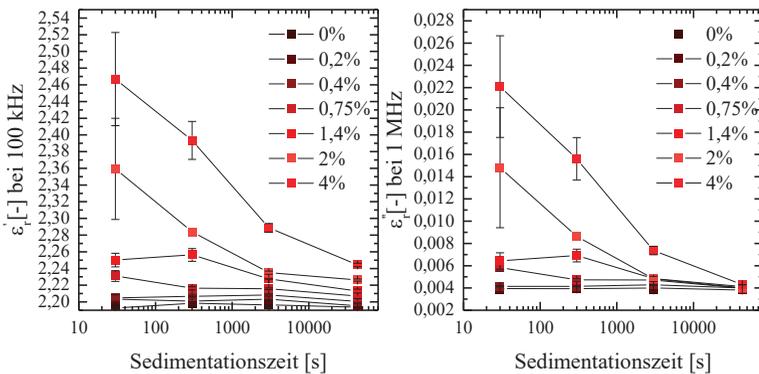


Abbildung 77: Realteil der Permittivität bei 100 kHz und Imaginärteil der Permittivität bei 1 MHz eines B7-Kraftstoffs in Abhängigkeit der Sedimentationszeit und verschiedenen Oli-merkonzentrationen



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Um das noch bestehende Reichweitenproblem von Elektrofahrzeugen zu lösen, sind Fahrzeugkonzepte wie Plug-in Hybridfahrzeuge sehr vielversprechend. Sie kombinieren die Vorteile des Verbrennungsmotors und des Elektromotors, sodass das lokale Emissionsproblem in Ballungszentren gelöst werden kann, ohne dass der Kunde dabei auf die Reichweite verzichten muss. Wenn das Fahrzeug allerdings überwiegend für Kurzstrecken genutzt wird, sind alterungsbedingte Veränderungen des Kraftstoffes möglich, da dieser länger im Tank verbleibt als üblich.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die Qualität des Kraftstoffes sensorisch zu bestimmen und die dabei gewonnenen Ergebnisse mit chemisch-analytischen Verfahren zu validieren. Hierzu wurde ein Prototyp entwickelt, in dem mithilfe des Real- und Imaginärteils der Permittivität alternde Kraftstoffe erkannt werden können. Dabei konnte durch das frequenzabhängige Permittivitätssignal des Sensors spezifisch zwischen nieder- und hochmolekularen Oxidationsprodukten in Kraftstoffen unterschieden werden. Zwar zeigte der Imaginärteil der Permittivität im niederfrequenten Bereich eine Linearität zur gemessenen Säurezahl. Allerdings reicht die Empfindlichkeit des Sensorik hier nicht aus, um eine für B100-Kraftstoffe vorgegebene Grenzwertüberschreitung der Säurezahl, welcher in der Norm EN 14104 festgelegt ist, zu erfassen. Damit kann die Säurezahl bei niedrigen Alterungsstufen sensorisch höchstens abgeschätzt werden. Bei Alterungsstufen, die weit über die Induktionszeit hinausgehen, kann der Imaginärteil der Permittivität durchaus als Alternative zur Bestimmung der Säurezahl herangezogen werden. Für B7-Kraftstoffe ist die sensorische Bestimmung der Säurezahl anspruchsvoller: Zwar ergab sich auch hier ein linearer Zusammenhang des Imaginärteils der Permittivität im niederfrequenten Bereich mit der Säurezahl, allerdings erst bei hohen Versuchstemperaturen und der damit verbundenen höheren Ionenbeweglichkeit.

Zusätzlich kann der Imaginärteil der Permittivität bei 2 kHz auch als Alternative zur Rancimat-Methode für den Laborbetrieb eingesetzt werden. So zeigte sich im Vergleich beider Methoden, dass die sensorisch und die mit der Normmethode erhaltenen Induktionszeiten gut miteinander korrelieren. Es ergibt sich damit ein weiteres Einsatzgebiet der Sensorik, nämlich ein Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität in Kraftstoffen, welches im Rahmen dieser Arbeit auch zum Patent angemeldet wurde. Zusätzliche Vorteile gegenüber der Rancimat-Methode ergeben sich in der Möglichkeit einer in-situ Messung im Kraftstoff, sodass auf eine zusätzliche mit destilliertem Wasser befüllte Leitfähigkeitsmesszelle verzichtet werden kann. Zudem bietet die Sensorik einen weiteren wesentlichen Vorteil: Es konnte gezeigt werden, dass im hochfrequenten Bereich mithilfe des Imaginärteils der Permittivität für B100-Kraftstoffe oligomere Anteile bestimmt werden können. Für B7-Kraftstoffe ist die Bestimmung hochmolekularer Oxidationsprodukte zwar prinzipiell auch möglich. Allerdings ist die quantitative Bestimmung oligomerer Anteile hier als schwieriger einzustufen. Die Ursache hierfür liegt darin, dass aufgrund des polymorphen Phasenverhaltens der hochmolekularen Oxidationsprodukte diese als dynamische Größe betrachtet werden müssen, die sehr empfindlich auf die vorangegangenen



Temperaturbelastung und Polarität der umgebenden Kraftstoffmatrix reagiert. Ob und welche Modifikation die Oligomere während der polymorphen Phasenumwandlung annehmen, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

### *Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung (frische Modellkraftstoffe)*

Weil das Verbrennungs- und Emissionsverhalten des Motors von der Kraftstoffmischung vorgegeben ist, bietet eine zusätzliche sensorische Erfassung der Kraftstoffzusammensetzung weitere Optimierungspotenziale, um Emissionen zu reduzieren: So ist das Motormanagement im Fahrzeug zumeist auf Referenzkraftstoffe mit gleichbleibender Qualität abgestimmt. Variable Kraftstoffzusammensetzungen, die durch die Erdöllagerstätte und den zusätzlichen Konversionsverfahren zur Herstellung von fortschrittlichen Kraftstoffen vorgegeben sind, werden in dieser Anpassungsstrategie bisher nicht berücksichtigt. Ein Teilaspekt dieser Arbeit war es daher, eine Methode zu entwickeln, um die Kraftstoffzusammensetzung sensorisch zu erfassen:

Es konnten komplexe Kraftstoffmischungen durch Mischungspläne (Mixture Design), einem Teilgebiet der statistischen Versuchsplanung, vereinfacht abgebildet werden. Die so erhaltenen Kraftstoffmischungen bildeten den Basisdatensatz, der im ersten Schritt zur Kalibrierung des Permittivitätssensors genutzt wurde. Die Konformität der dabei erhaltenen Responsefunktion, die den Basisdatensatz abbildete, wurde mithilfe der einfaktoriellen Varianzanalyse und einem Kontrollpunkt, dessen Konzentrationsverhältnisse nicht Teil des ursprünglichen Versuchsraumes waren (interne Validierung), bestätigt.

Um aus dem Basisdatensatz der fünfzehn Modellkraftstoffe auch auf unbekannte Kraftstoffmischungen zu schließen, wurde das Permittivitätssignal mit dem NIR-Signal mit einer low-level Multisensor Datenfusion kombiniert und eine PLS2-Regression unterzogen: Durch die Wahl eines geeigneten Skalierungsfaktors für die Datenfusion, die als Gewichtung zwischen dem NIR- und Permittivitätssignal betrachtet werden kann, konnte der mittlere Fehler der Vorhersage (REMSEP) deutlich verbessert werden: Die externe Validierung ergab dabei im optimalsten Skalierungsbereich ein REMSEP von 6 % Alkane, 6 % Aromaten und 4 % Biodiesel.

Da auch die Kraftstoffzusammensetzung einen wesentlichen Einfluss auf das Alterungsverhalten haben kann, wurden in einer erweiterten Versuchsreihe die Kraftstoffproben aus dem Basisdatensatz der Mischungspläne einer beschleunigten Alterung unterzogen. Je nach Kraftstoffzusammensetzung ergaben sich dadurch Suspensionen unterschiedlicher Stabilität, für die eine Sedimentationsanalyse durchgeführt wurde: In diesen Analysen wurden die Differenzsignale des FT-ATR im spezifischen Wellenzahlbereich der Oxidationsprodukte sowie des Real- und Imaginärteils der Permittivität bestimmt. Die Ergebnisse zeigten einen antagonistischen Effekt, wonach die instabilsten Mischungen bei einer Konzentration von ca. 15 bis 22,5 % C18:2 vorlagen. In GCMS-Untersuchungen wurden außerdem Oxidationsprodukte identifiziert, die für die Zunahme der Polarität nach der Alterung verantwortlich waren. In der Literatur konnte ähnliche Effekte auch an realen Kraftstoffen beobachtet werden: So nahmen in realen Kraftstoffen mit 15 bis 20 %iger Biodieselbeimischung der Anteil der Präzipitate ihr Maximum an (Fang



und McCormick, 2006; Schmidt, 2014), also in jenem Bereich, in dem in den gealterten Modellkraftstoffen die instabilste Suspension vorlag. Außerdem konnten die in den GCMS-Untersuchungen identifizierten Oxidationsprodukte auch in realen Kraftstoffen identifiziert werden.

Insgesamt bietet die Sensorik das Potenzial zur kontinuierlichen Kraftstoffüberwachung in Plug-in Hybridfahrzeugen, um so einen Beitrag zum sicheren Betrieb solcher Fahrzeuge gewährleisten zu können. Aufgrund der guten Korrelation zur Rancimat-Methode könnte ein Permittivitätssensor in Plug-in Hybridfahrzeugen in einer Stand-Alone Variante die sonst aufwendig zu ermittelnde Oxidationsstabilität oder hochmolekulare Anteile in-situ im Fahrzeug erkennen und so als einfaches lab-on-a-Chip Verfahren dienen. Am Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg erfolgt derzeit in weiteren Forschungstätigkeiten ein Downsizing der Messelektronik und eine Erweiterung des Frequenzspektrums, die an diese Arbeit anknüpfen: So ist davon auszugehen, dass ein erweitertes Frequenzband die Genauigkeit und Empfindlichkeit des Permittivitätssensors erhöhen wird. Der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz einer multisensorischen Erfassung der Kraftstoffzusammensetzung bietet ebenso einen Anknüpfungspunkt für weitere Forschungsaufgaben. Doch nicht nur als Onboard-Sensor, sondern auch als Screening-Verfahren ergeben sich mit der hier vorgestellten Methode neue Chancen: So können neuartig entwickelte CO<sub>2</sub>-neutrale Kraftstoffe noch vor Markteinführung getestet werden. Denkbar wäre hier der Ansatz, Kraftstoffformulierungen in Mischungsplänen zu identifizieren, die während einer Alterung besonders stabil bleiben.



