

UFOP-SCHRIFTEN | BIODIESEL & CO.

# ABSCHLUSSBERICHT

Entwicklung einer on-board Sensorik zur Früherkennung von Ablagerungsbildungen in biodieselhaltigen Kraftstoffen

**Autoren**

Martin Unglert, Tobias Köstner

Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg



Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

## **Entwicklung einer on-board Sensorik zur Früherkennung von Ablagerungsbildungen in biodieselhaltigen Kraftstoffen**

Bearbeitet von: Martin Unglert  
Tobias Köstner

Förderkennzeichen: UFOP-Projekt: 540/151  
BMBF: 13FH028PX5

Zuwendungsempfänger: Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg  
Friedrich-Streib-Str. 2  
96450 Coburg

Projektleitung: Markus Jakob (HS-Coburg)  
Anja Singer (HS-Coburg)  
Michael Rossner (HS-Coburg)  
Olaf Schröder (HS-Coburg)  
Thomas Garbe (HS-Coburg)  
Jürgen Krahl (TH OWL)

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2016 – 31.01.2021

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	4
2.	Theorie – Stand der Forschung .....	5
2.1	Autoxidation .....	5
2.2	Thermisch oxidative Alterung .....	6
2.3	Radikalstabilität.....	6
2.4	Zur Erklärung verwendete Reaktionsmechanismen aus der Literatur .....	7
3.	Verwendete Kraftstoffe .....	9
3.1	Biodiesel .....	9
3.2	Hydriertes Pflanzenöl (HVO) .....	11
3.3	Polyoxymethyldimethylether (OME) .....	11
4.	Verwendete Mess- und Auswertemethoden und Sensordetails.....	11
4.1	Beschleunigte künstliche Alterung.....	11
4.1.1	Rancimat-Methode .....	11
4.1.2	Petrooxy-Methode .....	12
4.2	Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) .....	12
4.3	Nahinfrarotspektroskopie mit Labormessgerät .....	13
4.4	Partial least squares Regression (PLS).....	13
4.4	Flüssigchromatographisch gekoppelte Massenspektrometrie .....	13
4.5	Spektroskopische Verfahren der entwickelten Sensorik .....	15
4.5.1	Dielektrischer Sensor .....	17
4.5.2	Optischer Sensor .....	18
5.	Auswertung der massenspektrometrischen Untersuchungen .....	20
5.2	Chromatographische Trennung .....	20
5.3	Strukturaufklärung der Alterungsprodukte mit MS/MS Fragmentierungsmuster .....	22
6.	Alterungsuntersuchungen von RME .....	24
6.1	Übersicht der Alterungsuntersuchung .....	24
6.2	Identifizierte Alterungsprodukte und Aussagen der zugrunde liegenden Mechanismen.....	26
6.2.1	Einfache Oxidationsprodukte.....	26
6.2.2	Mehrfache Oxidationsprodukte .....	33
6.2.3	Kurzkettige Abbauprodukte .....	35
6.2.4	Dimerisierung .....	36
6.2.5	Säuren .....	42
6.3	Zeitlicher Verlauf der RME Alterung .....	44
6.3.1	Ausgangsprodukte.....	44
6.3.2	Einfache Oxidationsprodukte.....	46

6.3.3 Zweifache Oxidationsprodukte .....	46
6.3.4 Dreifache Oxidation .....	47
6.3.5 Vierfache Oxidation.....	49
6.3.6 Kurzkettige Abbauprodukte .....	49
6.3.7 Dimerbildung.....	49
6.4 Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf das Alterungsverhalten .....	50
6.4.1 Einfache Oxidation .....	52
6.4.2 Zweifache Oxidation.....	54
6.4.3 Dreifache Oxidation .....	55
6.4.4 Vierfache Oxidation.....	56
6.4.5 Kurzkettige Abbauprodukte und Säuren.....	56
6.4.6 Einfluss des Volumenanteils von RME .....	58
7. Additivuntersuchungen.....	59
8. Entwickelte Kraftstoff-Sensorik.....	65
<b>8.1 Empirische Varianz und Messgenauigkeit der entwickelten Sensorik .....</b>	<b>66</b>
8.1.1 Dielektrische Messungen (Permittivität und Leitfähigkeit) .....	66
8.1.2 Optische Messungen (Nah-Infrarot-, Fluoreszenz- und VIS-Spektroskopie) .....	68
8.2 Fluoreszenz-Messdaten .....	71
8.3 Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung und des Alterungsgrades .....	72
8.3.1 Partial Least Square Auswertung .....	73
8.3.2 Verwendete Kraftstoffe .....	73
8.3.3 PLS Auswertung mittels Referenzanalytik .....	74
8.3.4 Sensorbasierte Vorhersage .....	81
9. Zusammenfassung.....	87
10. Ausblick .....	88
11. 11 Literaturverzeichnis.....	89

# 1. Einleitung

Die im Zusammenhang mit der zunehmenden Mobilität entstehenden Umweltbelastungen müssen verringert werden.<sup>[1]</sup> Um gesetzte Klimaziele zu erreichen, muss ein ganzheitlicher Ansatz verfolgt werden, der neben Elektromobilität auch regenerative Kraftstoffe beinhaltet.<sup>[2]</sup> Als sog. Drop-in Kraftstoffe können regenerative Kraftstoffe mit der bestehenden Infrastruktur genutzt werden und bereits im Markt befindliche Autos können somit umweltfreundlicher betrieben werden.<sup>[3]</sup> Die Erhöhung des regenerativen Anteils am Kraftstoff ist jedoch nur ein Teil der Emissionsreduzierung.<sup>[4]</sup> Da die Auslegung des Verbrennungsmotors immer ein Kompromiss aus stabilem Betrieb, niedrigen Emissionen und hoher Effizienz ist, muss bei der Entwicklung die Bedeutung der drei Parameter festgelegt werden (Abbildung 1). Zum Beispiel spielen bei Flugzeugmotoren die hohe Betriebssicherheit und eine hohe Effizienz eine entscheidende Rolle. An diesem Punkt kommt dem Kraftstoff eine entscheidende Funktion zu, da durch den Einfluss des Kraftstoffs auf die Verbrennung die Emissionen minimiert werden können.<sup>[5]</sup> Um die Emissionen bestmöglich zu reduzieren, ist eine Sensorik zur Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung im Automobil nützlich.<sup>[6]</sup>

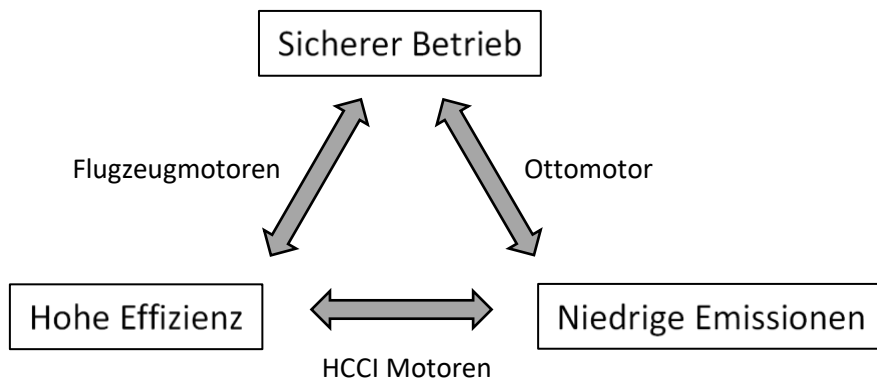


Abbildung 1: Kompromiss bei der Auslegung der motorischen Verbrennung.

Durch Erkennen der Kraftstoffzusammensetzung und des Alterungs- bzw. Oxidationsgrades kann das Motorsteuerungsgerät gezielt auf den vorliegenden Kraftstoff eingestellt werden. Eine sensorische Kraftstofferkennung kann außerdem zur Erkennung von regenerativen Kraftstoffen eingesetzt werden. Weil beim Verbrennungsmotor die Emissionen hauptsächlich durch den Betrieb des Automobils entstehen (nur ein kleiner Teil der Emissionen fällt auf die Produktion), kann durch regenerativen Kraftstoff ein Beitrag geleistet werden.<sup>[7]</sup> In Kombination mit Steuererleichterungen bei regenerativen Kraftstoffen kann so ein wirksamer Kontrollmechanismus im Auto realisiert werden, der die Verwendung von regenerativen Kraftstoffen dokumentiert. Um fossile Kraftstoffe zukünftig zu ersetzen, können unterschiedliche Rohstoffquellen zur Erzeugung synthetischer Kraftstoffe verwendet werden.<sup>[8]</sup> Daraus resultieren Kraftstoffe, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung stark unterscheiden können.<sup>[9][33][10]</sup> Für eine optimale Verbrennung müssen die Kraftstoffkomponenten bzw. die Kraftstoffzusammensetzung zukünftig erkannt werden, damit das Motormanagement optimal eingestellt werden kann. Die geförderte Elektromobilität beeinflusst zunehmend auch die Elektrifizierung in Form von Plugin Hybriden. In Plugin Hybriden werden die Vorteile beider Technologien (Elektroantrieb und Verbrennungsmotor) kombiniert: So kann lokal emissionsfrei gefahren und eine hohe Reichweite gewährleistet werden.<sup>[11]</sup> Die kurzen Fahrtzyklen im Alltag machen es möglich, den Akkumulator stationär am Stromnetz aufzuladen. Die kurzen Fahrtzyklen haben zur Folge, dass der Kraftstoff in Plug-in Hybridfahrzeugen weit kritischeren Bedingungen ausgesetzt ist als bisher. Es ist mit einer erhöhten Verweilzeit des Kraftstoffes im Tank zu rechnen, die zu Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kraftstoffes führen kann. Demnach stellt die Erkennung des Alterungsgrades eine wichtige Eigenschaft für eine Kraftstoffsensoren dar.

Im Rahmen des hier vorgestellten Forschungsprojekts wird im ersten Teil eine detaillierte Untersuchung der Alterung von Rapsölmethylester (RME) diskutiert. Für einen zukünftig verstärkten Einsatz von Biodiesel, auch im Zusammenhang mit neuen regenerativen Kraftstoffen, ist das Verständnis der Alterung ein wichtiger Aspekt, um stabile Kraftstoffformulierungen sicher stellen zu können. Folglich muss die Alterung von Biodiesel in Reinform verstanden werden und da die Kraftstoffalterung nicht für alle Kraftstoffe gleich verläuft, muss die Alterung in Biodieseleblends mit untersucht werden. Für die RME Alterung zielen die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen auf die Beantwortung folgender Fragen ab:

- Welche Produkte entstehen bei der Kraftstoffalterung?
- Welcher Mechanismus liegt der Entstehung der Produkte zu Grunde?
- Wie ist der zeitliche Verlauf der Entstehung der einzelnen Produkte?
- Einfluss der Kraftstoffmatrix auf das Alterungsverhalten?

Die Beantwortung der Fragen basiert auf der Untersuchung der Kraftstoffalterung mit hochauflösender Massenspektrometrie, womit die über die Alterungszeit zunehmende Oxidation in ihren unterschiedlichen Stufen beschrieben wird. Durch Identifizierung der Strukturen von Alterungsprodukten werden im Bereich der Oligomerisierung von RME neue Einblicke in das Alterungsverhalten vorgestellt. Im zweiten Teil wird die entwickelte Sensorik zur Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung und des Alterungsgrades vorgestellt. Im folgenden Verlauf werden zu Beginn die theoretischen Grundlagen, die verwendeten Kraftstoffe, die Messmethoden und das Vorgehen der Auswertung von hochauflösenden Massenspektren für die Strukturidentifizierung der Alterungsprodukte vorgestellt. Im Anschluss werden die im Rahmen dieses Forschungsprojekts erhobenen Ergebnisse diskutiert.

## 2. Theorie – Stand der Forschung

Die Kraftstoffalterung von RME bzw. von Fettsäuremethylester im Allgemeinen ist bereits vielfach in der Literatur diskutiert.<sup>[12,13,14,15]</sup> Im Folgendem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen der Autoxidation zusammengefasst. Für die Diskussion der Ergebnisse werden außerdem drei Mechanismen aus der Literatur angewendet, die im Weiteren in ihrer ursprünglichen Auslegung vorgestellt werden.

### 2.1 Autoxidation

Wird eine chemische Verbindung langsam durch Sauerstoff aus der Luft oxidiert, so spricht man von Autoxidation. Dieser Vorgang läuft autokatalytisch ab und führt unter anderem zur Bildung von Hydroperoxiden. Einige Beispiele von Autoxidationsreaktionen sind die Bildung von Essigsäure aus Alkoholen, das Ausbleichen von Farben, das Ranzig werden von Fetten und aus dem Alltag die Braunfärbung von angeschnittenen Äpfeln.<sup>[16]</sup>

Der Prozess der Autoxidation kann in drei Phasen unterteilt werden. Die erste Phase wird als Startreaktion bezeichnet, in der eine Initiierung einer homolytischen Bindungsspaltung erfolgt. Wenn sich in der Startreaktion Radikale gebildet haben, beschreibt die Kettenfortpflanzung die Weiterreaktion unter erneuter Bildung eines Radikals. Zum Kettenabbruch kommt es wenn zwei Radikale miteinander stabile Produkte bilden.<sup>[17]</sup> Bei der Autoxidation kommen den Hydroperoxiden (ROOH) eine besondere Bedeutung zu. Hydroperoxide bilden sich während der Kettenfortpflanzung (Gleichung 4 und 5) und sind außerdem Ausgangsverbindungen der Startreaktion (Gleichung 2). Der große Einfluss der Hydroperoxide resultiert aus der auftretenden Verzweigung des Reaktionsverlaufs,

da aus einem Hydroperoxid zwei Radikale gebildet werden (Gleichung 2). Dieser Vorgang wird als Kettenverzweigung bezeichnet.<sup>[18]</sup>

Startreaktion:



Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch:



## 2.2 Thermisch oxidative Alterung

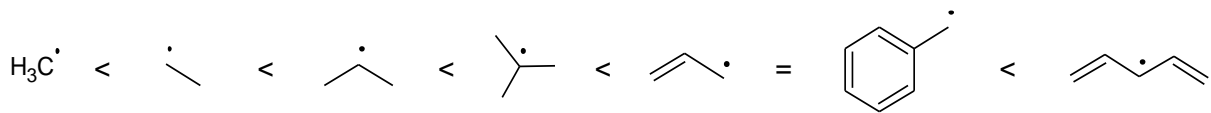
Die Autoxidation unterliegt einer Abhängigkeit von der Temperatur.<sup>[19]</sup> Die Alterung von Substanzen ist somit ein Zusammenspiel aus Radikalstabilität und Temperatur. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) unterliegt entsprechend der Arrhenius Gleichungen einer linearen Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

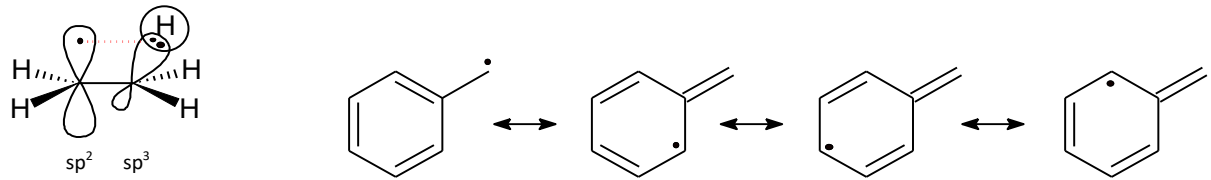
In der Gleichung stellt R die universelle Gaskonstante,  $E_a$  die Aktivierungsenergie, T die Temperatur in Kelvin und A eine empirische Konstante, in die verschiedene Wahrscheinlichkeitsparameter und Schwingungskonstanten von Molekülen eingehen, dar.<sup>[20]</sup> Durch Temperaturerhöhung läuft die Kraftstoffalterung schneller ab, weshalb die Untersuchungen zur Kraftstoffalterung immer in Relation zur gewählten Alterungstemperatur betrachtet werden müssen.<sup>[19]</sup>

## 2.3 Radikalstabilität

Die Bildung der Alterungsprodukte hängt maßgeblich von der Stabilisierung der beteiligten Radikale ab. Je stabiler ein Radikal ist, desto leichter wird es gebildet und umso leichter erfolgt die Oxidation der Verbindungen, die diese Radikale ausbilden können.<sup>[21]</sup> Die Stabilität wird durch Mesomerie (Delokalisation), Substituenteneffekte (Hyperkonjugation), sterische Effekte und von der Reaktivität des Radikalzentrums beeinflusst und resultiert in einer niedrigeren Bindungsdissoziationsenergie. Außerdem hat das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Stabilisierung der gebildeten Edukte wie auch Produkte (Dimere) oder kann selbst mit dem Radikal reagieren. In Abbildung 2 ist die zunehmende Stabilität ausgewählter organischer Radikale aufgezeigt. Die Stabilität nimmt von primären über sekundäre hin zu tertiären Alkylradikalen zu. Ursächlich ist die durch die Methylgruppe bedingte Hyperkonjugation der Bindungselektronen der C-H Bindung in das halb besetzte p-Orbital am sp<sup>2</sup> hybridisierten Kohlenstoff (Abbildung 2). Aryl- und Benzylradikale weisen durch Mesomerie eine deutlich höhere Stabilität auf (Abbildung 3).<sup>[22]</sup>



**Abbildung 2:** Radikalstabilität. <sup>[23][24][25]</sup>



**Abbildung 3:** Hyperkonjugation und Resonanzstabilisierung. <sup>[26][27]</sup>

## 2.4 Zur Erklärung verwendete Reaktionsmechanismen aus der Literatur

Die unter Kapitel 2.1 bis 2.3 beschriebenen Aspekte stellen den generell akzeptierten allgemeinen Mechanismus der Autoxidation von Fettsäuremethylestern dar.<sup>[29]</sup> Der Autoxidation liegt dabei eine spontane Radikalbildung zu Grunde (Initiation) und eine im Anschluss ablaufende Reaktion mit molekularem Sauerstoff, in der aus einem Radikal bis zu zwei Radikale gebildet werden (Kettenverzweigung). Diese allgemein formulierten Reaktionen können jedoch weiter unterschieden und diskutiert werden. Die allgemeinen Einflüsse der Autoxidation und der Radikalstabilitäten muss für eine detaillierte Betrachtung der Kraftstoffalterung auf die Struktur der Kraftstoffmoleküle erweitert werden, da die Struktur die Mesomeristabilisierung von Radikalen beeinflusst und diese wiederum die Oxidation und die Bildung von Alterungsprodukten. Der Kernaspekt der Autoxidation stellen die durch Reaktion von Radikalen und molekularem Sauerstoff gebildeten Peroxide dar.<sup>[29]</sup> Ausgehend von diesen Peroxiden lassen sich eine Reihe von unterschiedlichen funktionellen Gruppen beobachten, die in Sekundärreaktionen gebildet werden. Außerdem nimmt mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen die Diversität der entstehenden Verbindungen zu. Die Vielfalt an sich bildenden funktionellen Gruppen wird dabei jedoch nicht beeinflusst. Die Untersuchung der FAME Alterung ist ein derart komplexes Vorhaben, dass bislang keine Untersuchungen vorliegen, die die Alterung in ihrer Gesamtheit betrachten. Forschung zu den Mechanismen beruhen oft auf einer selektiven Betrachtung einzelner Schritte, wie zum Beispiel die Bildung unterschiedlicher Peroxide und die davon abgeleiteten Reaktionsmechanismen.<sup>[29]</sup> So führt durch gezielte Synthese einzelner Produkte die Auswertung zu einer auf diese Reaktion begrenzte Interpretation. Wird jedoch die Alterung im Ganzen untersucht, muss über die selektive Interpretation eine weitere Interpretation der Folgereaktionen durchgeführt werden. Produkte wie Hydroperoxide stellen mit der geringen Dissoziationsenergie der Sauerstoff-Sauerstoffbindung keine vollständig stabilen Produkte dar.<sup>[28]</sup> Sie können zwar nachgewiesen werden, für die Untersuchung der gesamten Alterung bzw. für die Alterung nach definierten Zeitintervallen kommt den thermodynamisch stabileren Produkten aber eine größere Bedeutung zu. Für die Interpretation dieser thermodynamisch stabileren Produkte sind jedoch die Untersuchungen zu Intermediaten und deren Reaktionsmechanismen ein unerlässlicher Beitrag zum Verständnis der beobachteten Produkte. Drei Reaktionen, die für das tiefere Verständnis der Alterung wichtig sind und im Weiteren für die Ergebnisdiskussion verwendet werden, sind im Folgenden genauer beschrieben.

Der erste Reaktionsmechanismus, der für den Ergebnisteil dieses Berichts relevant ist, bezieht sich auf den Mechanismus der Radikalreaktion mit molekularem Sauerstoff und den unterschiedlichen Folgereaktionen, die der initialen Reaktion mit molekularem Sauerstoff folgen (Abbildung 4). Abbildung 4 zeigt die Wasserstoffabstraktion in  $\alpha$ -Stellung der Doppelbindung von C18:1 ME, wie er in der Literatur beschrieben ist.<sup>[29]</sup> Das im ersten Schritt gebildete Allylradikal reagiert im zweiten Schritt



mit molekularem Sauerstoff unter Ausbildung eines Peroxidradikals. Die Reaktion mit RH unter Freisetzung eines Radikals führt zu Hydroperoxiden. Hydroperoxide können wiederum in Hydroxylradikale und Alkoxyradikale zerfallen. Ausgehend von Alkoxyradikalen sind mehrere Reaktionen möglich. Durch Reaktion mit RH unter erneuter Freisetzung eines Radikals können Alkohole gebildet werden, die unter den oxidativen Bedingungen weiter zu Ketonen oxidiert werden können. Alternativ kann durch Reaktion des Alkoxyradikals mit einem Elektron der benachbarten Doppelbindung ein Epoxid gebildet werden (blauer Pfeil). Das Alkoxyradikal kann jedoch auch unter C-C Bindungsspaltung zu kurzkettingen Abbauprodukten reagieren (Roter und grüner Pfeil). Das initial gebildete Radikal bei FAME kann an mehreren Positionen entstehen, an denen eine Wasserstoffabstraktion auftreten kann. Durch die hervorgerufene Mesomeriestabilisierung können sich die Hydroperoxide an verschiedenen Stellen im Molekül befinden. Die Folgereaktionen, die dort ebenfalls Auftreten sind dann entsprechend an unterschiedlichen Positionen. Daraus resultieren eine Vielzahl an Alterungsprodukten, die aus wenigen Edukten (C18:1 ME, C18:2 ME,...) gebildet werden können. Für die weiterführende Diskussion siehe Kapitel 6.2.<sup>[29]</sup>

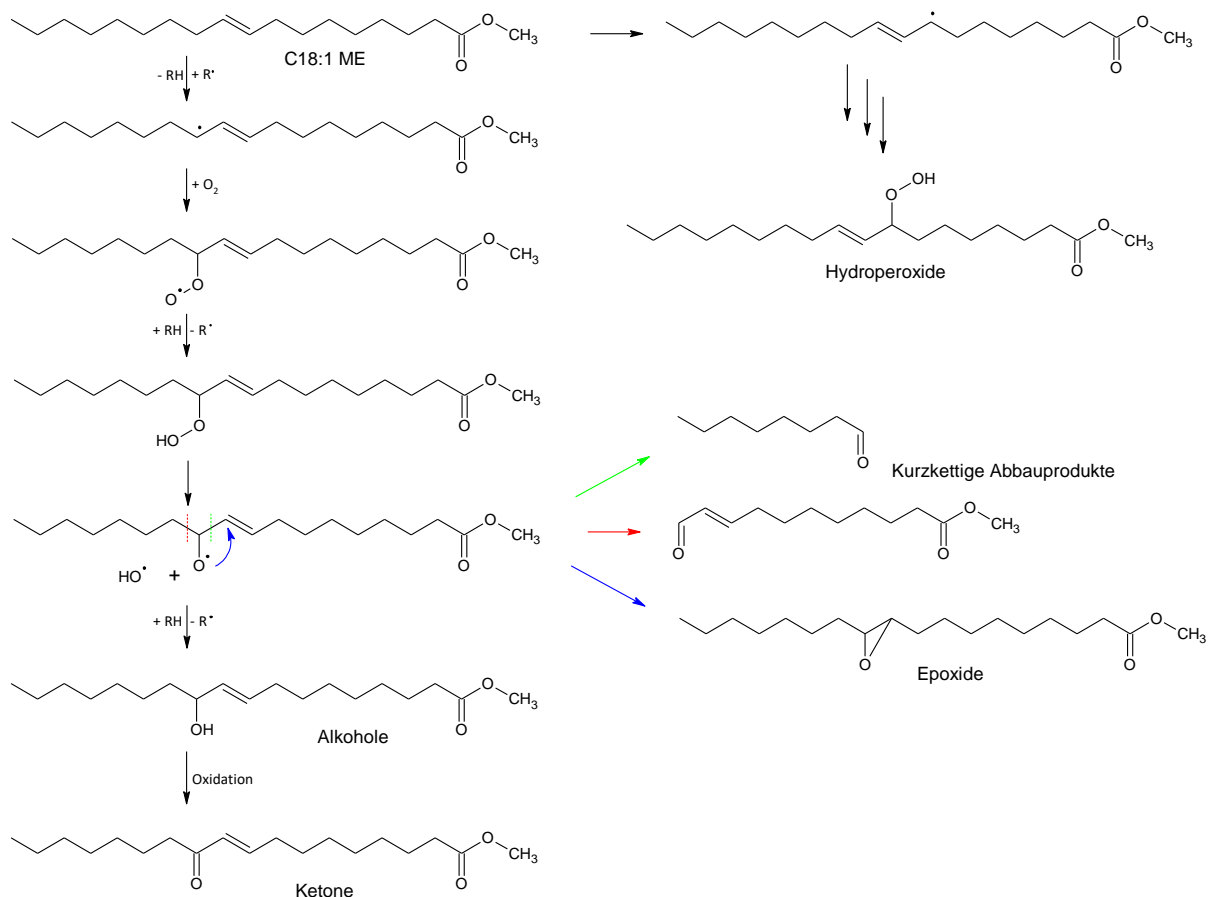


Abbildung 4: Mechanismus der Hydroperoxidbildung und der möglichen Folgereaktionen.<sup>[29]</sup>

Die zweite Grundlagen-relevante Reaktion für die Diskussion im Ergebnissteil steht in direktem Zusammenhang mit der Produktverteilung der Epoxide bei monounsättigten Fettsäuremethylester und weiteren Reaktionen, bei denen die gebildeten Produkte nicht durch den in Abbildung 4 gezeigten Mechanismus zu erklären sind. Beschrieben wird der in Zusammenhang mit Retinoic Acid als Cooxidant gefundene zweite Mechanismus zur Epoxidbildung.<sup>[30]</sup> Die von Samokyszyn et al gefundene Oxidationsprodukte von Retinoic Acid schließen den alleinigen Reaktionsmechanismus aus Abbildung 4 aus. Da hier das Epoxid an der Position der Doppelbindung gefunden wird und für eine weitere

Erklärung von identifizierten Produkten notwendig ist. Aus diesem Grund wird eine direkte Epoxidierung durch ein Peroxidradikal mit der Doppelbindung vorgeschlagen. Die Bedeutung dieser Reaktion bei der Alterung von Fettsäuremethylester wird in Kapitel 6.2 ausführlich am identifizierten Produktverhältnis diskutiert.

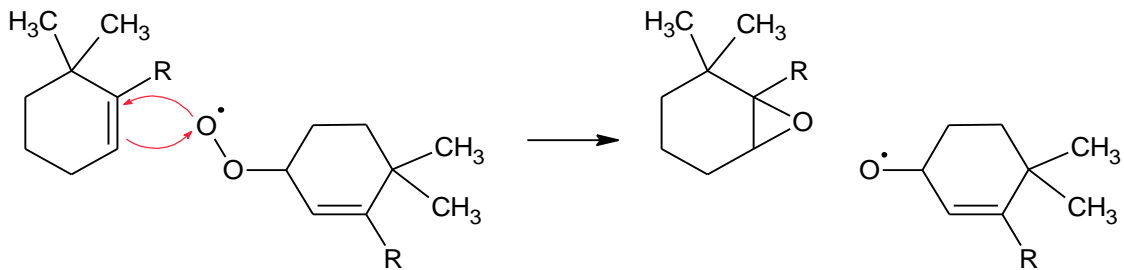


Abbildung 5: Epoxidbildung durch Reaktion der Doppelbindung mit einem Peroxidradikal.<sup>[30]</sup>

Die dritte Reaktion ist eine Folgereaktion, die bei Epoxiden auftreten kann. Die Bildung von Ketonen aus Epoxiden in Folge einer Umlagerungsreaktion in Abhängigkeit verschiedener Substituenten ist Teil von Winstein und Hendersons Untersuchungen (Abbildung 6).

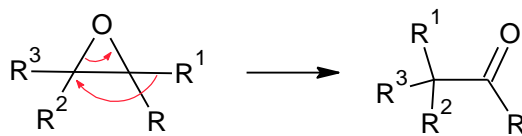


Abbildung 6: Ringöffnungsreaktion von monosubstituierten Epoxiden.<sup>[31]</sup>

Durch C-O Bindungsöffnung und Umlagerung von R1 entstehen aus Epoxiden Ketone. Bei symmetrischer Anordnung der Reste (R1 = R3 und R = R2) entstehen zu gleichen Teilen die beiden möglichen Ketone, wobei entweder die eine oder die andere C-O Bindung aufgehen kann. Beide Ketone liegen dann mit einem theoretischen Verhältnis von 1:1 vor.

### 3. Verwendete Kraftstoffe

#### 3.1 Biodiesel

Biodiesel ist eine Kraftstoffbezeichnung, die entweder als Reinkraftstoff oder als Blendkomponente in fossilen Dieselkraftstoff verwendet wird. Hergestellt wird Biodiesel aus unterschiedlichen Ölen und Fetten (Triglyceriden).<sup>[32]</sup> Triglyceride bestehen aus drei Fettsäuren, die mit Glycerin dreifach verestert sind. Im Herstellungsprozess von Biodiesel werden die Triglyceride mit Methanol umgeestert. Biodiesel besteht folglich aus Fettsäuremethylestern (FAME), die sich ausgehend des verwendeten Öls in ihrer Fettsäurezusammensetzung unterscheiden.<sup>[33]</sup>

**Tabelle 1:** Fettsäurezusammensetzung für unterschiedliche Öle und Fette.<sup>[33]</sup>

Öl	Fettsäurezusammensetzung [%]								
	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C22:1
Rapsöl			0–1.5	1–6	0.5–3.5	8–60	9.5–23	1–13	5–64

In Tabelle 1 ist die Fettsäurezusammensetzung von verschiedenen Ölen angegeben, die für die Biodieselproduktion verwendet werden. Die Bezeichnung der Fettsäuren erfolgt entsprechend ihrer Anzahl an Kohlenstoffen (Ziffer vor dem Doppelpunkt) und der Anzahl an Doppelbindungen in der Fettsäure (Ziffer nach dem Doppelpunkt). Ausgehend von der Fettsäurezusammensetzung besteht Biodiesel aus einer Mischung von ungesättigten Fettsäuremethylestern (Verbindungen mit Doppelbindung) und gesättigten Fettsäuremethylestern (Verbindungen ohne Doppelbindung). Die Zusammensetzung von Biodiesel wirkt sich auf die Kälteeigenschaften des Kraftstoffs aus. FAME mit Doppelbindungen besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt als gesättigte FAME.<sup>[34]</sup> Aus diesem Grund wird im Winter der Biodieselanteil im Dieselkraftstoff überwiegend aus Rapsöl verwendet, der einen hohen Anteil an ungesättigten FAME enthält. Im Sommer kann der Biodieselanteil einen höheren Anteil an gesättigten FAME aufweisen, wodurch Biodiesel auf Palmölbasis zum Einsatz kommen kann.<sup>[35]</sup> Im Rahmen dieses Berichts wird ausschließlich Biodiesel aus Rapsöl verwendet. Der aus Rapsöl hergestellte Biodiesel wird als Rapsölmethylester (RME) bezeichnet. Die am häufigsten vorkommenden FAME in RME sind in Abbildung 7 mit ihren Strukturformeln dargestellt.

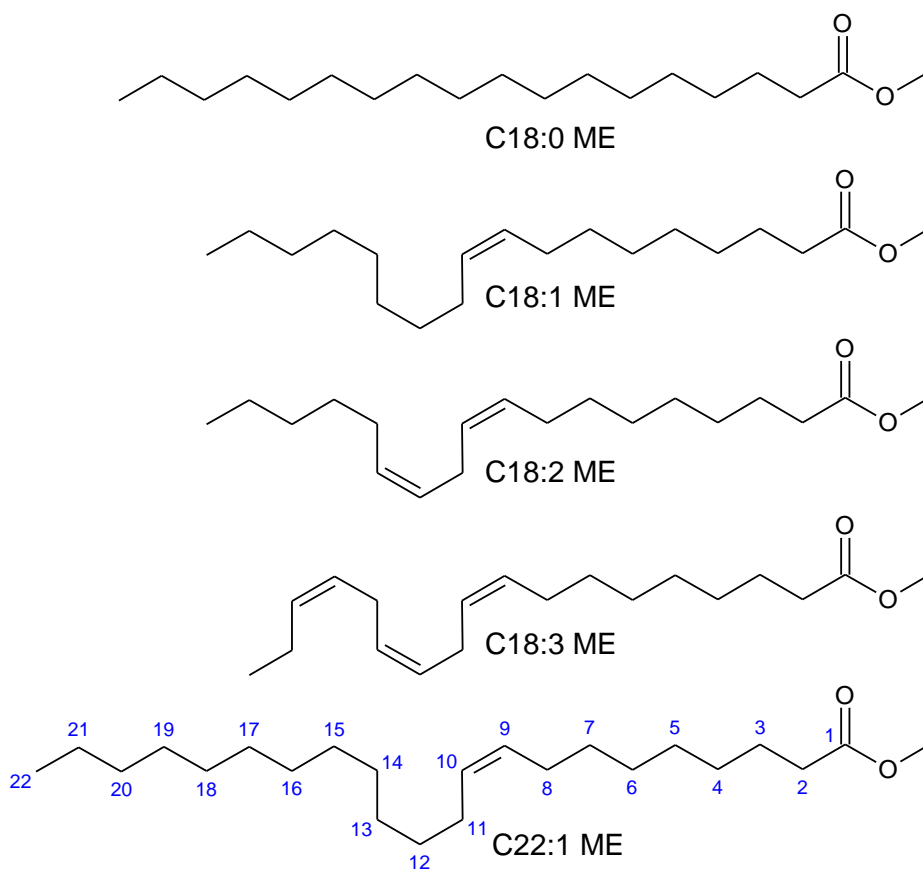


Abbildung 7: Strukturformeln von C18:0 ME, C18:1 ME, C18:2 ME, C18:3 ME und C22:1 ME. Für C22:1 ME ist die Nummerierung der Kohlenstoffe dargestellt, mit denen die Position im Molekül definiert sind.

Zur Kennzeichnung und Abgrenzung zu den Fettsäuren sind die FAME mit dem Zusatz Methylester (ME) in ihrer Bezeichnung versehen. Mit der Unterscheidung zwischen Sommer- und Winterdiesel ausgehend von der Fettsäurezusammensetzung der FAME wird bei der Verwendung von Biodiesel ein wichtiger Aspekt berücksichtigt, der bei der Alterungsuntersuchung von RME eine wichtige Rolle spielt.<sup>[35]</sup> Dazu werden die Molekülstrukturen in Abbildung 7 genauer betrachtet. Durch das Vorkommen einer Doppelbindung im Molekül ändert sich die Geometrie der Moleküle. Lagern sich zwei Moleküle zusammen, werden bei Vorhandensein von Doppelbindungen die Kontaktflächen der

Moleküle im Vergleich zu gesättigten FAME verkleinert. Es bilden sich weniger intermolekulare Wechselwirkungen aus. Das Resultat sind niedrigere Schmelzpunkte, da weniger Energie aufgewendet werden muss, um die Moleküle im festen Zustand voneinander zu trennen.<sup>[22]</sup> Der Aspekt der Größe der intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst nicht nur den Schmelzpunkt, sondern auch die Mischbarkeit der Kraftstoffe (siehe Kapitel 6.4) und die chromatographische Trennung (siehe Kapitel 5.2).

### 3.2 Hydriertes Pflanzenöl (HVO)

Hydriertes Pflanzenöl (HVO) wird analog zu Biodiesel aus Triglyceriden gewonnen. Bei HVO wird im Gegensatz zu Biodiesel keine Umesterung verwendet, sondern das Triglycerid wird katalytisch hydriert. Durch die Hydrierung werden die Triglyceride in Alkane, Wasser und CO<sub>2</sub> umgesetzt. Vorhandene ungesättigte Fettsäuren werden durch die Hydrierung in gesättigte Kohlenwasserstoffe überführt. Außerdem findet durch die Hydrierung eine Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe statt, wodurch sich am Ende der HVO aus n- und iso-Alkanen zusammensetzt.<sup>[9]</sup>

### 3.3 Polyoxymethylendimethylether (OME)

Polyoxymethylendimethylether (OME) ist ein Polyether, mit unterschiedlicher Kettenlänge. In Abbildung 8 ist die allgemeine Strukturformel dargestellt, wobei die Kettenlänge der verwendeten Charge zwischen n=3 und n= 6 liegt. Der große Anteil an Sauerstoffatomen im OME führt zu einer im Vergleich zu HVO und RME höheren Polarität. Dadurch resultiert ein Spannungsfeld zwischen HVO und OME, welches sich auf die Mischbarkeit auswirkt.<sup>[36]</sup> Durch die Mischungslücke bei HVO und OME kann in Kapitel 6.4 der Einfluss der Mischbarkeit auf die Kraftstoffalterung untersucht werden.

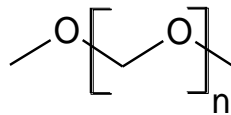


Abbildung 8: Strukturformel von Polyoxymethylendimethylether.

## 4. Verwendete Mess- und Auswertemethoden und Sensordetails

### 4.1 Beschleunigte künstliche Alterung

Für die Untersuchung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen im Labor muss eine Methode verwendet werden, die erlaubt den Kraftstoff in kurzer Zeit zu altern. Es existieren zwei Methoden nach DIN EN 590, die mit Temperaturerhöhung und Sauerstoffüberschuss den Kraftstoff einer beschleunigten thermo-oxidativen Alterung unterziehen.

#### 4.1.1 Rancimat-Methode

Der sogenannte Rancimat-Test bestimmt die Zeit, ab wann eine Oxidation des Kraftstoffes eintritt. Die Zeitspanne, bis die Oxidation eintritt, wird als Induktionszeit bezeichnet. Für die Bestimmung der Induktionszeit wird der Kraftstoff in einem definierten Reaktionsgefäß auf 110 °C erhitzt (Abbildung 9). Durch ein Glasröhrchen wird Luft mit einem Volumenstrom von 10 L/Stunde durch den Kraftstoff geleitet. Bilden sich auf Grund von Oxidation zum Beispiel leichtflüchtige Säuren, führen diese in einer separaten Leitfähigkeitsmesszelle zu einem Ansteigen der Leitfähigkeit. Durch die Auswertung des

zeitlichen Verlaufs der Leitfähigkeit kann somit die Induktionszeit bestimmt werden. Die Induktionszeit resultiert aus natürlich vorkommenden Antioxidantien zum Beispiel im Rapsölmethylester oder aus künstlich hinzugefügten Antioxidantien, die Radikale abfangen und somit die Oxidation unterdrücken. Die Länge der Induktionszeit hängt von der Art und Beschaffenheit des Antioxidants und dem Zusammenspiel mit der Anfälligkeit des Kraftstoffs gegenüber Oxidation ab. Durch Lagerung des Kraftstoffs nimmt in Abhängigkeit von äußeren Einflussfaktoren wie Temperatur, die Induktionszeit des Kraftstoffs kontinuierlich über die Zeit ab, da die Antioxidanzien über die Zeit verbraucht werden.<sup>[37]</sup>

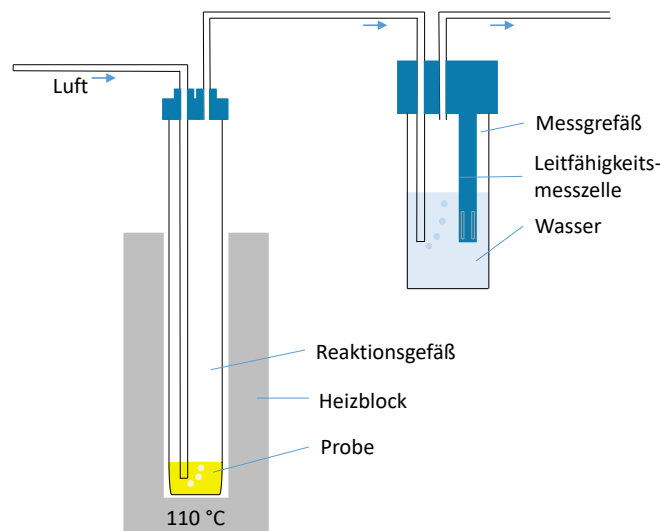


Abbildung 9: Schematische Skizze der Alterungsapparatur Rancimat 873 Biodiesel zur thermoxidativen Alterung von Kraftstoffen.

#### 4.1.2 Petrooxy-Methode

Das zweite Testverfahren ist der sog. Petrooxy-Test. Im Petrooxy-Test wird der Kraftstoff in einem geschlossenen System zusammen mit reinem molekularem Sauerstoff temperiert. Die Testzelle wird dabei durch den molekularen Sauerstoff auf einen Druck von 700 kPa gesetzt. Bei Eintreten der Oxidation wird der molekulare Sauerstoff in die Kraftstoffmoleküle eingebaut, wodurch der Druck in der Testzelle sinkt. Nach Norm ist die Induktionszeit erreicht, wenn der Druckabfall 10 % beträgt. Die Testparameter sind nach Norm auf eine Temperatur von 140 °C festgelegt. Durch den hohen anliegenden Druck und der im Vergleich zum Rancimat-Test höheren Temperatur resultiert eine kürzere Messzeit. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch das geschlossene System auch leichtflüchtige Kraftstoff auf Oxidationstabilität untersucht werden können. Die jeweilige Induktionszeit aus Rancimat und Petrooxy bezieht sich ausschließlich auf die Messmethode. Ein direkter allgemeiner Vergleich der Induktionszeiten beider Messmethoden ist aufgrund der unterschiedlichen Versuchsdurchführungen nicht möglich.<sup>[38]</sup>

#### 4.2 Fourier transform infrared spectrometry (FTIR)

Die Analyse von funktionellen Gruppen durch die Wellenlängenabhängige Absorption im mittleren Infrarotbereichs wird mit einem Nicolet 6700 FTIR Spektrometer der Firma Thermo Scientific gemessen. Die Messung erfolgt im ATR Messprinzip (engl. *attenuated total reflection*) im Wellenzahlbereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $650\text{ cm}^{-1}$ . Die Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt und mit der Software Omnic von Thermo Scientific ausgewertet.

### 4.3 Nahinfrarotspektroskopie mit Labormessgerät

Die Nahinfrarotspektren werden mit einem NIRS XDS Rapid Liquid Analyzer der Firma Methrom durchgeführt. Als Lichtquelle wird ein Xds Monochromator Type XM – 1000 eingesetzt. Die Proben werden mit 8 mm Küvetten in einem Messbereich von 400 nm bis 2400 nm bei 35 °C aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Software VISION 4.0.3.0. Die Nahinfrarotspektroskopie basiert auf Oberton- bzw. Kombinationsschwingungen der Molekülgrundschiwingung, die zu breiten Absorptionsbanden und Überlagerungen führt. Aus diesem Grund werden die Nahinfrarotdaten für detaillierte Auswertungen mit Multivarianten Verfahren weiter interpretiert.

