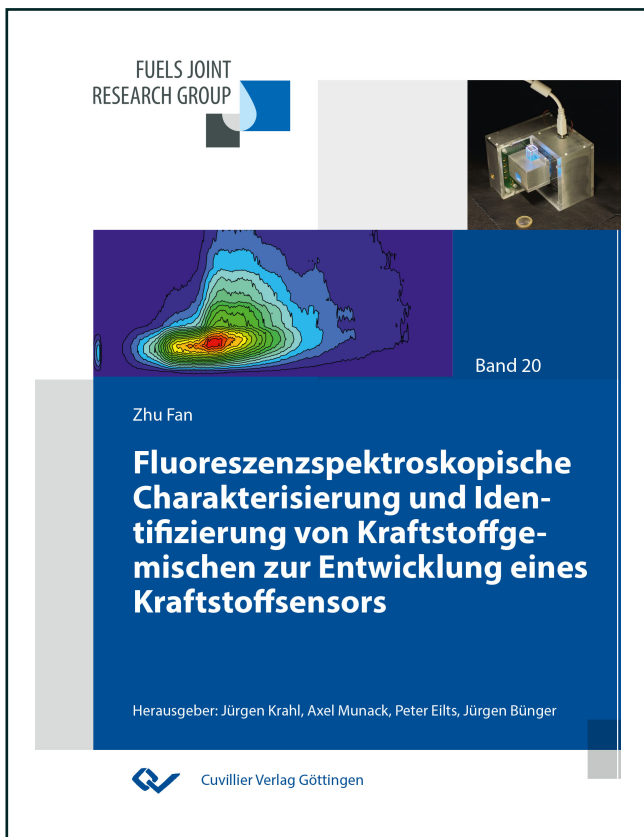




Zhu Fan (Autor)

# Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7352>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



## Inhaltsverzeichnis

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



## Inhaltsverzeichnis

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



## Inhaltsverzeichnis

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



## Inhaltsverzeichnis

---

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