## Anhang

Prüfbericht nach DIN EN 14214 von RME; durchgeführt von der Analytik-Service GmbH; geliefert 2014

Prüfparameter	Methode	Ergebnis	Grenzwerte		Einheit
			min.	max.	
Ester-Gehalt	DIN EN 14103	>99	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	883,3	860	900	% (m/m)
Kinematische Viskosität	DIN EN ISO 3104	4,4	3,5	5	kg/m <sup>3</sup>
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	180	101	-	mm <sup>2</sup> /s
CFPP	DIN EN 116	-18	-	0/-10/-20	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	<5	-	10	mg/kg
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	0,15	-	0,3	% (m/m)
Cetanzahl	DIN EN 15195	55,1	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	344	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	<1	-	24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr, Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	7,4	8,0	-	Stunden
Säurezahl	DIN EN 14104	0,29	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	112	-	120	g Iod/100g
Linolensäure-Methylester-Gehalt	DIN EN 14103	10,0	-	12	% (m/m)
Methylester $\geq$ 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	<0,6	-	1	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,02	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	<0,010	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,49	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,10	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,07	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin	DIN EN 14105	0,15	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	<4,0	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	<1	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	<1	-	5,0	mg/kg



## Prüfbericht nach DIN EN 14214 von

Prüfparameter	Methode	Ergebnis	Grenzwerte		Einheit
			min.	max.	
Ester-Gehalt	DIN EN 14103	>98	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15°C	DIN EN ISO 12185	874,8	860	900	% (m/m)
Kinematische Viskosität	DIN EN ISO 3104	2,7	3,5	5	kg/m <sup>3</sup>
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	107,5	101	-	mm <sup>2</sup> /s
CFPP	DIN EN 116	0	-	0/-10/-20	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	<5	-	10	mg/kg
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	0,10	-	0,3	% (m/m)
Cetanzahl	DIN EN 15195	61,6	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	249	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	<1		24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr, Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	17,8	8,0		Stunden
Säurezahl	DIN EN 14104	0,35	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	8	-	120	g Iod/100g
Linolensäure-Methylester-Gehalt	DIN EN 14103	10,0	-	12	% (m/m)
Methylester $\geq$ 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	<1	-	1	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,01	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	<0,010	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,10	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,10	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,01	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin	DIN EN 14105	0,03	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	<4,0	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	<1	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	1,2	-	5,0	mg/kg



Prüfbericht nach DIN EN 14214 von PME; durchgeführt von der Analytik-Service GmbH; geliefert 2014

Prüfparameter	Methode	Ergebnis	Grenzwerte		Einheit
			min.	max.	
Ester-Gehalt	DIN EN 14103	98,4	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15°C	DIN EN ISO 12185	874,8	860	900	% (m/m)
Kinematische Viskosität	DIN EN ISO 3104	4,45	3,5	5	kg/m <sup>3</sup>
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	154,5	101	-	mm <sup>2</sup> /s
CFPP	DIN EN 116	+12	-	0/-10/-20	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	<5	-	10	mg/kg
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	0,14	-	0,3	% (m/m)
Cetanzahl	DIN EN 15195	61,7	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	309	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	8	-	24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	-	1	Korr, Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	10,6	8,0	-	Stunden
Säurezahl	DIN EN 14104	0,34	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	54	-	120	g Iod/100g
Linolensäure-Methylester-Gehalt	DIN EN 14103	<1	-	12	% (m/m)
Methylester ≥ 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	<0,6	-	1	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,03	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	<0,010	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,24	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,03	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,08	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin	DIN EN 14105	0,08	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	<4,0	-	4,0	mg/kg
Alkaliegehalt (Na + K)	DIN EN 14538	<1	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligegehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	1,2	-	5,0	mg/kg



Prüfbericht nach DIN EN 14214 von SME; durchgeführt von der Analytik-Service GmbH; geliefert 2014

Prüfparameter	Methode	Ergebnis	Grenzwerte		Einheit
			min.	max.	
Ester-Gehalt	DIN EN 14103	>99	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15°C	DIN EN ISO 12185	884,9	860	900	% (m/m)
Kinematische Viskosität	DIN EN ISO 3104	4,12	3,5	5	kg/m <sup>3</sup>
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	166,0	101	-	mm <sup>2</sup> /s
CFPP	DIN EN 116	-7	-	0/-10/-20	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	0,75	-	10	mg/kg
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	0,20	-	0,3	% (m/m)
Cetanzahl	DIN EN 15195	51,3	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	236	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	14		24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr, Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	5,6	8,0		Stunden
Säurezahl	DIN EN 14104	0,18	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	130	-	120	G Iod/100g
Linolensäure-Methylester-Gehalt	DIN EN 14103	7,4	-	12	% (m/m)
Methylester $\geq$ 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	0,13	-	1	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,03	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	0,010	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,41	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,08	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	<0,01	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin	DIN EN 14105	0,13	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	<0,5	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	1,8	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	<0,5	-	5,0	mg/kg



Prüfbericht nach DIN EN 14214 von einem destillierten RME; durchgeführt von der Analytik-Service GmbH; geliefert 2014

Prüfparameter	Methode	Ergebnis	Grenzwerte		Einheit
			min.	max.	
Ester-Gehalt	DIN EN 14103	>98,8	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15°C	DIN EN ISO 12185	883,0	860	900	% (m/m)
Kinematische Viskosität	DIN EN ISO 3104	4,5	3,5	5	kg/m <sup>3</sup>
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	182	101	-	mm <sup>2</sup> /s
CFPP	DIN EN 116	-17	-	0/-10/-20	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	<5	-	10	mg/kg
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	0,13	-	0,3	% (m/m)
Cetanzahl	DIN EN 15195	55,0	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	61	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	9		24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr, Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	0,7	8,0		Stunden
Säurezahl	DIN EN 14104	0,459	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	112	-	120	g Iod/100g
Linolensäure-Methylester-Gehalt	DIN EN 14103	9,2	-	12	% (m/m)
Methylester ≥ 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	0,3	-	1	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,01	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	<0,02	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,41	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,12	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt	DIN EN 14105	0,11	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin	DIN EN 14105	0,15	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	<0,5	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	1,6	-	5,0	mg/kg



---

Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	<0,5	-	5,0	mg/kg
------------------------------	--------------	------	---	-----	-------



## Prüfbericht nach RF-06-03 von DK12; geliefert vom Thünen-Institut; geliefert 2012

Prüfparameter	Methode	Ergebnis	Grenzwerte		Einheit
			min.	max.	
Cetanzahl	ISO 15195	53,5	51	-	-
Dichte bei 15°C	ISO 12185	834,4	820	845	kg/m <sup>3</sup>
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	ISO 12916	4,8	-	8	% (m/m)
Gesamtaromaten	IP 391	25,2			
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	0,8	-	10	mg/kg
Flammpunkt	ISO 2719	85	55	-	°C
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	<0,1	-	0,3	% (m/m)
Oxidase	ISO 6245	<0,001	-	0,01	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	35	-	200	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	ISO 12205	2	-	25	g/m <sup>3</sup>
HFRR	ISO 12156-1	205	-	460	µm
Kinematische Viskosität bei 40°C	DIN ISO 3104	2,876	2	4,5	mm <sup>2</sup> /s
CFPP	DIN EN 116	-21	-	0/-10/-20	°C
95%(V/V)	DIN ISO 3405	347,1	-	360	%(V/V)
FAME-Gehalt	DIN ISO 14078	best,	-	7	%(V/V)
Wasserstoff	ASTM D-3343	13,59	-	-	%
Kohlenstoff	ASTM D-3343	86,41	-	-	%
Monoaromaten	IP 391	20,4			% (m/m)
Diaromaten	IP 391	4,8			% (m/m)
Tri+weitere	IP 391	<0,1			% (m/m)

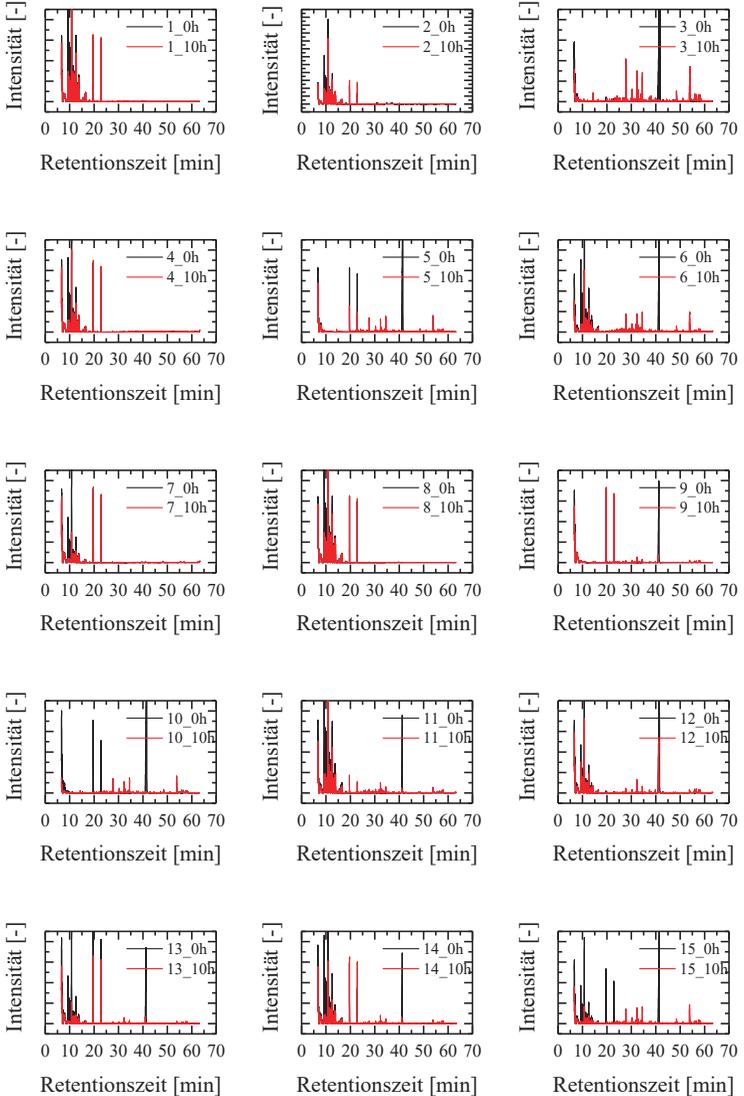
## Prüfbericht von Shellsol® T

Prüfparameter	Methode	Ergebnis	Einheit
Siedebereich	ASTM D1078	179-191	°C
Aromatengehalt	GC	0,005	%(m/m)
Flammpunkt (Abel/Pensky)	DIN 51755	56,5	°C
Dichte bei 15°C	DIN 51757	0,756-0,766	kg/l
Brechungsindex bei 20 °C	DIN 51423	1,421-1,427	DIN 51423
Benzolgehalt	GC	1	ppm