### 4.4 Partial least squares Regression (PLS)

Die Partial least squares Regression (PLS) ist ein multivariantes Verfahren mit dessen Hilfe zum Beispiel in der Chemie Eigenschaften aus Spektren bestimmt werden können. Die PLS basiert auf der Hauptkomponentenanalyse von unabhängigen Variablen X und den abhängigen Variablen Y. Dabei werden die Matrizen X und Y jeweils in zwei Matrices T (Score-Matrix) und P' (Loadings Matrix) bzw. U und Q plus eine jeweilige Fehlermatrix E und F zerlegt.

$$X = T \cdot P' + E$$

$$Y = U \cdot Q' + F$$

Die grundlegende Idee ist, dass die Hauptkomponenten der Matrices X und Y unabhängig voneinander berechnet werden und zwischen den Score Matrices T und U ein Regressionsmodell erstellt wird. Die Zieldaten Y werden also bei der PLS in der Hauptkomponentenanalyse für die X-Daten mit einbezogen. Das Ziel von der PLS ist es, dass die Norm der Fehlermatrix F minimiert wird und gleichzeitig eine Korrelation zwischen X und Y aufrechtzuerhalten. Dies erfolgt mit Hilfe der Beziehung  $U = B \cdot T$ . Somit kann durch die PLS basierend auf den gemessenen Werten X die Zielgröße Y für unbekannte Proben bestimmt werden.<sup>[39]</sup>

### 4.4 Flüssigchromatographisch gekoppelte Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist ein analytisches Verfahren zur Bestimmung der Masse von Molekülen und wird bei der flüssigchromatographischen Trennung als Detektor verwendet. Die zu untersuchende Probe wird mit Hilfe einer chromatographischen Trennsäule aufgetrennt. Die Trennsäule besteht aus mit Alkanketten modifizierten Silicagel, die sogenannte stationäre Phase. Durch ein Lösungsmittel (flüssige Phase) werden die Bestandteile entsprechend der Wechselwirkung zwischen Probe, stationärer Phase und flüssiger Phase voneinander getrennt. Bei guter Trennung bzw. bei nur wenigen Verbindungen in der Probe, werden die einzelnen Bestandteile zu unterschiedlichen Zeiten (Retentionszeit) von der Trennsäule eluiert. Die eluierten Bestandteile werden anschließend mit dem Massenspektrometer detektiert. Alle Elemente können anhand ihrer Massen bestimmt werden, wodurch Verbindungen durch ihre unterschiedliche Zusammensetzung der Elemente identifiziert werden können. Für die Untersuchungen wird ein Agilent Time of Flight Massenspektrometer mit vorgeschalteter Flüssigchromatographie verwendet. Eine schematische Skizze des Flugzeitmassenspektrometers ist in Abbildung 10 vereinfacht dargestellt. Der Analyt wird zuerst durch Flüssigchromatographie aufgetrennt und durch die Ionisationsquelle ionisiert. Die erzeugten Ionen werden beschleunigt und durch den Octopole 1 fokussiert (Abbildung 10). Die ungeladenen Spezies werden durch die Vakuumpumpen schrittweise entfernt. Mit Hilfe von Linse 1 und 2 (Abbildung 10) wird der Ionenstrahl weiter fokussiert und auf den nachgeschalteten Quadrupol angepasst. Der Quadrupol fungiert als Filter für die durchlaufenden Massen, wobei entweder die gesamten Ionen

durchgelassen werden oder einzelne Massen selektiert werden können. In der Kollisionszelle können optional MS/MS Spektren aufgenommen werden. Dazu werden die Ionen durch Kollision mit Stickstoffgas zur Fragmentierung angeregt. Die Fragmentierung hängt dabei von der den Ionen ausgesetzten Energie, dem verwendeten Gas und dem Molekül selber ab. Der Ionenstrahl wird anschließend durch den Ion Pulser in die Flugkammer beschleunigt. Die Bestimmung der Masse findet durch Messung der Flugzeit statt. Der Zeitpunkt des Eintreffens der Ionen wird durch den Detektor ermittelt und die Startzeit wird durch den Ionenpulser vorgegeben. Die Ionen der Ladung  $q$  besitzen nach Durchlauf einer elektrischen Spannung ( $U$ ) die Energie  $E_p = U \cdot q$  die in Form von kinetischer Energie vorliegt. Durch den Zusammenhang mit der Gleichung  $E = \frac{1}{2} mv^2$  ist die Flugzeit proportional zum Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der Ionen. Da die Genauigkeit der Massenbestimmung mit der Länge der Flugstrecke korreliert, kann im Flugzeitmassenspektrometer die hochauflösende Masse bestimmt werden, mit der die Elementzusammensetzung ermittelt werden kann. <sup>[40]</sup>

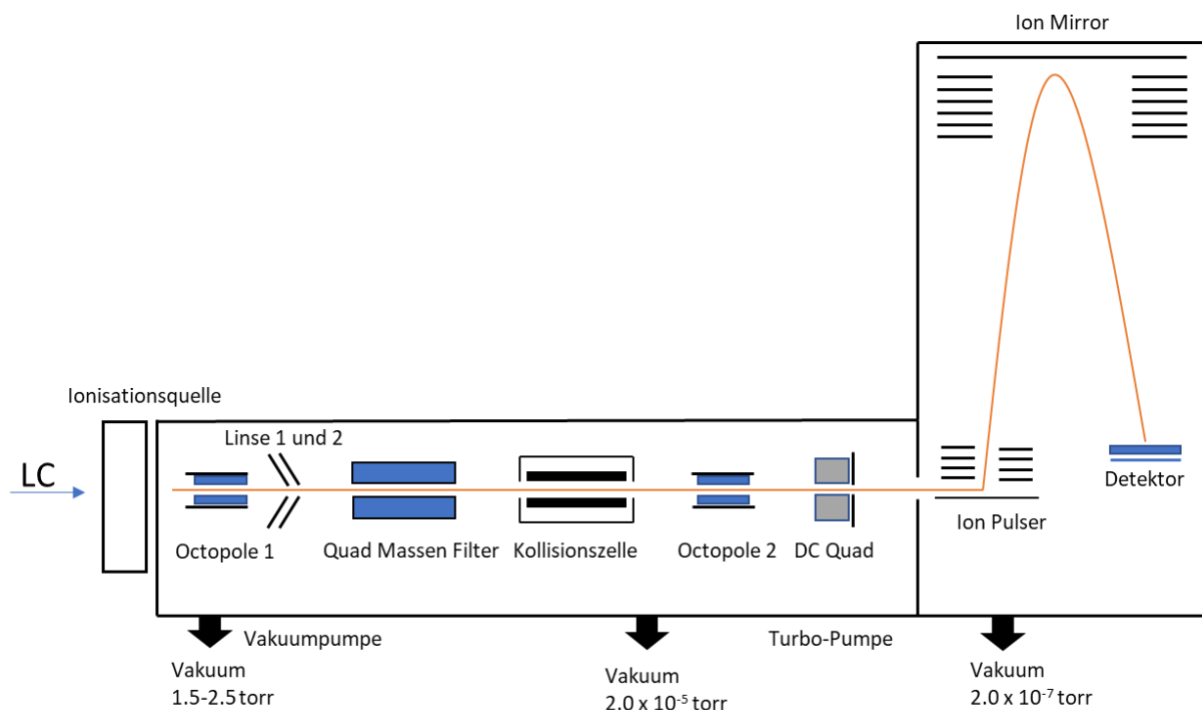


Abbildung 10: Skizze des vereinfachten schematischen Aufbaus eines Q-TOF Massenspektrometers.<sup>[40]</sup>

Im Massenspektrometer können Prinzip bedingt nur Ionen detektiert werden. Deshalb kommt dem Prozess der Ionisation ganz besondere Bedeutung zu. Da die Ionisation stark Abhängig vom Analyten ist, existieren mehrere Ionisationsquellen, die jeweils für unterschiedliche Verbindungen mehr oder weniger gut geeignet sind.

In Abbildung 11 sind die Einsatzbereiche der drei Ionisationsquellen APCI (Atmospheric-pressure chemical ionization), APPI (atmospheric pressure photo ionization) und ESI (Electrospray ionization) in Abhängigkeit der molaren Masse und der Polarität des Analyten dargestellt. Die APCI Ionisationsquelle deckt für die zu untersuchenden Fettsäuremethylester (FAME) und deren Oxidationsprodukte den größtmöglichen Bereich der vorliegenden Verbindungen ab. Die nicht oxidierten FAME besitzen eine geringe Polarität, die gerade so mit der APCI ionisiert werden können. Mit der APCI können somit Edukte als auch Oxidationsprodukte gemeinsam in einer Messung erfasst werden, weshalb diese Ionisationsquelle für alle Untersuchungen in diesem Bericht verwendet wird. Die APCI ist eine weiche Ionisationsmethode, die im Molekül zu einer geringen Restenergie führt und somit nur eine geringe Fragmentierung verursacht. Der Vorteil der weichen Ionisation ist, dass ohne auftretende

Fragmentierung die Molekülonen der Analyten untersucht werden können. Damit können bei hochauflösender Massenspektrometrie die Summenformeln der Analyten bestimmt werden. <sup>[41]</sup>

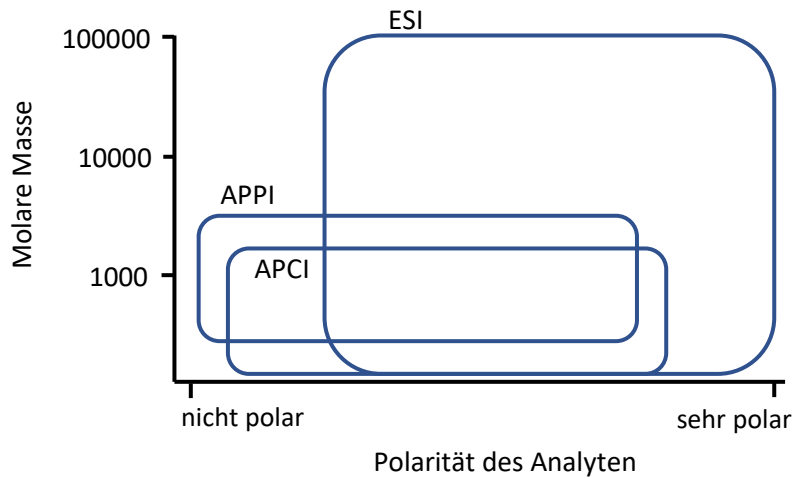


Abbildung 11: Anwendungsbereich der verschiedenen Ionisationsquellen in Abhängigkeit der molaren Masse und Polarität. <sup>[41]</sup>

#### 4.5 Spektroskopische Verfahren der entwickelten Sensorik

Im nachfolgenden Kapitel wird zunächst auf die physikalischen Grundlagen der Spektroskopieverfahren eingegangen, auf denen der entwickelte Kraftstoffsensoren basiert. Im Allgemeinen wird zur Bestimmung der Kraftstoffparameter die Interaktion der Kraftstoffproben mit unterschiedlichen elektromagnetischen Feldern bzw. Wellen analysiert und mithilfe der erhobenen Messwerte Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Kraftstoffprobe gezogen. Die verwendeten Analyseverfahren lassen sich hierbei in zwei Haupt-Kategorien unterteilen:

1. Der Dielektrischen Spektroskopie (niedrige Frequenzen / große Wellenlängen) und
2. den Optische Spektroskopie-Verfahren (hohe Frequenzen / kleine Wellenlängen).

Bei der dielektrischen Spektroskopie wird die komplexe Dielektrizitätszahl (relative Permittivität)

$$\underline{\epsilon}_r(f) = \epsilon_r'(f) - j\epsilon_r''(f) \quad (10)$$

eines Mediums abhängig von der Messfrequenz ( $f$ ) erfasst. Die komplexe Permittivität ( $\underline{\epsilon}_r$ ) beschreibt hierbei, wie ein Stoff mit dem elektrischen Feld wechselwirkt. Der Realteil  $\epsilon_r'$  beschreibt die Polarisationsvorgänge im Medium, die oft auch vereinfachend nur durch die reelle Polarisationszahl  $\epsilon_r$  beschrieben werden. Der Imaginärteil  $\epsilon_r''$  beschreibt die auftretenden Polarisationsverluste. Abbildung 12 zeigt schematisch den Verlauf der komplexen Permittivität ( $\underline{\epsilon}_r(f)$ ) in einem breiten Frequenzspektrum auf. Je nach Medium, in dem sich das elektrische Feld ausbreitet, treten bei unterschiedlichen Frequenzen verschiedene physikalische Prozesse auf, weshalb unterschiedliche Messmethoden nötig sind, um eine Probe im gesamten gezeigten Spektrum zu untersuchen. Je nachdem wie stark und welche physikalischen Prozesse bei welcher Frequenz oder Wellenlänge auftreten, interagiert das Medium mit dem elektrischen Feld bzw. den elektromagnetischen Wellen unterschiedlich.

Zur besseren Veranschaulichung ist das Frequenzspektrum in Abbildung 12 in 5 unterschiedlich farbige Bereiche eingeteilt. In den Bereichen 1 und 2 kommt für gewöhnlich die dielektrische Spektroskopie



zum Einsatz – es wird die frequenzabhängige Permittivität entsprechend Gl.10 gemessen. In den Bereichen 3 und 4 werden optische Verfahren, wie die Nah-Infrarotspektroskopie oder Fluoreszenzspektroskopie zur Analyse genutzt. Als physikalische Größen sind in der Optik anstatt der komplexen Permittivität ( $\epsilon_r$ ), der Reflexionsfaktor ( $n$ ) oder die Absorption ( $E$ ) in Abhängigkeit der Wellenlänge ( $\lambda$ ) oder Wellenzahl ( $k$ ) gebräuchlich. Auf der rechten Seite von *Abbildung 12* ist die Zuordnung der entwickelten Sensorik zu den verschiedenen physikalischen Prozessen angedeutet. Die Sensorik selbst wird in den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 explizit beschrieben.

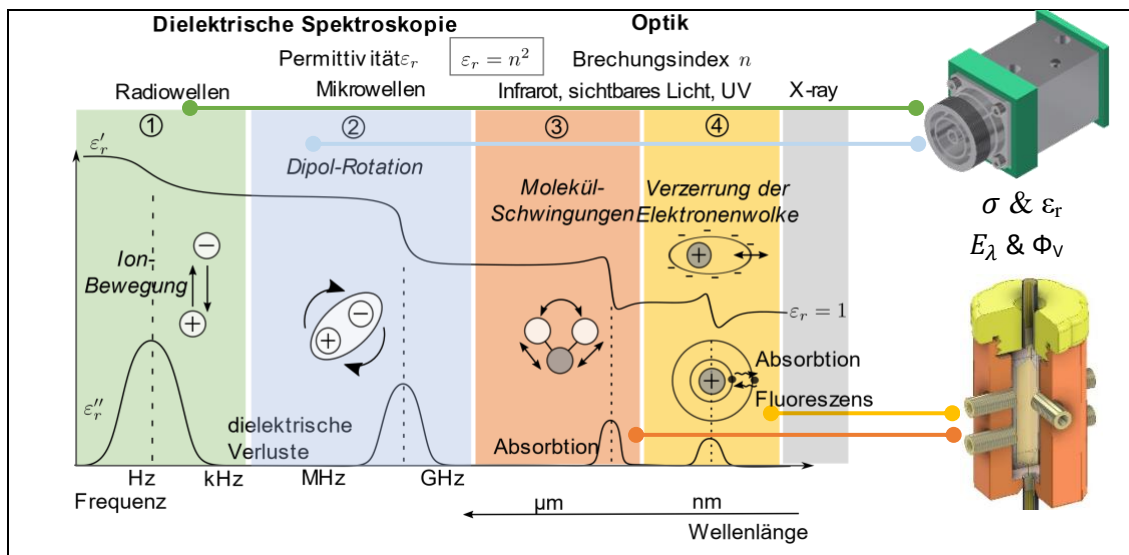


Abbildung 12: Links: Übersicht dielektrische und optische Spektroskopie. Rechts: Sensorik zur Erfassung der auftretenden physikalische Phänomene. [42]

Im Folgenden wird zunächst der generelle Verlauf der beiden Kurven ( $\epsilon'_r$  und  $\epsilon''_r$ ) aus Abbildung 12 beschrieben. Eine detaillierte Erklärung der auftretenden physikalischen Prozesse und des zugrundeliegenden Messprinzips des Sensors folgt anschließend in den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2.

Bei der Interaktion des Mediums mit der elektromagnetischen Strahlung oder dem elektrischen Feld spielen je nach Anregungsfrequenz oder Wellenlänge unterschiedliche Prozesse eine Rolle. Bei niedrigen Frequenzen treten die verschiedenen Polarisationsmechanismen gemeinsam auf und überlagern sich, was zu einer hohen Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld und somit einer hohen Permittivität  $\epsilon'_r$  führt. Jeder dieser Prozesse benötigt eine bestimmte Zeit, um die zur Polarisation beitragenden Strukturen im elektrischen Feld auszurichten. Entspricht die Anregungsfrequenz oder -Wellenlänge dieser stoff- und prozessspezifischen Zeitkonstante so tritt eine Resonanzstelle auf, bei der die auftretenden Verluste ( $\epsilon''_r$ ) maximal werden (Abbildung 12 gestrichelte Linien). Wird die Anregungsfrequenz weiter erhöht, setzt ein Prozess nach dem anderen aus und die Permittivität  $\epsilon'_r$  sinkt, die zu polarisierenden Strukturen können nicht mehr der schnellen Feldänderung folgen. Im Bereich 5 zeigt das Medium keinerlei Interaktion mit elektromagnetischer Strahlung – es verhält sich wie Vakuum und seine relative Permittivität  $\epsilon_r$  beträgt 1. Die relative Permittivität  $\epsilon_r$  bzw. die auftretenden physikalischen Effekte sind neben der Frequenz außerdem von der Temperatur und der Feldstärke des elektrischen Feldes abhängig. [42], [43], [44], [45]

Nachdem aus der vorherigen Textpassage die möglichen Überlagerungen verschiedener Resonanzprozesse bekannt sind, werden folgend die vier dargestellten Polarisationsprozesse und deren Merkmale im Detail beschrieben.

Die in Abbildung 12 dargestellten Prozesse sind:

1. Elektroden-Polarisation und Raumladungen
2. Orientierungs- / Dipol-Polarisation
3. Ionische- / Atomare Polarisation
4. Elektronen-Polarisation

Die Elektroden-Polarisation (1) wird primär durch die Wanderung von Ionen im Medium hervorgerufen, was einer Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) entspricht, welche mithilfe des dielektrischen Sensors (s. Kapitel 4.5.1) erfasst werden kann. Die Orientierungs- / Dipol-Polarisation (2) beschreibt die Ausrichtung von Dipolen im elektrischen Wechselfeld und kann über die Permittivität ( $\epsilon_r$ ) mit dem dielektrischen Sensor erfasst werden. Im Bereich 3 können mithilfe einer breitbandigen Lichtquelle verschiedene Molekülschwingungen angeregt werden. Weist der Stoff in diesem Bereich eine Resonanz auf, wird ein Teil der Strahlung absorbiert. Dieser Effekt kann mithilfe eines zur Wellenlänge der Resonanz passenden Photo-Detektors gemessen werden. Das Messen der Absorption im Bereich der Nah-Infrarot-Strahlung wird Nah-Infrarot-Spektroskopie genannt und kann mithilfe des optischen Sensors (siehe Kapitel 4.5.2) erfasst werden. Die Elektronen-Polarisation in Bereich 4 wird durch die Verzerrung der Elektronenwolke, welche die Atome umgibt, hervorgerufen. Bei einer Anregung in diesem Bereich des Spektrums kann es bei verschiedenen Stoffen ebenfalls zu einer Absorption von Strahlung/Energie kommen. Bei der Absorption der Energie können einzelne Elektronen eines Atoms auf höher energetische Zustände gehoben werden. Fallen diese Elektronen wieder auf niedrig-energetische Zustände zurück, kann ein Photon emittiert werden. Dieser Prozess wird Fluoreszenz genannt und erzeugt eine diffuse Strahlung, welche mithilfe des Fluoreszenzdetektors des optischen Sensors (siehe Kapitel 4.5.2) gemessen werden kann. <sup>[42], [43]</sup>

#### 4.5.1 Dielektrischer Sensor

Im folgenden Kapitel wird der Aufbau des dielektrischen Sensors vorgestellt. Abbildung 13 (links) zeigt das Funktionsschema des dielektrischen Sensors. Der Sensor beruht auf dem Messprinzip der kapazitiven Messzelle. Im Betrieb wird an den Elektroden eine Wechselspannung ( $U(f)$ ) angelegt, die zu einem alternierenden elektrischen Feld  $E$  zwischen den Elektroden führt. Dieses elektrische Feld erzeugt in der Kraftstoffprobe zwei Effekte: Zum einen führen freie Ladungsträger (Elektronen oder Ionen) durch Ladungsträgertransport zu einem Wirkstrom, der aus der ohmschen Leitfähigkeit  $\sigma$  des Mediums resultiert. Zum anderen erzeugen die polarisierbaren Materialanteile einen sogenannten dielektrischen Verschiebungsstrom ( $D$ ), der mit der Permittivität  $\epsilon_r$  verknüpft ist, da die Polarisationsladungen der sich ausrichtenden Dipole nachgeliefert werden müssen. Generell lassen sich beide Vorgänge durch eine komplexe Stromdichte  $\underline{j}$ , bzw. einen komplexen Stromfluss  $\underline{J}$ , der aus der Integration der Stromdichte über die betrachtete Fläche hervorgeht, beschreiben.

Die rechte Seite von Abbildung 13 zeigt den mechanischen Aufbau des dielektrischen Sensors. Die zwei wesentlichen Bauteile des Sensors sind der Innenleiter innerhalb des Sensors, der als Innenelektrode dient, sowie das Außengehäuse, das gleichzeitig die äußere Elektrode ist. Das Probenvolumen zwischen dem Innenleiter und dem Sensorgehäuse fungiert als Dielektrikum. Das System ist über zwei Anschlüsse, dem Einlass und dem Auslass zugänglich. Zwischen den Einzelteilen werden handelsübliche Dichtungsringe verwendet, um Leckagen zu vermeiden. Damit die Messungen nicht durch parasitäre Effekte außerhalb des Messvolumens verfälscht werden, ist der Sensor auf der Konnektor-Seite mit einem Schutzring versehen, welcher sowohl kapazitive als auch ohmsche Streuanteile, verursacht durch Feldanteile in den Randbereichen, ableitet, sodass diese nicht gemessen werden.

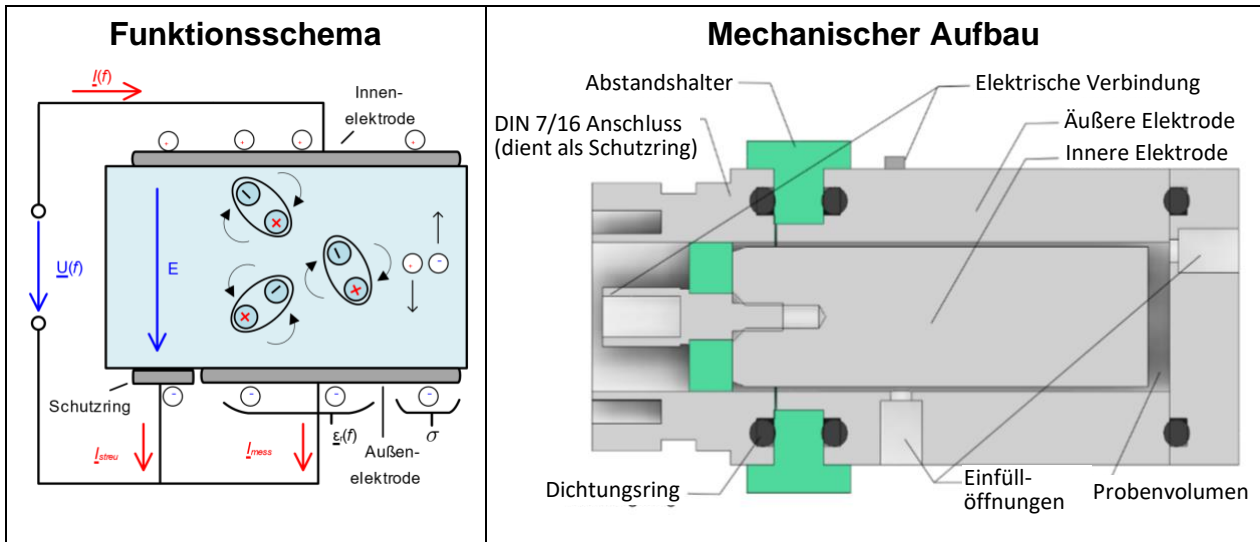


Abbildung 13: Funktionsschema und Schnittdarstellung des dielektrischen Sensors.

Der in Abbildung 13 (rechts) gezeigte passive dielektrische Sensor ist für Frequenzen von 1 Hz bis etwa 1 MHz geeignet und kann mit herkömmlichen Impedanz-Messgeräten (Referenzgeräte) verwendet werden. Testmessungen mit einem Impedanz-Analysator zeigen, dass für Kraftstoffproben insbesondere die Permittivität bei 100 kHz sowie die Leitfähigkeit (bei sehr niedrigen Frequenzen) aussagekräftig sind, weshalb ein anwendungsoptimiertes Messsetup entwickelt wird, um den Sensor auch kostengünstig und miniaturisiert einsetzen zu können. In Kombination mit dem Sensor kann dieses Messsetup die Permittivität  $\epsilon_r'$  bei 100 kHz und optional die Leitfähigkeit  $\sigma$  bei 10 Hz erfassen (dielektrische Sensorik). Die Permittivitätsmessung ist für organische Fluide im Bereich von  $\epsilon_r' = 1 \dots 6$  ausgelegt und bietet eine Auflösung von  $< \pm 0.005$ . Die Leitfähigkeit kann im Bereich von etwa  $10^{-9} \text{ S/m}$  bis  $10^{-13} \text{ S/m}$  erfasst werden. Außerdem bietet die Sensorik Möglichkeiten, wie das Monitoring der Messgrößen über der Zeit, sowie auch die Temperaturüberwachung. Mithilfe einer externen Temperaturregelung können temperaturabhängige Messreihen im Bereich von  $-15 \dots +40 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden.

#### 4.5.2 Optischer Sensor

Abbildung 14 zeigt das Funktionsschema der optischen Messtechnik des Kraftstoffsensors. Das Sensorgehäuse setzt sich aus zwei verschraubbaren Hauptbauteilen (gelb und orange) mit verschiedenen Messanschlüssen zusammen, welche eine Quarz-Durchflussküvette (siehe Abbildung 10) mit einem Lichtpfad innerhalb des Mediums von 5 mm umschließen (wahlweise kann auch eine herkömmliche Küvette mit einem Lichtpfad von 10 mm verwendet werden). Diese Küvette dient als Probenbehälter und optisches Fenster für die Fluoreszenz- und Nah-Infrarot-Spektroskopie. Sowohl die Anregungs-Lichtquellen als auch die Detektoren werden über Lichtleiter an den passiven Sensor angeschlossen.

Im oberen Teil des Sensors wird die Kraftstoffprobe mithilfe einer Laserdiode, die nach Herstellerangaben nur Licht in einem engen Spektralbereich (von  $\lambda \cong 405 \text{ nm}$ ) emittiert, optisch angeregt. Sofern der Kraftstoff fluoresziert, wird die emittierte diffuse Strahlung über einen zweiten Lichtleiteranschluss, welcher im 90 Grad Winkel zur ersten Laserdiode angeordnet ist, von der Messprobe zu einem Fluoreszenz-Detektor (FLU-Detektor) geführt. Im inneren des Detektors wird die emittierte Strahlung in einem Polychromator spektral aufgeteilt, um anschließend die Strahlungsintensität der einzelnen Spektralanteile parallel zu messen. Der verbaute Fluoreszenz-Sensor basiert hierbei auf dem Hamamatsu C12880MA mini-Spektrometer Chip, welcher Wellenlängen

von  $\lambda = 340 \text{ nm}$  bis  $850 \text{ nm}$  detektieren kann und eine spektrale Auflösung von  $15 \text{ nm}$  bietet. Die Messgröße des FLU-Detektors wird mit einem 10-Bit-Analog-Digitalwandler erfasst und per USB über einen PC gesteuert. Der entwickelte FLU-Sensor besitzt programmierungsseitig die Möglichkeit die in den Detektor eintretende Lichtmenge über die Einstellung der Belichtungszeit zu variieren. Testmessungen ergaben, dass Belichtungszeiten des Detektors von  $1 \text{ ms}$ ,  $10 \text{ ms}$ ,  $100 \text{ ms}$  und  $1 \text{ s}$  für das Messen relevanter Kraftstoffproben gut geeignet sind. Während eines Messzyklus werden daher bis zu 4 Messungen durchgeführt und die dazugehörigen Messdaten gespeichert. Unterschreitet die gemessene Lichtintensität einer Messung einen Schwellwert, wird die Belichtungszeit des FLU-Detektors schrittweise erhöht. Dieses Vorgehen verhindert zum einen das Übersteuern des Detektors bei stark fluoreszierenden Proben und gewährleistet gleichzeitig eine möglichst hohe Messgenauigkeit bei schwach fluoreszierenden Proben. Zu beachten ist hier, dass Messdaten nur miteinander verglichen werden sollten, wenn die Belichtungszeit des Detektors übereinstimmt.

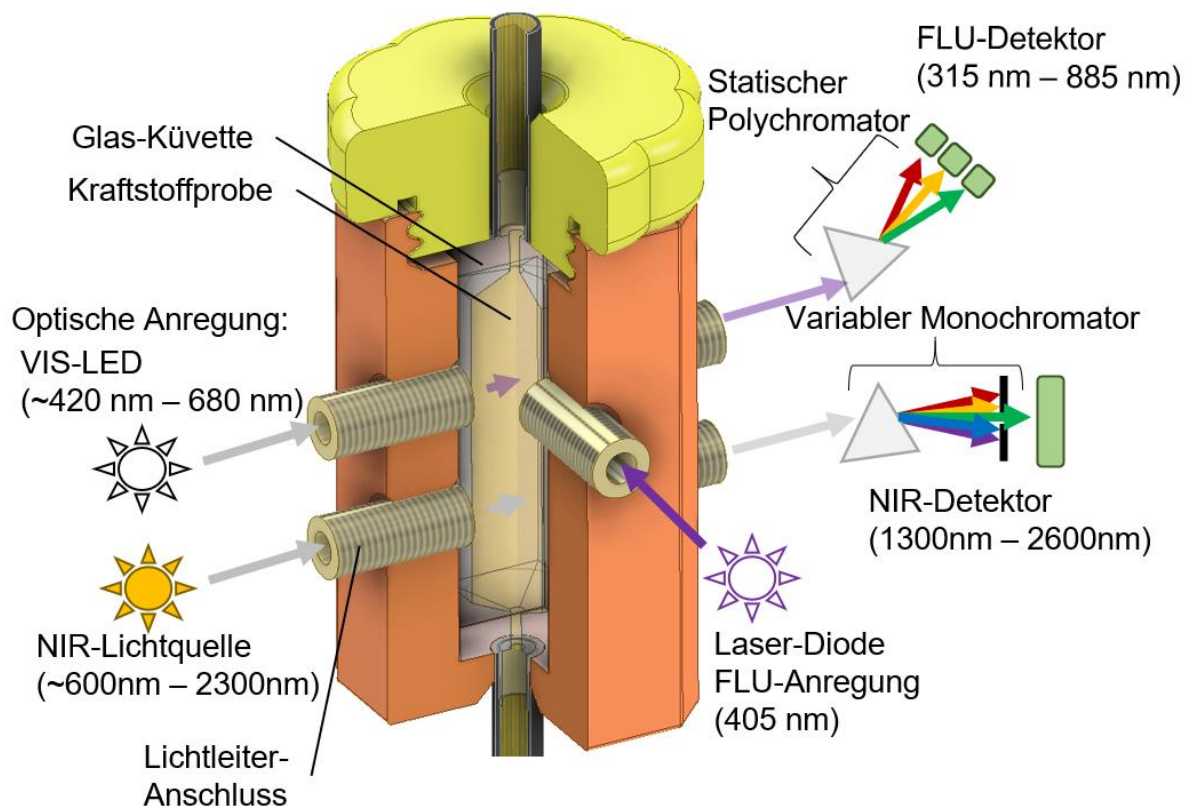


Abbildung 14: Funktionsschema des optischen Sensors.

Optional kann der Fluoreszenz-Detektor auch in Kombination mit einer in der Messeinheit verbauten LED-Anregung zur Erfassung eines Absorptionsspektrums bei Wellenlängen von etwa  $440 \text{ nm}$  bis etwa  $620 \text{ nm}$  genutzt werden. Eine solche Transmissions-Messung kann zusätzlichen Informationsgehalt über Proben liefern, welche im Bereich des sichtbaren Lichtspektrums zwar eine Absorbanz, jedoch keine Fluoreszenz aufweisen (z. B. Trübung von Kraftstoff). Entsprechend den Fluoreszenz-Messungen werden bei diesen Absorptionsmessungen ebenfalls bis zu vier Belichtungszeiten (von  $1 \text{ ms}$ ,  $10 \text{ ms}$ ,  $50 \text{ ms}$ ,  $100 \text{ ms}$ ) pro Messzyklus verwendet.

Im unteren Teil des optischen Sensors (Abbildung 14) befinden sich zwei Lichtleiteranschlüsse für die Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR). Hier wird die Kraftstoffprobe mit einer breitbandigen Halogenlampe als Lichtquelle bestrahlt. Innerhalb der Probe können durch die Energie der einfallenden Strahlung Moleküle zu unterschiedlichen Schwingungszuständen angeregt werden, was zu spektralen

Absorptionen führen kann. Die auf der gegenüberliegenden Seite des Sensors austretende Strahlung beinhaltet damit indirekte Informationen über absorbierende Moleküle innerhalb der Probe. Der dort angeschlossene NIR-Detektor (neospectra Mini-Spektrometer) spaltet die einfallende Strahlung mithilfe eines Monochromators sequenziell auf und misst mit einer Auflösung von 8 nm nacheinander die Intensität der einzelnen spektralen Anteile des Lichts mit einer Wellenlänge von 1300 nm bis 2600 nm. Durch einen Vergleich des gemessenen Intensitätsspektrum mit einer Messung der leeren Küvette kann die durch den Kraftstoff verursachte Absorption berechnet werden.

## 5. Auswertung der massenspektrometrischen Untersuchungen

### 5.2 Chromatographische Trennung

Für die massenspektrometrische Untersuchung der Alterungsprodukte wird der gealterte Kraftstoff (Rancimat) zuerst chromatographisch aufgetrennt. Das erhaltene Chromatogramm von 18 Stunden gealtertem RME ist in Abbildung 15 dargestellt. Durch das hochaufgelöste Masse-zu-Ladungs-Verhältnis kann für die jeweiligen Peaks die Summenformel des eluierten Moleküls bestimmt werden. Angegeben ist jeweils die Verbindungen mit der höchsten Intensität. Eine vollständige Trennung ist bei der Vielzahl an Alterungsprodukten nicht möglich. Es können jedoch mehrere Moleküle ohne weiteres nebeneinander gemessen werden. Aus den Retentionszeiten der zugeordneten Hauptprodukte in Abbildung 15 können die Einflüsse der Molekülstruktur in Abhängigkeit des verwendeten Laufmittelgemisches und der Chromatographiesäule ermittelt werden.

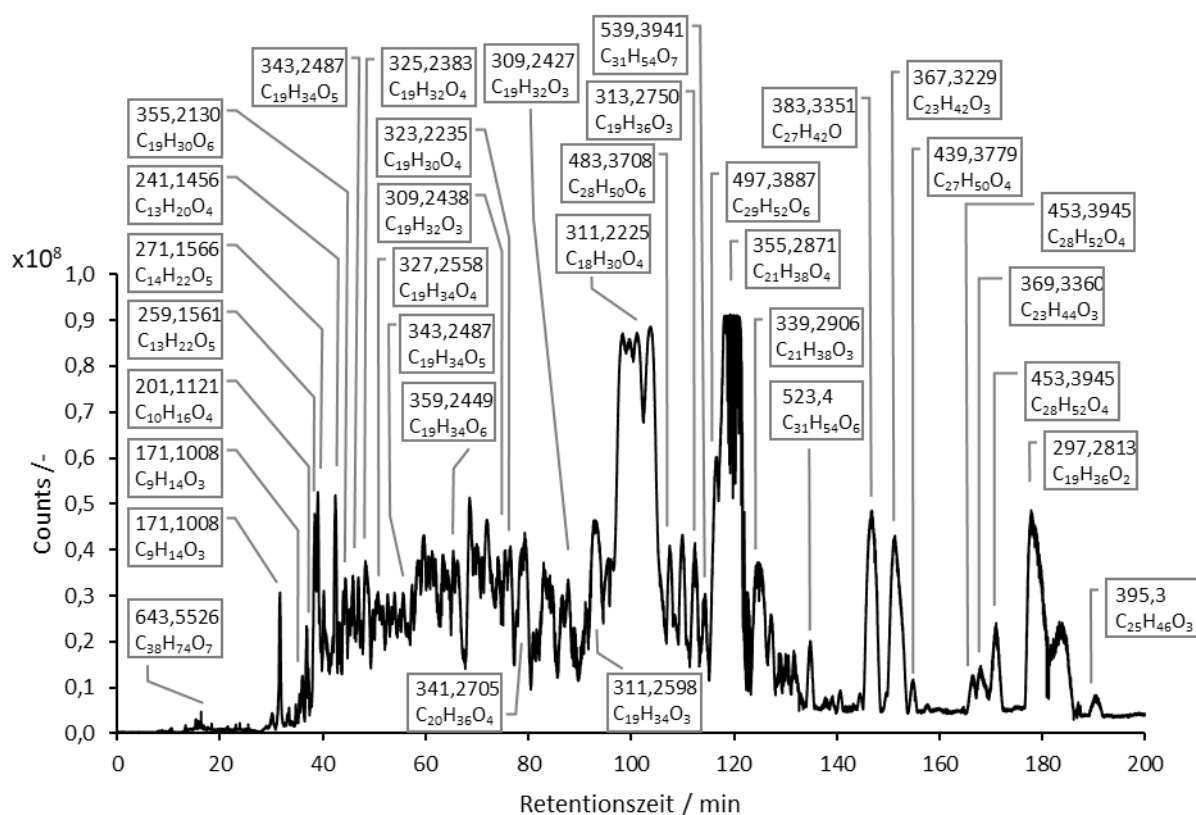


Abbildung 15: Chromatogramm von 18 Stunden gealterten RME (Rancimat) mit zugeordneter Summenformel zu den jeweils gemessenen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen. Die angegebenen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse stellen zur jeweiligen Retentionszeit die mit der höchsten Intensität dar.

Die Polarität des Laufmittels nimmt über die Dauer der Trennung ab. Ein höherer Sauerstoffanteil und mehr Doppelbindungen führen zu einer Erniedrigung der Retentionszeit, während mit zunehmender Kettenlänge der Verbindungen die Retentionszeit erhöht wird. Bei zunehmendem Sauerstoffanteil und zunehmender Kettenlänge wirken sich beide Effekte auf die Retentionszeit aus, wodurch das Chromatogramm in Abbildung 15 resultiert, in dem langkettige Moleküle mit geringem Sauerstoffanteil die größten Retentionszeiten besitzen. Kurzkettige Produkte mit hohem Sauerstoffanteil und vielen Doppelbindungen hingegen weisen kleine Retentionszeiten auf. In Abbildung 16 sind die Einflussfaktoren auf die Retentionszeit der Moleküle zusammengefasst dargestellt.

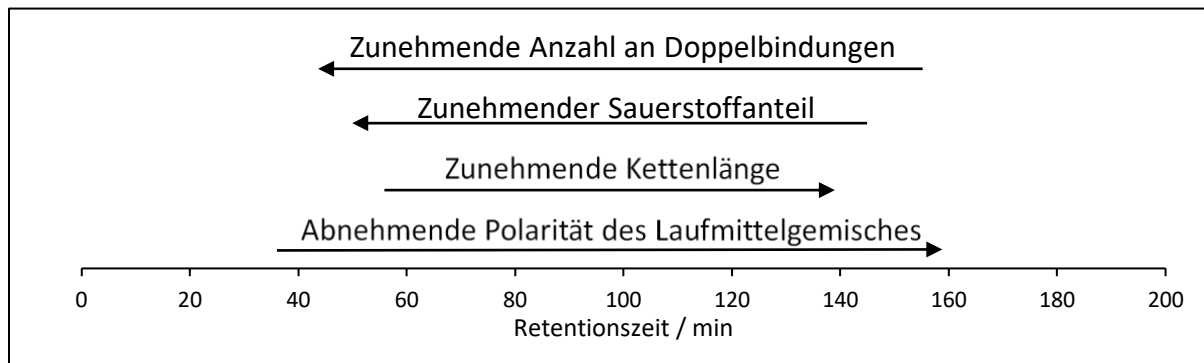


Abbildung 16: Einflussfaktoren auf die chromatographische Trennung.

Die chromatographische Trennung ist aus zwei Gründen unerlässlich. Durch die Trennung der Verbindungen werden zum einen Querbeeinflussungen bei der Ionisation verschiedener Verbindungen untereinander reduziert und zum anderen können so Konstitutionsisomere voneinander unterschieden werden. Konstitutionsisomere sind Verbindungen mit gleicher Summenformel aber unterschiedlichem strukturellem Aufbau. Für die Strukturaufklärung im MS/MS Experiment muss sichergestellt sein, dass die jeweiligen Konstitutionsisomere voneinander getrennt eluiert werden, weil sich ansonsten die unterschiedliche Fragmentierung zweier Verbindungen überlagern. Durch eine optimierte chromatographischen Trennung von gealtertem RME, wie sie in Abbildung 15 dargestellt ist, sind die Konstitutionsisomere voneinander getrennt werden. Die Überprüfung der chromatographischen Trennung, ob die Konstitutionsisomere voneinander getrennt sind, erfolgt durch sogenannte Basispeakchromatogramme. Mit Hilfe der Basispeakchromatogramme wird die Intensität einer einzelnen Masse aus dem Chromatogramm in Abbildung 15 extrahiert. Liegen im Basispeakchromatogramm keine überlagerten Peaks vor, kann mit Hilfe von MS/MS-Experimenten die Strukturaufklärung betrieben werden. Ein Beispiel, bei dem die Konstitutionsisomerentrennung bereits aus dem Chromatogramm ersichtlich ist, stellen die Verbindungen mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis  $m/z = 311$  dar. Im Bereich von 90 bis 110 min Retentionszeit eluieren zwei Verbindungen mit zwei unterschiedlichen exakten Massen ( $m/z = 311,2598$  mit der Summenformel  $C_{19}H_{34}O_3$  und  $m/z = 311,2225$  mit der Summenformel  $C_{18}H_{30}O_4$ ). Außerdem kann durch die hochaufgelöste Masse und dem Vergleich der Fragmentierungsmuster hier zusätzlich die Aussage gemacht werden, dass bei  $m/z = 311,2225$  vier Konformationsisomere Verbindungen vorliegen, da jeweils das gleiche Fragmentierungsmuster vorliegt. Mit der chromatographischen Trennung in Abbildung 15 ist somit die Grundlage geschaffen, dass im zweiten Schritt mittels MS/MS-Experimente die Strukturen aufgeklärt werden können. Die Kombination aus MS/MS-Experimenten und der Informationen aus der chromatographischen Trennung stellen die Basis der im Ergebnis teil diskutierten Untersuchungen dar.

### 5.3 Strukturaufklärung der Alterungsprodukte mit MS/MS Fragmentierungsmuster

Für die Strukturaufklärung der Alterungsprodukte von RME wird die Tandem-Massenspektrometrie verwendet. Durch die sanfte Ionisation mittels chemischer Ionisation bei Atomsphärendruck (APCI) werden Ionen mit gerader Elektronenzahl erzeugt, die typischer Weise eine geringe innere Energie aufweisen. Durch die geringe innere Energie wird bei der Ionisation nur wenig oder gar keine Fragmentierung hervorgerufen.<sup>[40]</sup> Die somit im Massenspektrum gefundenen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse stellen bei den gewählten Bedingungen die Molekülionen der jeweiligen Verbindungen dar.<sup>[46]</sup> Im positiven Ionisationsmodus können die einzelnen Molekülionen  $[M+H]^+$  in der Kollisionszelle der Q-TOF gezielt mit Inertgasmolekülen kollidiert werden, wodurch eine Fragmentierung herbeigeführt wird.<sup>[40]</sup> Die verwendete Auswertemethode wird im Weiteren am Beispiel des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses  $m/z = 327,2535$  detailliert beschrieben und wird in dieser Form für alle gefundenen Verbindungen analog angewendet. Durch die hochauflösende Massenspektrometrie kann jedem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis eine Summenformel zugeordnet werden. Für  $m/z = 327,2535$  ergibt sich eine Summenformel  $C_{19}H_{35}O_4$ . Mit der Formel

$$DBA = \frac{2c - h + 2}{2} \quad (11)$$

können die Doppelbindungsäquivalente (DBÄ) für die Summenformeln  $C_cH_hO_o$  mit  $DBA = 3$  berechnet werden. Für weitere Strukturinformationen wird das Molekülion in der Kollisionszelle mit einer Energie von 20 eV zur Fragmentierung angeregt. Das erhaltene MS/MS Massenspektrum ist in Abbildung 17 dargestellt. Der blaue Punkt im Massenspektrum (Abbildung 17) markiert das Molekülion.

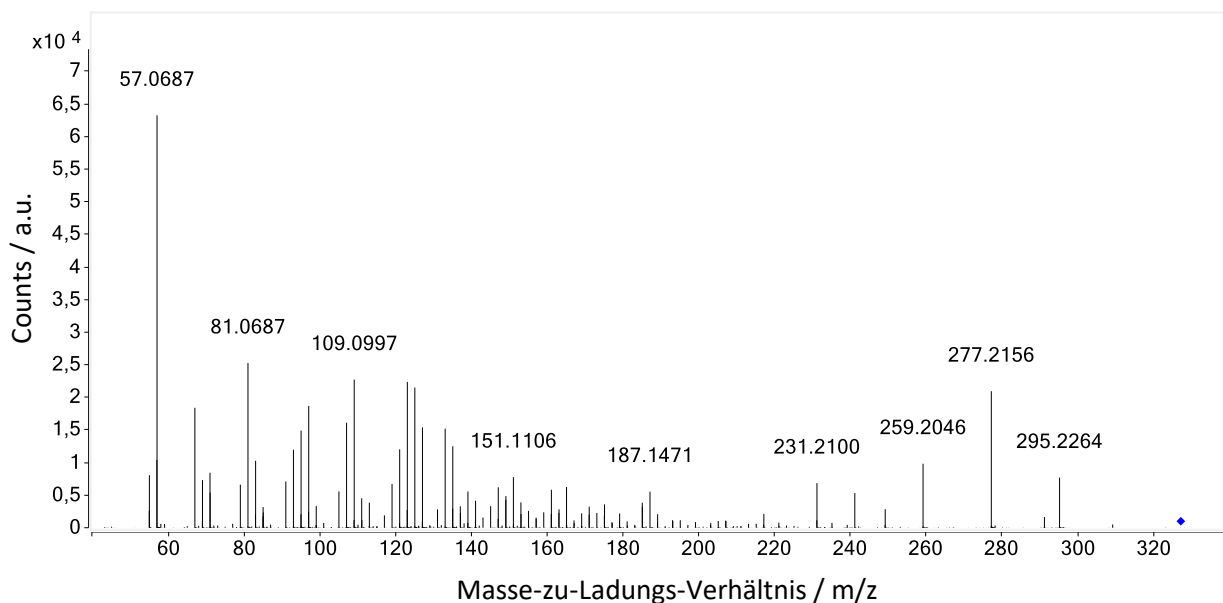


Abbildung 17: MS/MS Massenspektrum bei 20 eV von  $m/z = 327,2535$ . Der blaue Punkt im Massenspektrum markiert das Precursor Molekül.

Alle weiteren Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse stellen Fragmente des Molekülions dar. Durch die hochauflösende Massenspektrometrie kann auch im MS/MS Spektrum den einzelnen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen eine Summenformel zugeordnet werden.<sup>[40]</sup> Eine Schlüsselrolle bei der Strukturaufklärung mittels Fragmentierungsmuster im MS/MS Massenspektrum stellt eine gewisse Kenntnis über die zu erwartende Struktur der Precursor Moleküle dar (Molekülionen, die in der Kollisionszelle fragmentiert werden), die eine Auswertung erheblich vereinfacht. Wie aus dem MS/MS

Spektrum in Abbildung 17 ersichtlich wird, entstehen bei der Fragmentierung eine Vielzahl von Fragmentationen. Grundsätzlich basiert die Fragmentierung auf den klassischen Elektronenstoß-Ionisations (EI) Reaktionen, Ladungswanderungsreaktionen und Ladungserhaltungsreaktionen. Diese Fragmentierungsreaktionen können unter Neutralteilchenverlust erfolgen, die eine Aussage über funktionelle Gruppen im Molekül ermöglichen.<sup>[46]</sup>

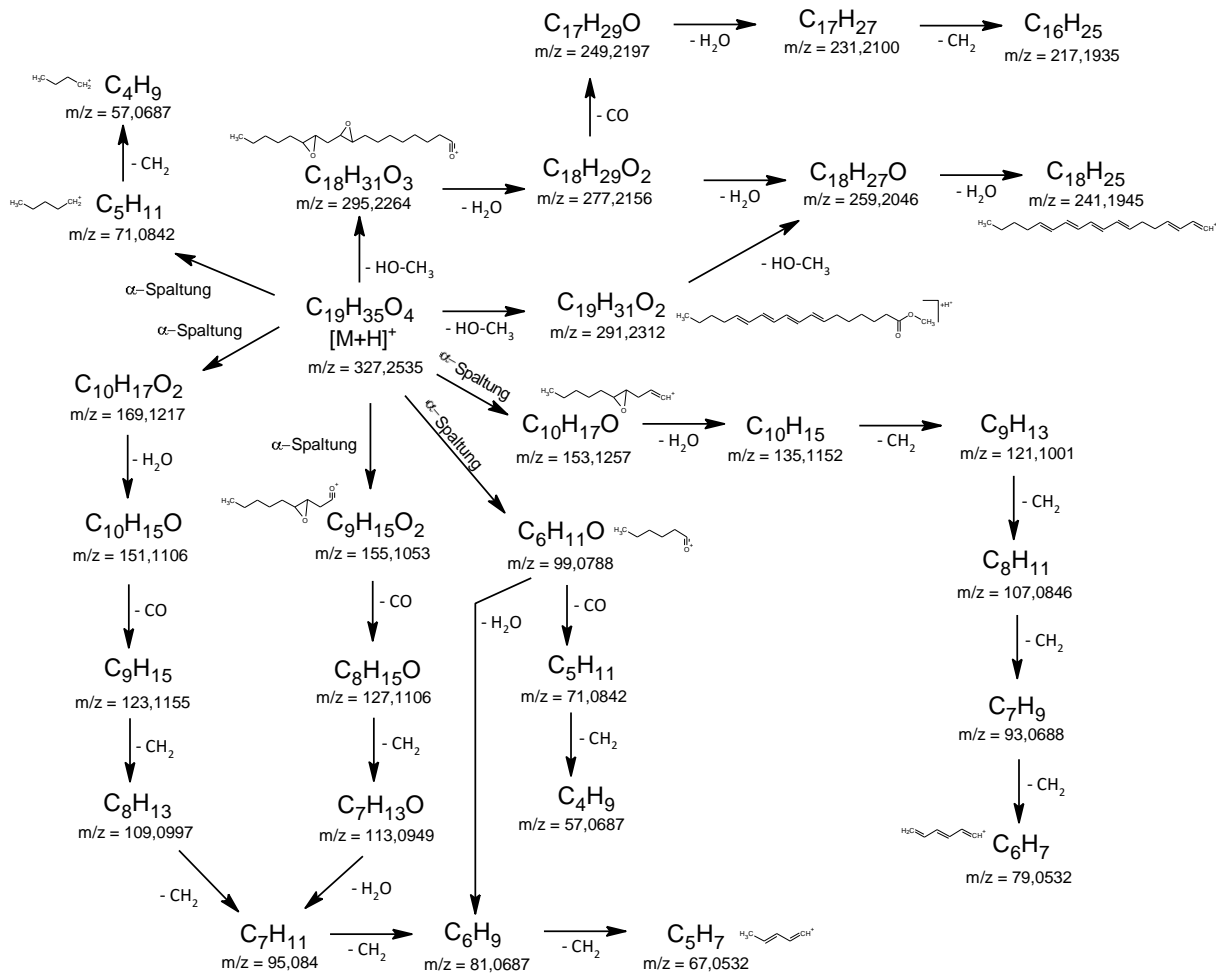


Abbildung 18: Zerfallsschema mit den Fragmenten aus dem MS/MS Spektrum von  $m/z = 327,2535$ .

In Abbildung 18 sind die Fragmentationen in einem Zerfallsschema angeordnet. Den einzelnen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen ist die entsprechende Summenformel zugeordnet. Bei ausgewählten Fragmentationen ist zur besseren Nachvollziehbarkeit der ermittelte Strukturvorschlag abgebildet. Die Fragmentierung beginnt beim Molekülion  $[M+H]^+$  und verläuft entlang entsprechender Routen zu immer kleiner werdenden Fragmentationen. In dem hier gezeigten Beispiel erfolgt ein Neutralteilchenverlust von Methanol ( $CH_3-OH$ ) unter der Bildung des Fragmentations  $m/z = 295,2264$  ( $C_{18}H_{31}O_3$ ), der auf die Methylsterfunktion im Precursormolekül schließen lässt. Die initiale Fragmentierung geht bei den hier untersuchten oxidierten Fettsäuremethylestern primär von der Bindungsspaltung in  $\alpha$ -Stellung (am gleichen Kohlenstoff, an dem das Sauerstoffatom gebunden ist) zu einem Sauerstoffatom aus. Durch die Eliminierung von  $H_2O$  als Neutralteilchen und der beobachteten Fragmentierung im Bereich der beiden Kohlenstoffe beider Epoxide können diese als funktionelle Gruppen identifiziert werden ( $m/z = 71,0842$ ;  $m/z = 69,1217$ ;  $m/z = 155,1053$ ;  $m/z = 153,1257$ ;  $m/z = 99,0788$ ). Durch die Summenformel der Fragmente kann die Lage der Epoxide in der Kohlenstoffkette lokalisiert werden. Ausgehend von diesen Fragmentationen findet eine weitere Fragmentierung der Fragmentationen statt, wobei durch weiteren Neutralteilchenverlust ( $CH_3-OH$ ,



H<sub>2</sub>O, CO) Fragmente ohne Sauerstoffatome gebildet werden. Durch den Neutralteilchenverlust von H<sub>2</sub>O bei der Fragmentierung bilden sich im Verlauf der Fragmentierung mehrfach ungesättigte Verbindungen, die den jeweiligen Fragmentationsrouten zugeordnet werden können. Dabei können verschiedene Fragmentationsrouten zur Bildung des gleichen Fragmentations führen. Die Einzelnen Fragmentationsreaktionen unterscheiden sich jedoch unter Umständen erheblich in ihrer Wahrscheinlichkeit, wodurch die jeweiligen Intensitäten der Fragmentationen resultieren. Mit der Summe der Informationen aus Abbildung 18 kann für die Verbindung mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses  $m/z = 327,2535$  ein Strukturvorschlag gemacht werden, der in Abbildung 19 dargestellt ist. Zur Veranschaulichung, wie die einzelnen Fragmentationen für die Strukturaufklärung verwendet werden, sind in Abbildung 19 die Fragmente in der Molekülstruktur markiert. Die Zahlen geben das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis an und die vertikalen Striche markieren die auftretende Bindungsspaltung, die zu den Fragmenten führt.

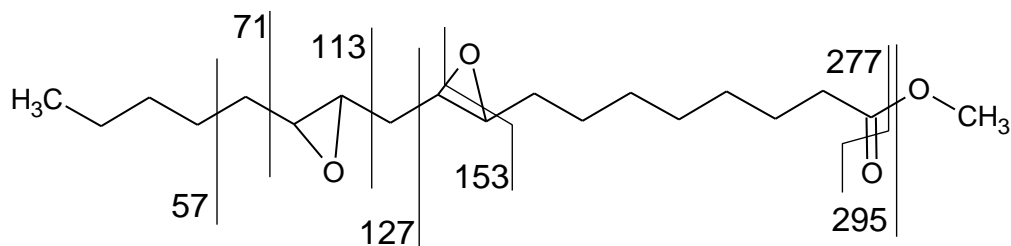


Abbildung 19: Strukturvorschlag für  $m/z = 327,2535$  ausgehend von den Fragmentationen des MS/MS-Spektrums.

Auf diese Weise kann die Verbindung als zweifach oxidiertes Produkt von Linolsäuremethylester bestimmt werden. Das Fragmentationsmuster des MS/MS-Spektrums bestätigt das Vorliegen der Oxidation als zwei Epoxidgruppen. Alle weiteren Verbindungen im Massenspektrum von RME sind mit der gleichen Methode identifiziert und werden im Folgenden als Grundlage des Alterungsmechanismus von FAME detailliert diskutiert.

## 6. Alterungsuntersuchungen von RME

### 6.1 Übersicht der Alterungsuntersuchung

Die Untersuchung der Alterungsprodukte von Biodiesel stellt auf Grund der unterschiedlichen FAME mit einfach, zweifach, dreifach ungesättigten und gesättigten Fettsäuren und der daraus resultierenden Vielzahl an unterschiedlichen Oxidationsprodukten ein sehr komplexes System dar. Zur besseren Übersicht werden zu Beginn die unterschiedlichen Kategorien der Produkte vorgestellt, die durch massenspektrometrische Untersuchungen identifiziert werden können (Abbildung 20).

Wie in Abbildung 20 dargestellt, unterteilen sich die Alterungsprodukte in vier unterschiedliche Grade der Oxidation. Es können ein- bis vierfache Oxidationsprodukte identifiziert werden. Die unterschiedlichen Grade der Oxidation resultieren zum einen aus der Anzahl der Doppelbindungen des Moleküls und zum anderen aus dem Stand der fortschreitenden Oxidation. Moleküle mit mehreren Doppelbindungen können leichter einer mehrfachen Oxidation unterliegen, die aus der mesomerstabilisierten Radikalbildung durch Beteiligung der Doppelbindungen resultiert.<sup>[29]</sup> Bei den Messungen kann ein Limit der Oxidation bei einer vierfachen Oxidation festgestellt werden. Dieses Limit bezieht sich auf die unveränderte Kettenlänge der Fettsäuren. Durch Reaktion der Moleküle untereinander können auch Verbindungen gefunden werden, die eine höhere Anzahl an Sauerstoffatomen aufweisen.

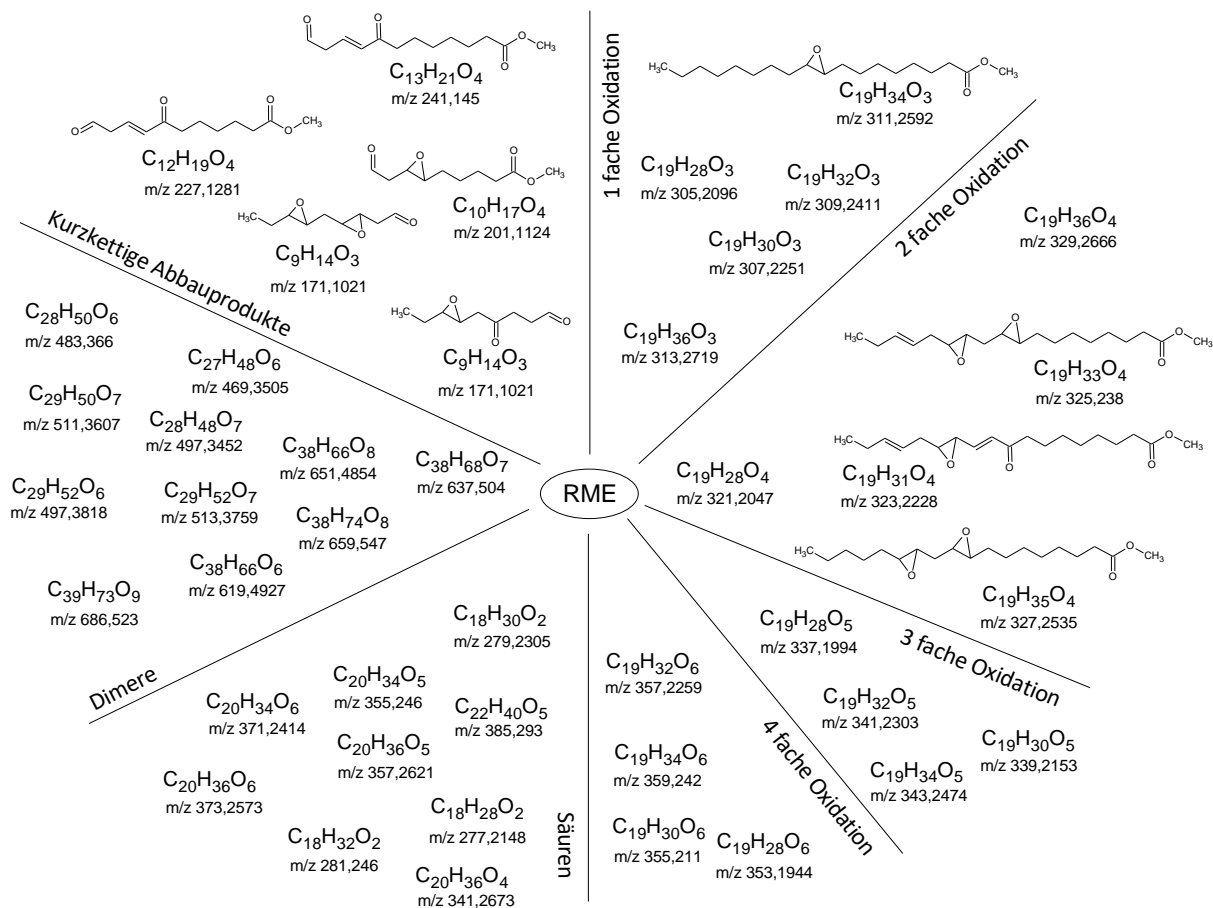


Abbildung 20: Übersicht der identifizierten Kategorien der Alterungsprodukte von RME.

Da FAME (RME) im ungealterten Zustand durch die Estergruppe bereits zwei Sauerstoffatome im Molekül aufweisen, bedeutet eine einfache Oxidation das Vorliegen von drei Sauerstoffatomen. Bei einer vierfachen Oxidation liegen folglich sechs Sauerstoffatome vor. Eine weitere Kategorie der Alterungsprodukte bilden Säuren, die durch Esterhydrolyse gebildet werden. Da alle in der Natur vorkommenden Fettsäuren eine gerade Anzahl an Kohlenstoffen aufweisen und durch die Veresterung von Methanol zum Methyl ester ein Kohlenstoff hinzukommt, weisen alle Edukte von RME eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffen auf. Durch Hydrolyse der Estergruppe wird Methanol abgespalten, wodurch sich die Kohlenstoffanzahl um eins reduziert. Dadurch können gebildete Säuren während der Alterung an der geraden Anzahl der Kohlenstoffe leicht identifiziert werden. Aus den Kategorien der Oxidationsgrade und Säuren entsteht durch CC- Bindungsspaltung die Kategorie der kurz-kettigen Abbauprodukte. Diese kurz-kettigen Moleküle sind die im Kraftstoff verbleibenden Fragmente der CC-Spaltung. Die kleineren Fragmente werden während der Alterung im Rancimat ausgetragen und führen zu einem Anstieg der Leitfähigkeit in der Messzelle (siehe Kapitel 4.1.1). Außerdem stellen diese kurz-kettigen im Kraftstoff verbleibenden Moleküle die Ausgangsprodukte der nächsten Kategorie der Dimere dar. Die Kategorie der Dimere basiert auf zwei Reaktionen der Dimerisierung. Die Mehrzahl der gefundenen Dimere setzt sich aus der Reaktion von kurz-kettigen Abbauprodukten und oxidierten Fettsäuremethylestern zusammen. Ein kleinerer Teil der gefundenen Dimere resultiert aus einer Verknüpfung zweier oxidierten FAME Moleküle (siehe Kapitel 6.2.4). Details zu den einzelnen Kategorien und den zugrunde liegenden Mechanismen werden im Weiteren ausführlich diskutiert.

## 6.2 Identifizierte Alterungsprodukte und Aussagen der zugrunde liegenden Mechanismen

Die Identifizierung einer Vielzahl an Alterungsprodukten unter gleichen Bedingungen ermöglicht die FAME Alterung in ihrem Gesamtbild zu beschreiben. Unter 5.1 sind bereits die einzelnen Kategorien, in die sich die Alterungsprodukte einteilen lassen vorgestellt. Entsprechend dieser Kategorien werden die einzelnen Reaktionsschritte der Alterung aufgezeigt und diskutiert. Um ein Gesamtbild der Alterung beschreiben zu können, werden im Folgenden die Ergebnisse der Alterungsprodukt-identifizierung mit bereits in der Literatur<sup>[29][30][31]</sup> diskutierten Vorschlägen zu Reaktionsmechanismen ergänzt. Basierend auf den hier vorliegenden Daten können aus den zahlreichen Hypothesen zur Kraftstoffalterung diejenigen identifiziert werden, die die gefundenen Alterungsprodukte am plausibelsten erklären. Im Bereich der Oligomerisierung von FAME kann durch die Strukturaufklärung der Produkte erstmals ein Mechanismus zur Bildung von langkettigen Alterungsprodukten vorgestellt werden.

### 6.2.1 Einfache Oxidationsprodukte

Die erste Kategorie der Alterungsprodukte bilden die einfach oxidierten Produkte. Betrachtet werden sollen hier nur die Produkte, die nicht durch weitere Reaktionen in den Kategorien Säuren, kurzkettinge Abbauprodukte und Dimere ebenfalls eingeordnet werden können. Für die Identifizierung der einfachen Oxidationsprodukte von den Edukten C18:1 ME, C18:2 ME und C18:3 ME werden die drei zugehörigen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse  $m/z = 309,243$ ;  $m/z = 311,2592$  und  $m/z = 313,2742$  im Massenspektrum untersucht. Durch die sich jeweils um eine Doppelbindung unterscheidenden Verbindungen, weisen die  $m/z$  jeweils eine Differenz von  $m/z$  gleich zwei auf (zwei Wasserstoffe). Da bei der einfachen Oxidation sich die Masse durch den Einbau eines Sauerstoffatoms um 16 erhöht, kann zu den drei Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen  $m/z = 309,243$ ;  $m/z = 311,2592$  und  $m/z = 313,2742$  das entsprechende Edukt (C18:1 ME, C18:2 ME und C18:3 ME) zugeordnet werden. Jede dieser Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse kann jedoch mehreren Strukturen zugeordnet werden (siehe Konstitutionsisomere Kapitel 5.2).

Durch eine chromatographische Trennung können die unterschiedlichen Verbindungen mit gleicher Summenformel mittels MS/MS Massenspektren identifiziert werden. In Abbildung 21 sind die Basispeak-Chromatogramme der drei Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse  $m/z = 309,243$ ,  $m/z = 311,2592$  und  $m/z = 313,2742$  abgebildet. Das Basispeak-Chromatogramm ermöglicht die Extraktion eines bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses aus dem gemessenen Massenspektrum. Somit können bei guter chromatographischer Trennung die isomeren Verbindungen aufgezeigt werden. Dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis  $m/z = 309,243$  (Abbildung 21 oben) kann die Summenformel  $C_{19}H_{33}O_3$  zugeordnet werden, welche dem  $[M+H]^+$  Molekülpeak entspricht. Aus der chromatographischen Trennung für  $m/z = 309,243$  wird deutlich, dass eine ganze Reihe unterschiedlicher Verbindungen vorliegen. Sechs dieser Verbindungen sind mittels MS/MS Auswertung identifiziert (Verbindungen 1 - 6). Durch die leicht unterschiedliche Geometrie der Moleküle je nach Position der Epoxidgruppe, Alkoholgruppe oder des Ketons resultiert ein unterschiedliches Gleichgewicht zwischen stationärer und flüssiger Phase. Das Gleichgewicht wird zum einen durch die gewinkelte Geometrie der Doppelbindungen, Epoxid- und Ketongruppen beeinflusst und zum anderen durch die zunehmende Polarität, hervorgerufen durch die Oxidation. Epoxide, Alkohole und Ketone weisen unterschiedliche permanente Dipolmomente auf, wodurch diese unterschiedliche Retentionszeiten besitzen. Durch die stark gewinkelte Geometrie der Verbindungen 1 - 6 resultiert eine globuläre Struktur, die in weniger Wechselwirkungen mit den nicht gewinkelten C18 Alkanketten der stationären Phase resultiert (siehe Kapitel 3.1).

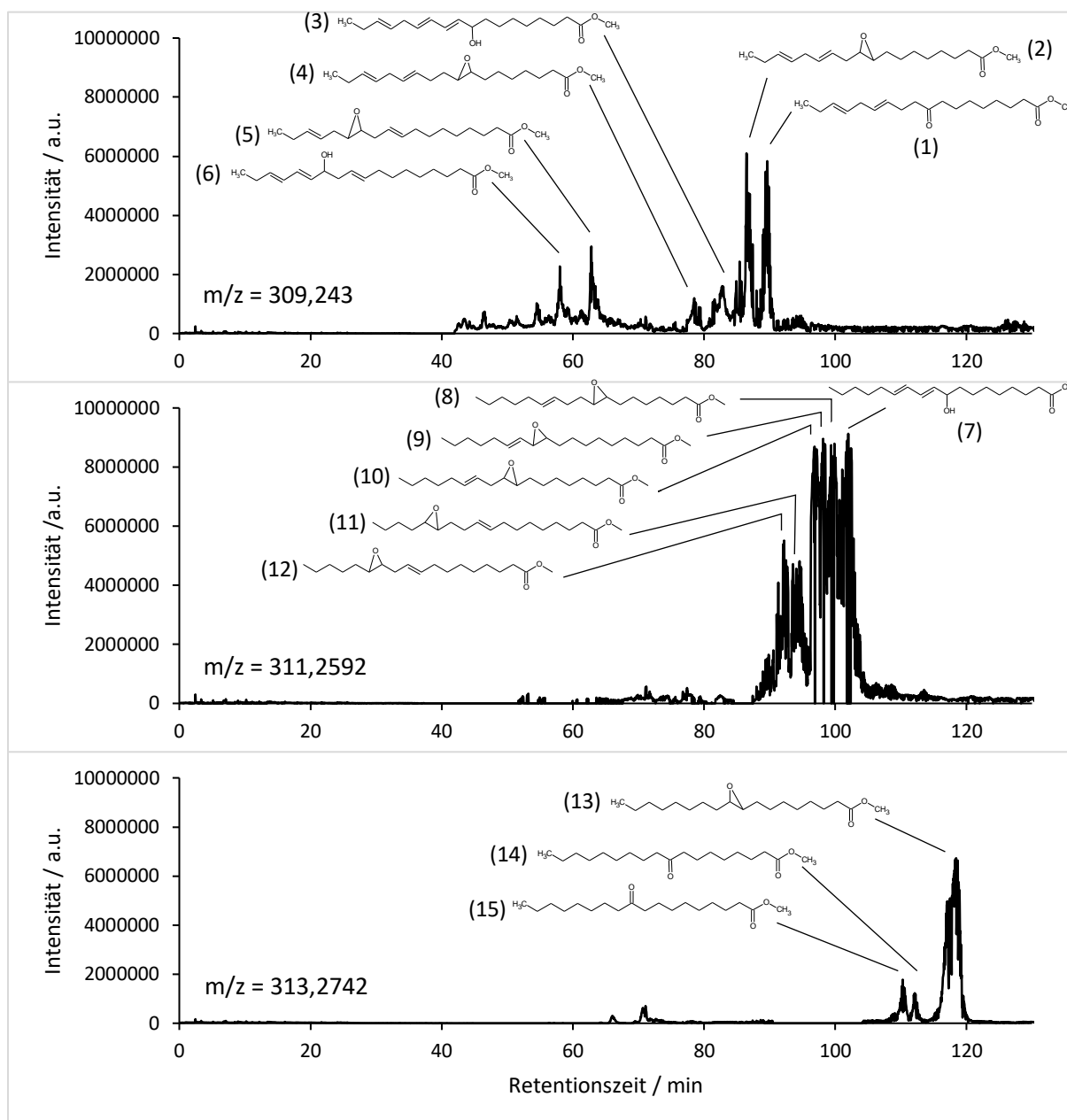


Abbildung 21: Basispeak-Chromatogramm aus dem MS-Spektrum von 18 Stunden gealtertem RME von den Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse  $m/z = 309,243$  (oben),  $m/z = 311,2592$  (mitte) und  $m/z = 313,2742$  (unten).

Die Retentionszeiten der Verbindungen 1-6 liegen unterhalb von 90 min. Im Vergleich zu den Verbindungen 1-6, weisen die Verbindungen 7-12 eine weniger stark gewinkelte Geometrie auf. Die Verbindungen 7-12 mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von  $m/z = 311,2592$  basieren auf C18:2 ME als Edukt. Die Verbindungen mit  $m/z = 311,2592$  weisen folglich eine Doppelbindung weniger auf, wodurch eine Retentionszeitverschiebung hervorgerufen wird. Die Verbindungen 7-12 weisen Retentionszeiten von 90 bis 110 min auf. Die Verbindungen 13-15 (Abbildung 21 unten) basieren auf dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von  $m/z = 313,2742$  und gehen auf C18:1 ME als Edukt zurück. Im Vergleich zu den Verbindungen 1-12 sind die Verbindungen 13-15 deutlich weniger globulär. Durch die gewinkelte Struktur an den Kohlenstoffen 9 und 10 in der Mitte des Moleküls resultiert ein gestreckt vorliegender Bereich, der eine größere Wechselwirkung mit der stationären Phase zur Folge hat. Die Retentionszeiten der Verbindungen 13-15 liegen bei 110-120 min. Abbildung 21 zeigt allgemein, dass

sich die Anzahl der Verbindungen von  $m/z = 309,243$  über  $m/z = 311,2592$  zu  $m/z = 313,2742$  reduziert. Außerdem verkleinert sich das Fenster der Retentionszeiten (50min bei  $m/z = 309,243$ ; 20 min bei  $m/z = 311,2592$  und 10 min bei  $m/z = 313,2742$ ). Die Anzahl der Doppelbindungen im Edukt ist die Ursache für die Zunahme der möglichen Alterungsprodukte. Die Alterungsprodukte der einfachen Oxidation unterscheiden sich zum einen in der Art der funktionellen Gruppe. Es können Alkohole, Ketone und Epoxide bei den einfach oxidierten Verbindungen 1 - 15 bestimmt werden. Zum anderen unterscheiden sich die Positionen an denen die Oxidation eintritt. Die Besonderheit liegt dabei in der Stellung der funktionellen Gruppe, die relativ zur Lage der Doppelbindung in den Edukten C18:1 ME, C18:2 ME und C18:3 ME ist. Deutlich wird die Position der Oxidation am Beispiel der gefundenen Epoxide. Bei den Verbindungen 2, 5, 10, 12, 13 liegen die Epoxide an der Stelle der ursprünglichen Doppelbindungen. Bei den Verbindungen 4, 8, 9, 11 liegen die Epoxide relativ zur Lage der ursprünglichen Doppelbindung um einen Kohlenstoff verschoben. Anhand dieser Identifizierung der Art und Lage der Oxidation kann der zugrunde liegende Mechanismus plausibilisiert werden. Die Verbindungen 1 - 15 bilden hierbei die Grundlage für die Diskussion der Reaktionsmechanismen, die in der Literatur beschrieben sind. Der Mechanismus der Autoxidation von Fettsäuren ist in der Literatur in einer Vielzahl an Publikationen diskutiert. Allgemein akzeptiert ist dabei der Einfluss der Doppelbindungen, die Bildung von Hydroperoxiden und die Entstehung von Epoxiden.<sup>[29]</sup> Die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen sind jedoch nicht endgültig geklärt. Der allgemein akzeptierte Stand der Forschung ist in Kapitel 2.4 beschrieben und wird hier als Basis für die weitere Diskussion vorausgesetzt. Im Folgenden werden drei Mechanismen aus der Literatur für die plausible Entstehung der Verbindungen 1 - 15 diskutiert.

In Abbildung 21 unten kann für die Einfachoxidationsprodukte für C18:1 ME nur Verbindung 13 als Epoxid identifiziert werden. Bei Verbindung 13 sitzt das Epoxid an der Stelle, an der ursprünglich im Edukt die Doppelbindung liegt. Eine selektive Bildung dieses Epoxids kann nicht durch einen Radikalmechanismus erklärt werden (Abbildung 22), bei dem in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung eine Wasserstoffabstraktion stattfindet (Abbildung 22). Für die Wasserstoffabstraktion entscheidend ist die Dissoziationsenergie der C-H Bindung, die ein Maß für die Stabilität des gebildeten Radikals ist und die Radikalstabilisierungsenergie, die durch den Energiegewinn durch Delokalisierung des Radikals definiert ist.<sup>[22]</sup> Ein Radikalmechanismus würde unter Berücksichtigung der Radikalstabilität und der bei C18:1 ME auftretenden Delokalisierung des Allylradikals ein spezifisches theoretisches Produktverhältnis mit sich bringen. Durch die beiden  $\alpha$ -Positionen zur Doppelbindung können insgesamt vier Resonanzstrukturen formuliert werden. Aus diesen vier Resonanzstrukturen der Radikale folgen drei mögliche Epoxide, die aus C18:1 ME denkbar werden (Abbildung 22). Da zwei Resonanzstrukturen in der Bildung des Epoxids an der ursprünglichen Stelle resultieren, ergibt sich ein Produktverhältnis der drei Epoxide von 1:2:1 (siehe Abbildung 22).

Das tatsächlich gefundene Produktverhältnis ist jedoch 0:1:0. Es kann ausschließlich das Epoxid an der ursprünglichen Doppelbindungsposition gefunden werden (siehe Abbildung 21 unten). Demnach kann die Epoxidbildung nicht ausschließlich über einen Radikalmechanismus erklärt werden. Für die Erklärung des gefundenen Produktverhältnis muss ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegen. In der Literatur ist in Zusammenhang mit den Oxidationsprodukten von 13-cis-Retinsäure ein Mechanismus postuliert worden, der die Epoxidbildung an der ursprünglichen Stelle der Doppelbindung erklären würde. Der auf C18:1 ME übertragene Mechanismus ist in Abbildung 23 dargestellt. Durch Wasserstoffabstraktion und anschließender Reaktion des Radikals mit molekularem Sauerstoff bilden sich Peroxidradikale. Diese Peroxidradikale reagieren mit der Doppelbindung unter Abspaltung von Alkoxyradikalen.

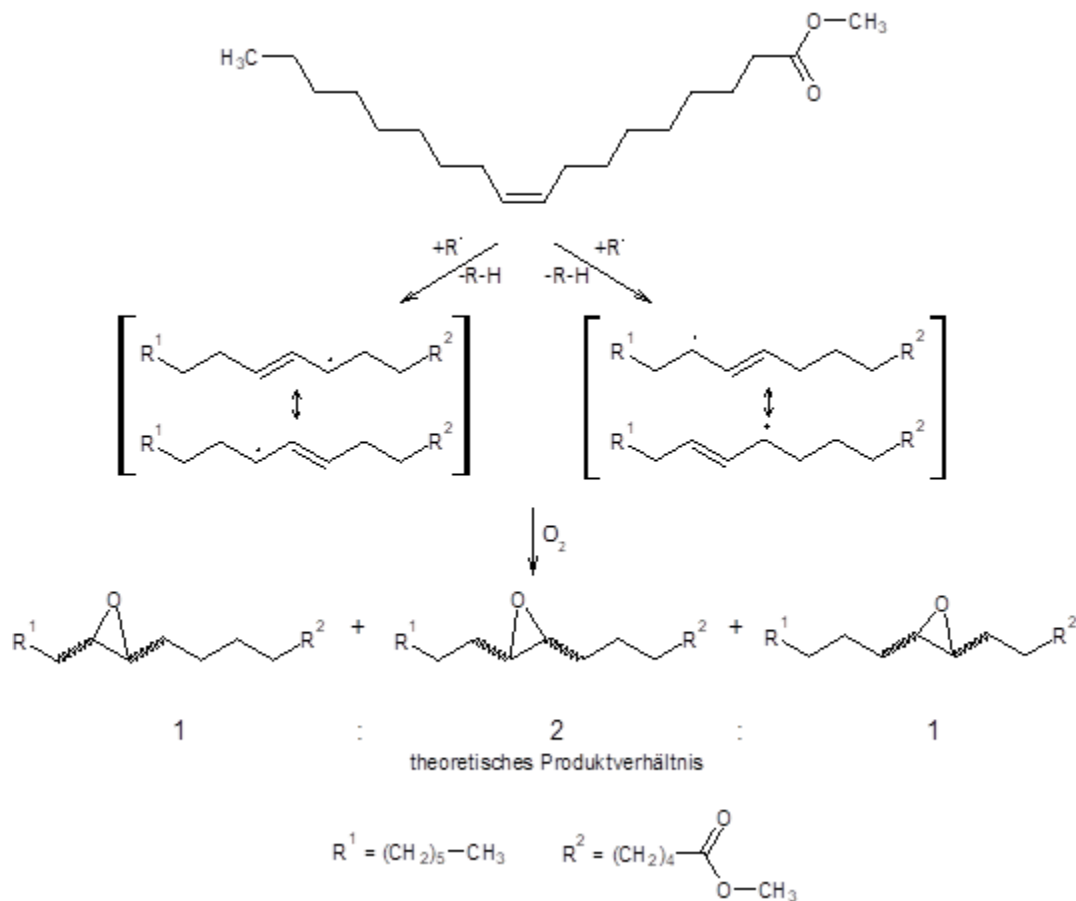


Abbildung 22: Möglicher Mechanismus der Epoxidbildung bei C18:1 ME.

Dieser bimolekulare Reaktionsmechanismus mit der direkten Beteiligung der Doppelbindung kann die an der Doppelbindungsposition selektive Epoxidbildung erklären. Ein Mechanismus mit direkter Beteiligung der Doppelbindungen allein kann jedoch die identifizierten Verbindungen nicht erklären.

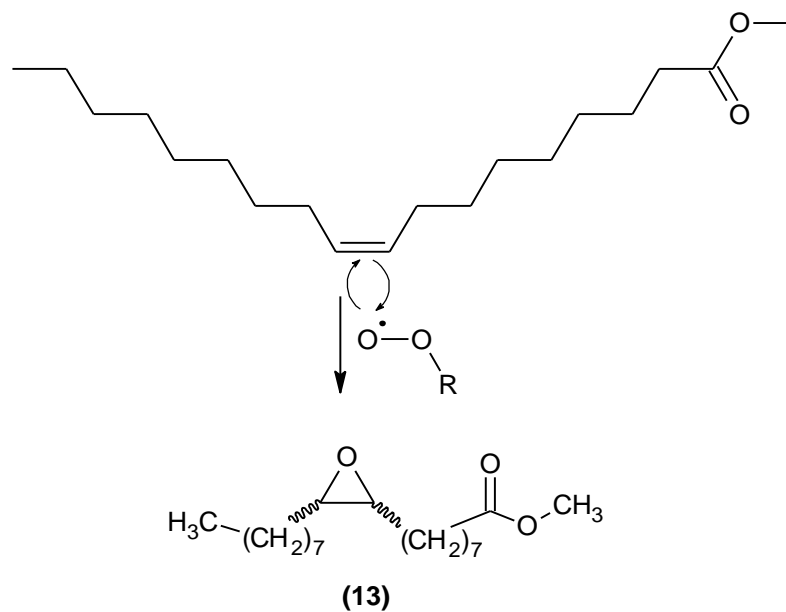


Abbildung 23: Mechanismus mit direkter Beteiligung der Doppelbindung bei der Epoxidbildung. Der Mechanismus basiert auf Untersuchungen in der Literatur<sup>[30]</sup> und ist hier auf FAME übertragen.

Für die Oxidationsprodukte von C18:2 ME und C18:3 ME können im Gegensatz zu C18:1 ME auch Epoxide identifiziert werden, deren Position um einen Kohlenstoff zur Lage der Doppelbindung verschoben sind. Das bedeutet, dass hier der allgemeine Reaktionsmechanismus aus Kapitel 2.4 plausibel die identifizierten Produkte erklärt. Abbildung 24 zeigt dabei unter Anwendung des Reaktionsmechanismus aus Kapitel 2.4 die Reaktionspfade auf, die zu den identifizierten Produkten führt. Eine plausible Erklärung bietet dabei die Betrachtung der Radikalstabilität. Während bei C18:1 ME mit Allylradikalen zwar Resonanzstabilisierte Radikale gebildet werden können, liegt deren Stabilität erheblich unter derer die bei C18:2 ME und C18:3 ME möglich ist. Durch Wasserstoffabspaltung an der bisallylischen Position bei C18:2 ME und C18:3 ME entstehen über fünf Kohlenstoffe delokalisierte Radikale mit hoher Stabilität (Abbildung 24 eckige Klammern). Durch die Delokalisierung des Radikals über fünf Kohlenstoffe können drei Resonanzstrukturen formuliert werden (Abbildung 24 unten). Durch Reaktion der mittleren Resonanzstruktur in Abbildung 24 mit molekularem Sauerstoff können Epoxide über den Radikalmechanismus ausgehend von der bisallylischen Position um einen Kohlenstoff versetzt zur Doppelbindung gebildet werden (Verbindung 9). Die beiden anderen Resonanzstrukturen mit endständig lokalisierten Radikalen führen über die Reaktion mit molekularem Sauerstoff und der Bildung des Hydroperoxids und dessen Zerfall zu einem Alkoxyradikal und einem Hydroxiradikal. Das Alkoxyradikal reagiert in einer intramolekularen Reaktion mit dem in Nachbarschaft liegenden  $\pi$ -Elektron der Doppelbindung. Durch Wasserstoffabstraktion reagiert das aus dem weiteren  $\pi$ -Elektron resultierende Radikal und es entstehen Verbindung 12 und 10.<sup>[29]</sup> Die Entstehung von Verbindung 8 und 11 (Abbildung 24 oben) kann nur über die Wasserstoffabstraktion der allylischen Position sinnvoll erklärt werden. Das Auftreten von Verbindung 8 und 11 bei der Oxidation von C18:2 ME wirft jedoch die Frage auf, warum bei C18:1 ME diese Reaktion unter Bildung eines Allylradikals nicht beobachtet werden kann. Die Allylradikale von C18:1 ME, C18:2 ME und C18:3 ME unterscheiden sich nicht in ihrer Radikalstabilisierungsenergie, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Bildung sich nicht signifikant unterscheiden sollten. Für eine mögliche Erklärung müssen bei der bimolekularen Reaktion bei C18:1 ME die Geometrie der Moleküle berücksichtigt werden. Wie bereits bei der chromatographischen Auftrennung festgestellt werden kann, unterscheiden sich die Retentionszeiten in Abhängigkeit der Doppelbindungsanzahl und der damit verbundenen gewinkelten Struktur. Dadurch weisen C18:2 ME und C18:3 ME eine globulärere Struktur als C18:1 ME auf. Da der Mechanismus unter direkter Reaktion der Doppelbindung eine bimolekulare Reaktion darstellt und die Beteiligung eines Radikals eine diffusionskontrollierte Reaktion bedeutet, kann eine globuläre Struktur zur sterischen Abschirmung der Doppelbindung führen. Bei C18:1 ME liegt die Doppelbindung deutlich exponierter vor (Abbildung 23).

Der auf bisallylische und allylische Radikalbildung basierende Mechanismus aus Abbildung 24 erklärt außerdem das Auftreten von Alkoholen bei den Oxidationsprodukten.<sup>[29]</sup> In Abbildung 25 ist der erste Schritt der Reaktion, die zur Bildung von Hydroperoxiden führt genauer erklärt (dieser erste Schritt liegt den Doppelpfeilen in Abbildung 24 zu Grunde). Der zweite Schritt in Abbildung 25 stellt den Zerfall des Hydroperoxids in eine Alkoxyradikal und ein Hydroxylradikal dar. Bis zu diesem Punkt entspricht der Reaktionsmechanismus dem einer radikalischen Epoxidbildung. An dieser Stelle können zwei Reaktionswege eingeschlagen werden. In einer intramolekularen Reaktion wird das Epoxid gebildet (Abbildung 24 unten) bei der durch Wasserstoffabstraktion aus dem Alkoxyradikal eine Alkoholgruppe gebildet werden kann (Abbildung 25). Die Wasserstoffabstraktion führt zu Verbindung 7. Es existieren mehrere Einflussfaktoren, die sich auf die Wahrscheinlichkeit der Reaktionen auswirken. Die Epoxidbildung ist eine intramolekulare Reaktion, die in der Regel wahrscheinlicher ablaufen als bimolekulare Reaktionen.<sup>[47]</sup>

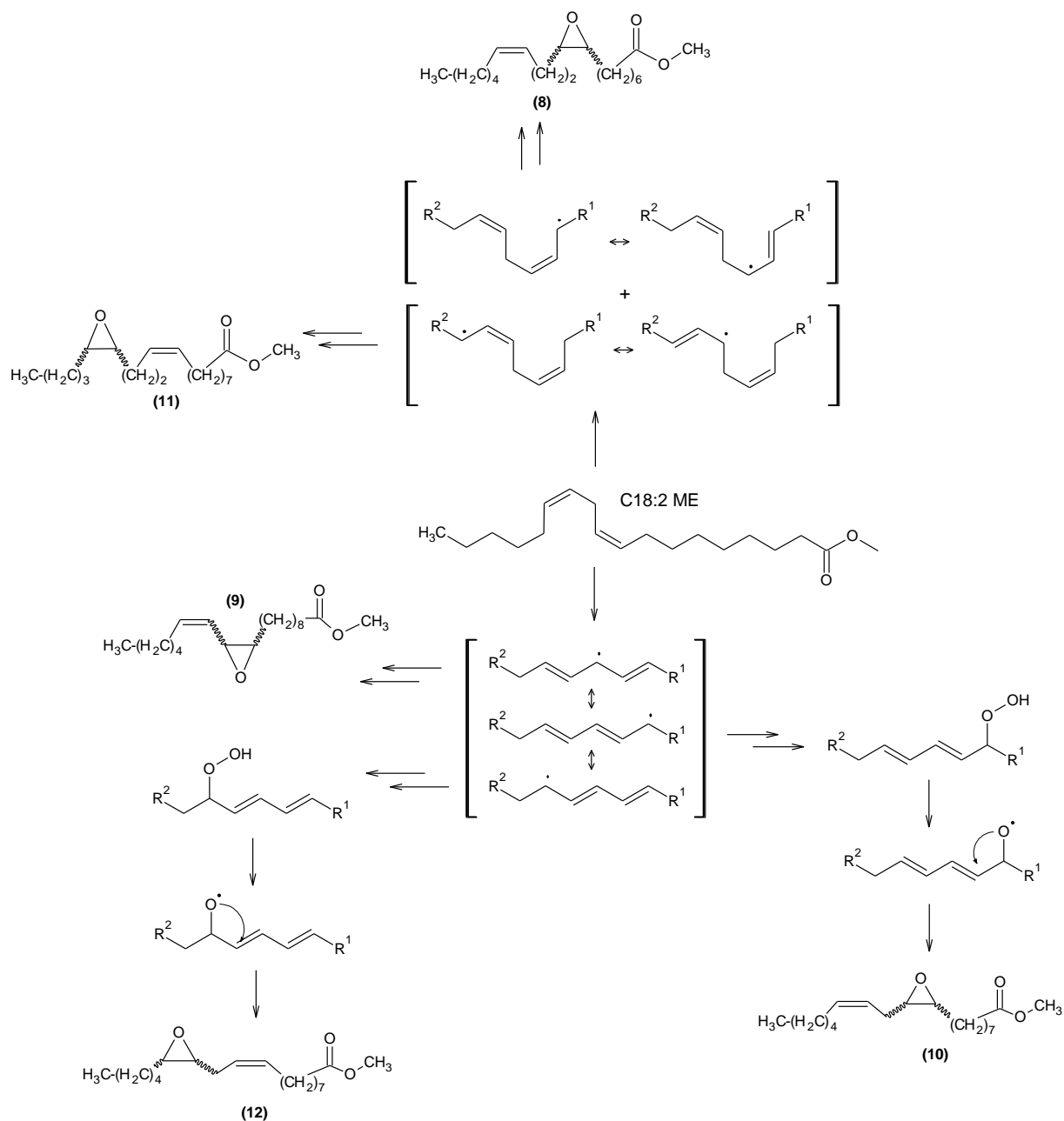


Abbildung 24: Reaktionsschaubild für die Bildung von einfachen Oxidationsprodukten (8 bis 12) ausgehend von C18:2 ME.

Diese Aussage wird durch das Verhältnis zwischen Epoxiden und Alkoholen in den identifizierten Verbindungen 1 - 15 bestätigt. Aufgrund der Tatsache, dass Alkoholgruppen unter den oxidativen Alterungsbedingungen weiter zu Ketonen oxidiert werden können, kann das Produktverhältnis und damit die Wahrscheinlichkeit der beiden Wege nicht endgültig aus der Produktverteilung abgeleitet werden.



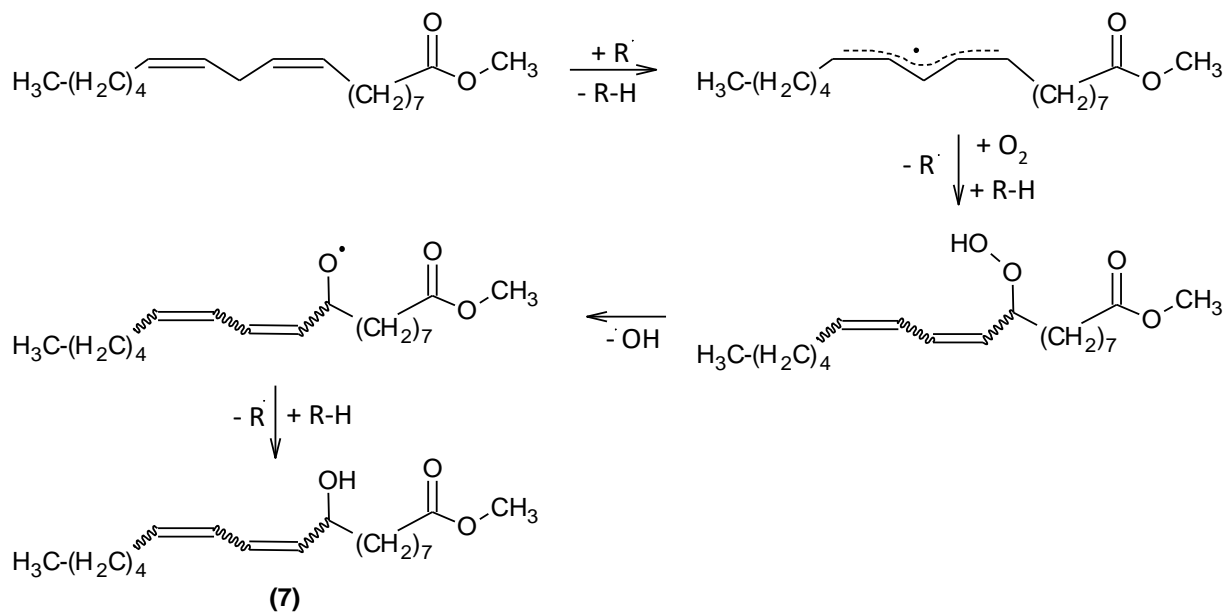


Abbildung 25: Reaktionsmechanismus zur Erklärung der Bildung von Alkoholgruppen während der Alterung.

Die Oxidationsprodukte von C18:1 ME (Abbildung 23) weisen neben dem direkten Mechanismus, der zur Bildung des Epoxids führt, noch eine weitere Besonderheit auf. Im Chromatogramm können zwei weitere Verbindungen identifiziert werden (Verbindung 14 und 15). Diese beiden Verbindungen sind Ketone, die jeweils an einem der Kohlenstoffe lokalisiert sind, an denen ursprünglich im Edukt die Doppelbindung vorliegt. Ein Radikalmechanismus würde wie bei der Epoxidbildung zu einem Produktverhältnis führen wo Ketone in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung existieren müssten. Für diese selektive Bildung von Verbindung 14 und 15 konnte in der Literatur ein Mechanismus gefunden werden, der die Entstehung plausibel erklären kann (Abbildung 26). Dieser Mechanismus ist für eine Vielzahl an Epoxiden mit unterschiedlichen Resten von Winstein und Henderson in der Literatur<sup>[31]</sup> untersucht und soll hier als Erklärung herangezogen werden. Die Reaktion läuft allgemein unter Lewisäurekatalyse oder der Reaktionswärme alleine ab, wodurch die Reaktion unter den Alterungsbedingungen (110 °C und 10 L pro Stunde Luftstrom) auftreten kann. Bei der Reaktion wandert der Wasserstoff von einem Epoxidkohlenstoff zum anderen und unter CO Bindungsöffnung bildet sich das Keton. Da es sich bei beiden Resten um Wasserstoffatome handelt, ist die Richtung der Epoxidöffnung in beiden Fällen gleich wahrscheinlich, wodurch das gefundene Produktverhältnis der Ketone (Verbindung 15 und 16) plausibel erklärt werden kann.