## Prüfbericht von Shellsol® A

Prüfparameter	Methode	Ergebnis	Einheit
Farbzahl (Saybolt)	DIN 51411/ASTM D6045	28	-
Siedebereich	ASTM D 1078/ASTM D 86	155-185	°C
Aromatengehalt	GC	>97	%(m/m)
Flammpunkt (Abel/Pensky)	DIN 51755	40	°C
Dichte bei 15°C	DIN 51757	0,868-0,885	g/ml
Brechungsindex bei 20°C	DIN 51423	1,4950-1,5040	DIN 51423
Benzolgehalt	GC	1	ppm
Kauri-Butanol-Wert	ASTM D 5133	90	-

*GCMS-Chromatogramme Modellkraftstoffe 1 bis 16:*



*Matlab-Code zur Bestimmung des Realteils der Permittivität aus Kapazität und Verlustfaktor am Beispiel einer RME-Probe*

```

clear all
close all

%%Kalibrierprozedur

%Einlesen der Kapazität der Kalibrierflüssigkeit (hier
Cyclohexan)
Daten1 = dlmread('CCycloH25C1.txt');
Daten2 = dlmread('CCycloH25C2.txt');
Daten3 = dlmread('CCycloH20C3.txt');

%Berechnung der Mittelwerte der Kapazität von Cyclohexan
(Kapazität)
Daten4 = [Daten1(:,2) Daten2(:,2) Daten3(:,2)];

for i = 1:28
Daten5(i,:) = mean(Daten4(i,:));
end

%Standardabweichung der Kapazität von Cyclohexan
for i = 1:28
Daten6(i,:) = std(Daten4(i,:));
end

%Einlesen der Kapazität von Luft
Daten7 = dlmread('CLuft25C1.txt');
Daten8 = dlmread('CLuft25C2.txt');
Daten9 = dlmread('CLuft25C3.txt');

%Berechnung der Mittelwerte von Luft (Kapazität)
Daten10 = [Daten7(:,2) Daten8(:,2) Daten9(:,2)];

for i = 1:28
Daten11(i,:) = mean(Daten10(i,:));
end

%Definieren der Permittivität von Luft auf 1
for i = 1:28
Daten12(i,:) = [Daten11(i,:), 1]
end

%Definieren der Permittivität von Cyclohexan auf 2,016
for i = 1:28
Daten13(i,:) = [Daten5(i,:), 2,016]
end

%Standardabweichung der Kapazität von Luft
for i = 1:28
Daten14(i,:) = std(Daten10(i,:));

```



```

end

%Multiple lineare Regression
Steigung = (Daten13(:,1)-Daten12(:,1)),/(Daten13(:,2)-
Daten12(:,2));
t = Daten12(:,1)-Steigung,*Daten12(:,2);

%%Bestimmung des Real- und Imaginärteils der Permittivität
am Beispiel eines RME-Kraftstoffes

%Einlesen der Kapazität für RME

Daten15 = dlmread('CRME25C1.txt');
Daten16 = dlmread('CRME25C2.txt');
Daten17 = dlmread('CRME25C3.txt');

%Einlesen des Verlustfaktor für RME

Daten18 = dlmread('DRME25C1.txt');
Daten19 = dlmread('DRME25C2.txt');
Daten20 = dlmread('DRME25C3.txt');

%Berechnung der relativen Permittivität aus Messung 1
RelP1 = (Daten15(:,2)-t),/Steigung;

%Berechnung der relativen Permittivität aus Messung 2
RelP2 = (Daten16(:,2)-t),/Steigung;

%Berechnung der relativen Permittivität aus Messung 3
RelP3 = (Daten17(:,2)-t),/Steigung;

%Berechnung des imaginären Anteils der Permittivität von
Messung 1 aus Verlustfaktor und relative Permittivität
ImP1 = RelP1(:,1),*Daten18(:,2);

%Berechnung des imaginären Anteils der Permittivität von
Messung 2 aus Verlustfaktor und relative Permittivität
ImP2 = RelP2(:,1),*Daten19(:,2);

%Berechnung des imaginären Anteils der Permittivität von
Messung 3 aus Verlustfaktor und relative Permittivität
ImP3 = RelP3(:,1),*Daten20(:,2);

%Zusammenführung von RelP1, RelP2 und RelP3 und anschließender
Berechnung des Mittelwerts und Standardabweichung des Realteils
der Permittivität

Daten21 = [RelP1(:,1) RelP2(:,1) RelP3(:,1)];
for i = 1:28
Daten22(i,:) = mean(Daten21(i,:));

```



```

end

for i = 1:28
Daten23(i,:) = std(Daten21(i,:));
end

%Zusammenführung von Imp1, Imp2 und Imp3 und anschlie-
ßender Berechnung des Mittelwerts und Standardabweichung
des imaginären Anteils der Permittivität

Daten24 = [Imp1(:,1) Imp2(:,1) Imp3(:,1)];
for i = 1:28
Daten25(i,:) = mean(Daten24(i,:));
end

for i = 1:28
Daten26(i,:) = std(Daten24(i,:));
End

%Daten 22 und 24 enthält den berechneten Realteil- bzw.
Imaginärteil der Permittivität; Daten 23 und 26 die da-
zugehörigen Standardabweichungen

```

*Matlab -Code zur Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung bei bekanntem Realteil der Permittivität und Responsefunktion:*

```

clear all
close all

% a, b, c entspricht den Konzentrationen der Design Mat-
rix
syms a b c;

%Hilfsarray für X1 in der Design-Matrix
C = 0.01:0.01:1;

for k=1:1:100
B =
solve('2.02*a+2.13*b+2.40*c+0.01*a*b+0.02*a*c+0.02*b*c+0
.01*a*c*(a-c)+0.05*b*c
*(b-c)-0.01*b*c*(a-b)^2-0.09*a*c*(a-c)^2-0.24*b*c*(b-
c)^2+0.04*a^2*b*c-0.41*a*b^2*c-
0.01*a*b*c^2=2.16','a+b+c=1');

%k wird durch 100 geteilt, damit nicht der prozentualer
Wert vorliegt
%BB und CC entsprechen den neuen Design-Matrix Werten
BB(k)=subs(B,b, a, k/100);
CC(k)=subs(B,c, a, k/100);

```



```

end

%Transponieren der Design Matrix
C=C'
BB=BB'
CC=CC'

%Für Design-Matrix und Operational-Matrix gelten fol-
gende Zusammenhänge: X1=1*x1+0.7*x2+0.7*x3; X2=0.3*x2;
X3=0.3*x3 und X1+X2+X3=x1+x2+x3=1

%%Daraus folgt:
Y=BB*0.3;
Z=CC*0.3;
X=1-(Y+Z);

%ArrayDesign und ArrayOperational enthält die möglichen
Mischungsverhältnisse, die theoretisch einen Realteil
der Permittivität von 2,16 ergeben würden

ArrayDesign=[C BB CC];
ArrayOperational=[X Y Z];

```

*Matlab-Code zur Identifizierung verschiedener Kraftstoffmischungen mittels PLS2-Regression*

```

clear all
close all

% Commatopoint Konversion des NIR-Kalibrierdatensatzes
commatopoint('1_0h.txt')
commatopoint('2_0h.txt')
commatopoint('3_0h.txt')
commatopoint('4_0h.txt')
commatopoint('5_0h.txt')
commatopoint('6_0h.txt')
commatopoint('7_0h.txt')
commatopoint('8_0h.txt')
commatopoint('9_0h.txt')
commatopoint('10_0h.txt')
commatopoint('11_0h.txt')

```



```

commatopoint('12_0h.txt')
commatopoint('13_0h.txt')
commatopoint('14_0h.txt')
commatopoint('15_0h.txt')

%Commatopoint Konversion des Validierdatensatzes
commatopoint('16_0h.txt')
commatopoint('\B7_0h.txt')

DatenAr = [400:0.5:2250]
DatenArInvers = DatenAr'

%for n_Per_W = 2000:1000:10000
Daten1 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('1_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten2 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('2_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten3 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('3_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten4 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('4_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten5 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('5_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten6 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('6_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten7 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('7_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten8 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('8_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten9 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('9_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten10 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('10_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten11 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('11_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten12 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('12_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten13 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('13_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten14 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('14_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];
Daten15 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('15_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];

%Einlesen des Validierdatensatzes anhand von zwei Beispielen
%%Modellkraftstoff 16
Daten16 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('16_0h_Modified.txt', '.', [13 1 3713 2])];
%%B7-Kraftstoff (frisch)