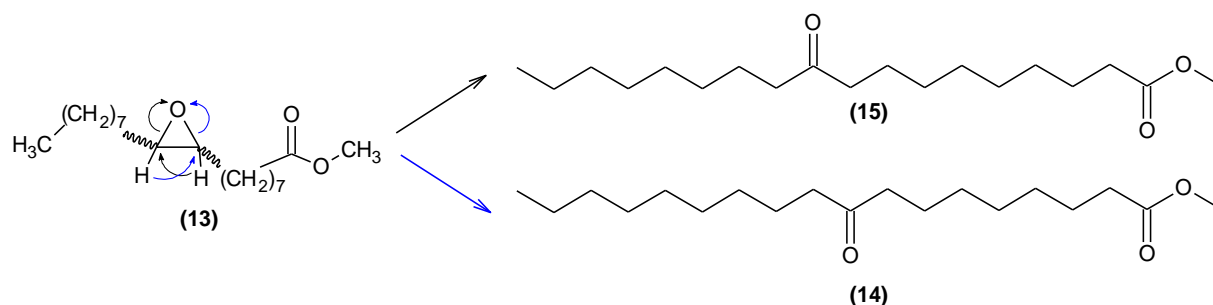


Abbildung 26: Wasserstoffumlagerung und Epoxidringöffnung unter der Bildung von Ketonen.<sup>[31]</sup>

## 6.2.2 Mehrfache Oxidationsprodukte

Den diskutierten Mechanismen zur Bildung der einfachen Oxidationsprodukte geht als ersten Schritt die Reaktion eines allylischen oder bisallylischen Radikals mit molekularem Sauerstoff voraus. Im vorherigen Kapitel ist dies bei den Mechanismen als Voraussetzung angenommen und wird bei der Diskussion der mehrfachen Oxidationsprodukte mit der Identifizierung von Hydroperoxiden unter den Oxidationsprodukten belegt. Analog zu den identifizierten Epoxiden, Alkoholen und Ketonen weisen die Hydroperoxide durch die mehreren C-H Bindungen mit niedriger Dissoziationsenergie und der Delokalisation der Radikale über zum Teil mehrere Kohlenstoffe, eine große Produktvielfalt auf. Die eigentliche Anzahl an Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse bleibt jedoch durch Konstitutionsisomerie überschaubar. Bei der Untersuchung der Alterungsprodukte konnte eine Obergrenze an Sauerstoffatomen beobachtet werden, welche die monomeren Oxidationsprodukte ausbilden können. So können auch nach 400 Stunden künstlicher Alterung im Rancimat keine Monomere mit mehr als sechs Sauerstoffatome gefunden werden. Da zwei dieser Sauerstoffatome bereits in den FAME Edukten vorhanden sind, beläuft sich die maximal beobachtete Oxidation auf vier. Dies beschränkt die maximale Anzahl der Hydroperoxidgruppen pro Monomer auf zwei. Dass eine zweifache Hydroperoxidbildung stattfindet ist durch die Identifizierung von Verbindung 16 möglich (Abbildung 27).

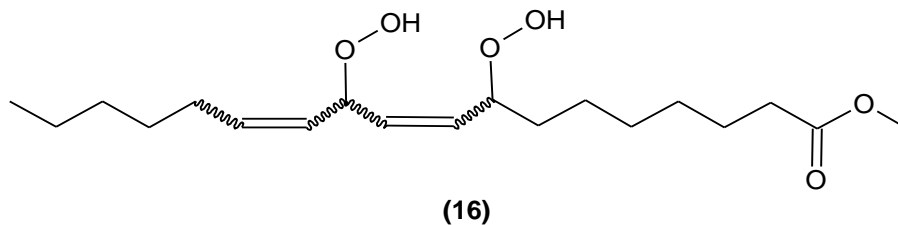


Abbildung 27: Strukturformel von Methyl-8,11-bis(hydroperoxy)octadeca-9,12-dienoate(16).

Unter der Annahme, dass die erste Radikalbildung entsprechend der niedrigeren Dissoziationsenergie an der bisallylischen Position stattfindet, enthält die Vorläuferverbindung zwei allylische Positionen, bei der eine davon mit einem weiteren Sauerstoffmolekül zur Bildung des zweifachen Hydroperoxids reagiert. Wie zu Anfang erwähnt, stellt Verbindung 16 nur eine Hydroperoxidverbindung von vielen dar, die während der Alterung gebildet werden. Hydroperoxide besitzen an der O-O Bindung eine niedrige Bindungsdissoziationsenergie. Bei radikalischer Polymerisation werden Hydroperoxide unter anderem als Radikalstarter eingesetzt, da diese unter Wärme- oder Lichteinwirkung Radikale ausbilden können.<sup>[48]</sup> Hydroperoxide stellen somit keine thermodynamisch stabilen Produkte der FAME Alterung dar, sondern fungieren als Intermediate bei der Bildung von sekundären Alterungsprodukten. In Abbildung 28 ist ein möglicher Weg dargestellt, der die Weiterreaktion von Hydroperoxiden beschreibt.

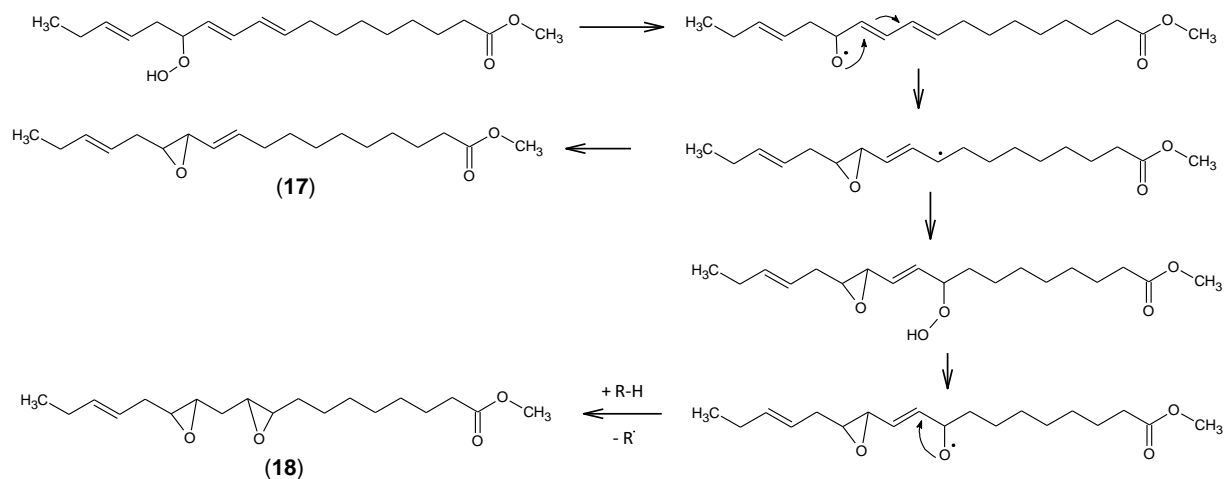


Abbildung 28: Reaktionsmechanismus der Epoxidbildung.

Durch die niedrige Dissoziationsenergie zerfällt das Hydroperoxid zu einem Hydroxyradikal und einem Alkoxyradikal, welches in einer intramolekularen Reaktion zur Bildung von Epoxiden führt. Bei der Epoxidbildung entsteht durch die benachbarte Doppelbindung ein stabilisiertes Allylradikal, das durch zwei Reaktionen weiter reagieren kann. Der erste Weg erfolgt unter Wasserstoffabstraktion und führt zur Bildung von Verbindung 17. Beim zweiten Weg läuft eine weitere Reaktion mit molekularem Sauerstoff ab und führt über erneute Dissoziation des Hydroperoxids und intramolekularer Reaktion zu Verbindung 18.

In Abbildung 29 sind weitere identifizierte Mehrfachoxidationsprodukte von RME abgebildet. Aus den gezeigten Verbindungen 19 bis 25 kann gefolgert werden, dass die Oxidation unter Erhalt der Doppelbindung oder unter Auflösung der Doppelbindung ablaufen kann. Bei den Verbindungen 19 und 22 liegt jeweils eine Doppelbindung zwischen zwei Epoxid- bzw. Ketongruppen isoliert vor. Dadurch reduziert sich die Anzahl an C-H Bindungen in  $\alpha$ -Stellung zur Doppelbindung. Im Falle eines benachbarten Ketons existiert auf der Seite des Ketons keine C-H Bindung in  $\alpha$ -Stellung. Eine direkte Oxidation der Doppelbindung durch ein Peroxidradikal ist durch die globuläre Struktur, resultierend aus der gewinkelten Struktur an den vier Stellen der Epoxide (des Ketons und der Doppelbindung) sterisch gehindert. Somit wird eine weitere Oxidation erschwert und das Vorliegen einer Doppelbindung bei ansonsten mehrfacher Oxidation des Moleküls ist nachvollziehbar. Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Mechanismen führen in Kombination mit der Struktur von C18:3 ME zu einer theoretischen Limitierung in der Anzahl der Oxidationen, welche in Zusammenhang mit einer Doppelbindung erfolgen. In der Praxis kann im Rahmen der zugrunde liegenden Untersuchungen die Obergrenze der Oxidation von Monomeren auf vier beziffert werden. Basierend auf der Tatsache, dass Epoxide in den hier identifizierten Verbindungen die am meisten vorliegende Oxidation darstellen und der Mechanismus auf einer intramolekularen Reaktion beruht, liegt die Wahrscheinlichkeit der Epoxidbildung höher als die der anderen funktionellen Gruppen. Die Epoxidbildung erfolgt zwangsweise durch Auflösen der Doppelbindung. Es können folglich maximal drei Epoxide im C18:3 ME gebildet werden. Eine weitere Oxidation kann folglich nur aus einer Alkoholgruppe oder eines Ketons resultieren. Die Bildung einer Alkoholgruppe basiert auf dem gleichen Mechanismus wie die Epoxidbildung.<sup>[29]</sup> Lediglich der letzte Schritt verläuft unterschiedlich (Abbildung 25), wobei der Bildung der Alkoholgruppe als nicht intramolekular ablaufend eine niedrigere Wahrscheinlichkeit aufweist (Abbildung 25 und Abbildung 28). Eine fünffache Oxidation kann nur mit der Bildung von zwei Alkoholgruppen theoretisch realisierbar sein. Eine fünffache Oxidation ist demnach durch das zweimalige Ablaufen theoretisch möglich, gilt aber als unwahrscheinlich.



Abbildung 29: Identifizierte mehrfache Oxidationsprodukte von RME.

### 6.2.3 Kurzkettige Abbauprodukte

Die Oxidation der Fettsäuremethylester führt nicht nur zur Erhöhung des Sauerstoffanteils in den Molekülen, sondern bewirkt zusätzlich einen Abbau zu kurzkettigen Molekülen. Der Prozess der Spaltung von oxidierten Molekülen führt zu zwei Spaltprodukten pro Molekül. Eine Spaltung der C18 ME erfolgt an der Stelle der Oxidation. Die Position der Oxidation ist durch die Lage der Doppelbindungen in den C18 ME vorgegeben. Aus C18:3 ME können durch die Doppelbindung am Kohlenstoff 15 (siehe Abbildung 7) kürzere Spaltprodukte resultieren als das bei C18:2 ME und C18:1 ME der Fall ist. Die Größe des Spaltprodukts und der damit verbundene Siedepunkt beeinflussen die weitere Alterung.<sup>[29]</sup> Leichtflüchtige kleine Spaltprodukte werden aus dem Kraftstoff ausgetragen und werden in der Rancimat-Alterungsmethode für die Bestimmung der einsetzenden Alterung verwendet. Die größeren Spaltprodukte verbleiben im Kraftstoff und gehen weitere Reaktionen ein. Die im Kraftstoff verbleibenden Abbauprodukte können mit der hochauflösenden Massenspektro-

metrie gemessen und identifiziert werden. Eine Auswahl von drei kurz-kettigen Abbauprodukten, die im Kraftstoff verblieben sind (Abbildung 30).

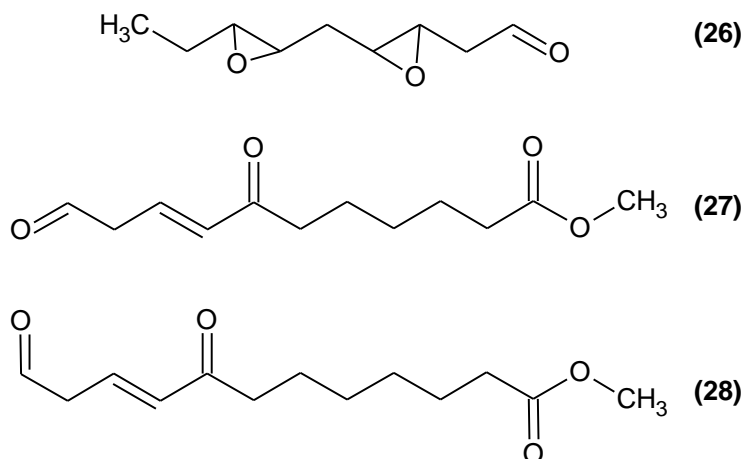


Abbildung 30: Identifizierte kurz-kettige Abbauprodukte von RME.

Prinzipiell können die zwei entstehenden Spaltprodukte in den Teil mit der Methylester Funktion (Verbindung 27 und 28) und in den Teil ohne (Verbindung 26) unterschieden werden. Je endständiger die Position der Bindungsspaltung im Molekül erfolgt, desto niedriger ist der Siedepunkt, wodurch ein Austragen aus dem Kraftstoff wahrscheinlicher wird. Aus diesem Grund verbleiben überwiegend die Spaltprodukte mit Methylester-Funktion im Kraftstoff. Bei der Kraftstoffalterung kann bislang gezeigt werden, dass eine Vielzahl an unterschiedlichen Verbindungen entstehen. Der Vorgang der Oxidation kann in unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Epoxide, Alkohole, Ketone) resultieren und deren Position im Molekül kann, durch die Delokalisation der beteiligten Radikale, mehrere Positionen im Molekül einnehmen.<sup>[29]</sup> Genauso divers wie die Oxidationsprodukte, sind auch die kurz-kettigen Abbauprodukte, die sich aus der Oxidation ergeben. Die hier identifizierten Verbindungen 26, 27 und 28 weisen alle eine Gemeinsamkeit auf. Alle Verbindungen besitzen endständig eine Aldehydgruppe. Unter den oxidativen Alterungsbedingungen können die Aldehydgruppen leicht zur Carbonsäure weiter oxidiert werden (Abbildung 31). Diese Erkenntnis spielt eine entscheidende Rolle im folgenden Kapitel bei der Untersuchung der Dimerbildung.

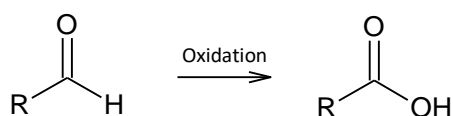


Abbildung 31: Oxidation von Aldehyden zur Carbonsäure.

## 6.2.4 Dimerisierung

Eine bislang unzureichend erforschte Auswirkung der Kraftstoffalterung ist die Oligomerisierung. Die Oligomerisierung ist die Bildung von langkettigen Molekülen die aus zwei oder mehreren Monomeren gebildet werden.<sup>[49]</sup> Die Untersuchungen mit der hochauflösenden Massenspektrometrie liefern auf diesem Gebiet neue Erkenntnisse. Eine Oligomerisierung, wie sie in der Literatur aus GPC Messungen geschlussfolgert wird, kann mit den hier vorliegenden Daten nur zum Teil bestätigt werden. In Abbildung 32 ist das Massenspektrum von 400 Stunden gealtertem RME dargestellt. Das Massenspektrum zeigt, dass die gemessenen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse in drei Bereiche unterteilt sind. Die Bildung von langkettigen Molekülen beschränkt sich überwiegend auf die Entstehung von Verbindungen mit einer Masse mit bis zu 727 g/mol. Darüber hinaus können noch Spuren von größeren

Molekülen gemessen werden, die im Bereich einer Trimerisierung liegen, die aber für die Zusammensetzung von gealtertem RME nicht mehr ins Gewicht fallen (Abbildung 32). Die in Abbildung 32 beobachtbare Clusterung ist ein Hinweis auf die Oligomerisierung. Die Oligomerisierung ist die Reaktion von Monomereinheiten untereinander. Entsprechend der Größe der Monomereinheiten ergeben sich nur bestimmte Massen, die sich aus den Massen der Monomere addieren. Im Falle der RME Alterung liegen Edukte (C18:1 ME, C18:2 ME,...), oxidierte Edukte und kurzkettige Abbauprodukte vor. Die Edukte besitzen eine mittlere molare Masse von ca. 300 g/mol. Die oxidierten Edukte liegen im Bereich zwischen ca. 310 g/mol und 360 g/mol. Die kurzkettigen Abbauprodukte weisen eine mittlere Masse von 200 g/mol auf. Ausgehend von den molaren Massen der bislang identifizierten Verbindungen, lassen sich die drei Bereiche den entsprechenden zugrundeliegenden Monomereinheiten zuordnen. Die hier getroffene grobe Zuordnung wird im Weiteren präzisiert und durch die Strukturaufklärung der Massen belegt. Der erste Bereich im Massenspektrum in Abbildung 32 umfasst mit einem Bereich von 300 bis 400 g/mol die Edukte und Oxidationsprodukte. Der zweite Bereich von 450 bis 550 g/mol resultiert aus der Dimerisierung von C18 ME mit kurzkettigen Spaltprodukten. Der dritte Bereich um 700 g/mol umfasst Dimere aus zwei C18 ME bzw. noch stärker oxidierten Verbindungen aus dem zweiten Bereich.

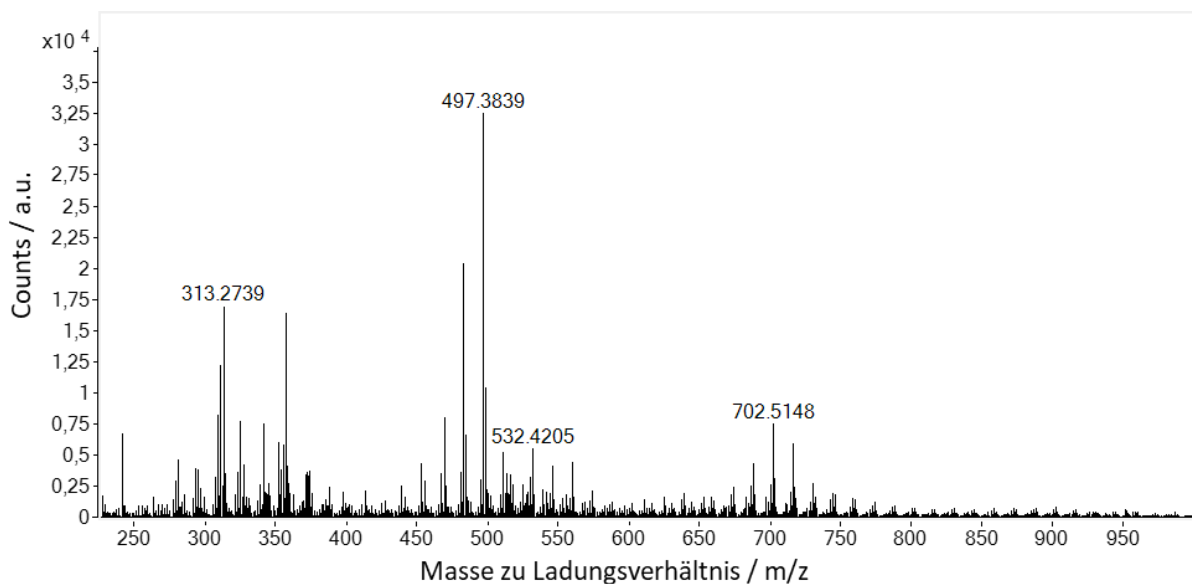


Abbildung 32: Hochauflösendes Massenspektrum von 400 Stunden gealtertem RME.

Für eine detailliertere Zusammensetzung ist in Abbildung 33 die Kohlenstoffanzahl gegen die Anzahl an Sauerstoffatomen aufgetragen. Die Dimere weisen die gleiche Vielfalt auf wie die monomeren Ausgangsverbindungen. Dabei steht hinter jeder Masse eine Reihe von Konstitutionsisomeren, wodurch leicht mehrere hundert Alterungsprodukte resultieren. Entsprechend der Anzahl an Kohlenstoffen können die gefundenen Massen entsprechend ihrer Monomere klassifiziert werden. Die größten Intensitäten umfasst der Bereich der Dimerisierung mit kurzkettigen Abbauprodukten und zeigt zusätzlich die größte Anzahl an unterschiedlichen Massen (Bereich von 24 bis 31 Kohlenstoffen in Abbildung 33) im Massenspektrum. Bei der Alterung von RME bilden sich überwiegend zwei Dimere mit 28 und 29 Kohlenstoffen. Das entspricht einer Dimerisierung von einem C19 und einem C9 bzw. C10 Abbauprodukt. C9 bzw. C10 Fragmente resultieren aus der Spaltung durch Oxidation an der Doppelbindung zwischen Kohlenstoff 9 und 10 in den Fettsäuremethylestern. Da diese Position der Doppelbindung bei C18:1 ME, C18:2 ME und C18:3 ME vorliegt, treten Spaltprodukte an dieser Stelle mit erhöhter Wahrscheinlichkeit auf.

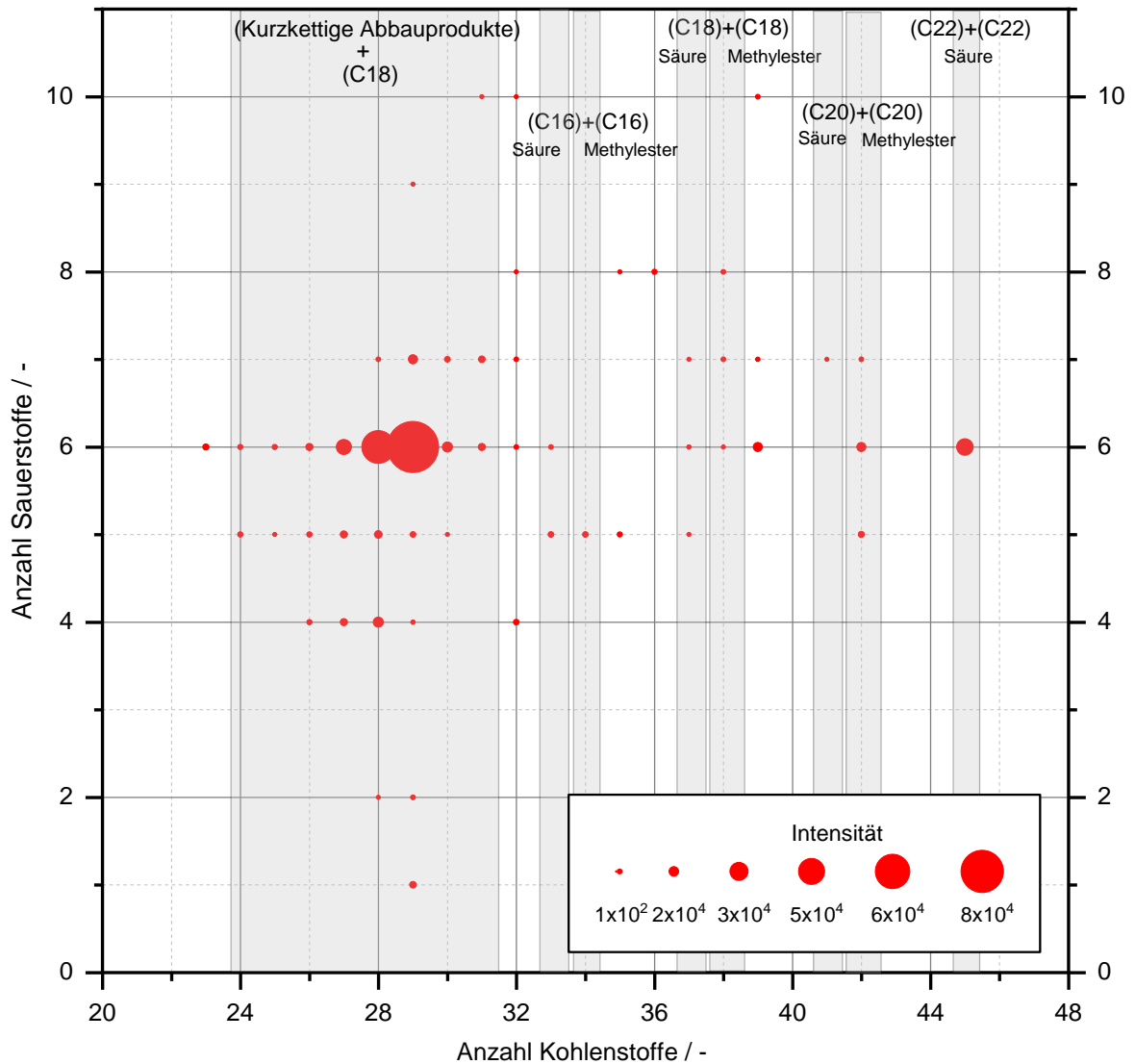


Abbildung 33: Langkettige Alterungsprodukte, dargestellt in Abhängigkeit der Anzahl an Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen.

Aus der Anzahl der Sauerstoffatome kann der Grad der Oxidation abgeleitet werden, der für eine Dimerisierung notwendig ist. Die hauptsächlich vorliegenden Dimere weisen eine Anzahl an sechs Sauerstoffatomen auf. Berücksichtigt man, dass die kurzkettigen Abbauprodukte überwiegend die Methylesterfunktion aufweisen, so ergeben sich vier Sauerstoffatome, welche im Molekül bereits vor der Alterung enthalten sind. Die Oxidation des Fettsäurerests liegt mit zwei Sauerstoffatomen bei den Hauptprodukten relativ niedrig.

Aus den MS/MS Massenspektren können für fünf Dimere Strukturvorschläge gemacht werden (Abbildung 34). Darunter die beiden Hauptprodukte (Verbindung 30 und 29) mit  $m/z = 497,3869$  und  $m/z = 483,3743$  aus Abbildung 32 und entsprechend C28 bzw. C29 aus Abbildung 33. Die identifizierten Dimere setzen sich aus C18 ME und kurzkettigen Abbauprodukten mit C9, C10 und C12 zusammen. Die Gemeinsamkeit aller fünf Dimere ist die Estergruppe, die beide Monomereinheiten miteinander verknüpft. Die kurzkettigen Monomereinheiten besitzen entweder zwei Carbonsäuregruppen bzw. eine Carbonsäuregruppe und eine Methylestergruppe. Mit der Kenntnis der Strukturen, die hinter der Oligomerisierung liegen, können die Alterungsprodukte mit einer weiteren Messmethode bestätigt werden.

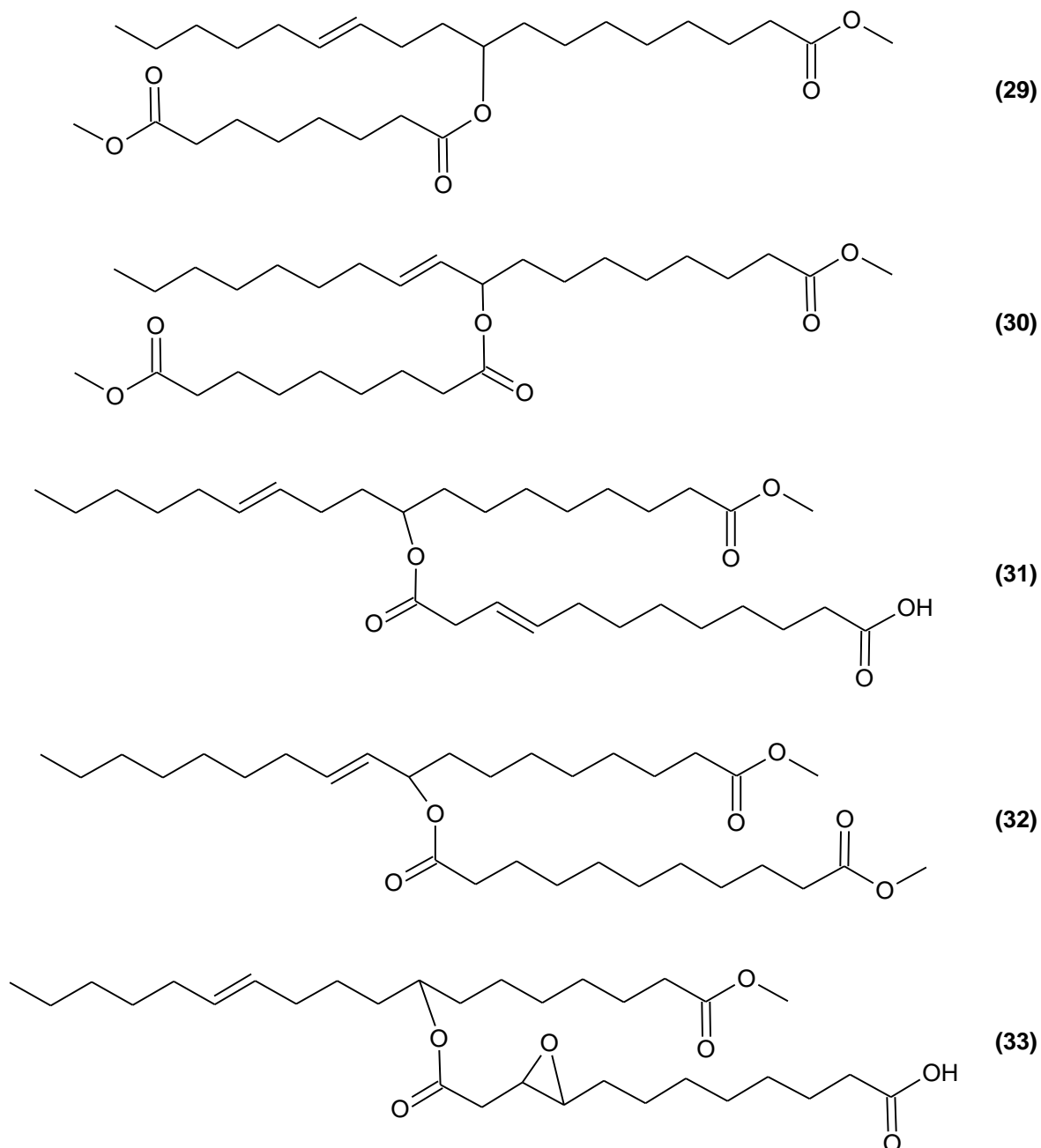


Abbildung 34: Strukturformeln der identifizierten Dimere, ausgehend von der MS/MS-Auswertung.

Die Carbonylgruppen der Dimere aus Abbildung 34 lassen sich durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) erfassen und bestätigen. In Abbildung 35 sind für verschiedene Alterungszeiten von RME die FTIR-Spektren abgebildet. Ungealterte Fettsäuremethylester weisen eine intensive Schwingungsbande bei  $\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$  auf (C=O Valenzschwingung). Die Alterung führt zu einer Bandenverbreiterung und der Zunahme der Intensität. Aus den durchgeführten Untersuchungen zu den Alterungsprodukten (Abbildung 20) kann das Vorhandensein von Ketonen und Säuren bestätigt werden. In den identifizierten Dimeren liegen jeweils drei Carbonylgruppen vor, die eine unterschiedliche chemische Umgebung aufweisen. In Kombination mit einem über die Alterungsdauer zunehmenden Masseverlust führt dies zu einem Intensitätsanstieg und einer Bandenverbreiterung der Carbonylbande im FTIR-Spektrum (Abbildung 35).



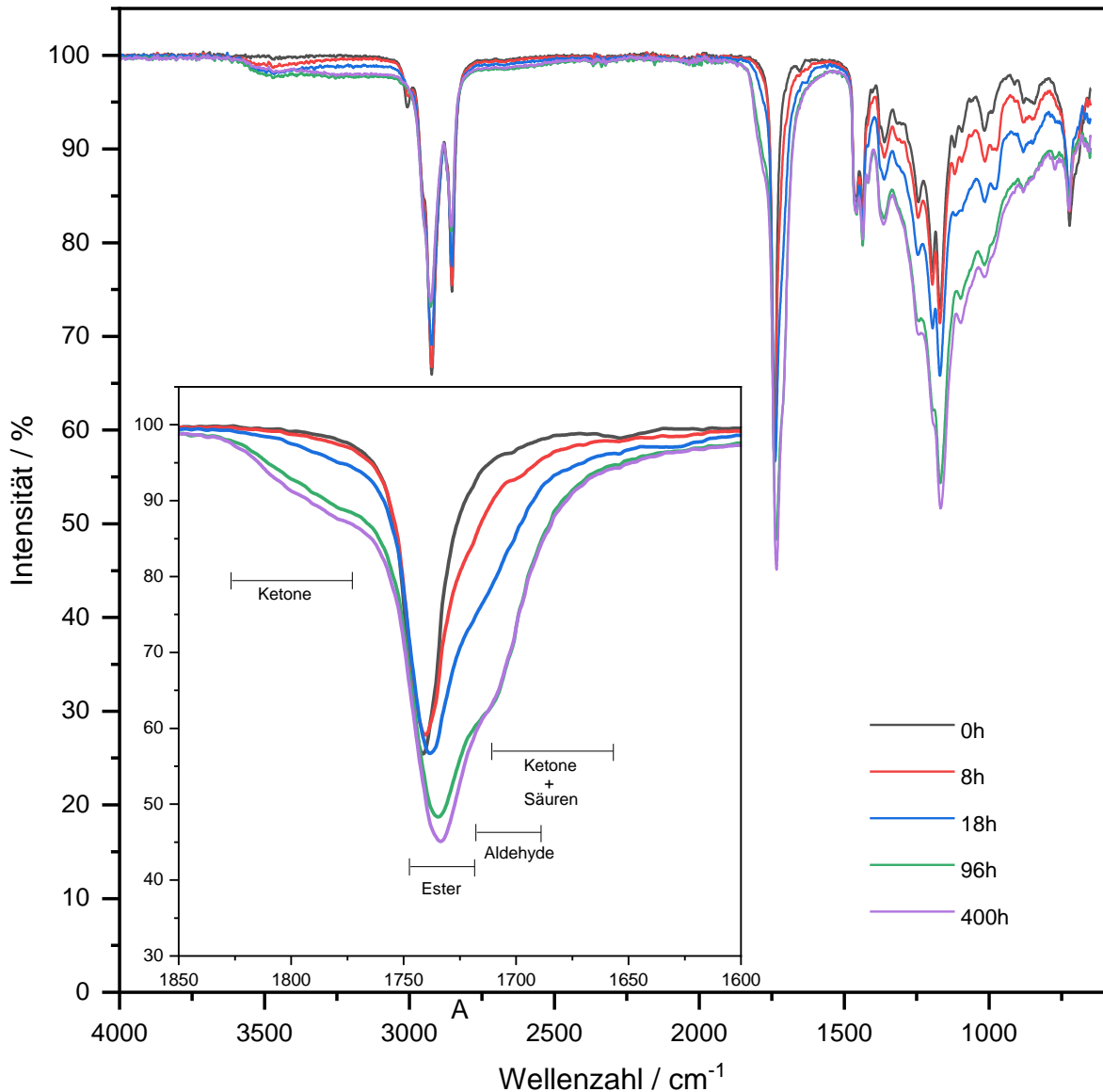


Abbildung 35: Infrarotspektrum für unterschiedlich stark gealterten RME.

Die Änderung der Carbonylbande setzt sich aus vier Einflüssen zusammen (Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester). In Abbildung 35 sind die Auswirkungen der einzelnen funktionellen Gruppen auf die Carbonylschwingungsbande angegeben. Durch die Überlagerung der Schwingungsbanden der Ketone, Aldehyde und Säuren mit der Carbonylschwingung der Ester resultiert die Ausbildung der Schulter bei ca.  $\nu = 1720 \text{ cm}^{-1}$ . Der Einfluss der Ketone zeigt sich außerdem durch die Verbreiterung der Schwingungsbande an der Peakbasis. Durch die Identifizierung der Struktur der Dimere kann die Intensitätserhöhung und die damit verbundene Zunahme der Halbwertsbreite schlüssig mit den Einflüssen der anderen funktionellen zur Beschreibung der Carbonylbande angewendet werden. Die sprunghafte Zunahme der Carbonylbande zwischen 18 h und 96 h und der zeitliche Verlauf wird beim Zeitverhalten der Alterung in Kapitel 6.3 genauer diskutiert.

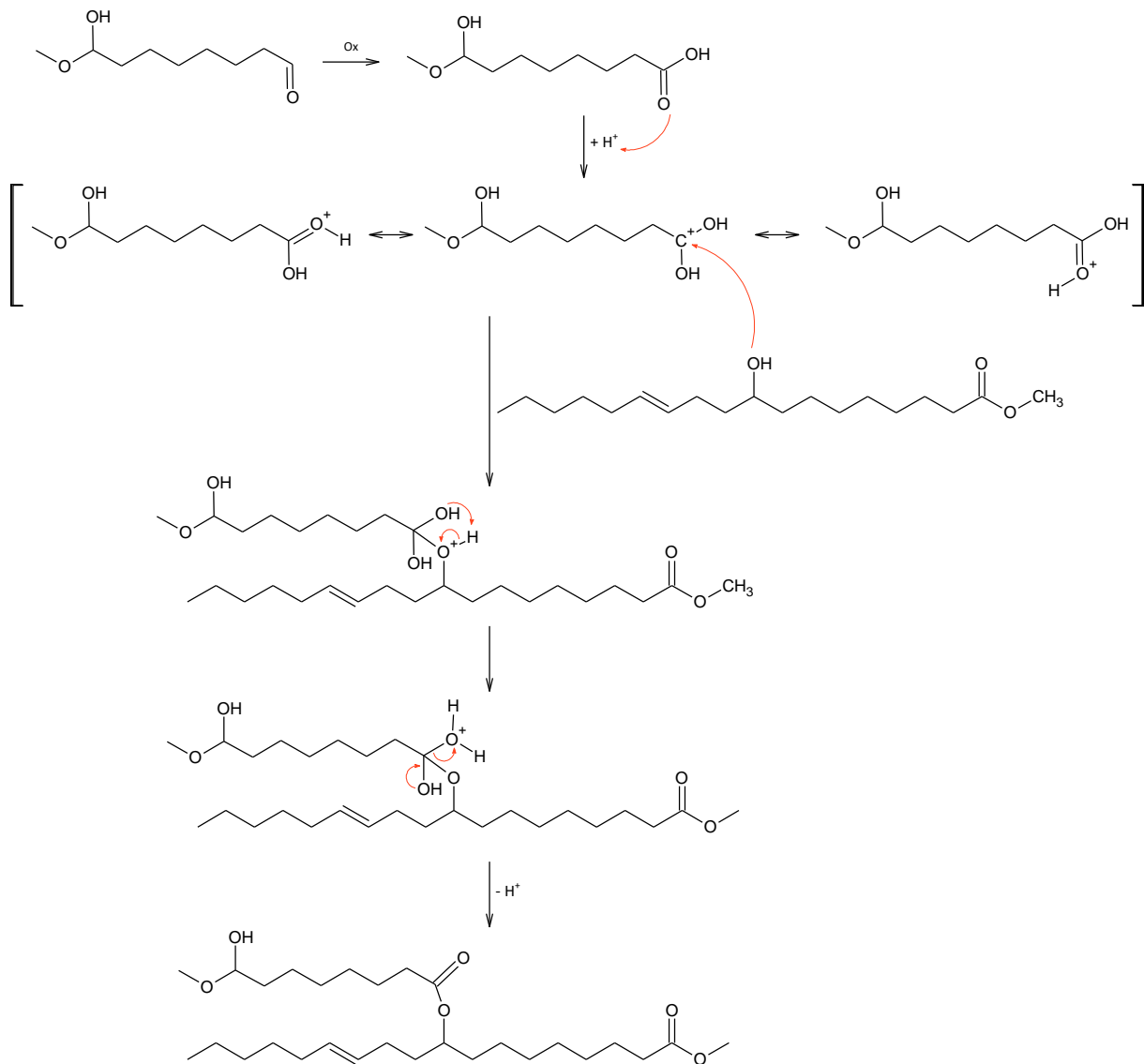


Abbildung 36: Reaktionsmechanismus der Veresterung von kurzketigen Abbauprodukten mit Oxidationsprodukten von RME.

Die C18 ME Monomer Einheit ist bei den identifizierten Produkten, abgesehen von der verknüpfenden Estergruppe, nicht weiter oxidiert. Für den zugrunde liegenden Mechanismus müssen zwei Aspekte berücksichtigt werden. Zum einen ist bei der Identifizierung der kurzketigen Abbauprodukte als Gemeinsamkeit die endständige Aldehydgruppe aufgefallen. Unter den oxidativen Bedingungen kann diese leicht zur Carbonsäure oxidiert werden. Zum anderen kann eine Veresterung bei der Alterung von RME nur aus einer Carbonsäuregruppe und einem Alkohol resultieren. Beide Voraussetzungen für eine Veresterung sind durch die bisher gezeigten Ergebnisse gegeben (Abbildung 21 und Abbildung 31). Der Reaktionsmechanismus der Veresterung, der zur Bildung der Dimere führt, ist in Abbildung 36 dargestellt. Die in Abbildung 36 beschriebene Veresterung gibt als Voraussetzung vor, dass in den C18 ME Monomer Einheiten durch eine primäre Oxidation eine Funktionalisierung des Moleküls mit einer Alkoholgruppe erfolgen muss. Die kurzketigen Alterungsprodukte werden zu Beginn zur Carbonsäure oxidiert. Unter saurer Katalyse kann das freie Elektronenpaar einer Alkoholgruppe am partiell positiven Kohlenstoff der Carbonsäure nucleophil angreifen. Durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke kann das Wasserstoffatom mit einem der Sauerstoffatome der Carboxygruppe umlagern. Durch Abspaltung von Wasser und Deprotonierung entsteht im letzten Schritt der Ester.

Aus dem Mechanismus der Veresterung kann die Oligomerenbildung tiefergehend diskutiert werden. Die Messungen und Auswertungen ergeben, dass überwiegend eine Dimerisierung auftritt. An diesem Punkt stellt sich die Frage warum nur noch Spuren von beispielsweise Trimeren gefunden werden. Entsprechend des Mechanismus der Veresterung bei der Bildung von langkettigen Molekülen ist die Entstehung von Tri- oder Tetrameren möglich. Jedoch müssen dafür entsprechende Voraussetzungen erfüllt sein, die die Wahrscheinlichkeit der Trimerisierung reduzieren. Für eine Trimerisierung muss ein Monomer zwei funktionelle Gruppen (Alkoholgruppe und Säuregruppe) aufweisen. Diese sogenannten Linkermoleküle können bei der Alterung nachgewiesen werden, liegen aber nur in geringer Konzentration vor. Für die Veresterung sind dies zum einen Dialkohole und zum anderen Monomere mit einer Carbonsäuregruppe und einer Alkoholgruppe oder aber Dicarbonsäuren. Die Verbindungen 31 und 33 sind identifizierte Dimere, die durch ihre Carbonsäuregruppe jeweils eine weitere Veresterung zu Trimeren eingehen können. Mit jeder weiteren Kettenverlängerung müssen jedoch zusätzliche Reaktionen am Molekül erfolgen, wodurch die Wahrscheinlichkeit entsprechend sinkt. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Esterhydrolyse, die für die Entstehung eines Teils der Säuren in der Alterung verantwortlich ist, auch bei den Oligomeren ablaufen kann. Die Esterhydrolyse ist die Rückreaktion der Veresterung, bei der die Dimere wieder zu zwei Monomeren zerfallen. Unter Berücksichtigung beider Aspekte ist die gefundene Produktverteilung der langkettigen Alterungsprodukte eine logische Folgerung der zugrunde liegenden Reaktionen.

### 6.2.5 Säuren

Carbonsäuren stellen eine Kategorie der Alterungsprodukte dar, die leicht durch die Summenformel identifiziert werden können. Die Säurebildung verläuft auf zwei Wegen. Zum einen können die Fettsäuremethylester bei der Alterung hydrolysiert werden. Es entstehen freie Fettsäuren. Zum anderen können die gefundenen kurzkettigen Abbauprodukte durch die endständigen Aldehydgruppen zu Carbonsäuren oxidiert werden. Da bei den kurzkettigen Abbauprodukten je nach Position der Spaltung auch Verbindungen mit gerader Kohlenstoffanzahl entstehen, gilt die leichte Identifizierung nur für hydrolysierte Fettsäuremethylester. Der Grund ist, dass die gerade Kohlenstoffanzahl nach der Hydrolyse unter den Alterungsbedingungen nur durch die Esterhydrolyse entstehen kann. Bei den Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse mit gerader Kohlenstoffanzahl in der zugeordneten Summenformel sind alle Konstitutionsisomere ebenfalls Carbonsäuren. Durch entsprechende Extraktion von Basispeak-Chromatogrammen kann die Vielfalt der gebildeten C18 Säuren dargestellt werden (Abbildung 37). Die Carbonsäuren unterscheiden sich von den anderen Oxidationsprodukten durch kürzere Retentionszeiten. Durch die Abnahme der Polarität bzw. der Elutionsstärke über die Auftrennungsdauer von 200 min eluieren polare Produkte zuerst. Durch Deprotonierung bildet sich das Carboxylat-Anion, welches sich besser in polaren Lösungsmitteln löst. Die Retentionszeit wird jedoch zusätzlich durch die Geometrie der Moleküle beeinflusst, wodurch Retentionsunterschiede entsprechend der Anzahl der Doppelbindungen bzw. des Grades der Oxidation auftreten.<sup>[50]</sup> In Abbildung 37 ist der Einfluss der Doppelbindungen und der Oxidation an den kurzen Retentionszeiten der Carbonsäuren ab einer Anzahl von vier Sauerstoffatomen und die im Vergleich dazu längeren Retentionszeiten der Hydrolyseprodukte mit den Summenformeln  $C_{18}H_{30}O_2$  (C18:3),  $C_{18}H_{32}O_2$  (C18:2) und  $C_{18}H_{34}O_2$  (C18:1) zu erkennen. Die weiteren dargestellten Säuren sind die entsprechenden ein- bzw. mehrfachen Oxidationsprodukte. Die geringste Vielfalt an Säuren ist bei C18:1 festzustellen. Unabhängig von der Anzahl der Oxidationen kann für  $m/z = 283,2637$ ;  $m/z = 299,2586$  und  $m/z = 315,235$  ein Hauptprodukt in den jeweiligen Chromatogrammen gefunden werden. Das entspricht der gefundenen Produktverteilung der einfachen Oxidationsprodukte in Abbildung 21. Durch die größere Anzahl an Doppelbindungen und der damit einhergehenden größeren Vielfalt an Oxidationsmöglichkeiten findet sich bei den C18:2 und C18:3 Säuren eine größere Anzahl an Konstitutionsisomeren.