```



```

Daten17 = [DatenArInvers(:,1) dlmread('B7_0h_Modified.txt', '.', [12 1 3712 2])];

NIR_CAL = [Daten1(:,3)'; Daten2(:,3)'; Daten3(:,3)'; Daten4(:,3)'; Daten5(:,3)'; Daten6(:,3)'; Daten7(:,3)'; Daten8(:,3)'; Daten9(:,3)'; Daten10(:,3)'; Daten11(:,3)'; Daten12(:,3)'; Daten13(:,3)'; Daten14(:,3)'; Daten15(:,3)'];

PER_FAC = [2.02 2.13 2.40 2.08 2.22 2.27 2.05 2.10 2.12 2.30 2.20 2.32 2.15 2.17 2.24]';

%%Gewichtungsfaktor (Skalierungsfaktor) für die Permittivität
n_Per_W = 1000000
PER_FAC = repmat(PER_FAC, 1, n_Per_W);

NIR_CAL = [NIR_CAL(:, 1:3701) PER_FAC];

%Funktionswerte (Konzentrationen) des Kalibrierdatensatzes
Alkane = [1 0.7 0.7 0.85 0.85 0.7 0.925 0.775 0.925 0.775 0.7 0.7 0.85 0.775 0.775]
Aromaten = [0 0.3 0 0.15 0 0.15 0.075 0.225 0 0 0.225 0.075 0.075 0.15 0.075]
C18_2 = [0 0 0.3 0 0.15 0.15 0 0 0.075 0.225 0.075 0.225 0.075 0.075 0.15]
Y_CAL = [Alkane' Aromaten' C18_2']

[Xloadings, Yloadings, Xscores, Yscores, betaPLS, PLSPctVar, stats] = plsregress(NIR_CAL, Y_CAL, 2);
[n,p] = size(NIR_CAL);
%%Erklärte Varianz in Y
E_V = cumsum(100*PLSPctVar(2,:));
E_VHilf = E_V'

%%Fusion der NIR- und Permittivitätsdaten des Validierdatensatzes...

Xval_16=[Daten16(:,3); repmat(2.16, n_Per_W, 1)];
Xval_17=[Daten17(:,3); repmat(2.24, n_Per_W, 1)];

% Vorhersage der Alkan, Aromaten und Biodieselskonzentration mittels PLS2-Regression anhand von Modellkraftstoff 16 (yi_16) und B7-Kraftstoff (yi_17)
yi_16 = [ones(size(Xval_16',1),1) Xval_16']*betaPLS;
yi_17 = [ones(size(Xval_17',1),1) Xval_17']*betaPLS;

%end

```





## 6 Literatur

- Acharya, N., P. Nanda, S. Panda, S. Acharya (2017): A comparative study of stability characteristics of mahua and jatropha biodiesel and their blends. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 2017.
- Alam, F., S. Mobin, H. Chowdhury (2015): Third Generation Biofuel from Algae. *Procedia Engineering* 105, 2015, S. 763–768.
- Alaswad, A., M. Dassisti, T. Prescott, A. G. Olabi (2015): Technologies and developments of third generation biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, 2015, S. 1446–1460.
- Altarawneh, M., B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, J. C. Mackie (2013): Theoretical investigation into the low-temperature oxidation of ethylbenzene. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 1/2013, S. 315–323.
- Anand, K., Y. Ra, R. D. Reitz, B. Bunting (2011): Surrogate Model Development for Fuels for Advanced Combustion Engines. *Energy & Fuels* 25, 4/2011, S. 1474–1484.
- Apetrei, I. M., M. L. Rodríguez-Méndez, C. Apetrei, I. Nevares, M. del Alamo, J. A. de Saja (2012): Monitoring of evolution during red wine aging in oak barrels and alternative method by means of an electronic panel test. *Food Research International* 45, 1/2012, S. 244–249.
- ARAL (2019): Biogene Kraftstoffzusätze, 2019, <https://www.aral.de/de/re-tail/kraftstoffe-und-preise/unsere-kraftstoffe/biogene-kraftstoffzusaetze.html>; aufgerufen am 08.01.2019.
- ATC (2013): Fuel Additives: Use and Benefits. ATC Document 113 - Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe, 2013.
- audi.de (2018): Der Audi Q7 e-tron quattro, 2018, <https://www.audi.de/de/brand/de/neuwagen/q7/q7-e-tron-quattro.html>.
- Avolio, G., G. Rösel, O. Maiwald (2017): Super Clean Electrified Diesel. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 78, 11/2017, S. 54–61.
- Baltes, W., R. Matissek (2011): *Lebensmittelchemie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Bär, F., H. Hopf, M. Knorr, J. Krahl (2018): Synthesis, characterization and antioxidant properties of 2,4,6-tris-isopropylbenzoic acid hydrazide in biodiesel. *Fuel* 215, 2018, S. 249–257.
- Baranowski, C. J., A. M. Bahmanpour, O. Kröcher (2017): Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME). A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 217, 2017, S. 407–420.



- Bartz, W. J. (1994): Additive für Schmierstoffe. Expert-Verl., Renningen-Malmsheim.
- Bassi, D., L. Menegotti, S. Oss, M. Scotoni, F. Iachello (1993): The 3 ← 0 CH stretch overtone of benzene. *Chemical Physics Letters* 207, 2-3/1993, S. 167 – 172.
- Belitz, H.-D., W. Grosch, P. Schieberle (2008): *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Benna, Kbir-Ariguib, Magnin, Bergaya (1999): Effect of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions. *Journal of colloid and interface science* 218, 2/1999, S. 442–455.
- Besser, C., L. Pisarova, M. Frauscher, H. Hunger, U. Litzow, A. Orfaniotis, N. Dörr (2017): Oxidation products of biodiesel in diesel fuel generated by artificial alteration and identified by mass spectrometry. *Fuel* 206, 2017, S. 524–533.
- Bezergianni, S., A. Dimitriadis (2013): Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21, 2013, S. 110–116.
- BGR (2016): Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. *Energiestudie 2016: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen* (20), 2016, S. 180.
- Bhatia, S. K., S.-H. Kim, J.-J. Yoon, Y.-H. Yang (2017): Current status and strategies for second generation biofuel production using microbial systems. *Energy Conversion and Management* 148, 2017, S. 1142–1156.
- Biancolillo, A., R. Bucci, A. L. Magri, A. D. Magri, F. Marini (2014): Data-fusion for multiplatform characterization of an Italian craft beer aimed at its authentication. *Analytica Chimica Acta* 820, 2014, S. 23–31.
- BImSchG (2014): Bundes-Immissionsschutzgesetz. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge. § 37a Mindestanteil von Biokraftstoffen an der Gesamtmenge des in Verkehr gebrachten Kraftstoffs; Treibhausgasminderung, 2014.
- BioKraftQuG (2007): Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften, 2007.
- Björck, Å. (1996): Numerical methods for least squares problems. Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM, 3600 Market Street, Floor 6, Philadelphia, PA 19104), Philadelphia, Pa.
- BMUB (2016): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. *Klimaschutzplan 2050 - Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung* 1. Auflage, 2016.



- BMUB (2014): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Umweltbewusstsein in Deutschland - Ergebnisse einer repräsentativen Bevölkerungsumfrage, 2014.
- BMUB (2009): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Erneuerbare Energie - Innovationen für eine nachhaltige Energiezukunft, 2009.
- BMWi (2017): Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2016, 2017.
- Boeing (2017): Boeing Current Market Outlook 2017 to 2036. Abrufbar unter [www.boeing.com/resources/boeingdotcom/commercial/market/current-market-outlook-2017/assets/downloads/cmo-2017-interactive-data.xlsm](http://www.boeing.com/resources/boeingdotcom/commercial/market/current-market-outlook-2017/assets/downloads/cmo-2017-interactive-data.xlsm) - aufgerufen am: 04.01.2018.
- Bohl, T., G. Tian, A. Smallbone, A. P. Roskilly (2017): Macroscopic spray characteristics of next-generation bio-derived diesel fuels in comparison to mineral diesel. *Applied Energy* 186, 2017, S. 562–573.
- Bonanno, A. S., P. R. Griffiths (1993): Short-Wave near Infrared Spectra of Organic Liquids. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 1, 1/1993, S. 13–23.
- Borràs, E., J. Ferré, R. Boqué, M. Mestres, L. Aceña, O. Busto (2015): Data fusion methodologies for food and beverage authentication and quality assessment - a review. *Analytica Chimica Acta* 891, 2015, S. 1–14.
- Breitmaier, E., G. Jung (2005): *Organische Chemie. Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur ; zahlreiche Formeln, Tabellen.* Thieme, Stuttgart.
- Brezesinski, G., H.-J. Mögel (1993): *Grenzflächen und Kolloide. Physikalisch-chemische Grundlagen ; mit 3 Tabellen.* Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Buddrus, J. (2003): *Grundlagen der organischen Chemie.* De Gruyter, Berlin.
- Buratti, S., S. Benedetti, M. Scampicchio, E. C. Pangerod (2004): Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and an amperometric electronic tongue. *Analytica Chimica Acta* 525, 1/2004, S. 133–139.
- Burger, J., M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse (2010): Poly(oxyethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel. Properties, synthesis and purification concepts. *Fuel* 89, 11/2010, S. 3315–3319.
- Burkert, A. (2018): Der Diesel bleibt Teil des Antriebs von morgen. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 79, 6/2018, S. 8–13.



- Bwapwa, J. K., A. Anandraj, C. Trois (2017): Possibilities for conversion of microalgae oil into aviation fuel. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80, 2017, S. 1345–1354.
- BWVI (2016): Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur. *Verkehr in Zahlen 2016/17*, Hamburg.
- Campanario, F. J., F. J. Gutiérrez Ortiz (2017): Fischer-Tropsch biofuels production from syngas obtained by supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase. *Energy Conversion and Management* 150, 2017, S. 599–613.
- Chang, C. D. (2007): Hydrocarbons from Methanol. *Catalysis Reviews* 25, 1/2007, S. 1–118.
- Chen, C. H., E. M. Terentjev (2009): Aging and metastability of monoglycerides in hydrophobic solutions. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 25, 12/2009, S. 6717–6724.
- Chen, C. H., I. van Damme, E. M. Terentjev (2009): Phase behavior of C18 monoglyceride in hydrophobic solutions. *Soft Matter* 5, 2/2009, S. 432–439.
- Chen, L., Z. Zhang, W. Gong, Z. Liang (2015): Quantifying the effects of fuel compositions on GDI-derived particle emissions using the optimal mixture design of experiments. *Fuel* 154, 2015, S. 252–260.
- Chiaromonti, D., M. Prussi, M. Buffi, D. Tacconi (2014): Sustainable bio kerosene. Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. *Applied Energy* 136, 2014, S. 767–774.
- Christensen, E., R. L. McCormick (2014): Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Processing Technology* 128, 2014, S. 339–348.
- Chupka, G. M., L. Fouts, J. A. Lennon, T. L. Alleman, D. A. Daniels, R. L. McCormick (2014): Saturated monoglyceride effects on low-temperature performance of biodiesel blends. *Fuel Processing Technology* 118, 2014, S. 302–309.
- Chupka, G. M., L. Fouts, R. L. McCormick (2012): Effect of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel. *Energy & Environmental Science* 5, 9/2012, S. 8734.
- Chupka, G. M., J. Yanowitz, G. Chiu, T. L. Alleman, R. L. McCormick (2011): Effect of Saturated Monoglyceride Polymorphism on Low-Temperature Performance of Biodiesel. *Energy & Fuels* 25, 1/2011, S. 398–405.
- Cole, M., J. A. Covington, J. W. Gardner (2011): Combined electronic nose and tongue for a flavour sensing system. *Sensors and Actuators B: Chemical* 156, 2/2011, S. 832–839.