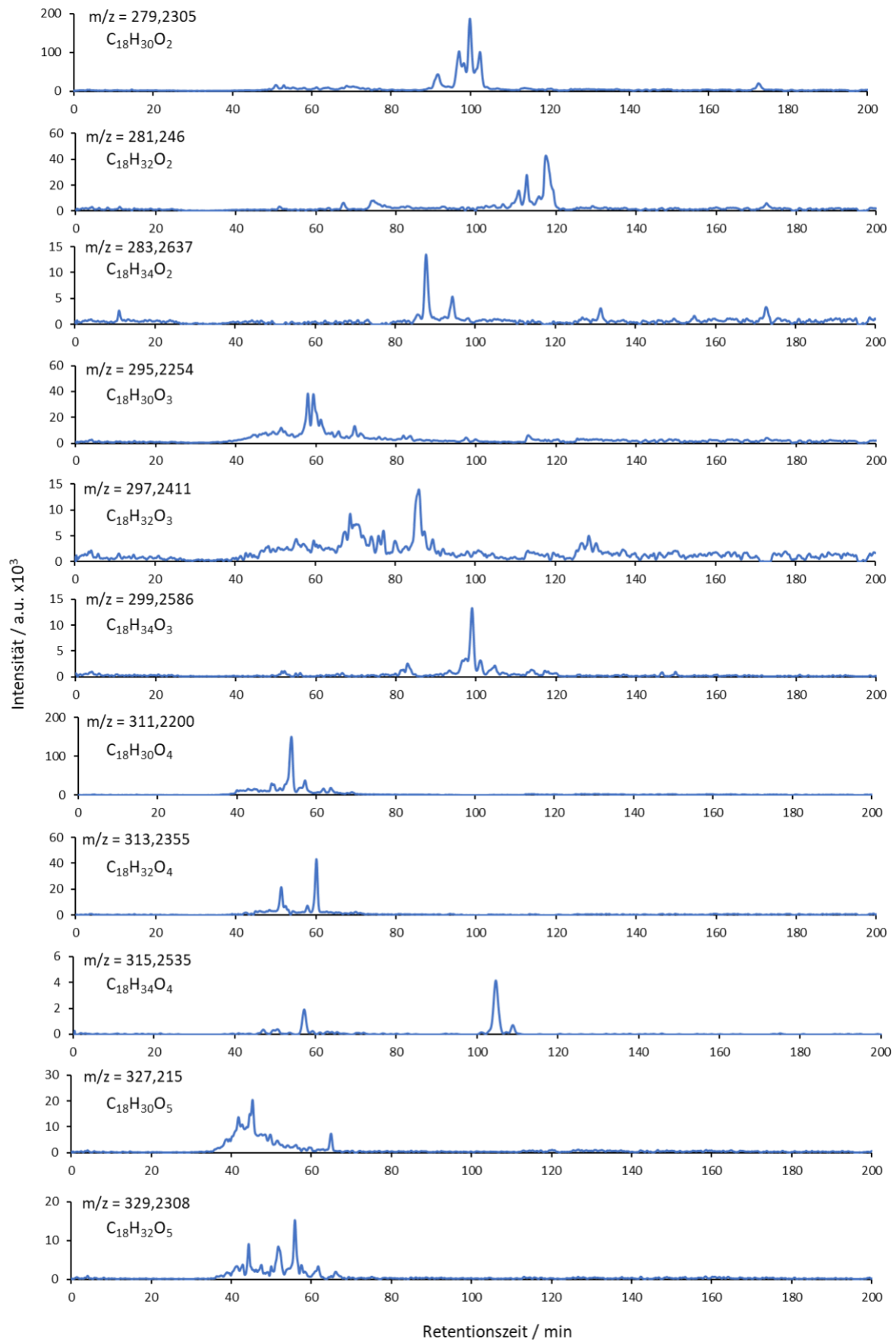


Abbildung 37: Basispeakchromatogramme der Carbonsäureverbindungen in 24 Stunden gealtertem RME.

Außerdem kann allgemein eine Abnahme der Intensitäten hin zu stärkerer Oxidation beobachtet werden. Da sich die Oxidationsprodukte im Laufe der Alterung zuerst ausbilden, haben die nicht oxidierten Verbindungen im Vergleich zu den oxidierten Verbindungen mehr Zeit zu hydrolysieren, wodurch deren Anteil größer sein muss. Aus den vorliegenden Daten können keine Unterschiede in der Säurebildung ausgemacht werden, die nicht auf den unterschiedlichen Anteil von C18:1 ME, C18:2 ME und C18:3 ME im RME zurückgeführt werden könnte.

### 6.3 Zeitlicher Verlauf der RME Alterung

Die Untersuchungen der Alterungsprodukte mit Strukturaufklärung und mechanistischer Betrachtung stellen den ersten Schritt zum Verständnis der RME Alterung dar. Der zweite Schritt ist die Untersuchung der Kinetik der RME Alterung. Der kinetischen Untersuchung liegt die Nachverfolgung der chemischen Änderungen über den zeitlichen Verlauf der Alterung zu Grunde. Dazu sind im Rancimat RME Kraftstoffproben im Zeitraum von 1 bis 400 Stunden gealtert. Von allen unterschiedlich lange gealterten Proben werden mit der Massenspektrometrie die Alterungsprodukte gemessen. Damit können einzelne Massen über den Alterungszeitraum von 400 Stunden verfolgt werden. Der erhaltene zeitliche Verlauf ist, nach Produktkategorien unterteilt, in Abbildung 38 dargestellt. Die Kategorien entsprechen den in Kapitel 6.1 eingeführten und diskutierten Kategorien. Aufbauend auf der Unterteilung der Kategorien erfolgt die Diskussion der Ergebnisse in Abbildung 38 für jede der Kategorien einzeln. Abbildung 38 zeigt die Intensitäten einzelner Massen in Abhängigkeit der Alterungsdauer. Bei den Ausgangsprodukten werden für die RME Alterung lediglich die C18 ME und die sich daraus resultierenden Verbindungen betrachtet. Die abgebildeten Intensitäten erlauben ohne eine Referenzmessung der jeweiligen Verbindungen keine direkte Korrelation mit der eigentlich vorliegenden Konzentration. Das liegt an der unterschiedlichen Ionisierung der Verbindungen. Die qualitative Betrachtung ohne direkte Korrelation der Konzentration, unter Betrachtung des Einsetzens der Bildung und dem zeitlichen Verlauf, ermöglichen bereits die Analyse der Alterungsdynamik. Die in Abbildung 38 dargestellten zeitlichen Verläufe werden im Weiteren separat für jede Kategorie einzeln diskutiert.

#### 6.3.1 Ausgangsprodukte

Bei der Betrachtung der Ausgangsprodukte wird die unterschiedliche Ionisierung deutlich sichtbar. C18:3 ME kommt im RME in weit geringerer Konzentration vor als C18:2 ME bzw. C18:1 ME.<sup>[33]</sup> Die Intensität von C18:3 ME liegt jedoch um Größenordnungen über dem von C18:2 ME und C18:1 ME. Für die Ausgangsprodukte mit ihrer geringen Polarität gilt dies wie gezeigt strikt. Für die Oxidationsprodukte kann näherungsweise eine Unterscheidung in Betracht gezogen werden. Das liegt an der zunehmenden Polarität der Alterungsprodukte, wodurch diese im optimalen Einsatzbereich der der APCI liegen. Trotzdem ist ohne eine Referenzbestimmung der jeweiligen Verbindungen kein exakter Konzentrationsvergleich möglich. Die relative zeitliche Abnahme, welche C18:3 ME in Abbildung 38 aufweist, bestätigt die leichtere Oxidation der bisallylischen Positionen. Der verwendete RME weist im Rancimat eine Induktionszeit von vier Stunden auf. Durch die beiden bisallylischen Positionen im C18:3 ME tritt jedoch bereits innerhalb der Induktionszeit eine leichte Abnahme auf, welche die hohe Anfälligkeit gegenüber Oxidation widerspiegelt. Nach einer Alterungsdauer von vier Stunden erfolgt ein sprunghaft zunehmender Abbau von C18:3 ME und das Einsetzen des Abbaus von C18:2 ME und C18:1 ME. C18:1 ME mit der allylischen Positionen im Molekül nimmt nach Ablauf der Induktionszeit kontinuierlich ab. Aus Abbildung 38 kann bis 48 Stunden Alterung das Vorliegen von C18:1 ME abgelesen werden. Durch den großen Maßstab der Intensität wird im Bereich zwischen 48 und 400 Stunden der Verlauf nicht mehr aufgelöst. Es kann jedoch bis 400 Stunden Alterung noch unoxidiertes C18:1 ME nachgewiesen werden.

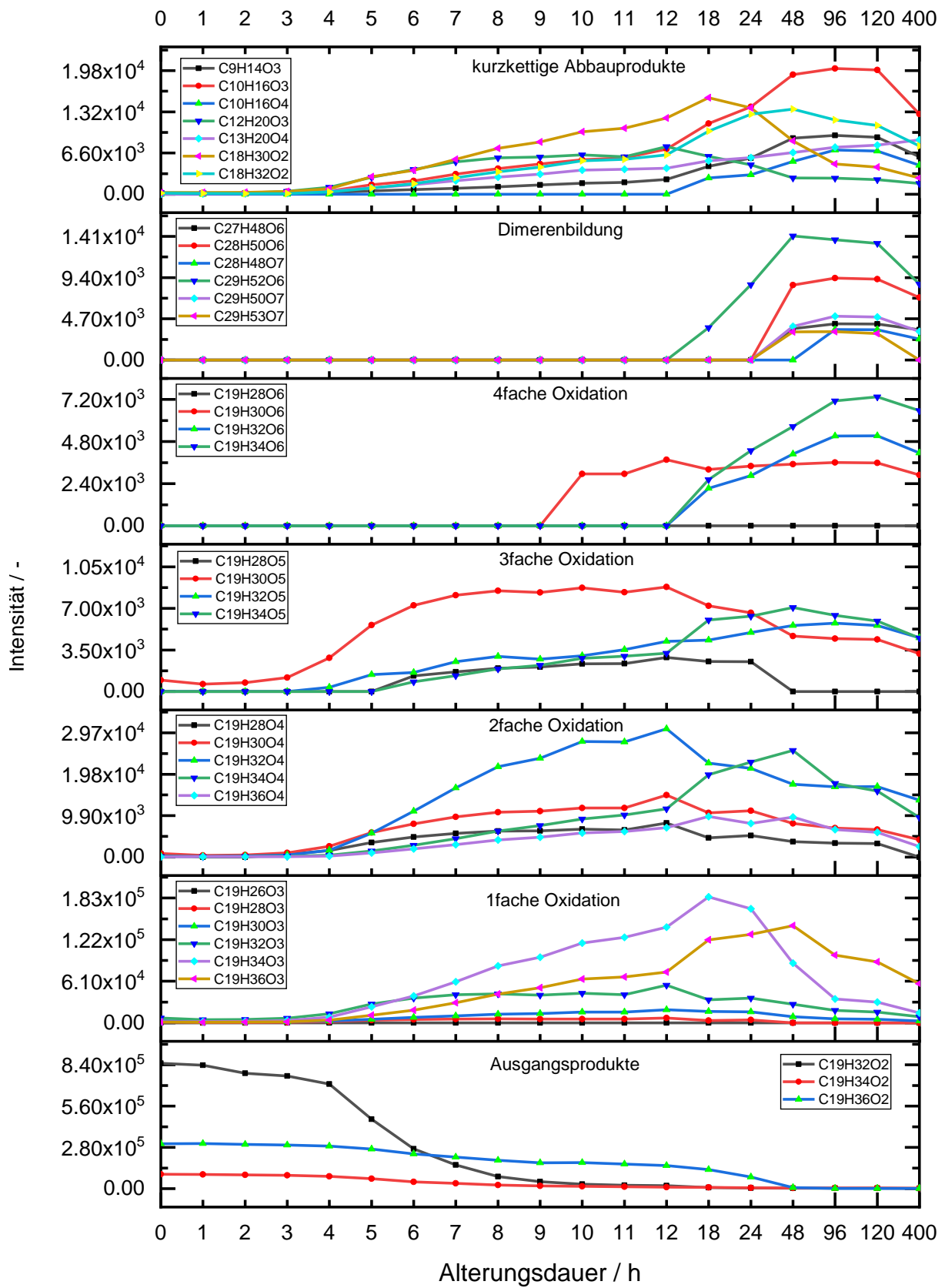


Abbildung 38: Zeitlicher Verlauf der Alterung von RME.

### 6.3.2 Einfache Oxidationsprodukte

Bei der Betrachtung der Oxidationsprodukte gibt es eine Besonderheit, die im Laufe der Diskussion genauer herausgearbeitet wird. Durch bestimmte primäre Oxidation von C18 ME kann eine weitere Oxidation um Größenordnungen leichter erfolgen, als das prinzipiell passiert (siehe Abbildung 40). Aus diesem Grund spiegelt der Beginn der einfachen Oxidation nicht den bereits bei 1 Stunde einsetzenden Abbau von C18:3 ME bei den Ausgangsprodukten wider. Die allgemeine Bildung von einfachen Oxidationsprodukten beginnt ab einer Alterungsdauer von drei Stunden. Das bedeutet noch während der Induktionszeit. Da im Laufe der Induktionszeit die Konzentration der natürlichen Antioxidantien abnimmt, nimmt innerhalb der Induktionszeit die Wahrscheinlichkeit einer Oxidation zu und ein Anstieg der Oxidationsprodukte während der Induktionszeit ist zu beobachten. Die einfachen Oxidationsprodukte von C18:1 ME ( $C_{19}H_{36}O_3$ ), C18:2 ME ( $C_{19}H_{34}O_3$ ) und C18:3 ME ( $C_{19}H_{32}O_3$ ) reichern sich über die Alterungsdauer an, bis sie bei 48 h, 18 h und 12 h jeweils ein Maximum erreichen. Danach nimmt der Anteil entsprechend ab. Bei 400 Stunden Alterung sind von  $C_{19}H_{36}O_3$  nur noch signifikante Mengen vorhanden. Da die einfachen Oxidationsprodukte von C18:2 ME und C18:3 ME leichter mehrfach oxidiert werden können (bisallylische und allylische Positionen vorhanden) entspricht der Verlauf den Erwartungen. Neben den Oxidationsprodukten, die unter Erhalt der Doppelbindungsäquivalente regieren, bilden sich zusätzlich Verbindungen mit der Summenformel  $C_{19}H_{30}O_3$ , wo durch Oxidation die Doppelbindungsäquivalente um eins erhöht werden. Dabei handelt es sich um Verbindungen, bei denen die Oxidation zur Bildung einer Ketogruppe geführt hat und die drei Doppelbindungen erhalten bleiben.

### 6.3.3 Zweifache Oxidationsprodukte

Die zweifachen Oxidationsprodukte bilden sich aus ihren entsprechenden einfachen Oxidationsprodukten. Daraus resultiert eine Korrelation der zeitlichen Verläufe, die zum einen mit dem in Abbildung 28 beschriebenen Reaktionsmechanismus zu tun hat und zum anderen aus der Anzahl der bisallylischen und allylischen Positionen erklärt werden kann. Der zeitliche Verlauf von  $C_{19}H_{36}O_4$  (C18:1) folgt annähernd dem Verlauf von  $C_{19}H_{36}O_3$ . Da eine weitere Oxidation ohne Einfluss der Doppelbindung erfolgt, ist die Intensität entsprechend niedriger. Nach einer Alterungsdauer von 48 h nimmt die Intensität analog zur einfachen Oxidation wieder ab. Die Abnahme der Intensitäten liegt an den Folgereaktionen, die bei allen Kategorien auftreten. Die Ausgangsprodukte werden über die Alterungsdauer verbraucht. Dadurch werden immer weniger einfache Oxidationsprodukte gebildet. Da die einfachen Oxidationsprodukte durch weitere Oxidation, Spaltung in kurzkettige Abbauprodukte oder Dimerisierung ihrerseits verbraucht werden, markiert das Maximum das Gleichgewicht beider Einflüsse. Bei Erreichen der vierfachen Oxidation, reduziert sich der weitere Verbrauch auf die Bildung kurzkettiger Abbauprodukte und Dimere. Die kurzkettigen Abbauprodukte können durch Dimerisierung weiter reagieren. Die gebildeten Dimere können entweder durch Trimerbildung oder durch Esterhydrolyse wieder in die Monomere zerfallen. Dadurch ergibt sich in der Alterung von Fettsäuremethylestern ein dynamisches System, das auch nach 400 Stunden Alterung keinen stabilen Zustand erreicht. Bei der zweifachen Oxidation von C18:2 ME ( $C_{19}H_{34}O_4$ ) zeigt sich die abnehmende Reaktivität der allylischen Position im Vergleich zur bisallylischen Position, die bei der einfachen Oxidation primär angegriffen wird. Die Steigung des Kurvenverlaufs fällt bei der zweifachen Oxidation dadurch deutlich kleiner aus. Im Kurvenverlauf von  $C_{19}H_{34}O_4$  zeigt sich außerdem, dass das Maximum von 18 h bei der einfachen Oxidation auf 48 h bei der zweifachen Oxidation verschoben ist. Folglich verlieren die weiteren Reaktionen bei der Gleichgewichtseinstellung an Gewicht, da beide Doppelbindungen unter Bildung von Epoxiden (funktionelle Gruppen resultierend aus der Oxidation und der Doppelbindungsäquivalente) verbraucht sind.

### 6.3.4 Dreifache Oxidation

Aufgrund der größeren Anzahl an Doppelbindungen erfolgt die dreifache Oxidation bevorzugt bei C18:2 ME und C18:3 ME. Durch die mehrfache Oxidation ergeben sich in Zusammenhang mit der primären Oxidation besondere Bedingungen, die den Reaktionsverlauf mancher Verbindungen stark beeinflusst. Bei den Verbindungen mit der Summenformel  $C_{19}H_{30}O_5$  zeigt sich im Vergleich zu den anderen dreifachen Oxidationsprodukten ein frühzeitiger Beginn der Bildung und eine höhere Intensität. Der frühzeitige Beginn und insbesondere die Intensität liegen jedoch deutlich unter der einfachen und zweifachen Oxidation (unterschiedliche y-Achsen). Für die Interpretation dieses deutlich unterschiedlichen Verlaufs bei  $C_{19}H_{30}O_5$  müssen die einzelnen Konstitutionsisomere berücksichtigt werden. In Abbildung 39 ist das Basispeak-Chromatogramm für  $m/z = 339,2153$  abgebildet, das die Konstitutionsisomere durch unterschiedliche Retentionszeiten sichtbar macht. Für  $C_{19}H_{30}O_5$  können zwei Hauptprodukte identifiziert werden. Bei der Oxidation zu Verbindung 34 und 35 bilden sich jeweils eine Ketongruppe und ein Hydroperoxid. Die Verbindungen 34 und 35 unterscheiden sich dabei in der Position der Oxidation und der Lage der Doppelbindungen. Für die frühzeitige Bildung und die höhere Intensität ist Verbindung 34 verantwortlich, was aus der Betrachtung des Basispeak-Chromatogramms im zeitlichen Verlauf hervorgeht. Für die Beantwortung der Frage warum speziell diese Verbindung 34 eine im Vergleich höhere Bildungswahrscheinlichkeit besitzt, müssen die Radikalstabilitäten näher betrachtet werden.

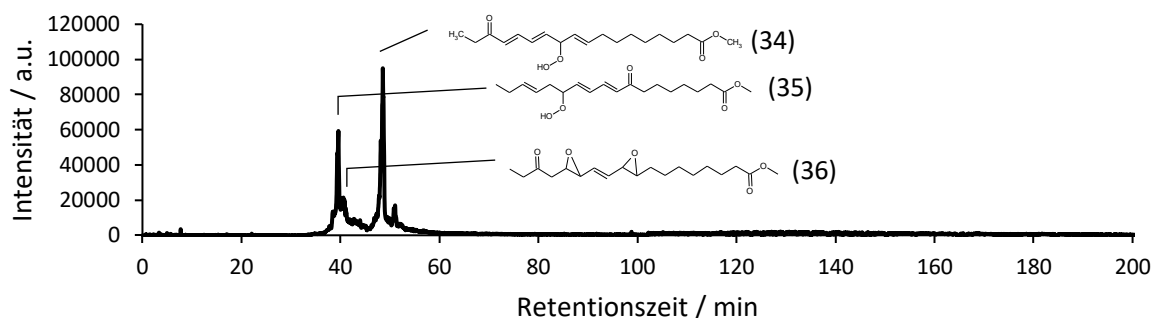


Abbildung 39: Basispeakchromatogramm für  $m/z = 339,2153$  der 18 Stunden gealterten RME Probe.

Der zeitliche Verlauf und die höhere Intensität von Verbindung 34 können durch den in Abbildung 40 veranschaulichten Reaktionsweg plausibel erklärt werden. Dabei führt eine Besonderheit im Verlauf der Oxidation zur verstärkten Ausbildung von Verbindung 34. Die zu Grunde liegende Reaktion ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Ausgangsverbindung in Abbildung 40 entsteht durch die primäre Oxidation von C18:3 ME an der bisallylischen Position, an der zu Beginn die bevorzugte Wasserstoffabspaltung erfolgt. Durch Reaktion mit molekularem Sauerstoff, der Bildung des Hydroperoxids und dem anschließenden Zerfall in das Alkoxyradikal kann durch Wasserstoffabstraktion eine Alkoholgruppe gebildet werden.<sup>[29]</sup> Aufgrund der oxidativen Reaktionsbedingungen der Alterung oxidiert die Alkoholgruppe weiter zum Keton. Wegen der speziellen Anordnung des Ketons relativ zu den Doppelbindungen ergibt sich bei der in Abbildung 40 markierten C-H Bindung eine niedrigere Dissoziationsenergie, als es bei der ohnehin sehr reaktiven bisallylischen Position der Fall ist. Das liegt an der Mesomeristabilisierung über acht Kohlenstoffe und dem Carbonylsauerstoff. Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über ein derart ausgedehntes  $\pi$ -System bedeutet eine starke Stabilisierung des Radikals, wodurch die erhöhte Bildungstendenz resultiert. Das mit den fünf mesomeren Grenzstrukturen in Abbildung 40 gezeigte delokalisierte Radikal ist unter Berücksichtigung aller theoretischen Kombinationen der drei Doppelbindungen und der Oxidation das theoretisch stabilste Radikal, das mit C18:3 ME bei der Alterung überhaupt entstehen kann. Jedoch ergibt sich aus der selektiven Bildung von Verbindung 34 eine weitere Fragestellung, warum die Hydroperoxidgruppe



entsprechend der möglichen Delokalisierung des Radikals nicht noch an weiteren Positionen erfolgt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass bei Hydroperoxiden unter thermischen oder fotochemischen Bedingungen leicht die O-O Bindung gespalten werden kann. Die Spaltung hängt dabei von der Dissoziationsenergie der O-O Bindung ab, die durch ein größeres konjugiertes System herabgesetzt wird. Erfolgt die Oxidation unter Hydroperoxidbildung endständig im delokalisierten System, liegt eine größere Mesomerstabilisierung vor als bei Verbindung 34. Durch die niedrigere resultierende Dissoziationsenergie wird die Peroxidspaltung wahrscheinlicher und das gebildete Alkoxyradikal ist stabiler. Es kommt nicht zu einer Anreicherung dieser Verbindung im Alterungsverlauf. Durch die höhere Stabilität erhöht sich außerdem die Wahrscheinlichkeit, dass Folgereaktionen ablaufen, die durch C-C Spaltung kurzkettige Abbauprodukte bilden. Bei den weiteren dreifachen Oxidationsprodukten mit den Summenformeln  $C_{19}H_{34}O_5$ ,  $C_{19}H_{32}O_5$  und  $C_{19}H_{28}O_5$  ergibt sich ein ähnlicher zeitlicher Verlauf zueinander, wobei  $C_{19}H_{28}O_5$  bei 24 Stunden das Intensitätsmaximum erreicht und Folgereaktionen so stark dominieren, dass die Intensität sprunghaft abfällt.

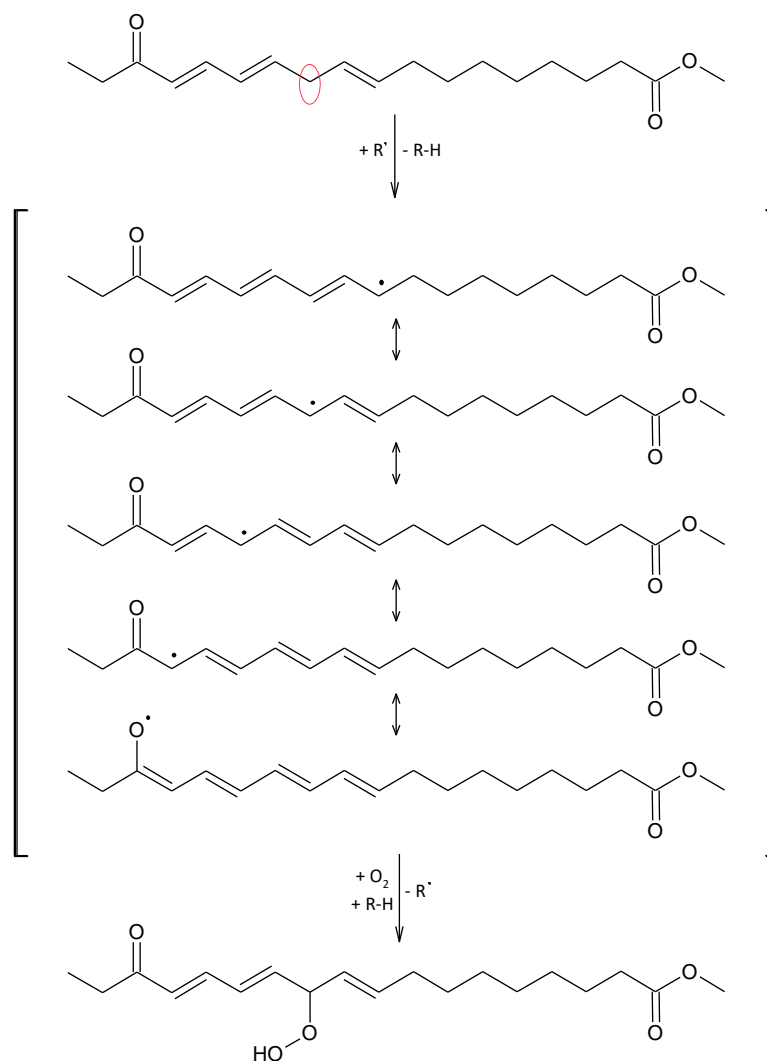


Abbildung 40: Oxidation von Verbindung 34.

### 6.3.5 Vierfache Oxidation

Mit zunehmender Oxidation nimmt die Intensität der Oxidationsprodukte allgemein immer weiter ab. Im Vergleich zu den ein- bis dreifach Oxidationen setzt die vierfache Oxidation erst zeitverzögert bei 9 bzw. 12 Stunden ein. Die Verbindungen mit der Summenformel  $C_{19}H_{30}O_6$  entstehen ab einer Alterungsdauer von 9 Stunden. Der im Vergleich zu  $C_{19}H_{32}O_6$  und  $C_{19}H_{34}O_6$  frühere Beginn der Entstehung geht wahrscheinlich auf die gleiche bessere Mesomerstabilisierung einiger Verbindungen zurück, wobei  $C_{19}H_{30}O_5$  wahrscheinlich Vorläuferverbindungen darstellen.  $C_{19}H_{32}O_6$  und  $C_{19}H_{34}O_6$  als Vierfachoxidationsprodukte von C18:2 ME bzw. C18:3 ME bilden sich nach ca. 12 Stunden Alterung, wobei nach 120 Stunden ein leichter Rückgang zu verzeichnen ist.

### 6.3.6 Kurzkettige Abbauprodukte

Unter kurzkettigen Alterungsprodukten sind alle Verbindungen aufgeführt, die weniger als 19 Kohlenstoffe aufweisen. Dazu zählen Säuren, die aus Esterhydrolyse entstehen und einen Kohlenstoff weniger besitzen. Andere kurzkettige Abbauprodukte stellen Spaltprodukte von oxidierten Verbindungen dar und haben eine Kohlenstoffanzahl zwischen neun und dreizehn. Die kurzkettigen Abbauprodukte entstehen nach der Induktionszeit von 4 Stunden und reichern sich im Laufe der Alterung an. Produktabhängig tritt bei allen Verbindungen ab einer gewissen Alterungsdauer ein Intensitätsrückgang auf, der zum Teil ab 12 Stunden oder erst nach 120 Stunden Alterung zu beobachten ist. Die Entstehung der kurzkettigen Alterungsprodukte steht mit der Bildung der Dimere in Beziehung, da diese die Vorstufe darstellen.

### 6.3.7 Dimerbildung

Durch weitere Oxidation der kurzkettigen Abbauprodukte zu Carbonsäuren kann durch Veresterung eine Dimerisierung stattfinden (siehe Kapitel 6.2.4). Wie auch die vierfache Oxidation tritt die Dimerisierung erst zeitverzögert nach der Induktionszeit ein. Je nach Verbindung liegt der Beginn der Entstehung zwischen 12 und 24 Stunden. Die verzögerte Bildung der Dimere lässt sich mit zwei Gründen plausibel erklären. Zum einen weisen alle Verbindungen eine unterschiedliche Tendenz zur Oxidation auf.<sup>[51]</sup> Es muss zwischen der Oxidation von Doppelbindungen, Alkoholen und Aldehyden unterschieden werden, die unterschiedlich leicht ablaufen kann. Zum anderen müssen die Monomere der Dimerisierung in ausreichender Konzentration vorliegen und nachgebildet werden. Auf der einen Seite können die Aldehyde der kurzkettigen Abbauprodukte leicht zur Carbonsäure oxidiert werden. Die Alkohole des C18 ME Monomers werden stark durch die diffusionskontrollierte Wasserstoffabstraktion in Konkurrenz mit der intramolekularen Epoxidbildung beeinflusst. Auf der anderen Seite können die Alkoholgruppen unter den oxidativen Bedingungen weiter zu Ketonen oxidiert werden. Folglich muss sich ein Gleichgewicht einstellen, bei dem ausreichend Monomere für die Dimerisierung vorliegen, was in der verzögerten Bildung resultiert.

Durch den Rückgang der Dimere, wie auch der anderen Oxidationsprodukte ab einer Alterungsdauer von ca. 120 Stunden resultiert ein zu diesem Alterungszeitpunkt bereits hochviskoser Kraftstoff, der sich jedoch weiterhin dynamisch verändert. Diese Dynamik ergibt sich aus der Reversibilität der Dimerisierung, wodurch die Zusammensetzung sich stetig verändern wird. Durch den Prozess der Oxidation und der damit verbundenen Spaltung der Oxidationsprodukte läuft hingegen ein irreversibler Vorgang ab, der im Laufe der Alterung den Kraftstoff kontinuierlich in kleinere Abbauprodukte zersetzt. Es erfolgt ein Masseverlust durch das Austragen leichtflüchtiger Verbindungen. Mit zunehmender Alterung führt die zunehmende Konzentration an Monomeren mit unter Umständen sogar zwei funktionellen Gruppen (Alkohol, Carbonsäure) zu einer Tri- oder Tetramerisierung aber vor allem zu einer zunehmenden Oxidation der Moleküle.

## 6.4 Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf das Alterungsverhalten

Neben der Alterung von RME als Reinkomponente ist der Einfluss von Blendkomponenten auf das Alterungsverhalten von RME von besonderem Interesse, da Biodiesel auf dem Markt auch mit einer Beimischung von bis zu 7 % eingesetzt wird. Im Fokus der Untersuchungen steht nicht die aktuelle Formulierung der Kraftstoffe, sondern vielmehr eine zukünftige Anwendung. Aus diesem Grund wird RME mit zwei weiteren regenerativen Kraftstoffen, hydriertes Pflanzenöl (HVO) und Polyoxymethyldimethylether (OME), in Form von binären und ternären Mischungen auf Alterung untersucht. HVO und RME sind bereits etablierte regenerative Kraftstoffe und somit für zukünftige Kraftstoffformulierungen von großem Interesse. Binäre und ternäre Mischungen aus RME, OME und HVO sind außerdem wegen den Polaritätsunterschieden zwischen HVO und OME bzw. RME interessant. HVO und OME bilden bei Raumtemperatur noch homogene Mischungen, bilden jedoch bereits bei 20 °C eine Mischungslücke aus. Wird zu HVO/OME Mischungen RME beigemischt kann ab 20 % Beimischung die Phasentrennung verhindert werden. Mit den Untersuchungen soll der Einfluss der Mischbarkeit auf die Alterung von RME diskutiert werden. In Abbildung 41 sind die dafür jeweils gealterten Zusammensetzungen als Punkte markiert. Das gesamte Experiment ist im Simplex lattice design ausgelegt und enthält auf den Dreieckseiten jeweils binäre und in der Dreiecksfläche ternäre Mischungen. Im Simplexdiagramm repräsentiert jede Seite des Dreiecks die jeweilige Beimischung der Komponente von 0 bis 100 vol%. Die Ecken des Dreiecks stellen die Reinkraftstoffe dar. Der Mittelpunkt des Simplex entspricht hier einer Zusammensetzung von 33,3 % RME, 33,3 % OME und 33,3 % HVO. Die einzelnen Proben sind in Volumenprozent angemischt und mit der Petrooxy-Methode gealtert. Die Petrooxy-Methode ist hier wegen der Leichtflüchtigkeit von OME gewählt. Im Rancimat würde das vorzeitige Austragen des OME Anteils zu einer kontinuierlichen Abnahme des OME Anteils über die Alterungsdauer resultieren. Um dies zu vermeiden, sind die Proben mit der Petrooxy-Methode bei 130 °C und bis zu einem Druckabfall von 20 % gealtert. Zuerst wird die Mischbarkeit im ungealterten und gealterten Zustand betrachtet und im zweiten Schritt wird die Alterung von RME mit der hochauflösenden Massenspektrometrie untersucht und mit der Mischbarkeit diskutiert.

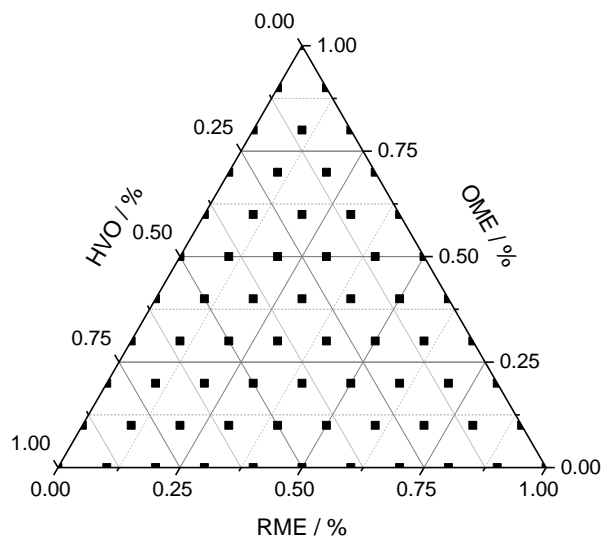


Abbildung 41: Übersicht der gealterten Kraftstoffzusammensetzungen. Beimischung der Kraftstoffe in Volumenprozent.

In Abbildung 42 ist die Mischbarkeit vor und nach der Alterung dargestellt. Dabei ist mit der farbkodierten Temperaturskala jeweils die Temperatur angegeben, bei der eine Phasentrennung auftritt. Im ungealterten Zustand liegt bei den binären Mischungen von OME und HVO ab 20 °C eine Phasentrennung vor. Mit zunehmenden RME Anteil wird die Temperatur, bei der die Phasentrennung einsetzt, zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei 10 % RME Anteil liegt die Phasentrennungstemperatur zwischen 0 °C und -5 °C. Mit 20 % RME Beimischung ist bis -20 °C eine phasenstabile Mischung gewährleistet.

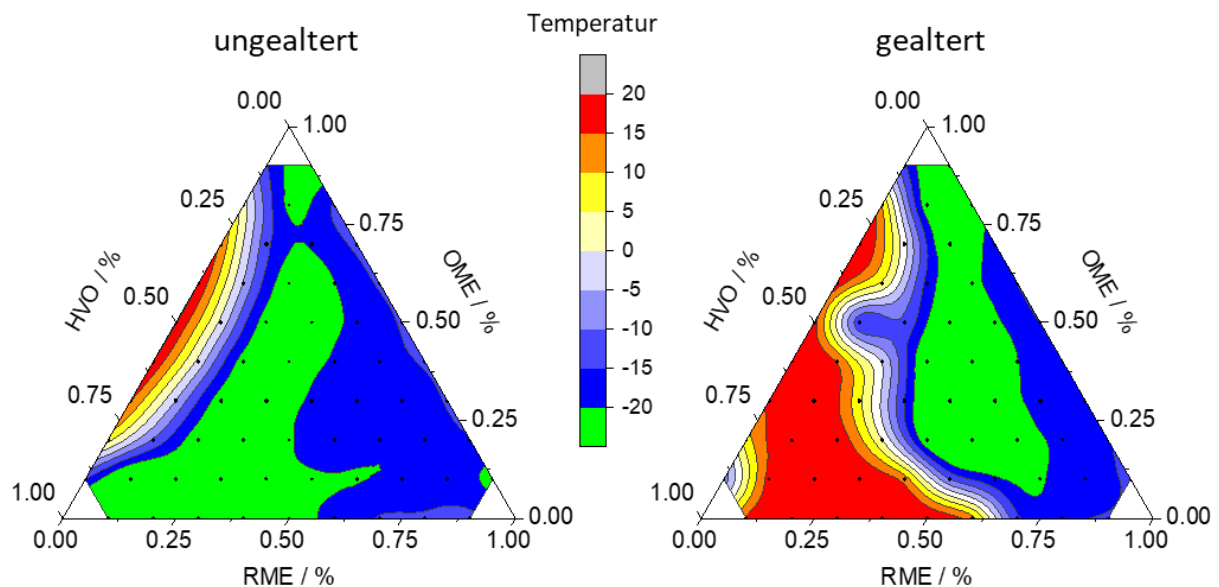


Abbildung 42: Temperaturabhängige Phasentrennung von ungealterten und gealterten Mischungen aus RME/OME/HVO.

In Abhängigkeit der Zusammensetzung liegen im System RME, OME und HVO temperaturstabile Mischungen (grüner Bereich) vor. Durch die Alterung der Kraftstoffmischungen verändert sich die Mischbarkeit. Allgemein ausgedrückt ändert sich durch Oxidation die Polarität des Kraftstoffs. Die drei Kraftstoffkomponenten RME, OME und HVO besitzen jeweils unterschiedliche Oxidationsgeschwindigkeiten. Bestimmt werden kann dies durch die Zeitspanne, bis der Druckabfall in der Petrooxy 20 % erreicht. Die Anfälligkeit gegenüber Oxidation nimmt von RME (14,31 min) über OME (87,96 min) zu HVO (240,13 min) ab. Durch die unterschiedliche Oxidationsstabilität von RME, OME und HVO altert RME bevorzugt. Damit kann die Mischbarkeit im gealterten Zustand plausibel erklärt werden. Die Polaritätsunterschiede von RME, OME und HVO können durch die Messung der Permittivität in Zahlen verdeutlicht werden. HVO besitzt eine relative Permittivität von  $\epsilon_r = 2,05$ , RME von  $\epsilon_r = 3,27$  und OME  $\epsilon_r = 4,09$ . Durch die Zugabe von RME zu OME und HVO wird die Mischbarkeit verbessert (Phasentrennungstemperatur fällt zu niedrigeren Temperaturen). Dies liegt zum einen an der Polarität, die zwischen HVO und OME liegt und zum anderen an der amphiphilen Struktur von RME. Das bedeutet RME besitzt eine polare Estergruppe und einen unpolaren Alkylrest. Dadurch wird RME zum Lösungsvermittler zwischen OME und HVO. Durch die Alterung wird jedoch primär RME oxidiert. Eine Oxidation bedeutet eine Zunahme der Polarität, wodurch die Lösungsvermittlerrolle bei zunehmender Alterung irgendwann nicht mehr gegeben ist. Dadurch dehnt sich der rote Bereich in Abbildung 42 rechts im Vergleich zu den ungealterten Kraftstoffen (links) aus. Die gleiche Ursache liegt auch bei den binären Mischungen aus HVO und RME vor. Bei hohem HVO Anteil liegt die Polarität der Kraftstoffmischung relativ niedrig (HVO ist unpolar). Die während der Alterung gebildeten Oxidationsprodukte besitzen eine höhere Polarität. Der Polaritätsunterschied zwischen unpolarem HVO und den polaren Oxidationsprodukten führt analog wie bei HVO/OME Mischungen zu einer

Phasenseparation. Diese allgemeine Interpretation wird im Folgenden durch eine detailliertere Betrachtung der Alterungsprodukte vertieft. Dazu werden die gealterten Proben mit der hochauflösenden Massenspektrometrie untersucht. Die Untersuchung bezieht sich speziell auf die Bildung von Oxidationsprodukten von RME. Dabei werden die einzelnen Kategorien der Oxidationsprodukte separat diskutiert. Aus Kapitel 6.3.7 ist bekannt, dass im Zeitverlauf der Alterung von RME eine Dimerenbildung erst nach einer gewissen Zeit eintritt. Die Alterung bei 130 °C und einer Druckabnahme von 20 % in der Petrooxy führen noch nicht zur Ausbildung von längerkettigen Alterungsprodukten. Deshalb werden im Folgenden nur die 1 bis 4fache Oxidationsprodukte, die Bildung von kurzkettigen Alterungsprodukten sowie die Säurebildung diskutiert.

#### 6.4.1 Einfache Oxidation

Für die einfachen Oxidationsprodukte sind in Abbildung 43 vier Massen mit den Summenformeln  $C_{19}H_{30}O_3$ ,  $C_{19}H_{32}O_3$ ,  $C_{19}H_{34}O_3$  und  $C_{19}H_{36}O_3$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung in vier Simplexdiagrammen abgebildet. Die einzelnen Summenformeln beschreiben dabei mehrere Verbindungen (Konstitutionsisomere). Das liegt daran, dass durch mehrere Doppelbindungen die Oxidation an unterschiedlichen Positionen im Molekül erfolgen kann. Aus den Summenformeln kann entsprechend der Anzahl der Doppelbindungsäquivalente die Precursorverbindung (C18:1 ME; C18:2 ME oder C18:3 ME) ermittelt werden.  $C_{19}H_{36}O_3$  sind die Oxidationsprodukte von C18:1 ME;  $C_{19}H_{34}O_3$  von C18:2 ME und  $C_{19}H_{32}O_3$  bzw.  $C_{19}H_{30}O_3$  von C18:3 ME. Die Verbindungen der Summenformel  $C_{19}H_{30}O_3$  unterscheiden sich von  $C_{19}H_{32}O_3$  dadurch, dass hier die Oxidation nicht unter Auflösung der Doppelbindung erfolgt ist. Durch die gezielte Untersuchung der Oxidationsprodukte von C18:1 ME; C8:2 ME und C18:3 ME kann die Bildung der Oxidationsprodukte mit der Löslichkeit in Verbindung gebracht werden.

Die Fettsäuremethylester unterscheiden sich durch die Anzahl der Doppelbindungen in ihrer Geometrie und der daraus resultierenden unterschiedlichen Intermolekularen Wechselwirkung. Die Intramolekularen Wechselwirkungen wirken sich dabei auf die Schmelzpunkte der einzelnen Fettsäuremethylester aus. Der Schmelzpunkt nimmt mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen ab. Die Doppelbindungen führen zu einer gewinkelten Struktur, wodurch die einzelnen Moleküle weniger Wechselwirkungen untereinander ausbilden können. In der Mischung mit OME führen die  $\pi$ -Bindungen zu einer besseren Wechselwirkung mit polaren Komponenten. In Abbildung 43 ist jeweils die farbkodierte Intensität als Kontourdiagramm dargestellt. Die Darstellung ist dabei für jedes Simplex so gewählt, dass die jeweils höchste Intensität mit rot und die niedrigste Intensität mit blau markiert ist. Die Intensitätsskalen sind für alle Simplexe unterschiedlich, der Farbverlauf beschreibt also lediglich die Tendenz innerhalb eines Simplex.

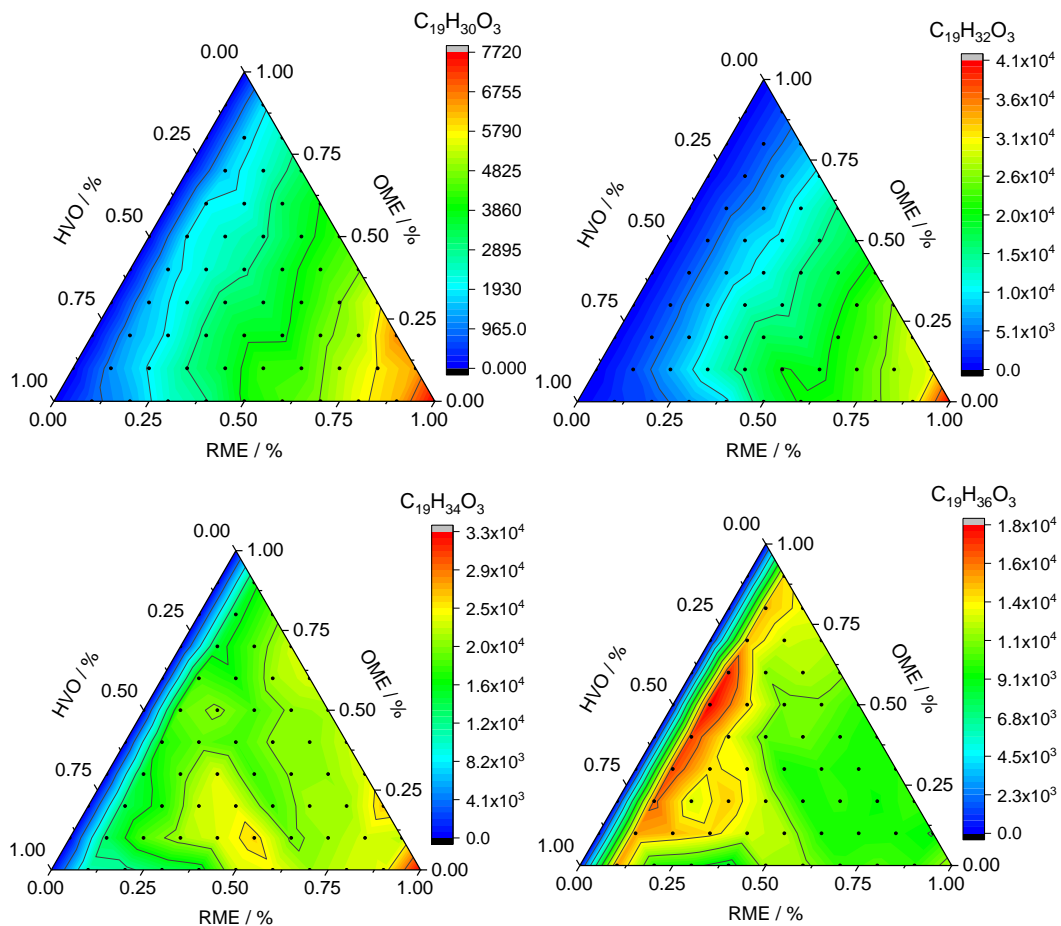


Abbildung 43: Mischungsabhängiger Intensitätsverlauf der einfachen Oxidationsprodukte  $C_{19}H_{30}O_3$ ,  $C_{19}H_{32}O_3$ ,  $C_{19}H_{34}O_3$  und  $C_{19}H_{36}O_3$ .

Für den Intensitätsvergleich müssen die in der Legende jeweils angegebenen Zahlenwerte verwendet werden. Für  $C_{19}H_{30}O_3$  ergibt sich in Abbildung 43 ein kontinuierlicher Farbverlauf entsprechend der Zunahme an RME. Je mehr RME in der Probe vorliegt, desto mehr bildet sich  $C_{19}H_{30}O_3$  aus. Dieser Trend nimmt jedoch mit abnehmender Anzahl der Doppelbindungen ab.  $C_{19}H_{30}O_3$  und  $C_{19}H_{32}O_3$  mit jeweils drei Doppelbindungen (Der Unterschied liegt nur in der Form wie das Sauerstoffatom im Molekül gebunden ist) weisen einen ähnlichen Farbverlauf auf. Bei  $C_{19}H_{34}O_3$  mit zwei Doppelbindungen bildet sich bereits ein inhomogener Verlauf mit Inselbildung aus. Bei  $C_{19}H_{36}O_3$  verschiebt sich das Maximum, das bislang bei 100 % RME lag, zu einer Beimischung von RME von 10 %. Bei den Einfachen Oxidationsprodukten in Abbildung 43 wirkt sich der Einfluss der Mischbarkeit primär auf die Oxidationsprodukte von C18:1 ME aus. Hier zeichnet sich exakt die Mischungslücke aus Abbildung 42 im Intensitätsverlauf ab. Außerdem tritt rings um die Probe mit 20 % RME/60 % HVO/20 % OME eine deutliche Inselbildung auf, die mit dem in Abbildung 42 gezeigten roten Bereich übereinstimmt. Das bedeutet, dass eine erhöhte löslichkeitsabhängige Oxidation bei C18:1 ME auftritt.

## 6.4.2 Zweifache Oxidation

Bei den zweifachen Oxidationsprodukten (Abbildung 44) ist ein zunehmend inhomogener Verlauf mit stärkerer Inselbildung zu beobachten. Nur  $C_{19}H_{30}O_3$  weist weiterhin einen dem zunehmenden RME Anteil folgenden Verlauf auf. Bereits bei  $C_{19}H_{32}O_4$  ist eine Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung zu beobachten. Weil bei der Zweifachoxidation das Edukt bereits durch die erste Oxidation eine höhere Polarität aufweist als die nicht oxidierten Fettsäuremethylester, verschiebt sich der inhomogene Verlauf zu den stärker ungesättigten Fettsäuremethylestern. Die Inselbildung bei  $C_{19}H_{32}O_4$  folgt ungefähr dem Phasentrennungstemperaturbereich von unter  $-20\text{ °C}$  in Abbildung 42 (grüner Bereich). Bei  $C_{19}H_{34}O_3$  zeichnet sich der Bereich um 10 % RME Beimischung in der Intensitätsverteilung ab. Der Bereich der maximalen Intensität ist im Vergleich zu  $C_{19}H_{36}O_3$  zu kleineren HVO Beimischungen verschoben und stärker auf einen kleinen Bereich von 20 bis 40 % HVO Beimischung beschränkt.  $C_{19}H_{36}O_4$  zeigt im Vergleich zu der ersten Oxidation ( $C_{19}H_{36}O_3$ ) einen zunehmend homogenen Verlauf. Das Maximum befindet sich bei 100 % RME. Bei 10 % RME Beimischung bildet sich lediglich ein lokales Maximum bei 10 % RME/50 % OME /40 % HVO aus. Die Messungen der zweifachen Oxidationsprodukte zeigen, dass sich die Alterung auf die unterschiedlichen Massen verschieden auswirkt. Außerdem beeinflusst die primäre Oxidation bereits das weitere Oxidationsverhalten.

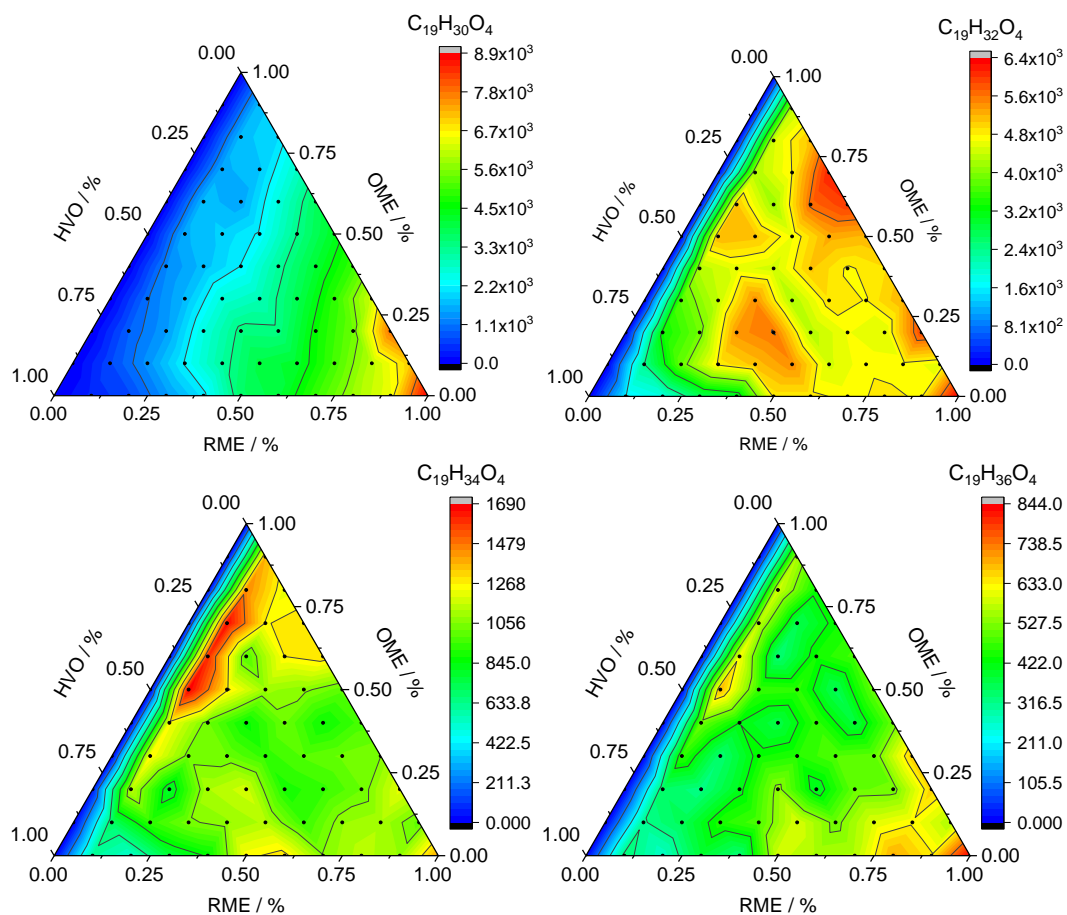


Abbildung 44: Mischungsabhängiger Intensitätsverlauf der zweifachen Oxidationsprodukte  $C_{19}H_{30}O_4$ ,  $C_{19}H_{32}O_4$ ,  $C_{19}H_{34}O_4$  und  $C_{19}H_{36}O_4$ .

### 6.4.3 Dreifache Oxidation

Bei der dreifachen Oxidation beschränkt sich die Betrachtung auf drei Summenformeln, da für C18:1 ME eine dreifache Oxidation bei dieser Alterung nicht mehr zu beobachten ist (Abbildung 45).  $C_{19}H_{30}O_5$  weist nach wie vor einen homogenen Verlauf entsprechend des RME Anteils auf. Eine denkbare Erklärung für diesen gleichbleibenden Verlauf bietet die Radikalstabilität. Die in Kapitel 6.3 gezeigten zeitlichen Verläufe konnten für  $C_{19}H_{30}O_5$  eine deutlich früher einsetzende Bildung und eine generell höhere Intensität darlegen. Als Erklärung wird die über mehrere Kohlenstoffe und einen Sauerstoffatom auftretende Mesomeriestabilisierung bei der zweifachen Oxidation aufgeführt. Durch die größere Stabilität nimmt die Reaktivität ab, wodurch diese Oxidation nicht mehr so stark diffusionskontrolliert ist. Ein eventueller Einfluss der Hydrathülle und die damit abhängige Diffusion von molekularem Sauerstoff zum Molekül würde dadurch weniger stark die Oxidation beeinflussen. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass die Ausbildung der Hydrathülle abhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung (Kraftstoffzusammensetzung) ist. Bei  $C_{19}H_{32}O_5$  ist eine deutlich ausgeprägte Inselbildung zu beobachten, die nicht mehr mit der Mischbarkeit erklärt werden kann. Gleiches gilt ebenfalls für  $C_{19}H_{34}O_5$ , wobei hier die das Maximum bei 40 % RME/60 % OME liegt. Durch die geringe Intensität ist eine tiefere Diskussion jedoch schwierig.

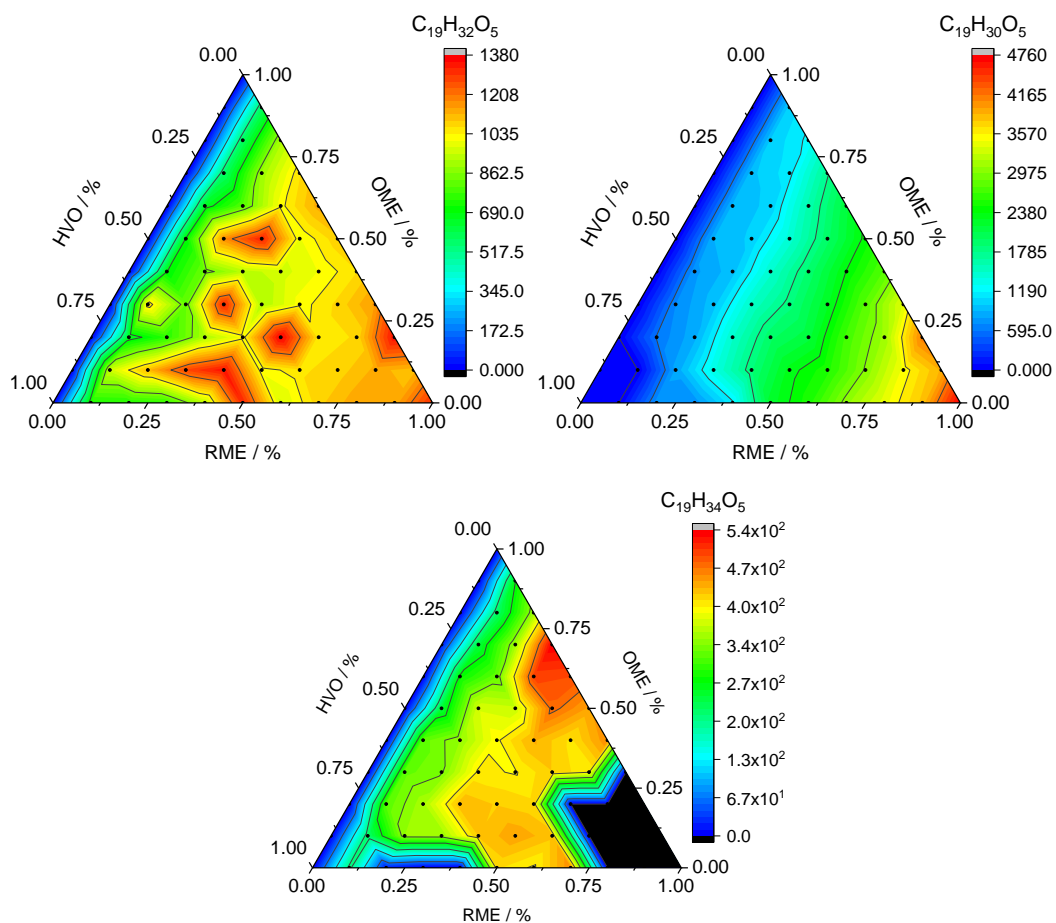


Abbildung 45: Mischungsabhängiger Intensitätsverlauf der dreifachen Oxidationsprodukte  $C_{19}H_{32}O_5$ ,  $C_{19}H_{34}O_5$  und  $C_{19}H_{36}O_5$ .



#### 6.4.4 Vierfache Oxidation

Die vierfache Oxidation (Abbildung 46) tritt nur bei den Oxidationsprodukten ausgehend von C18:3 ME auf. Deshalb reduziert sich die vierfache Oxidation auf die Summenformeln  $C_{19}H_{28}O_6$  und  $C_{19}H_{30}O_6$ . Bei  $C_{19}H_{28}O_6$  und  $C_{19}H_{30}O_6$  zeichnet sich wieder eine zunehmende Abhängigkeit mit der Phasenstabilität der Proben ab. Im roten Bereich bei den gealterten Kraftstoffen in Abbildung 42, wo eine Trübung der Proben bereits bei Raumtemperatur vorliegen, bilden sich keine vierfachen Oxidationsprodukte aus. Bei  $C_{19}H_{28}O_6$  liegt das Maximum bei 100 % RME wohingegen bei  $C_{19}H_{30}O_6$  das Maximum hin zu binären OME/RME verschoben ist.  $C_{19}H_{28}O_6$  unterscheidet sich mit einem Doppelbindungäquivalent von  $C_{19}H_{30}O_6$ . Das bedeutet, dass bei  $C_{19}H_{28}O_6$  bei der vierfachen Oxidation mehr reaktive Positionen vorliegen, an denen die Oxidation eintreten kann. Im Schritt zur vierfachen Oxidation weist  $C_{19}H_{28}O_6$  zwei Doppelbindungen zur leichten Oxidation aufweist und  $C_{19}H_{30}O_6$  nur eine. Die Auswirkung der Doppelbindungen zeigt sich auch in der Intensität, mit der beide Verbindungen generell auftreten ( $C_{19}H_{28}O_6 > C_{19}H_{30}O_6$ ). Bei stabilen Radikalen, also bei Verbindungen die bevorzugt oxidieren, wirkt sich die Mischbarkeit bzw. die Polarität der Kraftstoffmatrix weniger auf die Oxidation aus. Es resultiert ein homogener Verlauf, der dem RME-Anteil folgt. Bei niedriger Radikalstabilität und einer folglich hohen Reaktivität wirkt sich die Kraftstoffmatrix auf die Bildung der Alterungsprodukte aus.

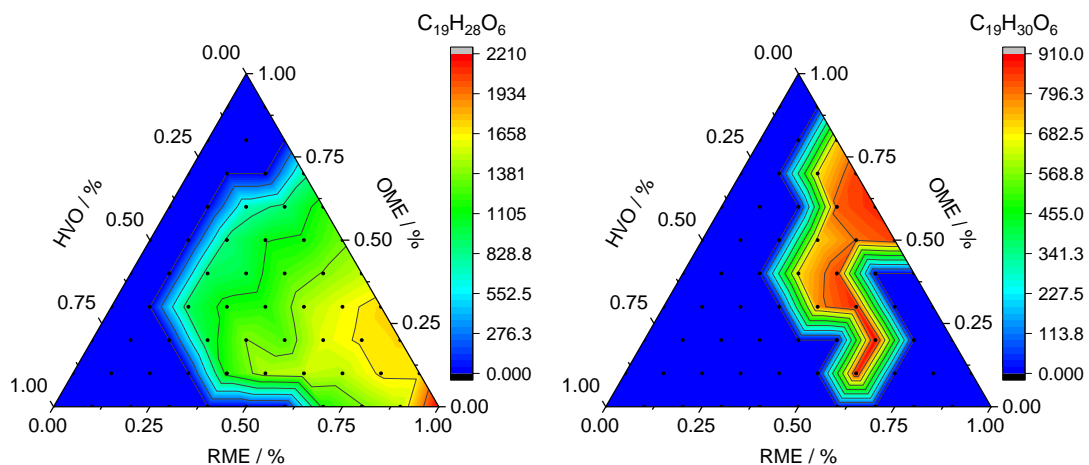


Abbildung 46: Mischungsabhängiger Intensitätsverlauf der vierfachen Oxidationsprodukte  $C_{19}H_{28}O_6$  und  $C_{19}H_{30}O_6$ .

#### 6.4.5 Kurzkettige Abbauprodukte und Säuren

Die letzte Kategorie an Alterungsprodukten sind kurzkettige Abbauprodukte (Abbildung 47), die sich aus Säuren ( $C_{18}H_{28}O_2$ ,  $C_{18}H_{30}O_2$  und  $C_{18}H_{32}O_2$ ) und Spaltprodukten ( $C_{13}H_{20}O_4$ ,  $C_9H_{14}O_3$  und  $C_{10}H_{16}O_3$ ) zusammensetzt. Die Säurebildung (Esterhydrolyse) stellt eine weitere Reaktion dar, bei der die Mischbarkeit Einfluss auf die Entstehung nimmt. Bei  $C_{18}H_{28}O_2$  (Ausgehend von C18:3 ME) liegt wie auch bei  $C_{18}H_{30}O_2$  (Ausgehend von C18:2 ME) ein homogener Verlauf entsprechend dem RME-Anteil vor. Bei C18:1 ME wird mit  $C_{18}H_{32}O_2$  wiederum das Maximum der Intensität bei 10 % RME Anteil gefunden. Es zeigt sich der gleiche Einfluss der Mischbarkeit wie bei der einfachen Oxidation. Die Untersuchungen zeigen, dass nicht nur Radikalreaktionen, die zur Oxidation führen, sondern auch die Esterhydrolyse durch die Polarität bei einfach ungesättigten Fettsäuremethylestern auswirkt.

Die Bildung von kurzkettigen Abbauprodukten folgt einem homogenen Verlauf, bei dem die Bildung mit zunehmendem RME-Anteil zunimmt.

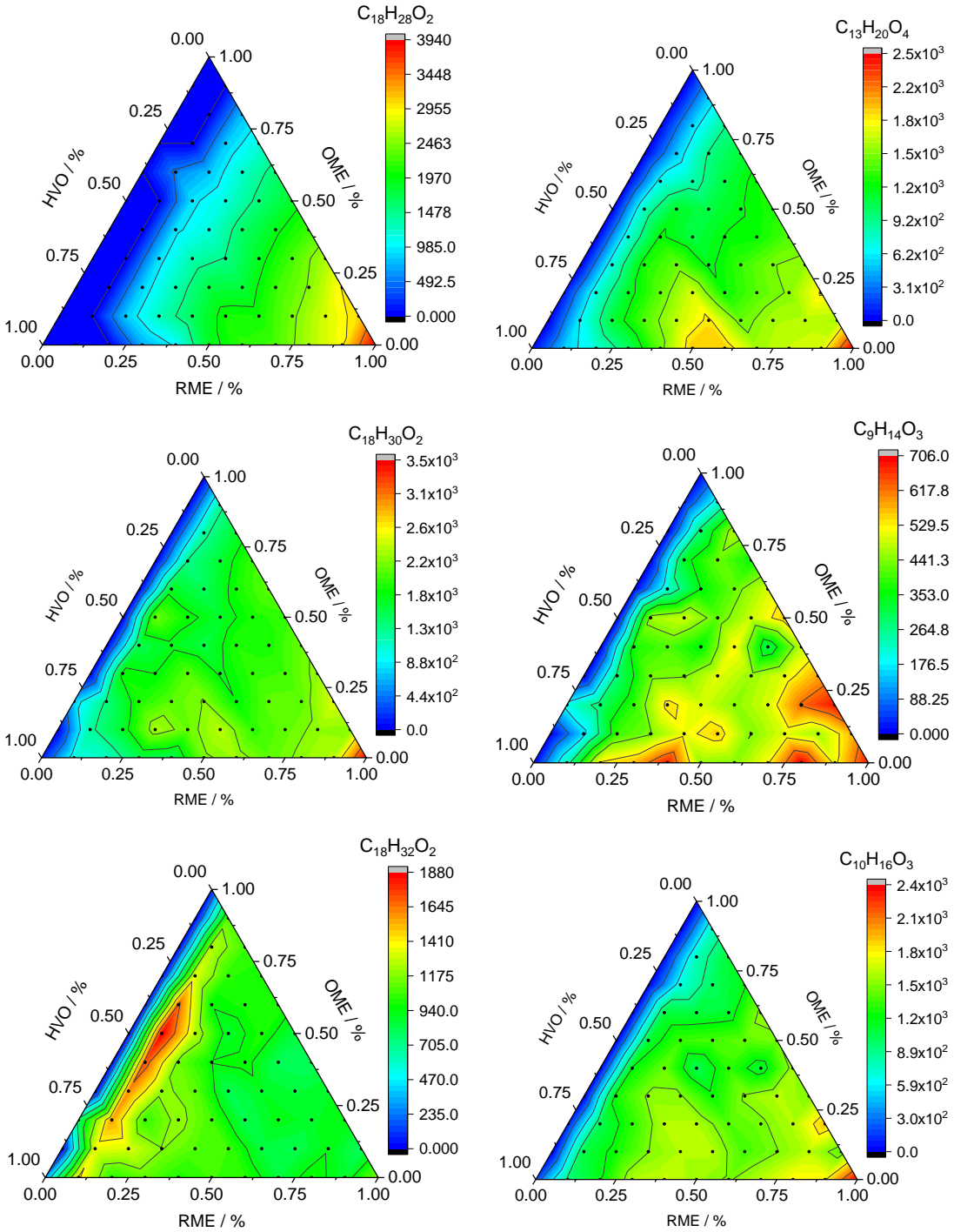
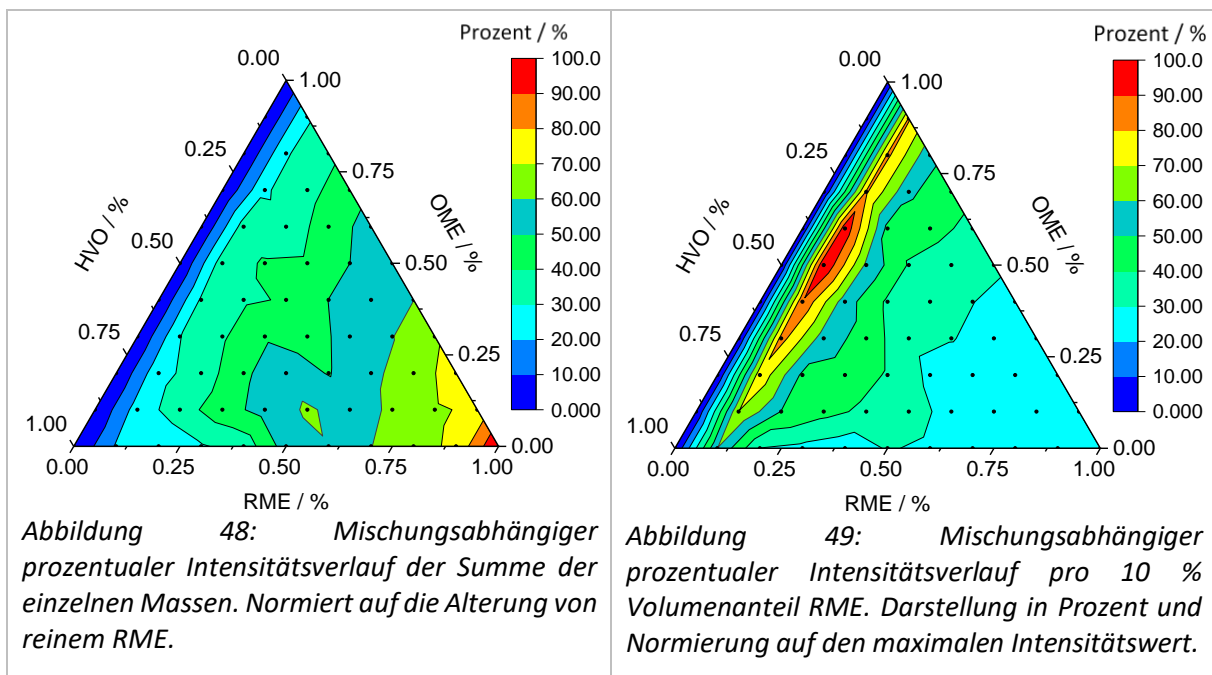


Abbildung 47: Mischungsabhängiger Intensitätsverlauf der kurzkettigen Abbauprodukte (rechts) und Säuren (links).

## 6.4.6 Einfluss des Volumenanteils von RME

Mit der massenselektiven Untersuchung der RME Alterung in Abhängigkeit der Beimischkomponenten OME und HVO wird deutlich, dass die Mischbarkeit einen Einfluss auf bestimmte Alterungsprodukte hat. Mit dieser selektiven Betrachtung stellt sich die Frage, wie sich die Mischbarkeit in der Summe auf das Alterungsverhalten auswirkt. Dazu ist in Abbildung 48 die Summe aller untersuchten Massen aufgetragen. Die Darstellung der Intensitätsskala ist in Abbildung 48 durch eine normierte Darstellung ersetzt. Die normierte Darstellung ermöglicht den Vergleich zwischen RME als Reinkraftstoff und den RME Beimischungen, in dem die Intensitäten auf den Wert von reinem RME normiert werden. Zur leichteren Nachvollziehbarkeit sind zusätzlich die Intensitäten, relativ zu reinem RME, in Prozent angegeben. Die Summe der Alterungsprodukte zeigt einen fast homogenen Verlauf entsprechend des RME Anteils. Die inhomogenen Verläufe der Oxidation ( $C_{19}H_{36}O_3$ ) und der Esterhydrolyse ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) von C18:1 ME wirken sich in der Summe durch die große Anzahl anderer Produkte nur minimal auf den Verlauf in Abbildung 48 aus. Bezieht man jedoch den prozentualen Verlauf in die Auswertung mit ein, so zeigt sich, dass im gesamten Simplex eine überproportionale Alterung auftritt. Bei einer Beimischung von 10 vol% RME ergibt die Angabe der Alterungsprodukte einen Wert, der 25 % RME. Bei zunehmendem RME Anteil nimmt die überproportionale Alterung entsprechend ab. Eine Ausnahme stellt der Bereich zwischen 40 und 60 % RME Beimischung dar, in dem über einen Beimischungsbereich von 20 vol% eine Alterung zwischen 50 und 60 % zu beobachten ist. Die Beimischung von OME und HVO führt allgemein im Vergleich zu reinem RME zu einer stärkeren Alterung pro Volumenanteil RME. Die Auswirkung der Mischbarkeit auf das Alterungsverhalten kann aus der Summe der Alterungsprodukte in Abbildung 48 durch eine Normierung auf den RME-Anteil sichtbar gemacht werden, der in Abbildung 49 gezeigt ist. Dadurch kann für alle Zusammensetzungen im Simplex die überproportionale Alterung in Prozent abgelesen werden.



Der Verlauf in Abbildung 49 stellt den überproportionalen Bereich der Alterung dar. Für jeden Punkt im Simplex ist die Alterung von 10 vol% RME dargestellt. Die Alterung pro 10 vol% RME ist dabei auf die größte auftretende überproportionale Alterung normiert. Die Darstellung in Abbildung 49 ermöglicht eine einfache Beurteilung des überproportionalen Einflusses, die durch die weitere Normierung nur noch eine relative Aussagekraft besitzt. Die absolute überproportionale Alterung muss

aus Abbildung 48 entnommen werden. Durch die relative Darstellung können jedoch auch kleine Änderungen der überproportionalen Alterung dargestellt werden. Die relative Darstellung in Abbildung 49 zeigt, dass bei einer Zusammensetzung von 10 % RME und 50 % OME /40 % HVO bzw. 60 % OME /30 % HVO die überproportionale Alterung das Maximum aufweist. Innerhalb der 10 % RME Beimischung nimmt die Alterung ausgehend vom Maximum wieder ab. Der Verlauf mit dem Maximum der Alterungsbildung pro Volumenanteil entspricht der Mischungslücke, die sich bei 10 % RME ausgehend von und 50 % OME /40 % HVO bzw. 60 % OME /30 % HVO bei niedrigen Temperaturen ausbildet. Die Zusammensetzung am Maximum stellt auf Basis der Phasentrennungsuntersuchungen in Abbildung 42 die Zusammensetzungen dar, die die schlechteste Mischbarkeit aufweisen. Das Simplex kann entsprechend dem Verlauf in Abbildung 49 in zwei Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich umfasst die Region mit 10 und 20 % RME Beimischung, in der die Alterung verstärkt eintritt und die Mischbarkeit bei niedrigen Temperaturen (bis -20 °C) nicht vollständig gegeben ist. Der zweite Bereich umfasst die hohen RME Beimischungen ab 60 % RME, in dem die überproportionale Alterung am niedrigsten ausfällt. Zusammen mit dem Einfluss der Phasentrennung aus Abbildung 42 kann aus Abbildung 49 die optimale Kraftstoffzusammensetzung mit 60 % RME/20 % OME /20 % HVO im System RME/OME/HVO angegeben werden.

Mit den vorgestellten Ergebnissen der mischungsabhängigen Alterung konnte anschaulich gezeigt werden, dass die Kraftstoffzusammensetzung einen Einfluss auf die Alterung aufweist. Eine optimierte Kraftstoffformulierung stellt somit ein Konzept zur Verbesserung der Alterungsstabilität dar, die sich synergistisch mit einer Additivierung mit Antioxidantien verstärkt. Wird durch die Zusammensetzung die Oxidation minimiert, so werden zusätzlich die zugefügten Antioxidantien langsamer verbraucht. Mit der Beimischung von RME muss dahingehend jedoch abgewogen werden, dass mit mehr RME auch mehr leicht oxidierbarer Kraftstoff in der Formulierung vorliegt. Das bedeutet die Induktionszeit wird bei gleicher Additivierung durch mehr RME verkürzt. Der Einfluss der Polarität auf die Alterung stellt einen antagonistischen Zusammenhang mit der Induktionszeit dar. Wird der RME Anteil verringert, so sinkt die Mischungsstabilität und die Induktionszeit nimmt durch weniger RME zu. Wird der RME Anteil erhöht nimmt die Mischungsstabilität zu, die Induktionszeit nimmt ab, jedoch liegt eine verbesserte Alterungsstabilität pro Volumenanteil RME vor. Speziell für die Mischungen aus RME/OME/HVO muss durch die Polaritätsunterschiede der Komponenten primär die Mischungsstabilität berücksichtigt werden. Im Rahmen einer stabilen Mischung kann dann jedoch gezielt eine Optimierung der Alterungsstabilität erfolgen. Dabei bietet das System RME/OME/HVO genügend Freiheitsgrade, dass bei der Optimierung auch der Kraftstoffverfügbarkeit Rechnung getragen werden kann.

## 7. Additivuntersuchungen

Die Untersuchungen in Kapitel 6 zeigen deutlich, dass die Kraftstoffalterung bei RME zu einer erheblichen chemischen Veränderung führt, die wiederum eine Änderung der physikalischen Parameter wie Dichte und Viskosität verursacht. Aus diesem Grund kommt der Additivierung von Kraftstoffen eine ganz besondere Bedeutung zu. Die Alterungsstabilität wird bei Kraftstoffen entweder mit dem Rancimat-Test oder dem Petrooxy-Test bestimmt. Der Messparameter ist die Induktionszeit, die angibt ab welcher Zeit die Antioxidantien verbraucht sind. Für die Suche nach neuen Antioxidantien wird als Ansatzpunkt, die während der Alterung von Kraftstoffen auftretende Säurebildung, verwendet. Viele ablaufende Reaktionen können durch eine Säurezugabe katalysiert werden.<sup>[52]</sup> Wird die Säure im Kraftstoff durch die Zugabe eines basischen Antioxidanz abgefangen, sollten sich die Alterungsreaktionen verlangsamen. Das gilt vor allem für Fettsäuremethylester, die durch Esterhydrolyse sog. freie Fettsäuren bilden können.<sup>[53]</sup> Das bedeutet, dass bei FAME zwei Reaktionen berücksichtigt werden müssen. Zum einen die Esterhydrolyse, die durch Temperatur und Säure

beschleunigt werden kann und zum anderen die Oxidation durch molekularen Sauerstoff. Als basische Verbindung wird im Folgenden Tributylamin (TBA) auf seine antioxidativen Eigenschaften untersucht. Im ersten Teil wird durch hochauflösende Massenspektrometrie der Einfluss von TBA auf die Säurebildung und die Oxidation ermittelt. Im zweiten Teil wird TBA mit sechs weiteren handelsüblichen Additiven auf synergistische Effekte untersucht.

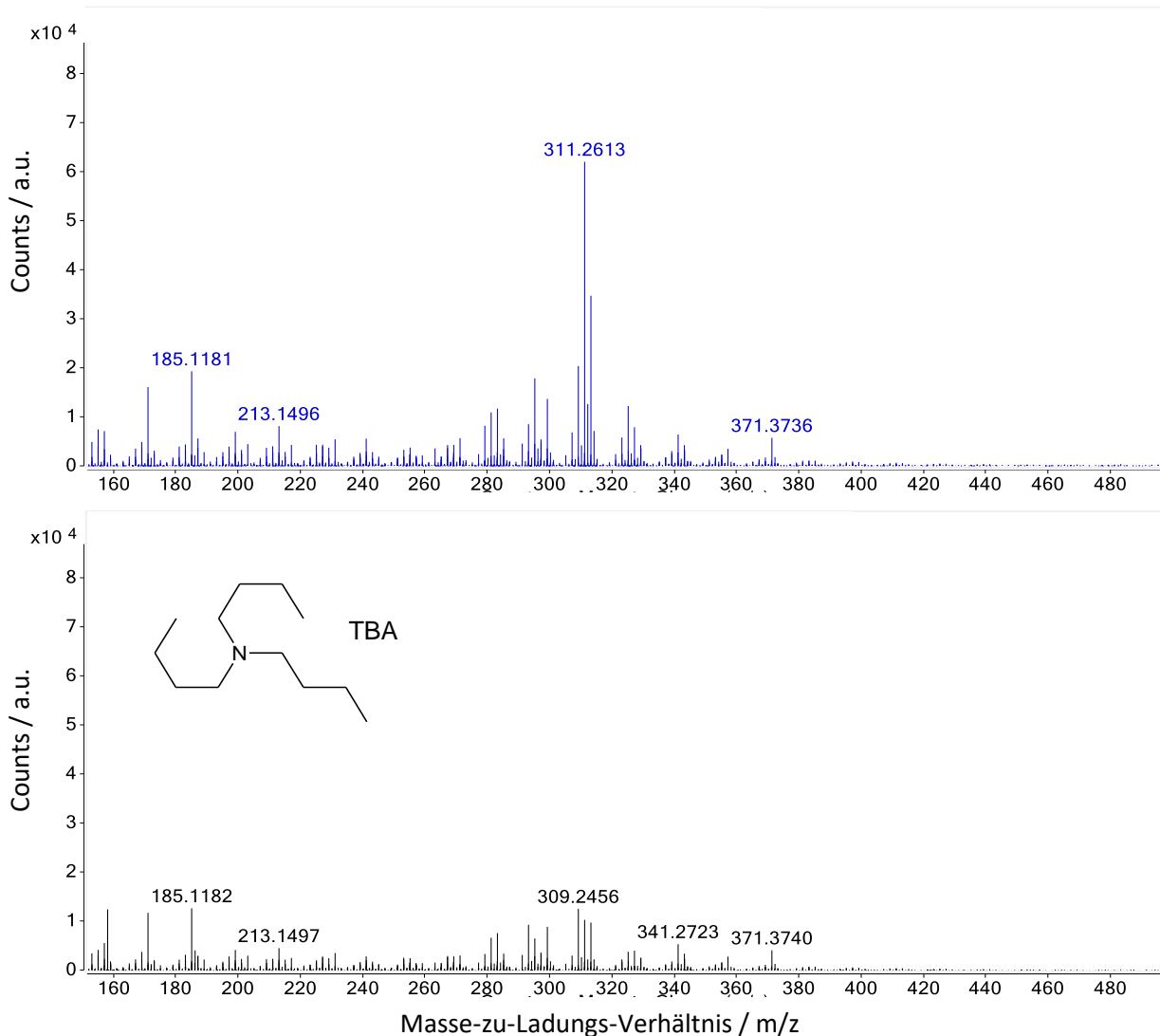


Abbildung 50: Massenspektren von 2 Stunden in der Petrooxy gealterten Kraftstoffmischung aus 80 % RME und 20 % OME. Das oben abgebildete Massenspektrum zeigt die Alterung ohne Additive. Das unten abgebildete Massenspektrum zeigt die Alterung mit Zugabe von Tributylamin (TBA).

Um den Einfluss der Säurebildung und die Oxidation zu untersuchen, wird als Kraftstoff eine Mischung aus 80 % RME und 20 % OME verwendet. Bei Kraftstoffmischungen aus RME und OME ist in Kapitel 6 gezeigt, dass dort eine überproportionale Alterung auftritt. Deshalb eignet sich hier die Mischung hervorragend, um den Einfluss von TBA zu untersuchen. Die Mischung aus RME und OME ist bei 130 °C für 2 Stunden in der Petrooxy gealtert. Anschließend wird für die gealterte Kraftstoffmischung aus 80 % RME und 20 % OME die Säurezahl bestimmt. Aus der ermittelten Säurezahl wird die Menge an TBA ermittelt, die eine Neutralisierung der gealterten Probe ergibt. Die ermittelte Menge von 195,9 mg TBA wird in einer zweiten Alterung der 80 % RME und 20 % OME Kraftstoffmischung zugegeben und ebenfalls für 2 Stunden gealtert. Die Untersuchungen mit der hochauflösenden Massenspektrometrie zeigen, dass durch die TBA Zugabe die Oxidation vermindert wird (Abbildung 50). Die Bildung des

einfachen Oxidationsprodukts mit dem Masse zu Landungsverhältnis von  $m/z = 311,2613$  ist ohne TBA um den Faktor 5 erhöht. Allgemein ist vor allem eine Reduzierung der einfachen Oxidationsprodukte zu beobachten. Die TBA Zugabe hat zudem auch Auswirkungen auf die Bildung von kurzkettigen Abbauprodukten (Zum Beispiel:  $m/z = 185,1181$  und  $m/z = 213,1496$ ). Die Bildung der Mehrfachoxidationsprodukte liegt ungefähr mit dem Faktor 2 unterhalb der Alterung ohne TBA. Aus dem Massenspektrum der Alterung mit TBA kann außerdem detektiert werden, wie sich TBA durch die oxidative Belastung chemisch verändert. Als Abbauprodukt von TBA ( $C_{12}H_{27}N$ ) kann  $C_8H_{18}NO$  identifiziert werden. Es handelt sich dabei um das oxidierte Fragment von TBA. Das bedeutet, dass die Wirkung als Antioxidanz auf der, zum Kraftstoff konkurrierenden, Oxidation von TBA liegt. Außerdem kann die Säurebildung in der Alterung mit TBA mit der Alterung ohne TBA verglichen werden. Ermittelt wird hier nicht die Säurezahl bzw. der pH-Wert der Alterungsprobe, da diese durch die Basenzugabe nicht im sauren Bereich liegt. Vielmehr werden die dissoziierten Säuren der freien Fettsäuren erfasst. Es kann festgestellt werden, dass bei TBA Zugabe die Säurebildung geringer ausfällt als bei der Alterung ohne TBA.

In Abbildung 51 ist die Bildung der ausgewählten Säuren direkt gegenübergestellt. Bei allen Säuren liegt die Intensität bei TBA Zugabe unterhalb der Alterung ohne TBA. In der Summe kann geschlussfolgert werden, dass das Neutralisieren der Säurebildung und die konkurrierende Oxidation zwischen TBA und Kraftstoff sich auf die Säurebildung und die Ausbildung der Oxidationsprodukte positiv auswirkt.

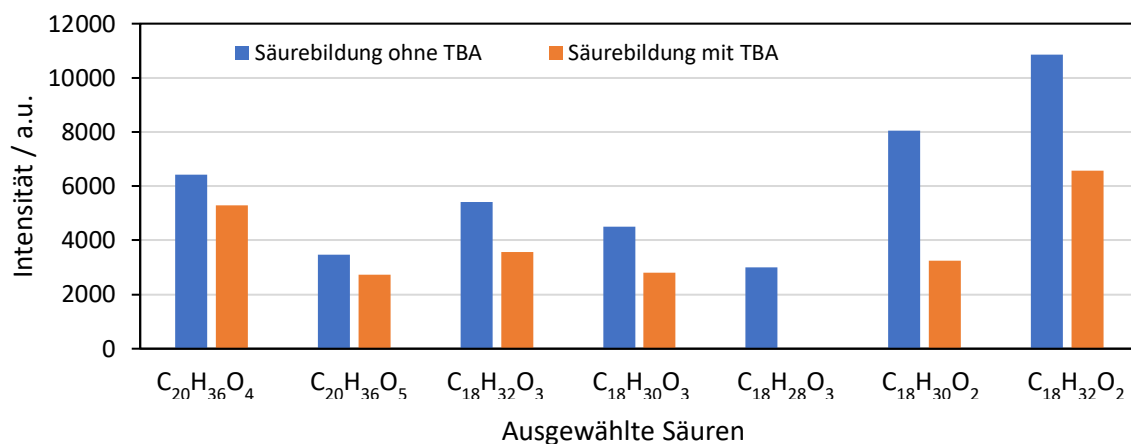


Abbildung 51: Ausgewählte Säurebildung in der Alterung von 80 % RME und 20 % OME mit und ohne TBA.

Der nächste Schritt bei der Untersuchung von TBA als basisches Additiv ist die Bestimmung von synergistischen Effekten mit anderen Antioxidantien. Synergistische Effekte liegen dann vor, wenn durch Kombination von zwei oder mehr Additiven die Induktionszeit der kombinierten Additivierung höher ist als die Summe der einzelnen Additive. Aus diesem Grund werden Additiv-Kombinationen untersucht, die aus drei unterschiedlichen Additiven bestehen. Als basisches Additiv wird Tributylamin (TBA) verwendet und mit sechs weiteren Antioxidantien kombiniert (Abbildung 52). Die Auswahl umfasst handelsübliche Antioxidantien wie Butylhydroxytoluol (BHT), Tertbutylhydrochinon (TBHQ), 2,6-Ditertbutylphenol (DTBP), Brenzkatechin (BKC) und Diphenylamin (DPA) sowie das natürliche Antioxidanz  $\alpha$ -Tocopherol (Toco). Weil  $\alpha$ -Tocopherol ein natürlich vorkommendes Antioxidant im RME ist, wird für die Untersuchungen ein speziell destillierter RME verwendet, der keine natürlichen Antioxidantien mehr enthält. Die Auswahl von  $\alpha$ -Tocopherol als zu testendes Additiv, ist von besonderem Interesse, da es natürlicherweise in RME vorkommt und somit nicht zusätzlich zugegeben werden muss. Synergistische Effekte mit  $\alpha$ -Tocopherol stellen aus ökonomischen Gründen folglich einen

bedeutenden Effekt dar. Der Vergleich von TBA mit Diphenylamin (DPA) ist für eine weitere Einordnung der Wirksamkeit von TBA wichtig. Da beide Verbindungen auf Stickstoff basieren, kann mit den synergistischen Effekten eine ähnliche Wirkweise möglicherweise belegt oder widerlegt werden.

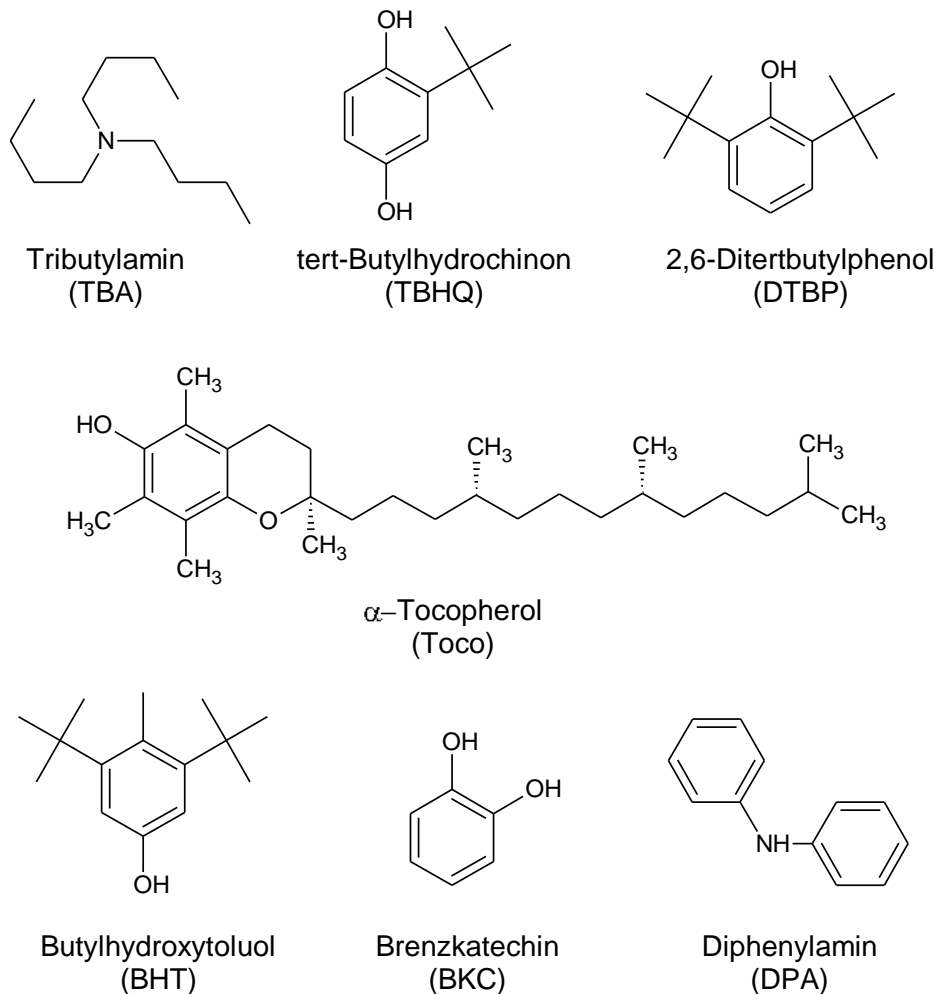


Abbildung 52: Strukturformeln der verwendeten Additive bei der Untersuchung der synergistischen Effekte bei der Kombination verschiedener Additive.

Für die Bestimmung von synergistischen Effekten der sieben Verbindungen in Abbildung 52 werden im Rancimat-Test die Induktionszeiten der Reinstoffe und von Dreierkombinationen separat ermittelt. Dazu wird 3 g RME mit 1000 ppm Additiv versetzt und bei 110 °C und 10 L pro Stunde Luftfluss gealtert. Dies bedeutet, dass, wenn das Additiv in Reinform verwendet wird, 1000 ppm zugemischt werden. Bei den Dreierkombinationen wird von allen drei Additiven jeweils 333 ppm zugemischt. Für die Bestimmung der synergistischen Wirkung der Dreierkombinationen muss jedes einzelne Additiv zusätzlich einmal mit 333 ppm untersucht werden. Addiert man die Induktionszeiten der drei Einzelverbindungen einer Dreierkombination und vergleicht diese mit der Alterung, bei der 333 ppm von allen drei Verbindungen gleichzeitig zugemischt sind, so stellt die Differenz der Induktionszeiten den synergistischen Effekt dar. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 53 dargestellt.