- Continental AG (2017): Klimaneutral fahren: Continental testet erfolgreich synthetischen Diesel-Ersatzkraftstoff OME.
- Corach, J., P. A. Sorichetti, S. D. Romano (2017): Permittivity of diesel fossil fuel and blends with biodiesel in the full range from 0% to 100%. Application to biodiesel content estimation. *Fuel*, 2017, S. 367–373.
- Corach, J., P. A. Sorichetti, S. D. Romano (2012): Electrical properties of mixtures of fatty acid methyl esters from different vegetable oils. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 19/2012, S. 14735–14739.
- Cornell, J. A. (2011a): A primer on experiments with mixtures. Wiley, Hoboken, N.J.
- Cornell, J. A. (2011b): Experiments with mixtures. Designs, models and the analysis of mixture data. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Cornell, J. A. (1990): How to run mixture experiments for product control. ASQC, Milwaukee.
- Crowe, R. W., C. P. Smyth (1950): The Dielectric and Molecular Behavior of 1,3-Dipalmitin, 1,3-Distearin, Tripalmitin, Tristearin and Tetradecyl Palmitate 1. *Journal of the American Chemical Society* 72, 11/1950, S. 5281–5287.
- Daimler AG (2016): Freigabe für Hydrotreated Vegetable Oil (HVO): Mercedes-Benz Lkw freigeben für alternativen Kraftstoff HVO. Abrufbar unter <http://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/ko/Ab-Februar-2016-Freigabe-fuer-Hydrotreated-Vegetable-Oil-HVO-Mercedes-Benz-Lkw-freigegeben-fuer-alternativen-Kraftstoff-HVO.xhtml?oid=9919276>.
- Darzins, A., P. Pienkos, L. Edye (2010): Current Status and Potential for Algal Biofuels Production. A Report to IEA Bioenergy Task 39, 2010.
- Debye, P. (1929): Polar molecules. Chemical Catalog Company, 1929.
- deMan, J. M., F. Tie, L. deMan (1987): Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 64, 7/1987, S. 993–996.
- Deutsche Lufthansa AG (2014): Projekt BurnFAIR. Arbeitspakete 1.1 bis 1.4.
- Diezemann, M., C. von Essen, M. Leesch (2012): Emissionspotenziale eines Diesel-Plug-Inhybrid Antriebs. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 73, 4/2012, S. 266–272.
- Dittmar, T., B. Ondruschka, J. Haupt, M. Lauterbach (2004): Verbesserung der Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylester mit Antioxidantien– Grenzen des Rancimat-Tests. *Chemie Ingenieur Technik* 76, 8/2004, S. 1167–1170.
- Durrant-Whyte, H. F. (1988): Sensor Models and Multisensor Integration. *The International Journal of Robotics Research* 7, 6/1988, S. 97–113.



- Eckey, H. F., R. Kosfeld, M. Rengers (2002): *Multivariate Statistik. Grundlagen - Methoden - Beispiele*. Gabler Verlag, Wiesbaden.
- Edrisi, S. A., R. K. Dubey, V. Tripathi, M. Bakshi, P. Srivastava, S. Jamil, H. B. Singh, N. Singh, P. C. Abhilash (2015): *Jatropha curcas L. A crucified plant waiting for resurgence*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41, 2015, S. 855–862.
- Elliott, D. C. (2007): *Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils*. *Energy & Fuels* 21, 3/2007, S. 1792–1815.
- EPA (2016): *Integrated Science Assessment for Oxides of Nitrogen - Health Criteria*, 2016.
- Ernest, I. (1972): *Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*. Springer Vienna, Vienna.
- Europäische Kommission (2016): *Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den der Regionen. Eine europäische Strategie für emissionsarme Mobilität*, 2016.
- Fahrmeir, L., C. Heumann, R. Künstler, I. Pigeot, G. Tutz (2016): *Statistik. Der Weg zur Datenanalyse*. Springer Berlin, Berlin, [Erscheinungsort nicht ermittelbar].
- Falbe, J., U. Hasserodt (1978): *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive*. Stuttgart, Thieme, 1978.
- Fan, Z. (2016): *Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors*. Cuvillier Verlag, Göttingen.
- Fang, H. L., R. L. McCormick (2006): *Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways*. In: *Powertrain & Fluid Systems Conference and Exhibition*. SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- Fang, H. L., R. L. Swofford (1982): *Photoacoustic spectroscopy of vibrational overtones in polyatomic molecules*. *Applied optics* 21, 1/1982, S. 55–60.
- Filimonau, V., M. Mika, R. Pawlusiński (2018): *Public attitudes to biofuel use in aviation. Evidence from an emerging tourist market*. *Journal of Cleaner Production* 172, 2018, S. 3102–3110.
- Flitsch, S., P. M. Neu, S. Schober, N. Kienzl, J. Ullmann, M. Mittelbach (2014): *Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test*. *Energy & Fuels* 28, 9/2014, S. 5849–5856.
- Fournel, J., A. Lunati, J. B. Dementhon (2007): *Optimization of internal combustion processes using an on-board fuel micro analyzer*. In: *SAE International400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States*.



- Fredrick, E., I. Foubert, J. van de Sype, K. Dewettinck (2008): Influence of Mono-glycerides on the Crystallization Behavior of Palm Oil. *Crystal Growth & Design* 8, 6/2008, S. 1833–1839.
- Frost, I. (2017): *Statistische Testverfahren, Signifikanz und p-Werte. Allgemeine Prinzipien verstehen und Ergebnisse angemessen interpretieren.* Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden.
- Galadima, A., O. Muraza (2015): From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons. A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 25, 2015, S. 303–316.
- Gallant, T., J. A. Franz, M. S. Alnajjar, J. M.E. Storey, S. A. Lewis, C. S. Sluder, W. J. Cannella, C. Fairbridge, D. Hager, H. Dettman, J. Luecke, M. A. Ratcliff, B. T. Zigler (2009): Fuels for Advanced Combustion Engines Research Diesel Fuels. Analysis of Physical and Chemical Properties. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 2, 2/2009, S. 262–272.
- Garraín, D., C. de La Rúa, Y. Lechón (2016): Consequential effects of increased biofuel demand in Spain. Global crop area and CO<sub>2</sub> emissions from indirect land use change. *Biomass and Bioenergy* 85, 2016, S. 187–197.
- Gassman, P. G., F. V. Zalar (1966): Near-infrared studies. The dependence of the cyclopropyl C-H stretching frequency on inductive effects. *The Journal of organic chemistry* 31, 1966, S. 166–171.
- Gerlach, R. W., B. R. Kowalski, H. Wold (1979): Partial least squares path modelling with latent variables. *Anal. Chim. Acta*, 112/1979, S. 417–421.
- Gombás, Á., P. Szabó-Révész, G. Regdon Jr., I. Erős (2003): Study of thermal behaviour of sugar alcohols. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 73, 2/2003, S. 615–621.
- Gonzalez Prieto, L., P. A. Sorichetti, S. D. Romano (2008): Electric properties of biodiesel in the range from 20Hz to 20MHz. Comparison with diesel fossil fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 13/2008, S. 3531–3537.
- Gorakhki, M. H., C. A. Bareither (2015): Salinity effects on sedimentation behavior of kaolin, bentonite, and soda ash mine tailings. *Applied Clay Science* 114, 2015, S. 593–602.
- Götzer, K., S. Zickmann, B. Fey, J. Bünger, W. Stapf, Z. Fan, T. Garbe, A. Munack, J. Krahl (2016): Abschlussbericht zum Projektvorhaben Diesel R33. Cuvillier, Göttingen.



- Gu, C. H., V. Young, D. J. Grant (2001): Polymorph screening. Influence of solvents on the rate of solvent-mediated polymorphic transformation. *Journal of pharmaceutical sciences* 90, 11/2001, S. 1878–1890.
- Hagmann, G. (2005): Grundlagen der Elektrotechnik. Das bewährte Lehrbuch für Studierende der Elektrotechnik und anderer technischer Studiengänge ab 1. Semester ; mit 4 Tabellen, Aufgaben und Lösungen. AULA-Verl., Wiebelsheim.
- Haleblian, J., W. McCrone (1969): Pharmaceutical applications of polymorphism. *Journal of pharmaceutical sciences* 58, 8/1969, S. 911–929.
- Härtl, M., K. Gaukel, D. Pélerin, G. Wachtmeister (2017): Oxymethylenether als potenziell CO<sub>2</sub>-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren Teil 1. Motorenuntersuchungen. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 78, 2/2017, S. 52–59.
- Härtl, M., P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister (2015): Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel <mml. *Fuel* 153, 2015, S. 328–335.
- Havriliak, S., S. Negami (1967): A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* 8, 1967, S. 161–210.
- Heintzel, A. (2018a): Forschung an der Wechselwirkung von Verbrennungskraftmaschine und Kraftstoff. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 79, 1/2018, S. 56–61.
- Heintzel, A. (2018b): Wirre Wende Verspielt Deutschland bei der Mobilitätswende die Klimaziele? *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift* 120, 2/2018, S. 10–15.
- Henkel (1979): Fettalkohole. Rohstoffe, Verfahren und Verwendung, Düsseldorf.
- Hilhorst, M. A. (1998): Dielectric characterisation of soil. [Agricultural University Wageningen], [Wageningen].
- Hippel, A. R. v. (Hrsg.) (1995): Dielectric materials and applications. Artech House, Boston.
- Hippel, A. R. v. (Hrsg.) (1954): Dielectric Materials and Applications: Papers by Twenty Two Contributors. The Technology Press of M.I.T; and John Wiley & Sons, New York, London.
- Hoekman, S. K., A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros, M. Natarajan (2012): Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 1/2012, S. 143–169.
- Huber, G. W., P. O'Connor, A. Corma (2007): Processing biomass in conventional oil refineries. Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General* 329, 2007, S. 120–129.