In Abbildung 53 sind die Summe der Induktionszeiten der einzelnen Verbindungen auf der y-Achse aufgetragen und die Induktionszeit der Dreikombination bei gleichzeitiger Verwendung auf der x-Achse. Treten keine synergistischen und antagonistischen Effekte auf, so liegen die Ergebnisse genau auf der blauen Linie. Befindet sich der Messpunkt der Dreierkombination unterhalb der blauen Linie, so liegen synergistische Effekte vor. Liegt der Messpunkt oberhalb der blauen Linie treten antagonistische Effekte auf. Die Reinstoffe liegen exakt auf der blauen Linie, da hier die Summe gleich der bestimmten Induktionszeit ist. Bei den sieben getesteten Additiven weist TBA im Rancimat-Test die niedrigste Induktionszeit auf. Unter Berücksichtigung der massenspektrometrischen Untersuchungen, bei denen eine reduzierte Oxidationsproduktbildung nachgewiesen werden kann, kann geschlussfolgert werden, dass die Zerfallsprodukte von TBA aus dem System ausgetragen werden und zu einem Anstieg der Leitfähigkeit führen. Aus diesem Grund müssen die Ergebnisse mit besonderer Sorgfalt interpretiert werden. Die konkurrierende Oxidation von TAB mit dem Kraftstoff führt zu Verbindungen, die zwar eine Alterung im Rancimat-Test anzeigen, aber nicht die negativen Effekte von gealterten Kraftstoffmolekülen besitzen (Anstieg der Viskosität, Dimerisierung). Aus diesem Grund liegt die wichtigste Interpretation im Auftreten von Synergistischen Effekten und nicht in der besten Induktionszeit. Ähnliche Induktionszeiten wie bei TBA in Reinform weist DPA auf. Deshalb wird auf den Vergleich zwischen TBA und DPA, als ein etabliertes Antioxidant, speziell eingegangen. Allgemein zeigt die große Mehrzahl der Kombinationen synergistische Effekte (Messpunkt unterhalb der blauen Linie). Die Dreierkombination, bei denen TBA und DPA verglichen werden können, sind der Einfachheit halber in Abbildung 53 farblich markiert. Im Vergleich zeigt sich, dass TBA in Kombination mit BHT und BKC bzw. mit TBHQ und Toco stärkere synergistische Effekte zeigt als DPA. Umgekehrt weist DPA mit TBHQ und BHT bzw. TBHQ und BKC größere synergistische Effekte auf. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Einsatz von TBA mit den kombinierten Additiven abhängt. Unter zwei Gesichtspunkten ist dies von besonderer Bedeutung. Zum einen kommt  $\alpha$ -Tocopherol als natürliches Antioxidant im RME vor, wobei hier ohne zusätzliche Additivierung ein positiver Effekt resultiert. Zum anderen besitzt TBHQ die größte Induktionszeit der untersuchten Reinstoffe und weist zusätzlich synergistische Effekte mit  $\alpha$ -Tocopherol auf. Die synergistischen Effekte von TAB mit  $\alpha$ -Tocopherol und TBHQ führen zusammen mit der Reduzierung der Säure während der Alterung zu hohen Induktionszeiten und unterbinden durch ausbleibende Säurekatalyse ablaufende Sekundärreaktion der Oxidation. TBA stellt nach diesen Untersuchungen ein vielversprechendes Additiv für RME dar.



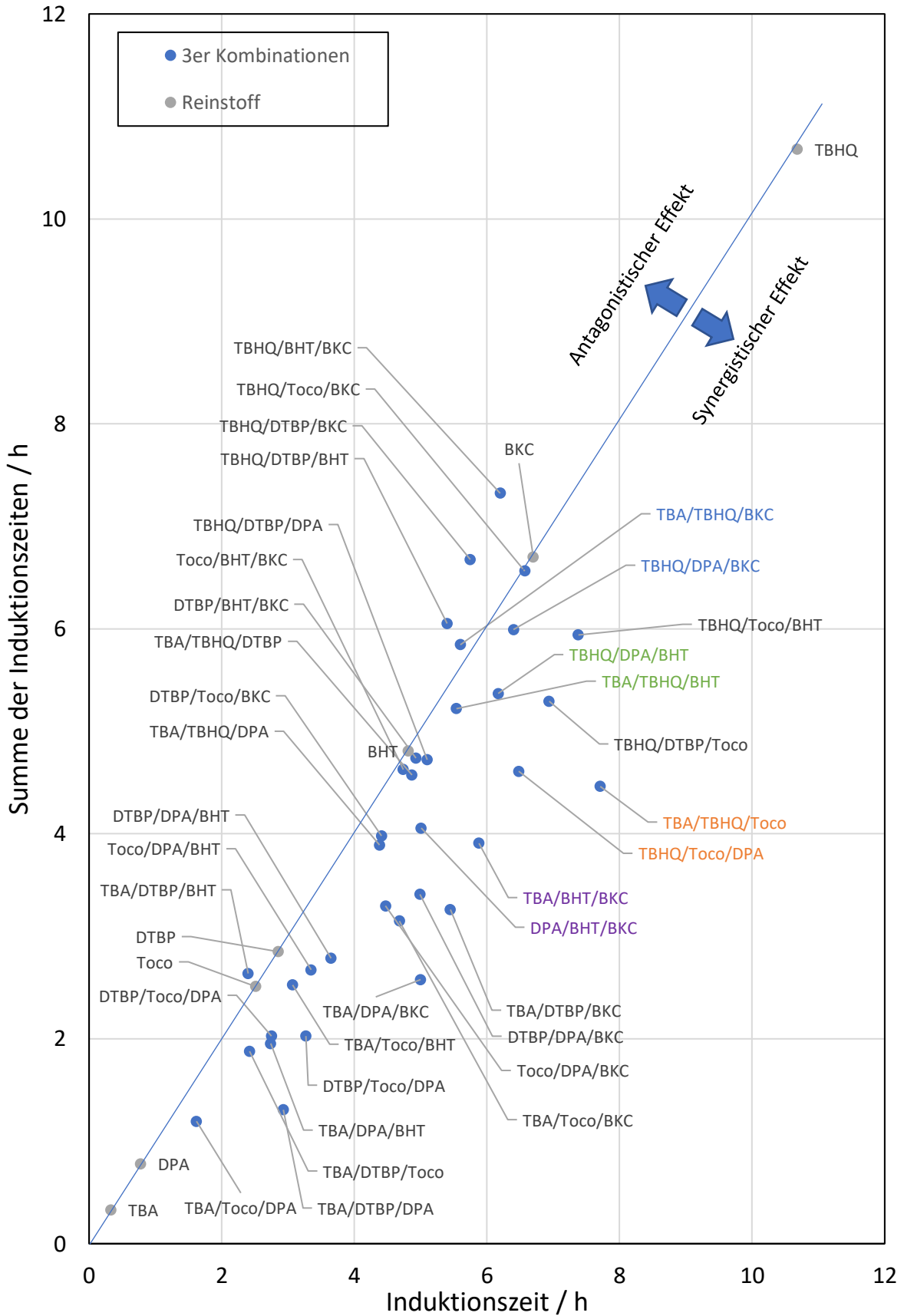


Abbildung 53: Untersuchung der synergistischen Effekte bei dreier Additivkombinationen. Dazu ist die Induktionszeit der Dreierkombinationen der Additive gegen die Summe der Induktionszeiten der einzeln verwendeten Additive (mit gleicher Konzentration) aufgetragen.

## 8. Entwickelte Kraftstoff-Sensorik

Die entwickelte Kraftstoff-Sensorik stellt sich aus der Kombination von einer dielektrischen und einer optischen Einheit zusammen (siehe Abbildung 54). Die dielektrische Einheit misst die Permittivität und optional die Leitfähigkeit, des eingefüllten Kraftstoffs. Die optische Einheit ermöglicht Nah-Infrarotspektroskopie, Fluoreszenz-Spektroskopie und optional eine Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Lichtspektrum der Probe. Der Aufbau und die Funktionsweise der dielektrischen Sensorik (Abbildung 54 unten) und der optischen Sensorik (Abbildung 54 oben) wird in den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 beschrieben. Auf die Vorteile, welche sich durch die Kombination der verschiedenen Messverfahren ergeben, wird in Kapitel 8.2 und 8.3 weiter eingegangen. Durch den modularen Aufbau können die beiden Einheiten sowohl kombiniert an gleicher Stelle als auch separat voneinander verbaut und eingesetzt werden.

An den vorhandenen elektrischen Anschlüssen wird jeweils die eigen-entwickelte Messelektronik angeschlossen, welche über USB mit einem PC kommuniziert und die Messdaten überträgt. An den fünf Lichtleiteranschlüssen werden jeweils die miniaturisierten Lichtquellen und optischen Messgeräte zur Durchführung der optischen Messverfahren angeschlossen.

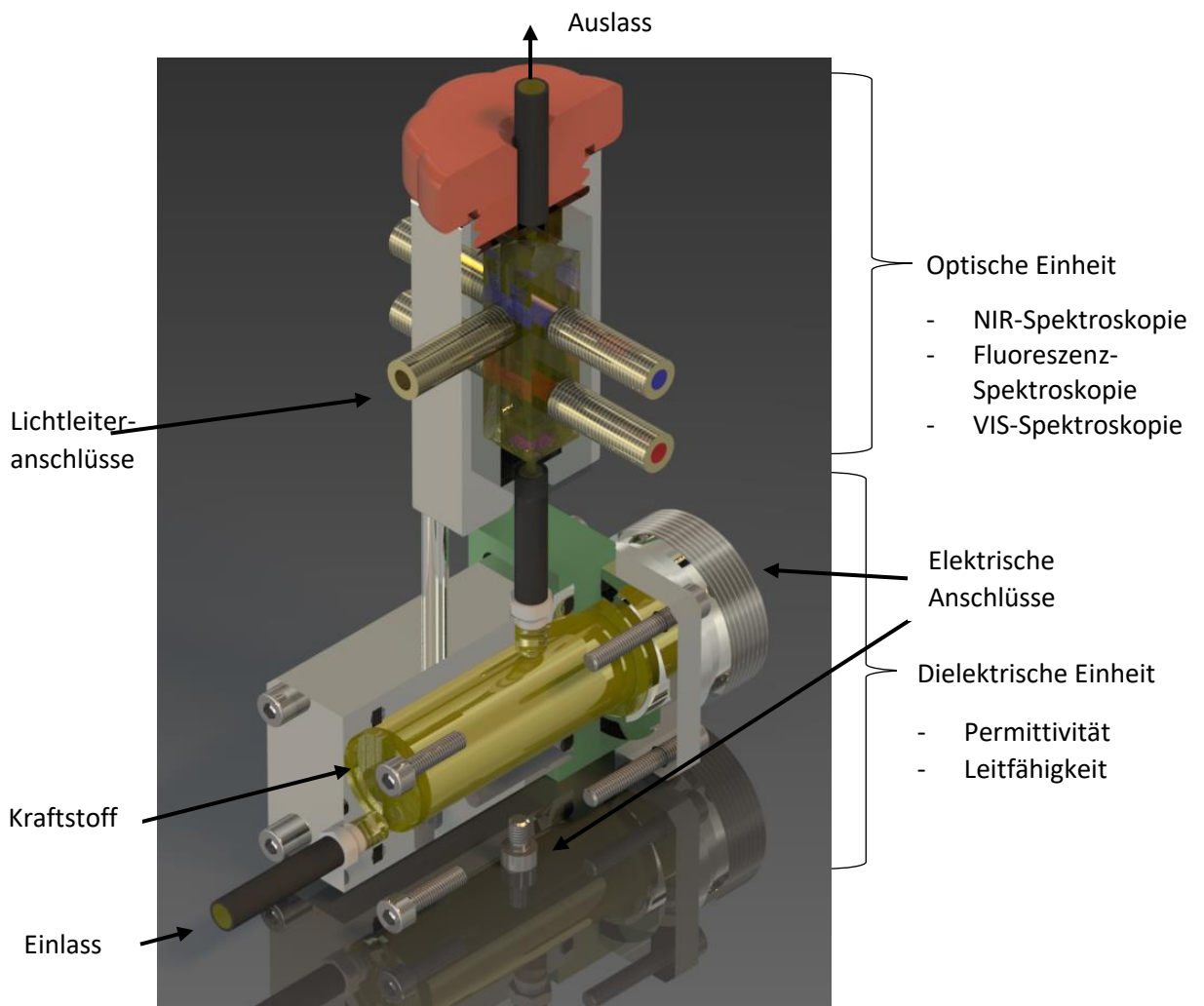


Abbildung 54: Teilschnitt Kraftstoff Sensorik (Lichtquellen und Auswerte-Sensorik nicht angeschlossen); oben: optische Einheit (rot-grau); unten: dielektrische Einheit (grün-grau)

## 8.1 Empirische Varianz und Messgenauigkeit der entwickelten Sensorik

Im nachfolgenden Kapitel wird nacheinander auf die Messdaten der unterschiedlichen im Kraftstoffsensoren integrierten Messprinzipien und deren Messunsicherheit eingegangen. Zunächst werden in Kapitel 8.1.1 die dielektrischen Messungen der Permittivität bei 100 kHz und der Leitfähigkeit und anschließend die optischen Messungen (NIR-Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und VIS-Absorptionsspektroskopie) in Kapitel 8.1.2 analysiert. Die zufällige Messunsicherheit der Messdaten wird hierbei jeweils aus Messreihen mit  $n$  Wiederholungen berechnet. Die zufällige Messunsicherheit ( $u_x$ ) der Einzelmessung ( $x_i$ ) kann unter der Annahme einer Normalverteilung der Messabweichung mithilfe der Student'schen-t-Verteilung, der empirischen Varianz  $s_x$  und des Erwartungswertes ( $\bar{x}$ ) einer Messreihe berechnet werden und für einen Vertrauensbereich von 95 % angegeben werden:

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|^2 \quad (11)$$

$$u_x = t_{95} \cdot s_x \quad (12)$$

Anhand der berechneten Unsicherheiten kann ein sinnvoller Messbereich der einzelnen Messverfahren der Sensorik angegeben werden und die Signifikanz von Unterschieden zwischen zwei Proben eingeschätzt werden.

### 8.1.1 Dielektrische Messungen (Permittivität und Leitfähigkeit)

Im folgenden Abschnitt werden die Daten und die Messunsicherheit der dielektrischen Einheit des Kraftstoffsensors analysiert. Die Gesamt-Messunsicherheit der dielektrischen Messungen hängt zum einen von der Messunsicherheit der Messelektronik, zum anderen aber auch von Streuungen der Messgröße innerhalb der Probe, sowie der Art der Reinigung der Sensorik ab.

In Abbildung 55 sind die Ergebnisse drei unterschiedlicher Messreihen (A bis C) geplottet, um den Einfluss der unterschiedlichen Störgrößen genauer zu untersuchen. Auf der x-Achse ist die Permittivität  $\epsilon_r'$  bei 100 kHz und auf der y-Achse die Leitfähigkeit  $\sigma$  der Kraftstoffprobe jeweils gemessen mit der dielektrischen Sensorik, aufgetragen. Die Kreuze entsprechen dem Erwartungswert der Probe und die Fehlerbalken der berechneten zufälligen Messunsicherheit einer Messung für ein Vertrauensniveau von 95 %. Folgend werden zunächst die verschiedenen Messreihen A bis C beschrieben und anschließend auf die Schlussfolgerungen eingegangen, welche aus den Daten gezogen werden können.

In Messreihe A wird ein Rapsölmethylester (RME) in den Kraftstoffsensoren eingefüllt und insgesamt 50-mal alle 10 Sekunden ein Messwert aufgenommen. Bei Messreihe B wird zwischen den 10 Einzelmessungen der Sensor jeweils entleert und mit der gleichen Probe neu befüllt. Die Probe wird hierbei vor der Messreihe durch Schütteln homogenisiert, um vor allem bei zuvor gelagerten Kraftstoffen durch Ablagerungseffekte oder durch Phasenbildung auftretende Messabweichungen, bei den Einzelmessungen zu vermeiden. Messreihe C verläuft analog zu Messreihe B mit dem Zusatz, dass zwischen den Einzelmessungen der dielektrische Sensor (siehe Kapitel 4.5.1) mit Aceton als Lösemittel gereinigt wird. Das Aceton löst hierbei etwaige Rückstände der vorherigen Probe an und spült diese aus dem Sensor. Das Lösemittel selbst wird anschließend mithilfe eines Luftstroms aus dem Sensor ausgetrieben. Während der 3 Messreihen wird die Temperatur des Sensors jeweils auf  $\pm 0.3$  °C konstant gehalten. Die Durchschnittstemperatur der drei unterschiedlichen Messreihen selbst variiert jedoch zwischen 20,4 und 21,6 °C.

Die Verschiebung des Mittelwertes der Messreihen A bis C (siehe Abbildung 54) wird zum einen von diesem Temperaturunterschied und zum anderen von der Streuung der Probe selbst verursacht. Des Weiteren ist bei den Messreihen B und C die Anzahl der Wiederholmessungen auf  $n = 10$  reduziert, um den Zeitaufwand zu verringern. Der Effekt von  $n$  auf die Messunsicherheit wird in der Student'schen  $t$  Verteilung statistisch mitberücksichtigt.

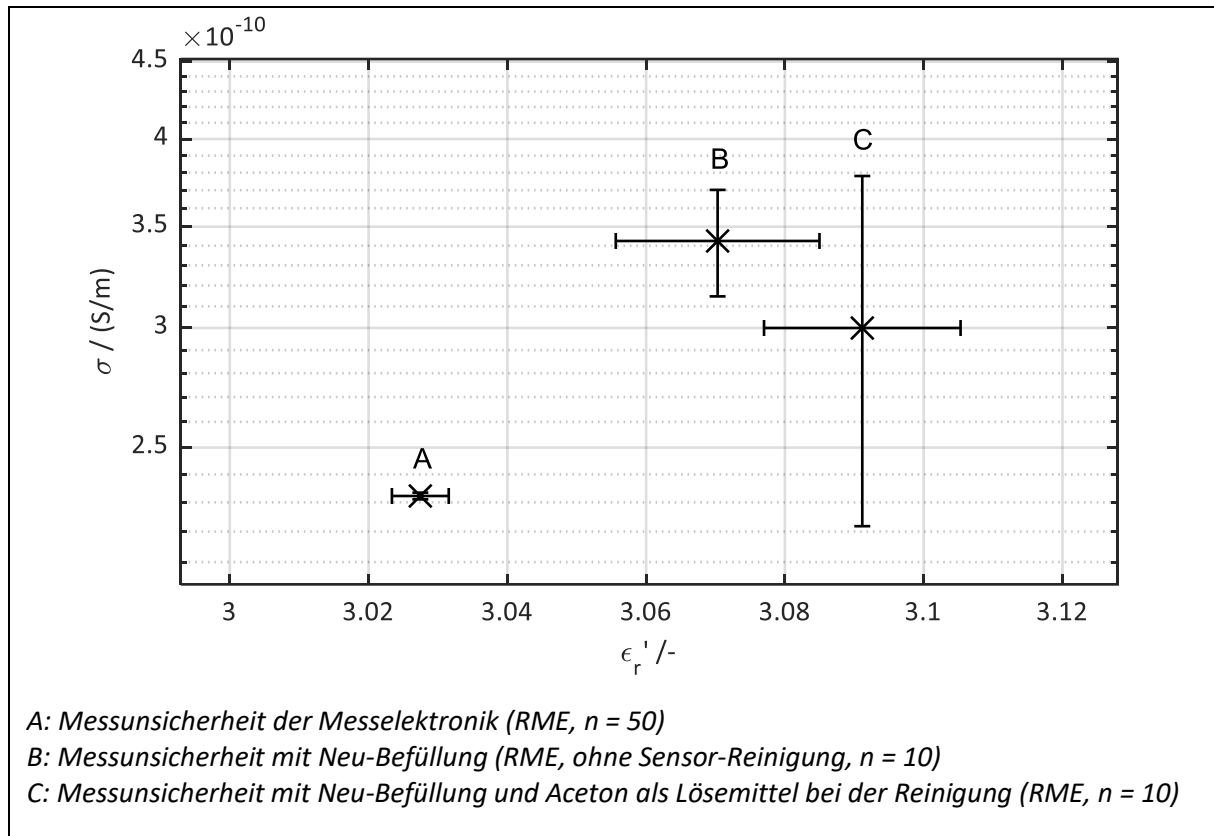


Abbildung 55: Mittelwert und zufällige Messunsicherheit der Leitfähigkeits- und Permittivitätsmessungen verschiedenerer Messreihen basierend auf  $n$  Wiederholungen und einem Vertrauensniveau von 95 %

Unter der Annahme, dass sich die Probe während Messreihe A innerhalb der 500 Sekunden Messzeit nicht ändert, entspricht die Messunsicherheit von A der der entwickelten Messelektronik. Für das Vertrauensniveau von 95 % ergibt sich eine Messunsicherheit von:

$$u_{\epsilon_r',mess} < \pm 0.005 \quad \text{und} \quad u_{\sigma,mess,rel} < \pm 1 \%$$

Die Messunsicherheit der Leitfähigkeitsmessung wird hier relativ angegeben, da die Elektronik vier Messbereiche innerhalb des Gesamtmessbereiches von  $10^{-13} \frac{S}{m}$  bis  $10^{-9} \frac{S}{m}$  besitzt, zwischen denen automatisch umgeschaltet wird, und ist in Messbereich 2 gültig.

Vergleicht man die Messunsicherheit von A und B zeigt sich, dass die Varianz der Probe selbst ein Vielfaches größer als die Messunsicherheit der Elektronik ist. Die Messunsicherheit erhöht sich hier zu:

$$u_{\epsilon_r',Probe} \approx \pm 0.015 \quad u_{\sigma,Probe,rel} \approx \pm 8 \%$$

Der Reinigungsprozess mit Aceton als Lösemittel, wie er in Messreihe C verwendet wird beeinträchtigt die Messgenauigkeit der Permittivitätsmessung nicht. Verglichen mit den meisten Kraftstoffen, besitzt Aceton allerdings eine hohe Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-8} \frac{S}{m}$ , weshalb bereits geringe Aceton-Rückstände im Sensor die Leitfähigkeitsmessung beeinträchtigen können. Dieser Effekt ist durch die

erhöhte Messunsicherheit der Leitfähigkeit von Messreihe C in Abbildung 55 zu erkennen. Bei der Analyse der Kraftstoffe ist in der Regel jedoch bereits die Größenordnung der Leitfähigkeit ausreichend. Die Vorteile der wesentlich schnelleren und einfacheren Reinigung mit Lösemittel und der Vermeidung von alten Probenrückständen überwiegt somit für den Großteil der Messaufgaben die Nachteile der leicht erhöhten Messunsicherheit in der Leitfähigkeitsmessung. Wird eine höhere Genauigkeit bei den Leitfähigkeitsmessungen benötigt kann weiterhin auf ein weniger leitfähiges Lösemittel wie Cyclohexan zurückgegriffen werden.

Zusammengefasst übersteigt die Messgenauigkeit der entwickelte Messelektronik  $u_{mess}$  die Varianz der Messwerte der RME-Probe ( $u_{probe}$ ) deutlich. Bei Messungen ist daher besonders auf die Probennahme und dem Probenhandling zu achten, um eine hohe Messgenauigkeit zu gewährleisten. Weiterhin ist ein möglicher Reinigungsprozess mit Lösemittel validiert worden, welcher einen automatisierten Mess-Prozess der dielektrischen Sensor-Einheit ermöglicht.

### **8.1.2 Optische Messungen (Nah-Infrarot-, Fluoreszenz- und VIS-Spektroskopie)**

Im folgenden Abschnitt wird die Messunsicherheit der optischen Einheit des Kraftstoffsensors anhand von Beispielmessungen analysiert. Zunächst wird hierbei auf die Nah-Infrarot (NIR) Messungen dann auf die Fluoreszenz-Messungen und abschließend den Absorptions-Messungen im sichtbaren Lichtspektrum eingegangen. Die Gesamt-Messunsicherheit der optischen Messungen hängt sowohl von der verwendeten Lichtquelle und dem verwendeten Detektor, jedoch auch von der Probe selbst ab. Schwankungen der Lichtquelle (thermischer Drift) bei der NIR-Messung können durch eine ausreichende Vorheizzeit von etwa 45 Minuten (vor der Kalibrationsmessung) wesentlich verringert werden. Die Messunsicherheit der Detektoren kann durch die Optimierung der Lichtintensität, welche auf den Sensor auftrifft, erzielt werden. Hierfür gibt es die Möglichkeit, den Lichtpfad in der Probe durch die Verwendung unterschiedlicher Küvetten oder die Belichtungszeit des Detektors zu verändern.

Die Analyse der Messunsicherheit wird folgend für jedes Messprinzip anhand von jeweils zwei Messreihen mit  $n = 10$  Wiederholungen einer Probe im frischen Zustand und dergleichen Probe nach 48 Stunden langer Alterung entsprechend der Rancimat-Methode (siehe Kapitel 4.1.1) durchgeführt. Dieser Vergleich veranschaulicht zum einen die Veränderung des Kraftstoffs bei thermo-oxidativer Alterung und zum anderen kann durch den Vergleich zweier ähnlicher Proben die Messunsicherheit der einheitslosen Größen der Absorbanz und Fluoreszenz besser eingeordnet werden. Bei den Messungen kommt jeweils eine herkömmliche Quarzküvette mit einem Lichtpfad von 10 mm im Sensorgehäuse zum Einsatz.

Die Ergebnisse der Messreihen jedes Messprinzips sind in den folgenden drei Graphen (Abbildung 56 bis Abbildung 58) jeweils über der Wellenlänge geplottet. Die schwarzen Linien (gestrichelt/durchgezogen) beschreiben jeweils den Mittelwert der (frischen/gealterten) Probe. Die grauen Linien (gestrichelten/durchgezogenen) die aus der jeweiligen Messreihe berechnete obere und untere Grenze für ein Vertrauensintervall von 95 %.

Als erstes wird die Messunsicherheit der NIR-Absorptionsspektroskopie des Kraftstoffsensors untersucht. Der Sensoraufbau ist in Kapitel 4.5.2 genauer beschrieben. Abbildung 56 zeigt die Absorbanz einer frischen und einer gealterten Probe über der Wellenlänge  $\lambda$ . Der Hauptgraph wurde hierbei auf den relevanten Bereich des Spektrums skaliert, um sowohl die Unterschiede zwischen der frischen und der gealterten Probe als auch die Bereiche des 95%-Vertrauensniveau gut darstellen zu können. Vergleicht man die Messwerte der frischen Probe mit der der gealterten Probe unter Berücksichtigung der Schranken des 95 % Vertrauensniveau, erkennt man, dass die verwendete NIR-Sensoreinheit signifikante Unterschiede zwischen der gealterten und frischen Probe messen kann. Im

Spektrum sind mehrere Absorptionsbanden zu erkennen in denen sich die beiden Proben deutlich voneinander unterscheiden. Auf eine Rückführung der Messdaten auf bestimmte Probenbestandteile wird an dieser Stelle verzichtet. Die Auswertung der Kraftstoffzusammensetzung mithilfe der Sensordaten wird in Kapitel 8.2 genauer beschrieben.

Rechts unten in Abbildung 56 ist zusätzlich klein der gesamte Messbereich des Detektors von 1300 nm bis 2600 nm abgebildet. Bei Wellenlängen über 2300 nm ist zum einen die Lichtausbeute der Halogenlampe, welche als Anregung bei den NIR-Messungen verwendet wird (siehe Kapitel 4.5.2), zu gering und zum anderen die Absorption von Kraftstoffen sehr hoch. Dies hat zur Folge, dass die Messunsicherheit bei größeren Wellenlängen wesentlich erhöht ist und daher nicht mit ausgewertet werden sollte. Manche Kraftstoffe weisen außerdem im Bereich von 1680 nm bis 1780 nm eine hohe Absorbanz > 2,5 auf, was die Messunsicherheit in diesem Bereich ebenfalls erhöhen kann.

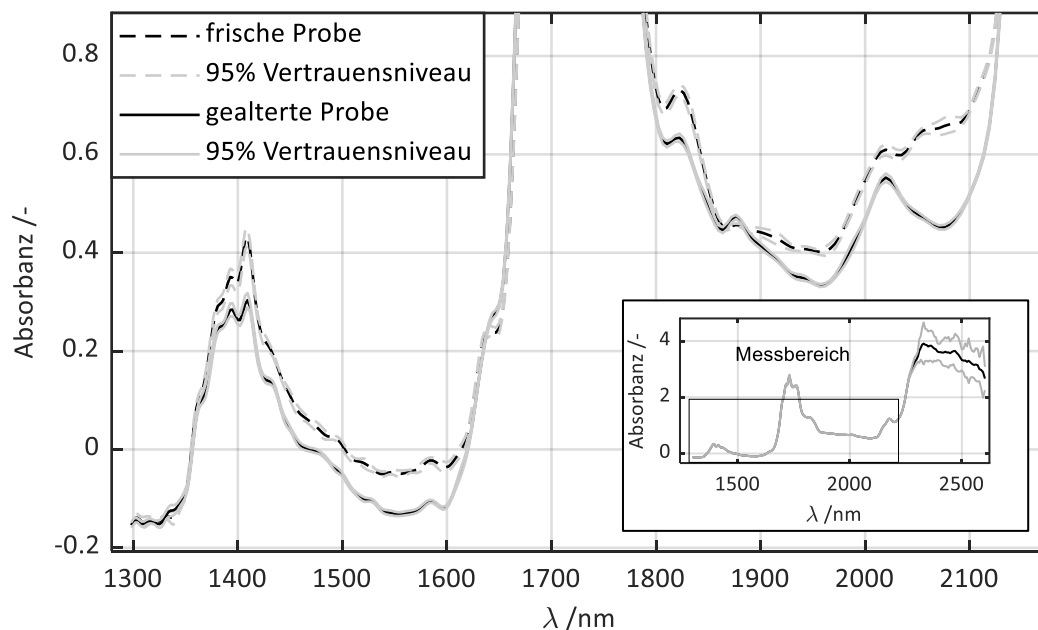


Abbildung 56: Beispielhafte Messdaten und Messunsicherheit der Nah-Infrarot-Absorptionsspektroskopie des Kraftstoffsensors für eine frische und eine gealterte Kraftstoffprobe in Standardküvette mit 10 mm Lichtpfad.

Abbildung 57 zeigt analog zu Abbildung 56 die Messdaten der Fluoreszenz-Einheit (siehe Kapitel 4.5.2) des Kraftstoffsensors für eine Probe im frischen und gealterten Zustand. Auf der y-Achse des Graphen ist die Fluoreszenz in Counts (Maximum 1024) aufgetragen und auf der x-Achse wiederum die Wellenlänge  $\lambda$ . Die Detektor-Belichtungszeit der beiden Messreihen beträgt 1 s und das thermische Rauschen des Detektors wird kompensiert, indem von den Proben-Messwerten die Messwerte einer leeren Küvette subtrahiert werden. Auch bei den Fluoreszenz-Messungen lässt sich ein signifikanter Unterschied in den Messdaten zwischen der frischen und der gealterten Probe feststellen. Die Fluoreszenz ist hier durch die Alterung der Probe angestiegen.

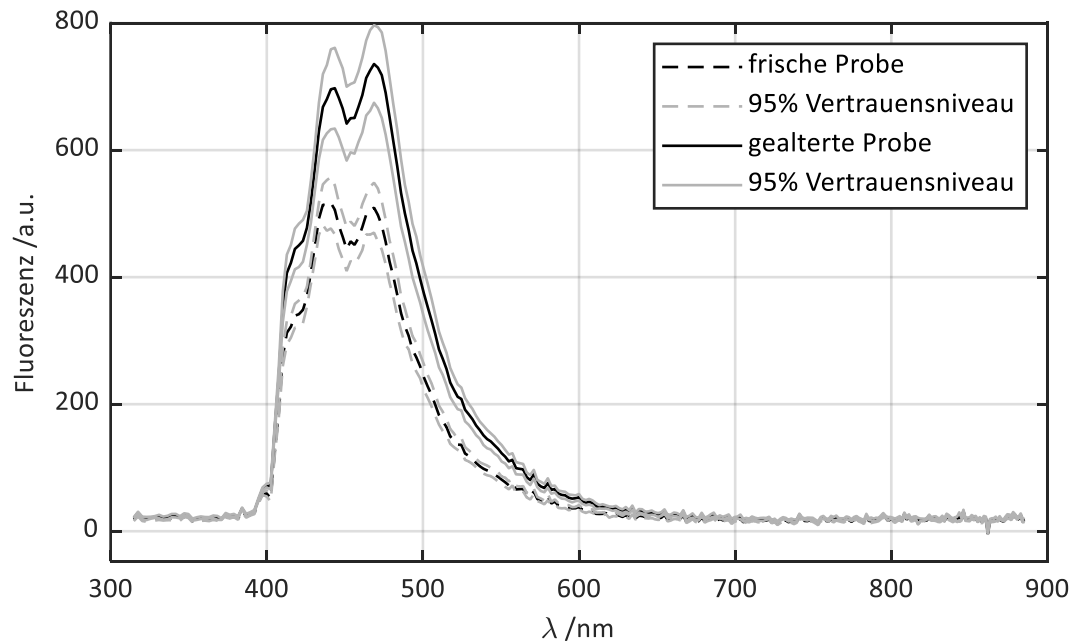


Abbildung 57: Beispielhafte Messdaten und Messunsicherheit der Fluoreszenz-Spektroskopie des Kraftstoffsensors für eine frische und eine gealterte Kraftstoffprobe in Standardküvette mit 10 mm Lichtpfad und 1 s Detektor-Belichtungszeit

Abschließend sind in Abbildung 58 noch die Messdaten der optionalen Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Wellenlängen-Bereich des Lichts geplottet (siehe Kapitel 4.5.2). Analog zur NIR-Absorptionsspektroskopie muss auch bei den VIS-Messungen das Spektrum des Detektors, aufgrund der verwendeten Lichtquelle, eingeschränkt werden. Der Kraftstoffsensor bestimmt das maximal mögliche Spektrum der VIS-Messungen anhand einer durchgeführten Leermessung automatisch. Für die meisten Proben ergibt sich mit der verbauten Leuchtdiode ein messbares Spektrum von etwa 420 nm bis 680 nm. Im Fall der beiden hier verwendeten Proben deckt sich der Informationsgehalt der VIS-Messungen mit dem der Fluoreszenz-Messung – Absorption und Fluoreszenz treten bei ähnlichen Wellenlängen auf.

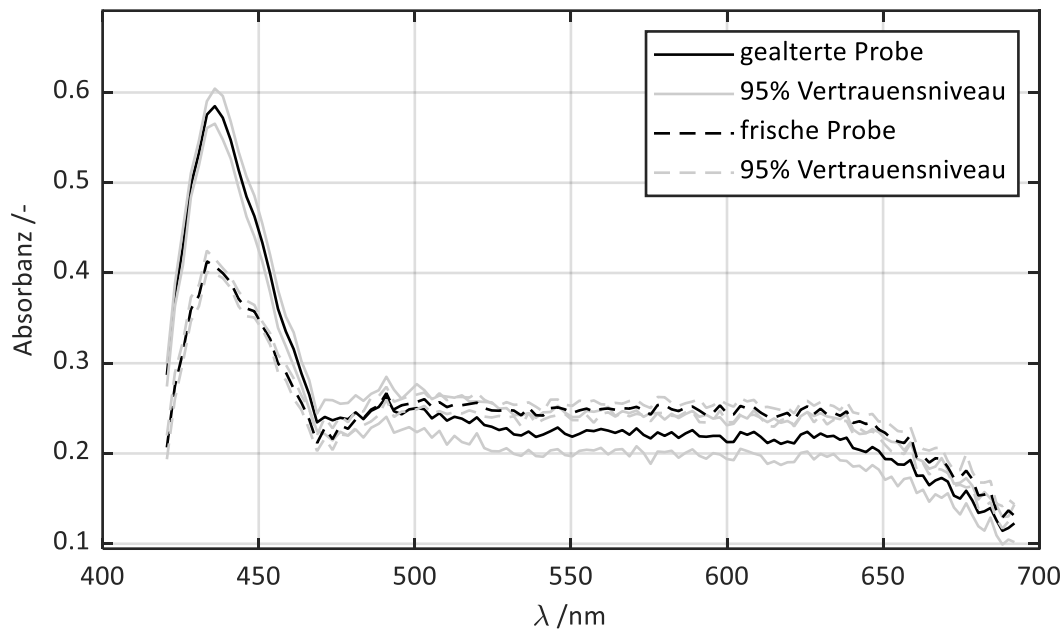


Abbildung 58: Beispielhafte Messdaten und Messunsicherheit der VIS-Absorptionsspektroskopie des Kraftstoffsensors für eine frische und eine gealterte Kraftstoffprobe in Standardküvette mit 10 mm Lichtpfad und 50 ms Detektor-Belichtungszeit

## 8.2 Fluoreszenz-Messdaten

Während die Messergebnisse der Permittivität und des NIR-Absorptionsspektrum meist linear mit den Bestandteilen einer Kraftstoffprobe skalieren, und somit gut zur Bestimmung von Mengen und Kraftstoffbestandteilen verwendet werden können, verhält es sich bei der Fluoreszenz oftmals anders, sodass eine Einbeziehung der Fluoreszenzdaten in die Partial-least-square Auswertung (siehe Kapitel 8.3.4) nur bedingt sinnvoll ist.

Folgend werden anhand der drei Graphen in Abbildung 59 die Messergebnisse der Fluoreszenzmessungen von einer Auswahl an 9 Beispielkraftstoffen diskutiert. Die Proben der drei Graphen in Abbildung 59 zeigen jeweils die Fluoreszenz über der Wellenlänge zu unterschiedlichen Alterungszuständen. Oben sind die Messergebnisse der frischen Proben geplottet - in der Mitte die der 24 Stunden nach Rancimat-Verfahren (siehe Kapitel 4.1.1) gealterten Proben und unten die der 48 Stunden gealterten.

Betrachtet man die Messergebnisse der frischen Proben in Abbildung 59 oben lassen sich mehrere Zweier-Gruppierungen finden, welche einen ähnlichen Verlauf der Fluoreszenz über der Wellenlänge aufweisen. So decken sich zum Beispiel die Verläufe des B0 USA1 und B0 USA2, des B20 USA1 und B10 USA1, des B0 EU1 und B10 EU1, sowie des B0 CH und B10 CH sehr gut. Dies lässt sich auch teilweise durch verwendete Additivpakete erklären. Diese Gemeinsamkeiten verschwinden jedoch, wenn die Kraftstoffe thermo-oxidativ gealtert werden (siehe Abbildung 59 Mitte). Während sich bei den meisten 24h gealterten Proben die Fluoreszenz verglichen mit den frischen Proben verringert hat, hat diese beim B10 CH sogar zugenommen. Nach einer Alterungszeit von 48 Stunden nach Rancimat-Verfahren erhöht sich die Fluoreszenz des B10 CH weiter und ebenfalls der B0 CH weist nun Fluoreszenz auf. Bei allen restlichen Kraftstoffen hingegen hat sich der fluoreszierende Bestandteil der Proben über den Alterungsprozess komplett abgebaut.



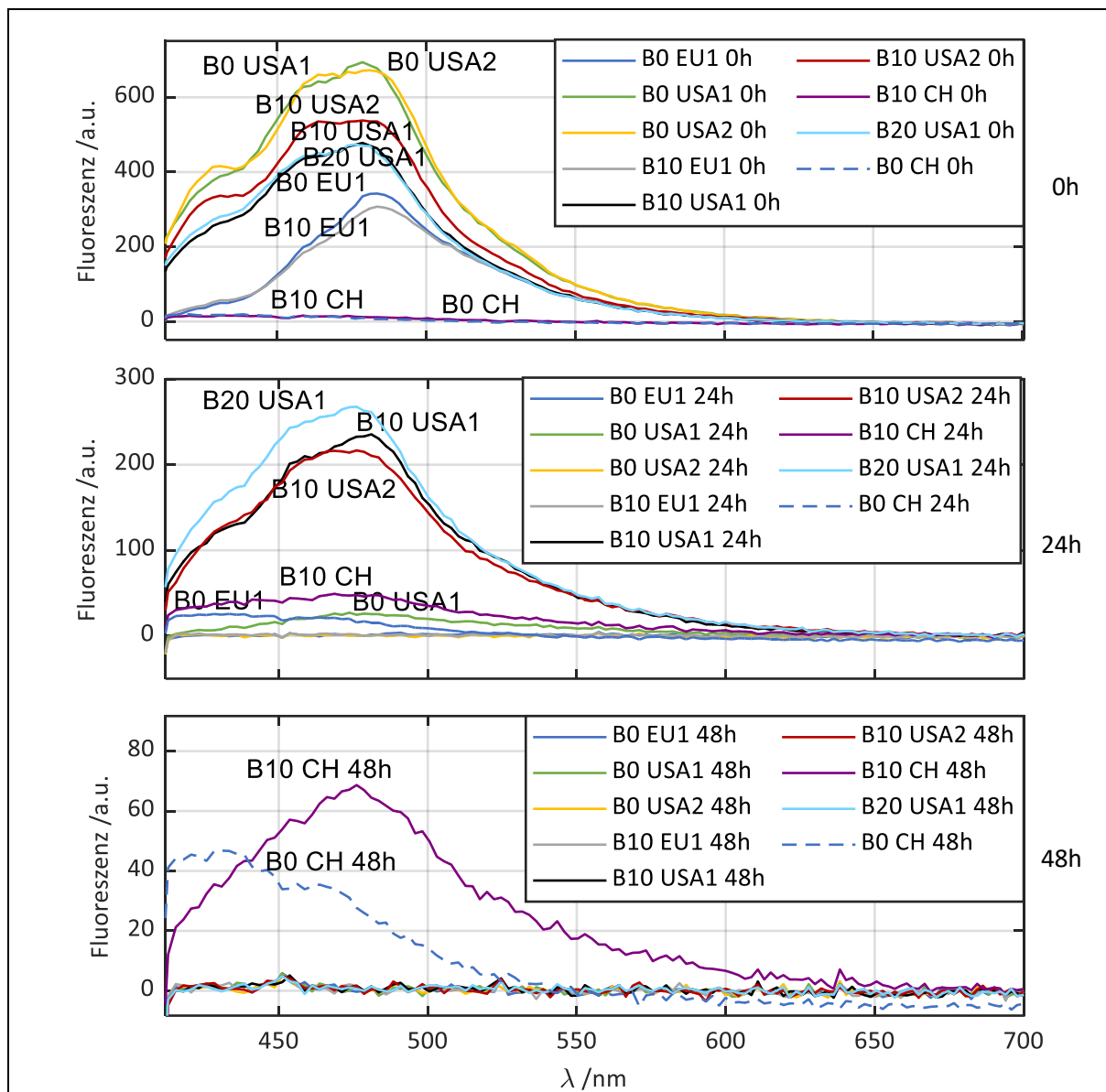


Abbildung 59: Messdaten des Fluoreszenz-Sensors für eine Auswahl an verschiedenen Kraftstoffen mit einer Detektor-Belichtungszeit von 1 s; Oben: frische Proben, Mitte: 24 h gealtert, Unten: 48 h gealtert

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass sich anhand der Fluoreszenz Proben mit bestimmten übereinstimmenden und fluoreszierenden Bestandteilen erkennen lassen. Jedoch ist es aufgrund der Vielzahl an verwendeter fluoreszierender Additiven und Kraftstoffmolekülen und der nicht-Linearität der Fluoreszenz im Allgemeinen schwierig von den Messdaten quantitative Rückschlüsse auf die Probenbestandteile zu ziehen. Der Fluoreszenz-Sensor kann jedoch sinnvoll zur Wiedererkennung von bestimmten Kraftstoffproben und deren Herkunft verwendet werden. <sup>[54]</sup>

### 8.3 Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung und des Alterungsgrades

Die Entwicklung einer on-board Sensorik zur Messung des Kraftstoffs im Automobil ist in zwei Aspekte unterteilt. Zum einen muss eine geeignete Sensorik zur Datenerhebung konzipiert werden (Kapitel 4.5 und 8.1). Zum anderen müssen die erhobenen Messdaten erfolgreich ausgewertet werden. Für die Datenauswertung werden jedoch neben den Sensordaten auch Referenzmessdaten benötigt. Zuerst wird mit den Referenzdaten ein Konzept entwickelt, wie die Messdaten die geforderten Kraftstoffparameter vorhersagen können. Dabei liegt der Fokus auf der Ermittlung von

Einflussfaktoren und der Methodik. Im zweiten Teil wird mit den Sensordaten überprüft, ob die Auswertemethode, auch mit den zum Teil niedrigeren auflösenden Messdaten der Sensorik, angewendet werden kann. Die Auswertung basiert in beiden Fällen auf der Partial Least Square (PLS) Methode.

### 8.3.1 Partial Least Square Auswertung

Für die Partial Least Square (PLS) Auswertung werden Messdaten mit definierten Parametern korreliert, wodurch die vorher definierten Parameter vorhergesagt werden können. Für das PLS-Verfahren müssen die Parameter, die bestimmt werden sollen, definiert und messtechnisch erhoben werden. Außerdem muss ein möglichst großer Datensatz an Kraftstoffen vorliegen, mit dem die PLS angelernt wird. In Abbildung 60 ist das zugrunde liegende Konzept dargestellt. Die Auswertung stützt sich auf einen Satz an Kraftstoffen mit bekannten Parametern. Diese werden als Trainingsmatrix mit den Sensordaten korreliert. Von einer unbekannt Probe können dadurch die Sensorsignale der Probe mithilfe der Trainingsmatrix ausgewertet werden und die Parameter können vorhergesagt werden. Die somit erhobenen Kraftstoffparameter können dann an die Motorsteuerung übermittelt werden.

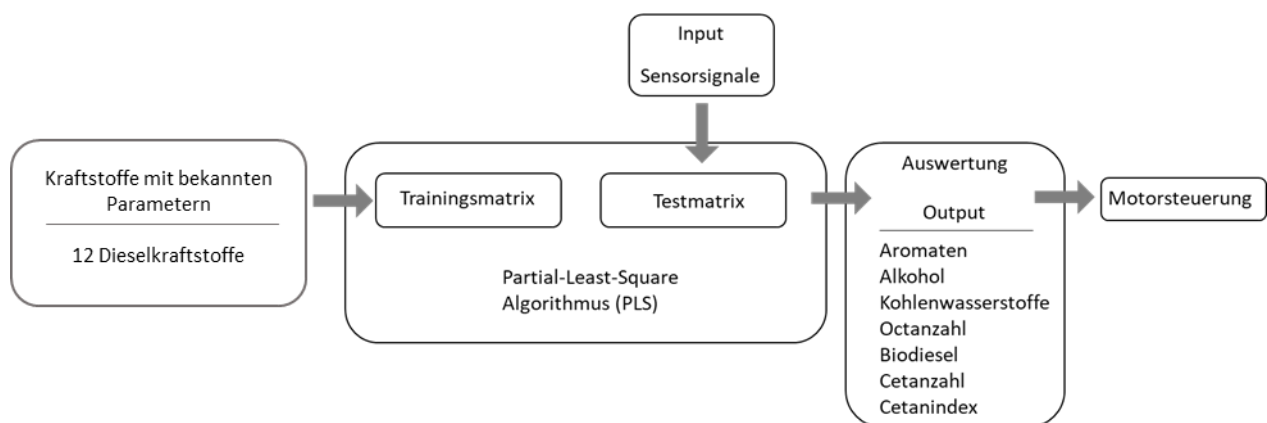


Abbildung 60: Übersicht der Partial-Least-Square Auswertung zur Bestimmung der Kraftstoffparameter.