- IHK Darmstadt Rhein Main Neckar (2006): Merkblatt Besteuerung von Biodiesel (Rapsölmethylester RME/Fettsäuremethylester FAME) als Kraft- und Heizstoff. Ab-rufbar unter [https://www.ihk-lahndill.de/blob/ldkihk24/gruendung\\_foerderung\\_steuern/Steuerinformationen/1234330/ebe1ed429d740b294548eafcfe36b1/Merkblatt\\_Biodiesel-data.pdf](https://www.ihk-lahndill.de/blob/ldkihk24/gruendung_foerderung_steuern/Steuerinformationen/1234330/ebe1ed429d740b294548eafcfe36b1/Merkblatt_Biodiesel-data.pdf).
- International Energy Agency (2011): Technology Roadmap. Biofuels for Transport, 2011.
- International Energy Agency (2008): From 1st-to 2nd Generation Biofuel Technologies. An overview of current industry and RD&D activities, 2008.
- Jacob, E., W. Maus (2017): Oxymethylenether als potenziell CO<sub>2</sub>-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren Teil 2. Erfüllung des Nachhaltigkeitsanspruchs. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 78, 3/2017, S. 54–61.
- Jeihouni, Y., S. Pischinger, L. Ruhkamp, T. Koerfer (2011): Relationship between Fuel Properties and Sensitivity Analysis of Non-Aromatic and Aromatic Fuels Used in a Single Cylinder Heavy Duty Diesel Engine. In: SAE International400 Common-wealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- Juszyńska-Gałazka, E., P. M. Zieliński, M. Massalska-Arodz, J. Krawczyk (2013): Solid State Polymorphism and Dynamics of 2,2-Dimethylbutan-1-ol as Studied by Adiabatic Calorimetry and Dielectric Spectroscopy. *Acta Physica Polonica A* 124, 6/2013, S. 917–925.
- Kang, Q., B. van der Bruggen, R. Dewil, J. Baeyens, T. Tan (2015): Hybrid operation of the bio-ethanol fermentation. *Separation and Purification Technology* 149, 2015, S. 322–330.
- Kant, P., S. Wu (2011): The extraordinary collapse of Jatropha as a global biofuel. *Environmental science & technology* 45, 17/2011, S. 7114–7115.
- Karanfil, F., L. D. Omgba (2017): Reconsidering the scarcity factor in the dynamics of oil markets. An empirical investigation of the (mis)measurement of oil reserves. *Energy* 137, 2017, S. 209–218.
- Kerkering, S. (2014): Chemische Analyse von Blends aus Biodiesel und Heizöl und der Einfluss ihrer Zusammensetzung auf die Stabilität. Dissertation, Münster.
- Kessler, W. (2005): Multivariate Datenanalyse in der Bio- und Prozessanalytik. Mit Beispielen aus der Praxis. Wiley-VCH, Weinheim.
- Keysight Technologies (2018): E4990A Impedance- Analyzer. 20 Hz to 10/20/30/50/120 MHz. Data Sheet, 2018, <https://literature.cdn.keysight.com/lit-web/pdf/5991-3890EN.pdf>; aufgerufen am 23.06.2018.



- Kleppmann, W. (2013): Taschenbuch Versuchsplanung. Produkte und Prozesse optimieren. Hanser, München.
- Knothe, G. (2005): The biodiesel handbook. AOCS Press, Urbana, Ill.
- Köllner, C. (2019): Dichtungen für synthetische Kraftstoffe im Test, 2019, [https://www.springerprofessional.de/dichtungen/betriebsstoffe/dichtungen-fuer-synthetische-kraftstoffe-im-test/16432456?fulltextView=true&wt\\_e-Circle\\_oad=1031789&wt\\_eCircle\\_nwsl=1104623&wt\\_e-Circle\\_u=19302651666&wt\\_mc=nl.red.automobil-motoren.1901042438.x](https://www.springerprofessional.de/dichtungen/betriebsstoffe/dichtungen-fuer-synthetische-kraftstoffe-im-test/16432456?fulltextView=true&wt_e-Circle_oad=1031789&wt_eCircle_nwsl=1104623&wt_e-Circle_u=19302651666&wt_mc=nl.red.automobil-motoren.1901042438.x); aufgerufen am 11.02.2019.
- Köllner, C. (2017): Reichweite von Elektroautos steigt weiter, 2017, <https://www.springerprofessional.de/elektrofahrzeuge/batterie/reichweite-von-elektroautos-steigt-weiter/12323466>; aufgerufen am 10.05.2018.
- Krahl, J., A. Zimon, O. Schröder, B. Fey, D. Bockey (2012): Diesel regenerativ. Cuvillier.
- Krallmann, J. (2005): Einsatz eines Multisensors für ein Condition-Monitoring von mobilen Arbeitsmaschinen. Shaker, Aachen.
- Kremer, F., A. Schönhals (2002): Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Küchler, A. (2017): Hochspannungstechnik. Grundlagen - Technologie - Anwendungen.
- Kumar, S., R. Kumar, M. Kumar (2018): Experimental investigations of oxidation stability of biodiesel produced from Prunus armeniaca oil (apricot oil) and effect of various antioxidants on stability, engine performance and emissions. Fuel 216, 2018, S. 861–869.
- landrover.de (2018): Landrover Plug-in Hybrid, 2018, <https://www.landrover.de/vehicles/phev/index.html>; aufgerufen am: 22.05.2018.
- Lang, X., A. K. Dalai, N. N. Bakhsi, M. J. Reaney, P. B. Hertz (2001): Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. Bioresource Technology 80, 1/2001, S. 53–62.
- Latscha, H. P., H. A. Klein (1988): Anorganische Chemie. Chemie - Basiswissen I. Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg.
- Lautenschütz, L., D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer (2016): Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers. Fuel 173, 2016, S. 129–137.



- Lauth, G. J., J. Kowalczyk (2016): Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide. Springer Spektrum, Berlin [u.a.].
- Lawson, C. L., R. J. Hanson (1995): Solving least squares problems. "This SIAM edition is an unabridged, revised republication of the work first published by Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1974"--T.p. verso. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, Pa.
- Lazić, Ž. (2004): Design of experiments in chemical engineering. A practical guide. Wiley-VCH, Weinheim.
- Lercker, G., M. T. Rodriguez-Estrada, M. Bonoli (2003): Analysis of the oxidation products of cis- and trans-octadecenoate methyl esters by capillary gas chromatography-ion-trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 985, 1-2/2003, S. 333–342.
- Liu, H., Z. Wang, J. Wang, X. He, Y. Zheng, Q. Tang, J. Wang (2015): Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE3-4)/ diesel blends. *Energy* 88, 2015, S. 793–800.
- Lunati, A., J. Fournel (2008): Innovative on Board Optical Sensor Dedicated to Measure Water, Alcohols and Ethers Content in Biofuels for Flexfuel Engine Optimization. In: SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- Luo, R. C., C.-C. Yih, K. L. Su (2002): Multisensor fusion and integration. Approaches, applications, and future research directions. *IEEE Sensors Journal* 2, 2/2002, S. 107–119.
- Lvovich, V. F. (Hrsg.) (2012): Impedance spectroscopy. Applications to electrochemical and dielectric phenomena. Wiley, Hoboken, N.J.
- Majewski, W. A. (2018): Dimethyl Ether, 2018, [https://www.dieselnet.com/tech/fuel\\_dme.php](https://www.dieselnet.com/tech/fuel_dme.php); aufgerufen am 05.11.2018.
- Malinowski, E. R. (2002): Factor analysis in chemistry. Wiley, New York.
- Mamishv, A. V., K. Sundara-Rajan, F. Yang, Du Yanqing, M. Zahn (2004): Interdigital sensors and transducers. *Proceedings of the IEEE* 92, 5/2004, S. 808–845.
- marinafuehrer.adac.de (2015): Reihenuntersuchung Dieselpest: Über 80 % aller Tanks wiesen Verunreinigungen auf, 2015, <https://www.marinafuehrer.adac.de/2015/01/14/reihenuntersuchung-dieselpest-ueber-80-aller-tanks-wiesen-verunreinigungen-auf/>; aufgerufen am 21.05.2018.
- Masó, N., D. I. Woodward, A. Várez, A. R. West (2011): Polymorphism, structural characterisation and electrical properties of Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. *Journal of Materials Chemistry* 21, 32/2011, S. 12096.



- Mauntz, R. M. (2012): Entwicklung eines Sensorsystems zur kontinuierlichen Ölqualitätsmessung und Verschleißidentifikation in Getrieben und anderen Aggregaten. Dissertation.
- Maus, W., E. Jacob (2015): Synthetische Kraftstoffe - OME1: Ein potenziell nachhaltig hergestellter Dieseldieselkraftstoff. Internationaler Wiener Motorensymposium - Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12, Nr.777/2015, S. 325–347.
- Merkle, M. (2018): Der Dieselmotor im elektrifizierten Antriebsstrang. In: Tschöke, H., K. Mollenhauer, R. Maier (Hrsg.): Handbuch Dieselmotoren. Springer Vieweg, Wiesbaden, Wiesbaden, S. 1143–1147.
- Metrohm (2017): 893 Professional Biodiesel Rancimat. Handbuch 8.893.8001DE/2017-04-07, 2017.
- Mitchell, H. B. (2010): Multi-sensor data fusion. An introduction ; with 59 tables. Springer, Berlin.
- Mittelbach, M. (2003): Erfahrungen mit Biodiesel aus gebrauchten Speiseölen in Österreich. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 239/2003.
- Mollenhauer, K., H. Tschöke (2007): Handbuch Dieselmotoren. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Mortier, R. M., M. F. Fox, S. T. Orszulik (2010): Chemistry and technology of lubricants. Springer, Dordrecht, New York.
- Mueller, C. J., W. J. Cannella, J. T. Bays, T. J. Bruno, K. DeFabio, H. D. Dettman, R. M. Gieleciak, M. L. Huber, C.-B. Kweon, S. S. McConnell, W. J. Pitz, M. A. Ratcliff (2016): Diesel Surrogate Fuels for Engine Testing and Chemical-Kinetic Modeling. Compositions and Properties. Energy & Fuels 30, 2/2016, S. 1445–1461.
- Müller, U. (2009): Anorganische Strukturchemie. Vieweg + Teubner, Wiesbaden.
- Munack, A., J. Krahl (2003): Erkennung des RME-Betriebs mittels eines Biodieseldieselkraftstoffsensors. Landbauforschung Völkenrode FAL Agricultural Research, Braunschweig.
- Naik, S. N., V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai (2010): Production of first and second generation biofuels. A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, 2/2010, S. 578–597.
- Nangia, A., G. R. Desiraju (1999): Pseudopolymorphism. Occurrences of hydrogen bonding organic solvents in molecular crystals. Chemical Communications, 7/1999, S. 605–606.



- Naumann, K., K. Oehmichen, E. Remmele, K. Thuneke, J. Schröder, M. Zeymer, K. Zech, F. Müller-Langer (2016): Monitoring Biokraftstoffsektor. Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig.
- Neste (2016): Neste Renewable Diesel Handbook. Abrufbar unter [https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste\\_renewable\\_diesel\\_handbook.pdf](https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf).
- NPL (2012): Tabeles of the Complex Permittivity of Dielectric Reference Liquids at Frequencies up to 5 GHz. National Physical Laboratory - NPL Report MAT 23, 2012.
- Oestreich, D. (2017): Prozessentwicklung zur Gewinnung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol und Formaldehyd. KIT Scientific Publishing.
- Ogawa, T., S. Kajiya, S. Kosaka, I. Tajima, M. Yamamoto, M. Okada (2009): Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel. SAE Int. J. Fuels Lubr. (SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 1/2009, S. 1571–1583.
- Oica (2017): Kfz-Bestand in den BRIC-Staaten in den Jahren 2008 bis 2015 (in 1.000 Fahrzeugen). Abrufbar unter [www.oica.net/wp-content/uploads/Total\\_in-use-All-Vehicles.xlsx](http://www.oica.net/wp-content/uploads/Total_in-use-All-Vehicles.xlsx) - aufgerufen am: 04.01.2018.
- Omari, A., B. Heuser, S. Pischinger (2017): Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines. Fuel 209, 2017, S. 232–237.
- Otto, M. (2007): Chemometrics. Statistics and computer application in analytical chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.
- Pabst, C. (2015): Wechselwirkungen von Kraftstoffgemischen mit hohem Biogenitätsgehalt am Beispiel eines Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung. Cuvillier Verlag, Göttingen.
- PARKASH, S., J. M. V. BLANSHARD (1974): Dielectric loss as a parameter for the study of polymorphism in trierucin. International Journal of Food Science & Technology 9, 3/1974, S. 297–299.
- Pearson, K. (1901): LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 2, 11/1901, S. 559–572.
- Petterson, B. H., L. Bergflødt, J. Sjöblom (1997): Sedimentation in silica and alumina suspensions as studied by means of dielectric spectroscopy II. Surfactant- and polymer-coated particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 127, 1-3/1997, S. 175–186.
- Petterson, B. H., J. Sjöblom (1996): Sedimentation in silica and alumina suspensions as studied by means of dielectric spectroscopy. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 113, 1-2/1996, S. 175–189.



- Pettersen, B. H., T. Skodvin, J. Sjöblom (1998): Sedimentation of monodisperse magnetic particles as studied by means of time-domain dielectric spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 143, 2-3/1998, S. 323–330.
- Pinzi, S., P. Rounce, J. M. Herreros, A. Tsolakis, M. Pilar Dorado (2013): The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. *Fuel* 104, 2013, S. 170–182.
- Pleanjai, S., S. H. Gheewala, S. Garivait (2009): Greenhouse gas emissions from production and use of used cooking oil methyl ester as transport fuel in Thailand. *Journal of Cleaner Production* 17, 9/2009, S. 873–876.
- Plot Digitizer (2018), 2018, <http://plotdigitizer.sourceforge.net/>; aufgerufen am 28.02.2018.
- Popov, S., S. Kumar (2014): Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation of lipid-based feedstocks. *Biofuels* 4, 2/2014, S. 219–239.
- Poth, S. (2013): *Enzymatische Hydrolyse Und Fermentation Von Lignocellulose. Optimierung Und Prozessintegration Zur Umsetzung Von Vorbehandelten, Holzernen Cellulose-faserstoffen Fur Die Produktion Von Ethanol.* Logos Verlag Berlin.
- Powers, R. M., M. T. Tetenbaum, Tai H. (1962): Determination of Aliphatic Formates by Near Infrared Spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 1962, S. 1132–1134.
- Ramírez-Verduzco, L. F., J. E. Rodríguez-Rodríguez, A. d. R. Jaramillo-Jacob (2012): Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel* 91, 1/2012, S. 102–111.
- Ramos, M. J., C. M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, A. Pérez (2009): Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology* 100, 1/2009, S. 261–268.
- Reif, K. (2010): *Moderne Diesel-Einspritzsysteme.* Springer Fachmedien, Wiesbaden.
- Ridjan, I., B. V. Mathiesen, D. Connolly (2016): Terminology used for renewable liquid and gaseous fuels based on the conversion of electricity. A review. *Journal of Cleaner Production* 112, 2016, S. 3709–3720.
- Rodríguez-Hornedo, N., D. Murphy (1999): Significance of controlling crystallization mechanisms and kinetics in pharmaceutical systems. *Journal of pharmaceutical sciences* 88, 7/1999, S. 651–660.
- Rodríguez-Spong, B., C. P. Price, A. Jayasankar, A. J. Matzger, N. Rodríguez-Hornedo (2004): General principles of pharmaceutical solid polymorphism. A supramolecular perspective. *Advanced drug delivery reviews* 56, 3/2004, S. 241–274.



- Rogers Corporation (2018): RO4000 Series. Data Sheet - High Frequency Circuit Materials, 2018, <https://www.rogerscorp.com/documents/726/acm/RO4000-Laminates---Data-sheet.pdf> - aufgerufen am: 07.03.2018.
- Romano, S. D., P. A. Sorichetti (2011): Dielectric spectroscopy in biodiesel production and characterization. Springer, London.
- Romero, S. (1999): Solubility behavior of polymorphs I and II of mefenamic acid in solvent mixtures. *International Journal of Pharmaceutics* 178, 2/1999, S. 193–202.
- Saeidi, S., M. K. Nikoo, A. Mirvakili, S. Bahrani, N. A. Saidina Amin, M. R. Rahimpour (2015): Recent advances in reactors for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. Process intensification perspective. *Reviews in Chemical Engineering* 31, 3/2015.
- Sato, K. (2001): Crystallization behaviour of fats and lipids — a review. *Chemical Engineering Science* 56, 7/2001, S. 2255–2265.
- Schäfer, P. (2018): Mercedes-Benz Introduces Plug-In Diesel Hybrid in C-Class and E-Class, 2018, <https://www.springerprofessional.de/drivetrain/electric-vehicles/mercedes-benz-introduces-plug-in-diesel-hybrid-in-c-class-and-e-/15535924?searchResult=7.Plug-in-Hybrid&searchBackButton=true>; aufgerufen am: 22.05.2018.
- Schaper, K. (2017): Entwicklung von Multikomponentenblends für Dieselmotoren mit hohem regenerativen Anteil bei Verwendung von 1-Alkoholen und Tributylcitrat nach Maßgabe der Dieselmotorenstoffnorm DIN EN 590. Cuvillier, E, Göttingen.
- Schaub, J., K. Vogt, M. Kötter, T. Körfer, K. Kronen, G. Vagnoni, B. Knobloch (2018): Diesel hybrid powertrains – enabling lowest emissions, minimum CO<sub>2</sub> and fun-to-drive. In: Liebl, J., C. Beidl, W. Maus (Hrsg.): *Internationaler Motorenkongress 2018*. Springer Vieweg, Wiesbaden, S. 197–219.
- Schaufenster Elektromobilität (2018): Fragen rund um das Elektrofahrzeug: Wie kommen die Angaben über den Stromverbrauch und die Reichweite von Elektrofahrzeugen zustande?, 2018, [http://schaufenster-elektromobilitaet.org/media/media/documents/dokumente\\_der\\_begleit\\_und\\_wirkungsforschung/Ergebnispapier\\_Nr\\_6\\_Wie\\_kommen\\_die\\_Angaben\\_ueber\\_den\\_Stromverbrauch\\_und\\_die\\_Reichweite\\_von\\_Elektromotoren\\_zustande.pdf](http://schaufenster-elektromobilitaet.org/media/media/documents/dokumente_der_begleit_und_wirkungsforschung/Ergebnispapier_Nr_6_Wie_kommen_die_Angaben_ueber_den_Stromverbrauch_und_die_Reichweite_von_Elektromotoren_zustande.pdf); aufgerufen am 10.05.2018.
- Scheffé, H. (1958): Experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B*, Vol. 20, No. 2/1958, S. 344–360.
- Scheider, J. C. (2011): Fuel Composition and Quality Sensing For Diesel Engines. Thesis, 2011.



- Schenk, P. M., S. R. Thomas-Hall, E. Stephens, U. C. Marx, J. H. Mussgnug, C. Posten, O. Kruse, B. Hankamer (2008): Second Generation Biofuels. High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. *BioEnergy Research* 1, 1/2008, S. 20–43.
- Schmidt, L. (2014): Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in biodiesel-basierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsprodukte von Fettsäuremethylestern. Cuvillier, Göttingen.
- Schmitz, N., J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse (2016): From methanol to the oxygenated diesel fuel poly(oxymethylene) dimethyl ether. An assessment of the production costs. *Fuel* 185, 2016, S. 67–72.
- Schott, J. R. (2005): Matrix analysis for statistics. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.
- sea-help.eu (2013): Dieselpest und Wasser im Benzin, 2013, <http://www.sea-help.eu/dieselpest-und-wasser-im-benzin/>; aufgerufen am: 21.05.2018.
- Searchinger, T., R. Heimlich, R. A. Houghton, F. Dong, A. Elobeid, J. Fabiosa, S. Tokgoz, D. Hayes, T.-H. Yu (2008): Use of U.S. croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science (New York, N.Y.)* 319, 5867/2008, S. 1238–1240.
- Sharaf, M. A., D. L. Illman, B. R. Kowalski (1986): Chemometrics. John Wiley & Sons, New York.
- Shell (2014): Shell PKW-Szenarien bis 20140. Fakten, Trends und Perspektiven für Auto-Mobilität, 2014.
- Siebertz, K., D. van Bebber, T. Hochkirchen (2010): Statistische Versuchsplanung. Design of Experiments (Doe). Springer, Dordrecht.
- Silva, G. F., F. L. Camargo, A. L.O. Ferreira (2011): Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. *Fuel Processing Technology* 92, 3/2011, S. 407–413.
- Singh, R. K., A. Kukrety, O. P. Sharma, S. Baranwal, N. Atray, S. S. Ray (2016): Study of a novel phenolic-ester as antioxidant additive in lube, biodiesel and blended diesel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 37, 2016, S. 27–31.
- Smolker, R., B. Tokar, A. Petermann, E. Hernandez (2007): The real cost of agrofuels. Food, forest and the climate, 2007.
- Smyth, C. P. (1955): Dielectric behavior and structure: dielectric constant and loss, dipole moment and molecular structure.
- Sousa, L. S. de, C. V. R. de Moura, J. E. de Oliveira, E. M. de Moura (2014): Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. *Fuel* 134, 2014, S. 420–428.



- Strenkert, J., C. Schildhauer, M. Richter (2018): Der neue Diesel-Plug-in-Hybrid von Mercedes-Benz. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 79, 4/2018, S. 46–51.
- Strom Report (2017): Der deutsche Strommix: Stromerzeugung in Deutschland, 2017, <https://1-stromvergleich.com/strom-report/strommix/>; aufgerufen am 10.05.2018.
- Tan, Y., Z. Sun, X. Gong, H. Xu, L. Zhang, Y. Bi (2017): Design parameter of low-temperature performance for asphalt mixtures in cold regions. *Construction and Building Materials* 155, 2017, S. 1179–1187.
- Tesla, N. (1891): Electric condenser. U.S: Patent 464667, 1891.
- Toro-Vazquez, J., V. Herrera-Coronado, E. Dibildox-Alvarado, M. Charo-Alonso, C. Gomez-Aldapa (2002): Induction Time of Crystallization in Vegetable Oils, Comparative Measurements by Differential Scanning Calorimetry and Diffusive Light Scattering. *Journal of Food Science* 67, 3/2002, S. 1057–1064.
- Trabucco, A., W. M. J. Achten, C. Bowe, R. A.F. AERTS, J. O.S. van ORSHOVEN, L. Norgrove, B. Muys (2010): Global mapping of *Jatropha curcas* yield based on response of fitness to present and future climate. *GCB Bioenergy* 50, 2010, no-no.
- UBA (2016): Umweltbundesamt. Luftqualität 2016 - Vorläufige Auswertung, 2016.
- UFOP (2014a): Raps - die "Leit(d)"-Kultur!? Rakten im Überblick - Raps in der Kritik. Abrufbar unter [https://www.ufop.de/files/9314/2071/4147/UFOP\\_Raps-Leitkultur\\_2015.pdf](https://www.ufop.de/files/9314/2071/4147/UFOP_Raps-Leitkultur_2015.pdf).
- UFOP (2014b): Rohstoffbasis der Biodieselanteile in Dieselmotoren. Deutschlandweite Tankstellenbeprobung von "Standard"- Dieselmotoren - Vergleichende Untersuchung von Sommer- und Winterware 2013. Abrufbar unter [https://www.ufop.de/files/9413/9176/4863/UFOP\\_Analyse\\_Biodiesel\\_Rohstoffmix\\_070214.pdf](https://www.ufop.de/files/9413/9176/4863/UFOP_Analyse_Biodiesel_Rohstoffmix_070214.pdf).
- UFOP (2013): Rohstoffbasis der Biodieselanteile in Dieselmotoren, 2013, [https://www.ufop.de/files/5213/7819/3806/UFOP\\_Bericht\\_Tankstellenbeprobung\\_neu.pdf](https://www.ufop.de/files/5213/7819/3806/UFOP_Bericht_Tankstellenbeprobung_neu.pdf); aufgerufen am 08.01.2019.
- van Basshuysen, R., F. Schäfer (2015): Handbuch Verbrennungsmotor. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven ; mit 1804 Abbildungen und mehr als 1400 Literaturstellen. Springer Vieweg, Wiesbaden.
- van den Berg, R. A., H. C. J. Hoefsloot, J. A. Westerhuis, A. K. Smilde, M. J. van der Werf (2006): Centering, scaling, and transformations. Improving the biological information content of metabolomics data. *BMC genomics* 7, 2006, S. 142.
- Varanda, C., I. Portugal, J. Ribeiro, A. M.S. Silva, C. M. Silva (2017): Optimization of bitumen formulations using mixture design of experiments (MDOE). *Construction and Building Materials* 156, 2017, S. 611–620.



- VDB (2013): Tank UND Teller - und Trog. Abrufbar unter [http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/positionen-152.html?file=tl\\_files/download/Stellungnahmen\\_und\\_Studien/13-12-15%20Zusammenfassung%20Argumente%20Tank%20UND%20Teller%20-%20VDB.pdf](http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/positionen-152.html?file=tl_files/download/Stellungnahmen_und_Studien/13-12-15%20Zusammenfassung%20Argumente%20Tank%20UND%20Teller%20-%20VDB.pdf).
- VDB (2011): Argumente zur Diskussion "Tank oder Teller". Abrufbar unter [http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/positionen-152.html?file=tl\\_files/download/Positionen/11-03-10-VDB-Tank%20UND%20Teller%20Argumente.pdf](http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/positionen-152.html?file=tl_files/download/Positionen/11-03-10-VDB-Tank%20UND%20Teller%20Argumente.pdf).
- VDB (2007): Besteuerung von Biodiesel gefährdet Zukunftsbranche. Abrufbar unter <http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/positionen-152.html>.
- Venceslau, E. B., P. A. Pessoa Filho, G. A.C. Le Roux (2012): Application of Computer Aided Mixture Design in Paints and Coatings. In: Bogle, I. D. L., M. Fairweather (Hrsg.): 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Elsevier; IChemE, Amsterdam, Boston, S. 587–591.
- Vereecken, J., W. Meeussen, I. Foubert, A. Lesaffer, J. Wouters, K. Dewettinck (2009): Comparing the crystallization and polymorphic behaviour of saturated and unsaturated monoglycerides. *Food Research International* 42, 10/2009, S. 1415–1425.
- Vippagunta, S. R., H. G. Brittain, D. J. Grant (2001): Crystalline solids. *Advanced drug delivery reviews* 48, 1/2001, S. 3–26.
- volvocars.com (2018): Plug-in Hybrid. Die Volvo TWIN ENGINE Modelle mit Plug-in Hybrid-Technologie, 2018, <https://www.volvocars.com/de/modelle/neuwagen/plug-in-hybrid>; aufgerufen am: 22.05.2018.
- Wallentowitz, H., A. Freialdenhoven (2011): Strategien zur Elektrifizierung des Antriebsstranges. *Technologien, Märkte und Implikationen*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- Wang, H., H. Tang, J. Wilson, S. O. Salley, K. Y. S. Ng (2008): Total Acid Number Determination of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85, 11/2008, S. 1083–1086.
- Wang, Q., C. P. Chen (2017): Simulated Kinetics and Chemical and Physical Properties of a Four-Component Diesel Surrogate Fuel. *Energy & Fuels*, 2017.
- Wawrzyniak, A. I., J. Chruściel, R. Douali, F. Dubois, J.-M. Leblond, C. Legrand, D. M. Ossowska-Chruściel, M. Marzec, P. Ropa, J. M. Czerwiec, S. Wróbel (2013): Polymorphism of Chiral Thioester Studied by Dielectric Spectroscopy. *Acta Physica Polonica A* 124, 6/2013, S. 933–936.
- Westerhuis, J. A., T. Kourti, J. F. MacGregor (1998): Analysis of multiblock and hierarchical PCA and PLS models. *Journal of Chemometrics* 12, 5/1998, S. 301–321.



- Whitaker, J., K. E. Ludley, R. Rowe, G. Taylor, D. C. Howard (2010): Sources of variability in greenhouse gas and energy balances for biofuel production. A systematic review. *GCB Bioenergy* 99, 2010, no-no.
- WHO (2005): WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005, 2005.
- Willems, W., U. Kramer, H. Maas (2017): Alternative Fuels of Today for Sustainable Mobility of Tomorrow. Ford Research & Innovation Center Aachen. 4th International Engine Congress, 2017.
- Winchester, N., R. Malina, M. D. Staples, S. R.H. Barrett (2015): The impact of advanced biofuels on aviation emissions and operations in the U.S. *Energy Economics* 49, 2015, S. 482–491.
- Winqvist, F., I. Lundström, P. Wide (1999): The combination of an electronic tongue and an electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical* 58, 1-3/1999, S. 512–517.
- Wöhler, Liebig (1832): Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure. *Annalen der Pharmacie* 3, 3/1832, S. 249–282.
- Wold, H. (1974): Causal flows with latent variables. *European Economic Review*, 1974, S. 67-86.
- Workman, J., L. Weyer (2008): Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy. CRC Press, Boca Raton.
- Wu, P.-C., W. Lee (2013): Phase and dielectric behaviors of a polymorphic liquid crystal doped with graphene nanoplatelets. *Applied Physics Letters* 102, 16/2013, S. 162904.
- Ye, L., L. Xing, W. Yuan, Y. Li, L. Zhang, F. Qi (2016): Predictive kinetics on the formation and decomposition of ethylbenzene. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2016.
- Yilmaz, N., A. Atmanli (2017): Sustainable alternative fuels in aviation. *Energy* 140, 2017, S. 1378–1386.
- Yuan, W., Y. Li, G. Pengloan, C. Togbé, P. Dagaut, F. Qi (2016): A comprehensive experimental and kinetic modeling study of ethylbenzene combustion. *Combustion and Flame* 166, 2016, S. 255–265.
- Yüksek, L., H. Kaleli, O. Özener, B. Özoguz (2009): The Effect and Comparison of Biodiesel-Diesel Fuel on Crankcase Oil, Diesel Engine Performance and Emission. *FME Transactions*, 37/2009, S. 91–97.



---

Zeit (2017): Merkel: Verbrennungsmotoren noch Jahrzehnte nötig. Abrufbar unter <http://www.zeit.de/news/2017-08/27/deutschland-merkel-verbrennungsmotoren-noch-jahrzehnte-noetig-27174203> - aufgerufen am: 04.01.2018.

Zhou, J., Y. Xiong, X. Liu (2017): Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. Fuel 188, 2017, S. 61–68.