### 8.3.2 Verwendete Kraftstoffe

Die Auswahl der Kraftstoffe für das Anlernen der PLS-Auswertung wird durch die zu untersuchenden Parameter eingeschränkt. Verwendet werden können nur die Kraftstoffe, von denen alle gewünschten Parameter vollständig vorliegen. Für die graphische Auswertung in Abbildung 61 werden hier 14 Ottokraftstoffe und 35 Dieseldieselkraftstoffe und Gemische verwendet. Da nicht für alle Dieseldieselkraftstoffe und Gemische der komplette Kraftstoffparameterdatensatz vorliegt, werden die PLS-Auswertungen im Folgenden zum Teil kleinere Datensätze enthalten. Die Bestimmung der Kraftstoffparameter erfolgt primär mit der relativen Permittivität und der Nahinfrarotspektroskopie. Abbildung 61 soll zu Beginn veranschaulichen, welcher Informationsgehalt in den Messdaten liegt. Dabei wird für die in Abbildung 61 gezeigte Veranschaulichung der Kraftstoffunterschiede auf Seiten der Nahinfrarotspektroskopie nur eine Wellenlänge des Spektrums verwendet. Bereits bei dieser Darstellung können eindeutig Ottokraftstoffe, Dieseldieselkraftstoffe und auch regenerative Kraftstoffe unterschieden werden. Die Ottokraftstoffe können zusätzlich entsprechend der Alkoholbeimischung eingeteilt werden. Bei den Dieseldieselkraftstoffen führen die Kraftstoffparameter wie Aromaten und Biodieselgehalt zu deutlich kleineren Messunterschieden. Die Messunterschiede zwischen Otto- und Dieseldieselkraftstoffe in Abbildung 61 liegt in der Polarität von Ethanol und Biodiesel. Während Biodiesel nur eine geringfügig höhere Polarität als fossiler Kraftstoff aufweist, wirken sich die großen Polaritätsunterschiede

zwischen Ethanol und fossilem Ottokraftstoff deutlich auf die, mit der Polarität in Beziehung stehenden, Permittivität aus. Die Varianz der Kraftstoffe innerhalb der markierten Bereiche für Diesel- und Ottokraftstoffe liegt unter anderem zum Beispiel an dem Anteil der Aromaten im Kraftstoff. Für die prozentgenaue Vorhersage von zum Beispiel des Aromatenanteils und der Unterscheidung von ungealterten und gealterten Kraftstoffen, müssen mathematische Verfahren wie zum Beispiel die hier angewendete PLS verwendet werden.

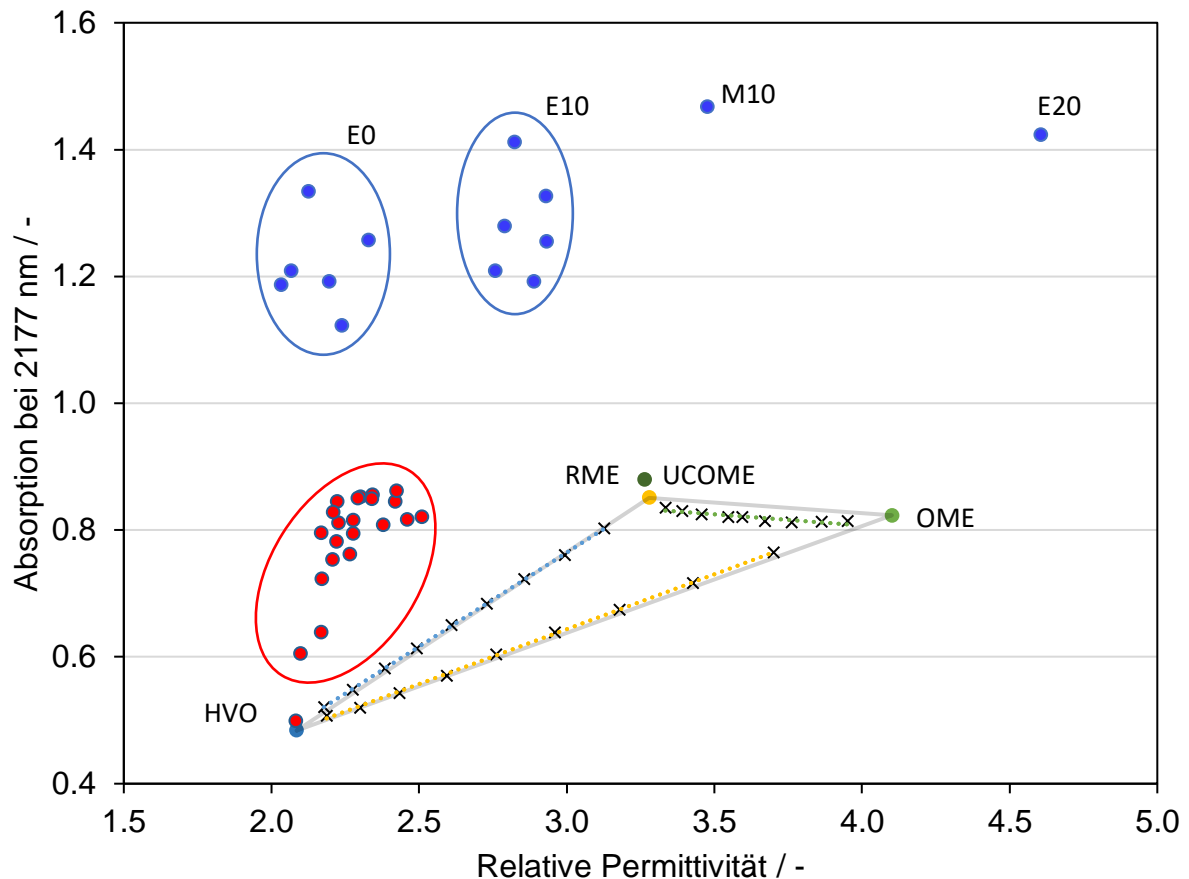


Abbildung 61: Veranschaulichung des Informationsgehalts durch Gegenüberstellung der Permittivität und der Absorption der Wellenlänge 2177 nm des Nahinfrarotspektrums.

### 8.3.3 PLS Auswertung mittels Referenzanalytik

Im ersten Schritt wird mit Hilfe von Referenzanalytik die Machbarkeit der Kraftstoffparameter-vorhersage überprüft. Die Messdaten sind hierbei ein Mix aus Sensormessdaten und Referenzanalytik. Als Sensordaten werden die relative Permittivität und die Leitfähigkeit verwendet. Als Referenzmessdaten werden Nahinfrarotspektrum, Viskosität, Dichte, kinematische Viskosität und Säurezahl verwendet. Bei den Messdaten muss zwischen Sensor- bzw. Referenzmessdaten und den Messdaten aus Viskosität, Dichte, kinematische Viskosität und Säurezahl unterschieden werden. Letztere werden nur für das Anlernen der PLS benötigt, wohingegen die Sensormessdaten online im Auto von dem unbekanntem Kraftstoff gemessen werden müssen. Außerdem müssen für die Kraftstoffe in der Trainingsmatrix, für einen Abgleich mit den online Messungen, ebenfalls die Sensordaten gemessen worden sein.

Zur Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung für Dieseldieselkraftstoffe werden drei Parameter für die Beschreibung des Kraftstoffs verwendet. Die drei Parameter sind Biodieselanteil, Aromatengehalt und Anteil an Kohlenwasserstoffen. Insgesamt sind 35 Kraftstoffe und Kraftstoffblends in der Trainingsmatrix verwendet. In Abbildung 62 ist die Vorhersagegenauigkeit der drei Parameter dargestellt. Die

Beimischungen von FAME, Kohlenwasserstoffe und Aromaten sind in Volumenprozent angegeben. In der Trainingsmatrix sind mit RME und HVO Kraftstoffe enthalten, die 100 % FAME bzw. 100 % Kohlenwasserstoffe enthalten. Für den Aromatengehalt liegt die Obergrenze bei den verwendeten Kraftstoffen bei ca. 30 %, wodurch sich die jeweiligen Achsenkalierungen ergeben. Auf der y-Achse ist jeweils der vorhergesagte Volumenanteil aufgetragen und auf der x-Achse der gemessene. Aus der typischen Zusammensetzung von fossilen Kraftstoffen ergibt sich die zum Teil geclusterte Verteilung für den Datensatz. Durch Kraftstoffblends aus FAME und HVO ergibt sich für die Parameter FAME und Kohlenwasserstoffe eine systematische Verteilung zwischen 0 und 100 % Beimischung. Mit dem verwendeten Datensatz mit 35 Kraftstoffen ergibt sich eine mittlere Vorhersagegenauigkeit von FAME mit +/- 1,2 %, von Aromaten mit +/- 0,6 und Kohlenwasserstoffen mit +/- 1,5 %.

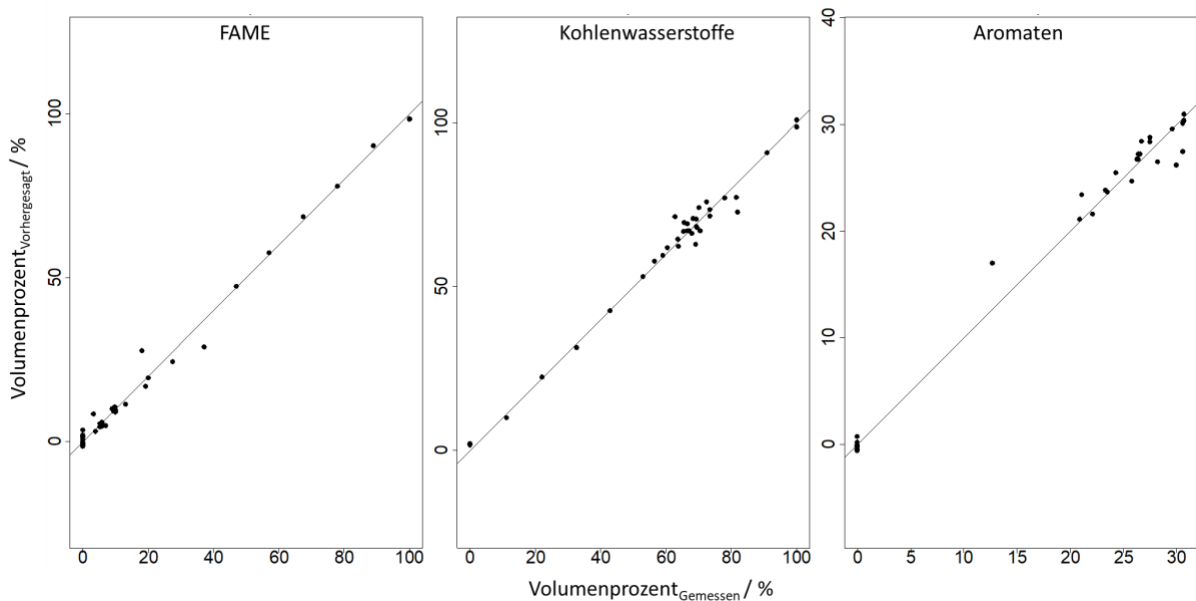


Abbildung 62: Vergleich zwischen vorhergesagten und gemessenen Werten der drei Parameter FAME, Kohlenwasserstoffe und Aromaten.

Neben der Vorhersagegenauigkeit können zudem die Bereiche im Nahinfrarotspektrum identifiziert werden, die mit einem hohen Regressionskoeffizienten die Parameter FAME, Kohlenwasserstoffe und Aromaten am besten beschreiben. In Abbildung 63 ist der Regressionskoeffizient gegen die Datenpunkte aus Nahinfrarotspektrum und Permittivität aufgetragen. Da für die relative Permittivität im Gegensatz zum Nahinfrarotspektrum nur ein einzelner Wert vorliegt entsprechen die Datenpunkte in Abbildung 63 dem NIR-Spektrum. Lediglich der letzte Datenpunkt stellt die relative Permittivität dar. Dargestellt sind in Abbildung 63 nur die ersten beiden Komponenten, da diese bereits 99 % der Varianz beschreiben.

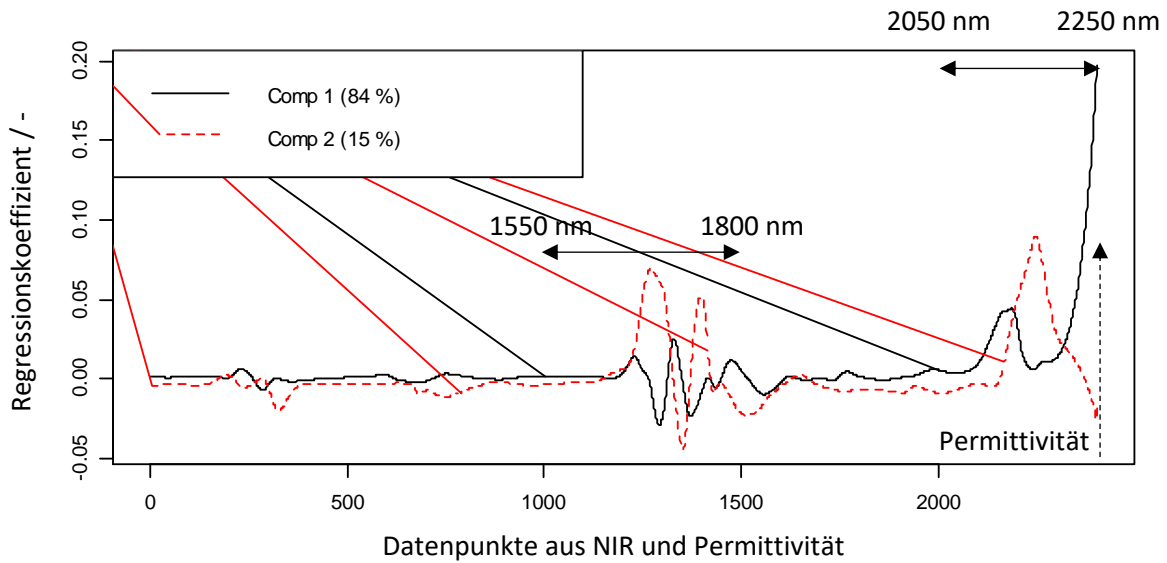


Abbildung 63: Regressionskoeffizient in Abhängigkeit der verwendeten Datenpunkte.

Aus Abbildung 63 ist zu erkennen, dass zwei Bereiche im NIR-Spektrum und die Permittivität für die Auswertung von Bedeutung sind. Der erste Bereich umfasst den Wellenlängenbereich von 1550 nm bis 1800 nm, in dem die  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  Schwingungsbanden liegen. Der zweite Bereich von 2050 nm bis 2250 nm enthält die Carbonylschwingung der Estergruppe mit  $\lambda_{\text{max}} = 2155$  nm und die aromatische C-H Schwingungsbande mit  $\lambda_{\text{max}} = 2177$  nm. Folglich beschreibt die Komponente 1 den FAME Anteil und Komponente 2 den Aromatenanteil. Neben den jeweiligen Schwingungsbanden treten im NIR-Spektrum immer auch Kombinationsschwingungen von der C=O bzw. C-H Schwingung und der  $\text{CH}_2$  bzw.  $\text{CH}_3$  Schwingungen auf. Der Bereich zwischen 1550 nm und 1800 nm hat neben den  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  Schwingungen der Kohlenwasserstoffe auch einen entsprechenden Anteil an den Parametern FAME und Aromaten. Die relative Permittivität als Messgröße, stellt die Summe von FAME, Aromaten und Kohlenwasserstoffen als Messwert dar. Aus diesem Grund ist nicht verwunderlich, dass die Permittivität eine große Gewichtung bei der Vorhersage einnimmt. Für die Kohlenwasserstoffe weist der Regressionskoeffizient für die  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  Banden bei 1550 nm bis 1800 nm nur kleine Werte auf. Am besten werden die Kohlenwasserstoffe mithilfe der Permittivität bestimmt.

Zur Bestimmung der Kraftstoffalterung wird eine separate PLS mit eigenem Datensatz durchgeführt. Verwendet werden 14 Kraftstoffe die in zwei Alterungsstufen (24 und 48 Stunden im Rancimat) neben den ungealterten Kraftstoffen vorliegen. Die Auswertung des Alterungsgrades erfordert jedoch ein anderes Vorgehen als die Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung. Ursache ist, dass die Alterung nicht mit einem direkten Parameter erfasst werden kann, wie es bei FAME und Aromaten möglich ist. Aus diesem Grund werden für die Kraftstoffalterung die messbaren Größen Säurezahl und Dichte zur Charakterisierung des Alterungszustands verwendet. Außerdem wird ein als Oxidationsindex bezeichneter weiterer Parameter eingesetzt. Der Parameter Oxidationsindex ist der Versuch die Alterung an sich mit einem definierten Parameter zu beschreiben. Er stellt die Differenz der relativen Permittivität ( $\epsilon_r'$ ) des gealterten Kraftstoffs mit der relativen Permittivität des ungealterten Kraftstoff dar (Gleichung 11).

$$\text{Oxidationsindex} = \epsilon_r'(\text{gealterter Kraftstoff}) - \epsilon_r'(\text{ungealterter Kraftstoff}) \quad (10)$$

Der Hintergrund ist, dass die Änderung der relativen Permittivität in Beziehung mit der Oxidation des Kraftstoffs steht. Der Oxidationsindex basiert jedoch nicht nur auf der Permittivität selbst, sondern kann im NIR-Spektrum durch die Carbonylschwingungsbande zusätzlich erfasst werden. Im

ungealterten Kraftstoff setzt sich die Carbonylschwingungsbande nur aus der Carbonylschwingung der Estergruppe zusammen. Durch Oxidation entstehen weitere funktionelle Gruppen wie Ketone, Alkohole und Epoxide, die an der gleichen Stelle im NIR-Spektrum bei der Alterung zu einer Bandenerhöhung führen. Für die Bestimmung kann folglich mithilfe des Oxidationsindex und der bekannten Aromaten und Biodieselskonzentration die Alterung erfasst werden. Zusammen mit der Säurezahl und Dichte des Kraftstoffs kann schließlich die Alterung mit drei separaten Parametern definiert werden.

Die Resultate der PLS-Auswertung sind in Abbildung 64 für die Säurezahl, die Dichte und den Oxidationsindex dargestellt. Für alle 42 Kraftstoffe ist jeweils der vorhergesagte Wert mit dem gemessenen Wert gegenübergestellt. Die Vorhersage der Säurezahl (Abbildung 64 oben) muss mit zwei Standpunkten interpretiert werden. Zum einen gibt die DIN EN 14104 einen definierten Grenzwert für die Säurezahl an, den die Kraftstoffe nicht überschreiten dürfen. Der Grenzwert beträgt 0,5 mg KOH/g. Aus Abbildung 64 oben ergibt sich für die Vorhersage der Säurezahl ein Trend, dass mit höherer Säurezahl die Genauigkeit der Vorhersage zunimmt. Bei der Referenzauswertung kann der Grenzwert von 0,5 mg KOH/g als Alterungsindikator angewendet werden. Säurezahlen unter 0,5 mg KOH/g unterliegen jedoch einer stark zunehmenden Ungenauigkeit.

Um Abweichungen bei der Säurezahlvorhersage zu kompensieren, wird für die Bestimmung des Alterungsgrades zusätzlich die Dichte berücksichtigt (Abbildung 64 Mitte). Die Vorhersage der Dichte der Kraftstoffe erfolgt unabhängig vom Kraftstoff mit einer Genauigkeit der zweiten Nachkommastelle. Die in der DIN EN 590 angegebenen minimale und maximale Grenzwerte der Dichte von 800 kg/m<sup>3</sup> und 845 kg/m<sup>3</sup> können folglich akkurat vorhergesagt werden. Die Dichte ist jedoch die Messgröße, die sich durch die Alterung im Vergleich zu Säurezahl und Oxidationsindex nur leicht verändern. Während die Dichte noch innerhalb der Grenzwerte liegt, können andere Parameter bereits weit außerhalb der Grenzwerte liegen. Aus diesem Grund wird ein weiterer Alterungsparameter mit dem Oxidationsindex verwendet. Durch die Vorhersage des Oxidationsindex können die gealterten Kraftstoffe als Cluster für 24 Stunden und 48 Stunden herausgestellt werden. Leicht oxidierbare Kraftstoffe wie reiner RME können durch die starke Änderung des Oxidationsindex eindeutig identifiziert werden. Auf der anderen Seite werden auch Kraftstoffe wie HVO, die sich während der Alterungsdauer von 48 h kaum verändern, als solche identifiziert. Für die Kraftstoffe mit Biodieselbeimischung kann, mit Ausnahmen, der Oxidationsindex zuverlässig vorhergesagt werden. Im Gesamten betrachtet ist eine Vorhersage des Alterungszustandes möglich. Die Genauigkeit und damit die Zuverlässigkeit kann durch die Erweiterung des zugrundeliegenden Datensatzes erheblich verbessert werden.

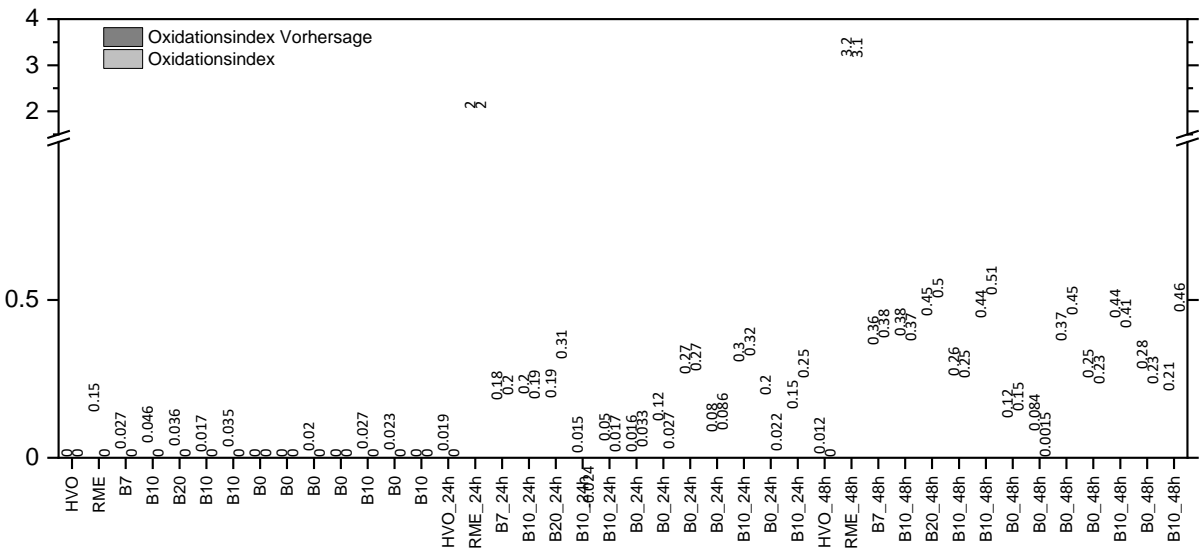
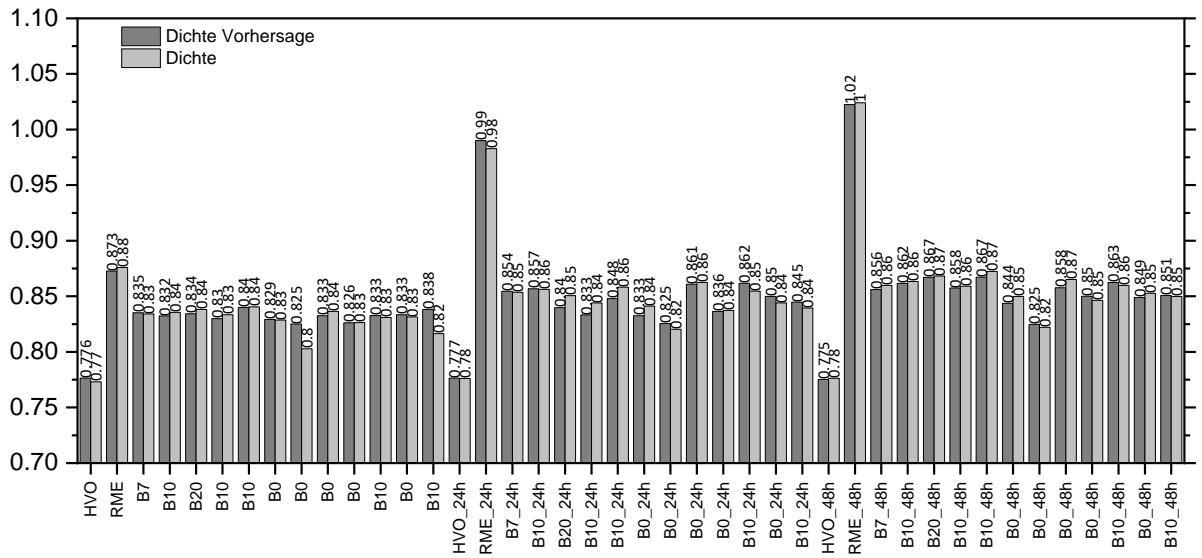
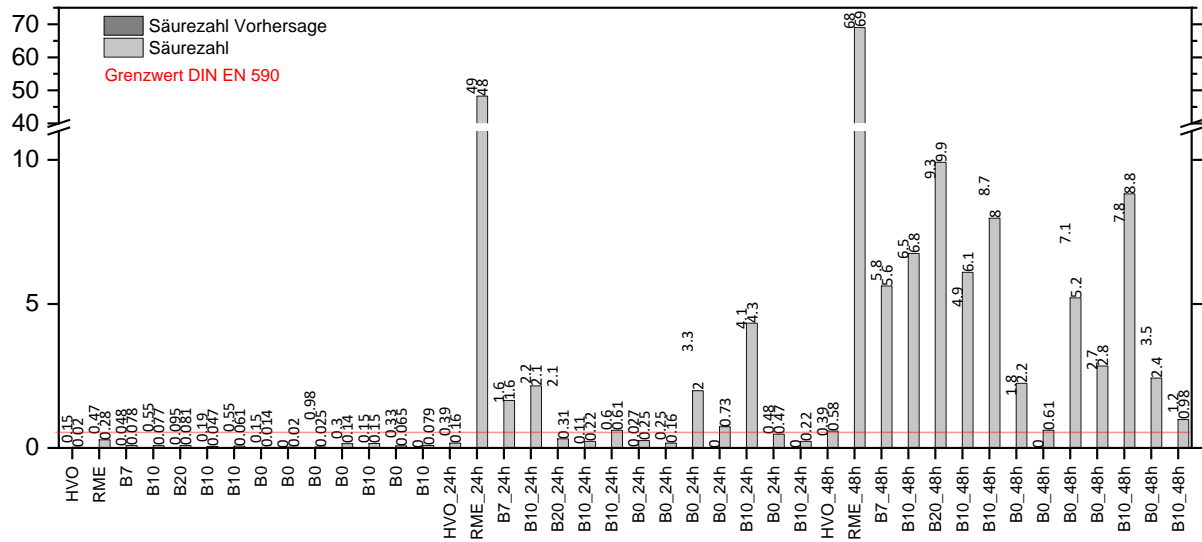


Abbildung 64: Vergleich zwischen vorhergesagten und gemessenen Werten für die drei Parameter Säurezahl, Dichte und Oxidationsindex.

Zur Evaluierung der PLS-Auswertung sind in Abbildung 65 die Regressionskoeffizienten in Abhängigkeit der Komponenten gegen die verwendeten Datenpunkte für die drei Parameter Säurezahl, Dichte und Oxidationsindex aufgetragen. Der Fokus dieser Auswertung liegt auf der Identifizierung der Datenpunkte, die für die Vorhersage relevant sind. Die Datenpunkte setzen sich wie in Abbildung 63 aus dem NIR-Spektrum und der Permittivität zusammen, wobei die Permittivität als einzelne Größe jeweils den letzten Datenpunkt in Abbildung 65 darstellt. Die Säurezahl wird im NIR-Spektrum ab einer Wellenlänge von 2000 nm mit den Messdaten in Beziehung gesetzt. Das ist exakt der Bereich, bei dem durch Säurezugabe eine generelle Basislinienanhebung zu beobachten ist. Der große Wellenlängenbereich, der für die Vorhersage der Säurezahl verwendet wird, belegt die Qualität der Zuordnung. Lediglich die geringe Ausprägung der Basislinienerhöhung bei sehr niedrigen Säurezahlen erschwert die Vorhersage. Die Vorhersage der Dichte stützt sich gleichermaßen auf den Wellenlängenbereich ab 2000 nm. Jedoch ist der Regressionskoeffizient hier um Größenordnungen kleiner. Durch die Kombinationschwingungen wird außerdem der Bereich von 1550 nm bis 1800 nm mitberücksichtigt. Die Vorhersage des Oxidationsindex stützt sich im Gegensatz zur Dichte und Säurezahl stärker auf den Bereich der Carbonylschwingung und Permittivität. Durch die Definition in Gleichung 11 erfolgt die Vorhersage des Oxidationsindex exakt der Erwartung, wodurch hier ein guter Indikator der Kraftstoffalterung vorliegt.

Durch die PLS-Auswertung der Referenzmesswerte kann die Kraftstoffzusammensetzung mit guter Genauigkeit vorhergesagt werden. Bei der Bestimmung der Kraftstoffalterung müssen wegen den größeren Abweichungen bei einzelnen Kraftstoffen in der verwendeten Matrix mehrere Parameter genutzt werden, um die Alterung verlässlich zu bestimmen. Durch die Verwendung von drei Parametern können entsprechend Kriterien festgelegt werden, ab wann ein Kraftstoff als gealtert eingestuft wird. So kann eine sichere Vorhersage erfolgen, in dem alle drei Parameter Alterung anzeigen müssen. Der Oxidationsindex muss dabei in Kombination mit der FAME Beimischung interpretiert werden. Niedrige FAME Beimischungen und ein hoher Oxidationsindex zeigen dabei starke Kraftstoffalterung an. Die für Referenzanalytik mögliche Auswertung der Zusammensetzung und des Alterungsgrades wird im Folgenden für die reine sensorbasierte Auswertung angewendet.



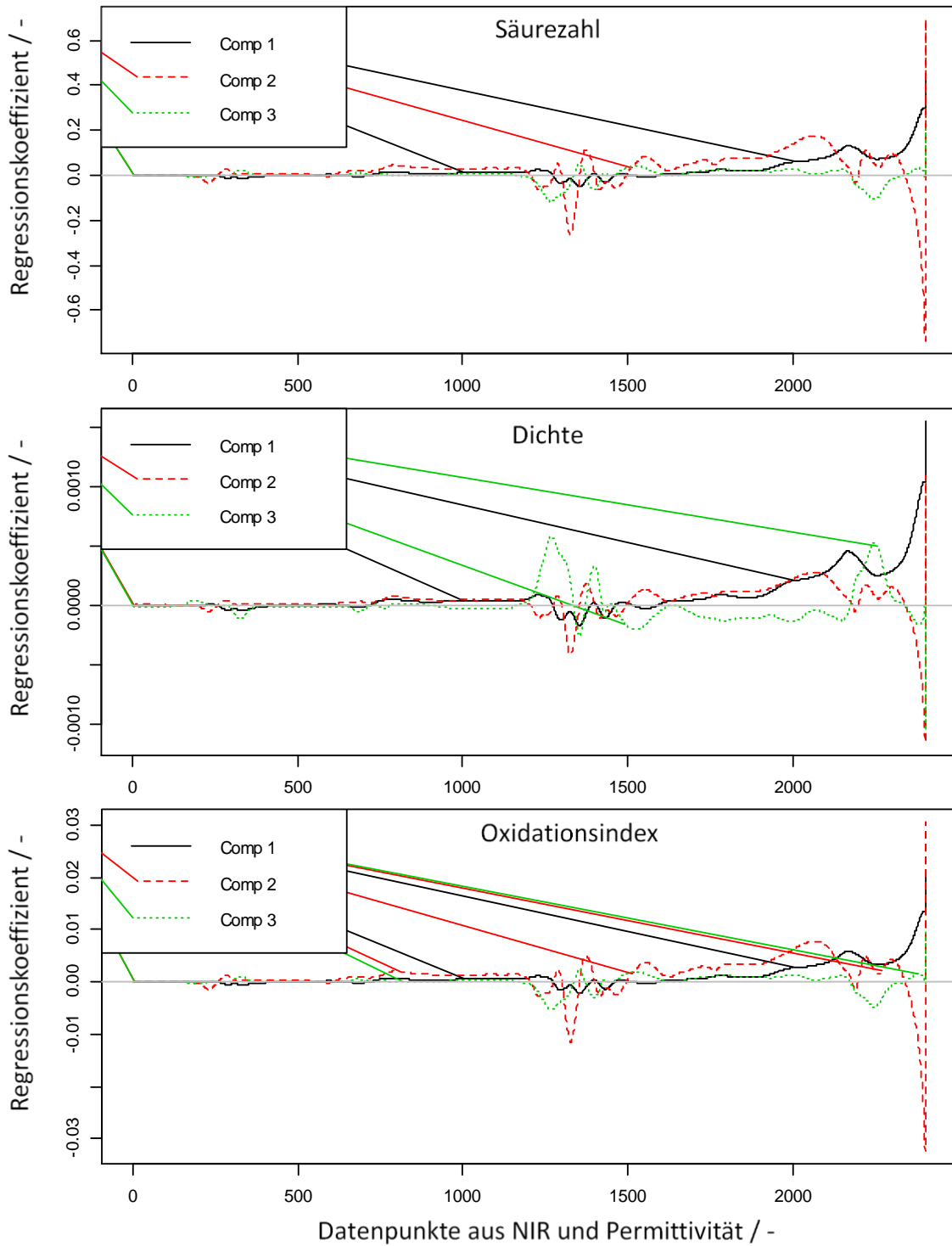


Abbildung 65: Regressionskoeffizient in Abhängigkeit der verwendeten Datenpunkte.

### 8.3.4 Sensorbasierte Vorhersage

Die sensorbasierte Vorhersage unterscheidet sich von der Referenzauswertung in der Messdatenerhebung des NIR-Spektrums. Für die sensorbasierte Vorhersage wird ein Mini-Spektrometer mit 8 nm Auflösung verwendet (Referenz NIR: 1 nm Auflösung). Die Bestimmung der Permittivität erfolgt in beiden Auswertungen mit dem Sensorkonzept. Verwendet werden bei der sensorbasierten Auswertung 12 Dieseldieselkraftstoffe, die sich in Aromaten und FAME Beimischung unterscheiden. Die verwendete Sensorik ist in Kapitel 8.1 ausführlich beschrieben.

Die Ergebnisse der Vorhersage der Kraftstoffzusammensetzung sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Wie bei der Referenzauswertung werden als Kraftstoffparameter FAME, Aromaten und Kohlenwasserstoffe für die Vorhersage verwendet. In Tabelle 2 ist für jeden der drei Parameter jeweils der vorhergesagte und der gemessene Wert angegeben. Aus den einzelnen Abweichungen für die FAME Vorhersage ergibt sich eine mittlere Vorhersageabweichung von +/- 0,5 %. Durch den relativ kleinen Datensatz ergibt sich aus der maximalen Abweichung eine Vorhersagegenauigkeit von +/- 2 %. Die Vorhersage des Aromatengehalts erfolgt mit einer mittleren Vorhersageabweichung von +/- 0,4 %. Aus der maximalen Abweichung ist die Vorhersagegenauigkeit +/- 0,7 %. Die Vorhersage der Kohlenwasserstoffe erfolgt mit einer mittleren Genauigkeit von +/- 0,5 % und einer maximalen Abweichung von +/- 1,4 %.

*Tabelle 2: Vergleich der vorhergesagten mit den gemessenen Werten der drei Parameter FAME, Aromaten und Kohlenwasserstoffe.*

Kraftstoff	FAME		Aromaten		Kohlenwasserstoffe	
	Vorhersage	Gemessen	Vorhersage	Gemessen	Vorhersage	Gemessen
B0	0,0	0	30,6	30,6	69,4	69,4
B0	0,3	0	30,7	30,7	69,0	69,3
B0	0,0	0	29,8	30,0	70,5	70,0
B0	0,0	0	26,7	26,6	73,9	73,4
B0	2,0	0	29,0	29,6	69,0	70,4
B7	3,0	3,4	27,8	27,5	69,2	69,1
B10	19,7	19,2	23,9	24,3	56,4	56,5
B10	9,5	10,1	26,2	26,4	64,3	63,5
B10	9,2	9,5	24,4	23,3	66,5	67,2
B10	10,5	10	22,8	23,5	66,7	66,5
B10	11,8	13,2	27,0	26,3	61,2	60,5
B20	20,4	20,1	20,8	20,9	58,8	59,0

Mit der entwickelten Sensorik und der Auswertung der Messdaten kann erfolgreich gezeigt werden, dass eine online Vorhersage der Kraftstoffzusammensetzung möglich ist. Die verwendete Trainingsmatrix mit 12 Kraftstoffen stellt hier die größte Limitierung dar. Trotz dieses kleinen Datensatzes an Kraftstoffen ist eine Vorhersagegenauigkeit gegeben, mit der Aromatengehalt und Kohlenwasserstoffe mit einer Genauigkeit von unter +/- 1,4 % bestimmt werden können. Durch die Intensität der Schwingungsbande der Carbonylschwingung der FAME ist es allgemein schwieriger eine hohe Vorhersagegenauigkeit zu erreichen. Aus diesem Grund muss für die weitere Entwicklung des Prototyps, hin zur Serienreife, der Umfang der Kraftstoffe, die für die Anlernung verwendet werden, weiter erhöht werden.

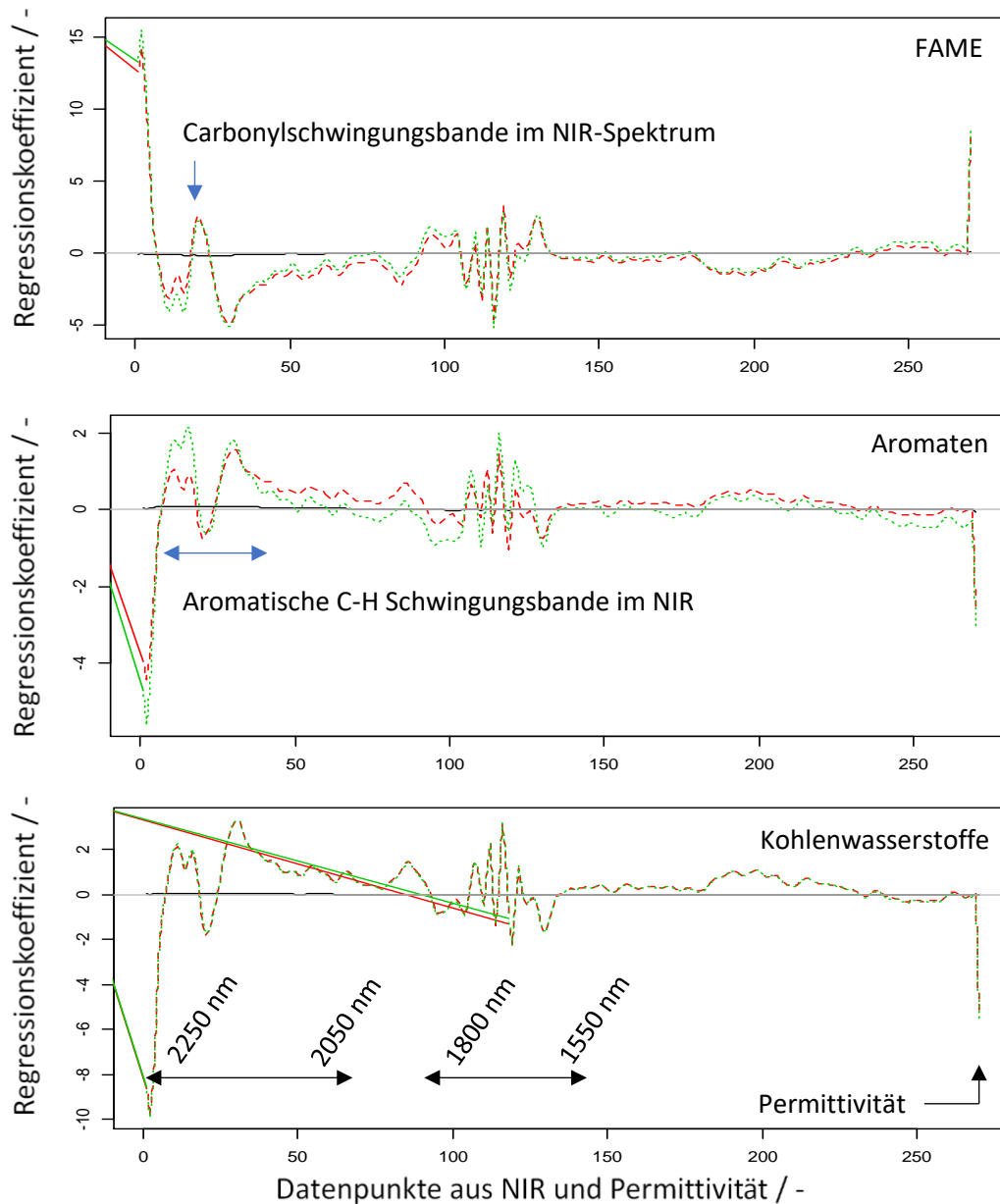


Abbildung 66: Regressionskoeffizient in Abhängigkeit der verwendeten Datenpunkte.

Zur Evaluierung der Vorhersage der drei Parameter FAME, Aromaten und Kohlenwasserstoffe werden in Abbildung 66 die Regressionskoeffizienten in Abhängigkeit der NIR-Welllänge bzw. Permittivität dargestellt. Der für die Vorhersage relevante Bereich des NIR-Spektrums liegt zwischen 1600 nm bis 2250 nm. Die Permittivität hat bei allen drei Parametern Einfluss auf die Vorhersage. Für die NIR-Spektroskopie der Sensorik kann durch die Regressionskoeffizienten die Detektoreinheit für eine weitere Optimierung auf zwei kleinere Bereiche von 1600 nm bis 1750 nm und 2050 nm bis 250 nm eingegrenzt werden. Die niedrigere Messauflösung des verwendeten Minispektrometers (8 nm), im Vergleich zur Referenzmessung mit 1 nm Auflösung, wirkt sich auf die Vorhersagegenauigkeit nicht wesentlich aus. Ursache dafür dürften die Kombinationschwingungen im NIR-Spektrum sein. Dadurch wird der Informationsgehalt auf einen größeren Wellenlängenbereich aufgeteilt, wodurch die punktuelle Erhebung der Absorption für den Informationsgehalt weniger Bedeutung hat. Ausschlaggebend für die Vorhersagegenauigkeit der FAME Beimischung ist die Absorptionsbande mit  $\lambda_{\max} = 2155$  nm. Für die Vorhersage der Aromatenkonzentration besitzt die Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 2177$  nm den größten Einfluss. Die Absorptionsbande der aromatischen C-H Schwingung ist

jedoch im Vergleich zur Carbonylschwingungsbande der FAME deutlich stärker ausgeprägt. Die schmalbandige Absorptionsbande der FAME ist in Abbildung 66 oben deutlich zu erkennen (blauer Pfeil). Der Verlauf des Regressionskoeffizienten über die Datenpunkte bei der Aromaten Vorhersage in Abbildung 66 Mitte erstreckt sich über einen größeren Bereich. In dem Wellenlängenbereich der Carbonylschwingungsbande für die FAME Bestimmung ist ein negativer Regressionskoeffizient bei der Aromatenbestimmung zu erkennen. In diesem Bereich muss durch die Bandenüberlagerung der Einfluss der FAME-Bestimmung auf die Aromatenbestimmung angepasst werden. Abbildung 66 zeigt deutlich, dass mit der PLS-Auswertung die Querverbeeinflussung der Carbonylbande und der aromatischen C-H Schwingungsbande erfolgreich berücksichtigt wird.

Neben der Kraftstoffzusammensetzung ist es möglich mit der entwickelten Sensorik die Alterung zu bestimmen. Dazu werden die gleichen drei Parameter verwendet wie bei der Referenzauswertung. Mit Hilfe von Säurezahl, Dichte und Oxidationsindex können die chemischen und physikalischen Auswirkungen der Oxidation auf den Kraftstoff erfasst werden. Aufgrund der deutlich größeren Abweichungen bei der Vorhersage dieser drei Alterungsparameter sollten die drei Parameter zusammen für die Vorhersage der Alterung angewendet werden, um eine zuverlässige Vorhersage zu erreichen. Die Ergebnisse der Vorhersage sind in Abbildung 67 dargestellt. Aus den gemessenen Werten für die Säurezahl, Dichte und Oxidationsindex zeigt sich, dass die Alterung für die 12 Kraftstoffe sehr unterschiedlich ausfällt. Die unterschiedliche Alterung der Kraftstoffe stellt für die Beurteilung der Zuverlässigkeit der entwickelten Sensorik einen großen Vorteil dar. So kann klar gezeigt werden, dass die Alterungserfassung für unterschiedliche Auswirkungen der Alterung möglich ist. Für die drei Parameter resultiert eine mittlere Vorhersageabweichung der Säurezahl von 0,8 mg KOH/g, für die Dichte von 0,0044 g/cm<sup>-3</sup> und für den Oxidationsindex von 0,02. Die mittlere Vorhersagegenauigkeit ist für die Dichte und den Oxidationsindex mit dem kleinen Datensatz von 12 Kraftstoffen sehr genau. Bei der Vorhersage der Säurezahl muss die Genauigkeit durch einen größeren Datensatz noch weiter optimiert werden. Die mittleren Vorhersageabweichungen müssen jedoch durch eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Kraftstoffe ergänzt werden. Bei der Säurezahl tragen einzelnen starke Abweichungen erheblich zu der mittleren Abweichung bei. Mit einem größeren Datensatz können diese vereinzelt großen Abweichungen genauer erfasst werden. Außerdem ist bei der Vorhersage der Alterung von großer Bedeutung, ob ein Kraftstoff überhaupt gealtert vorliegt. Und genau diese Aussage kann mit den hier gezeigten Ergebnissen deutlich gezeigt werden. Mit einer Vergrößerung des Datensatzes an Kraftstoffen, wodurch einzelne starke Abweichungen kompensiert werden können, kann die Vorhersage der Säurezahl auch unterhalb des Grenzwertes von 0,5 mg KOH/g zuverlässig eingesetzt werden.

Die Vorhersage der Dichte erfolgt mit einer maximalen Abweichung von 0,018 g/cm<sup>-3</sup>, wodurch hier bereits mit dem kleinen Datensatz eine ausreichende Genauigkeit erzielt wird. Mit den von Kraftstoff zu Kraftstoff stark schwankenden Dichten in Abbildung 67 Mitte kann hier insgesamt von einer sehr zuverlässigen Vorhersage ausgegangen werden. Somit können mit der Vorhersage der Dichte selektiv gealterte Kraftstoffe, die sich außerhalb der Norm befinden, identifiziert werden.

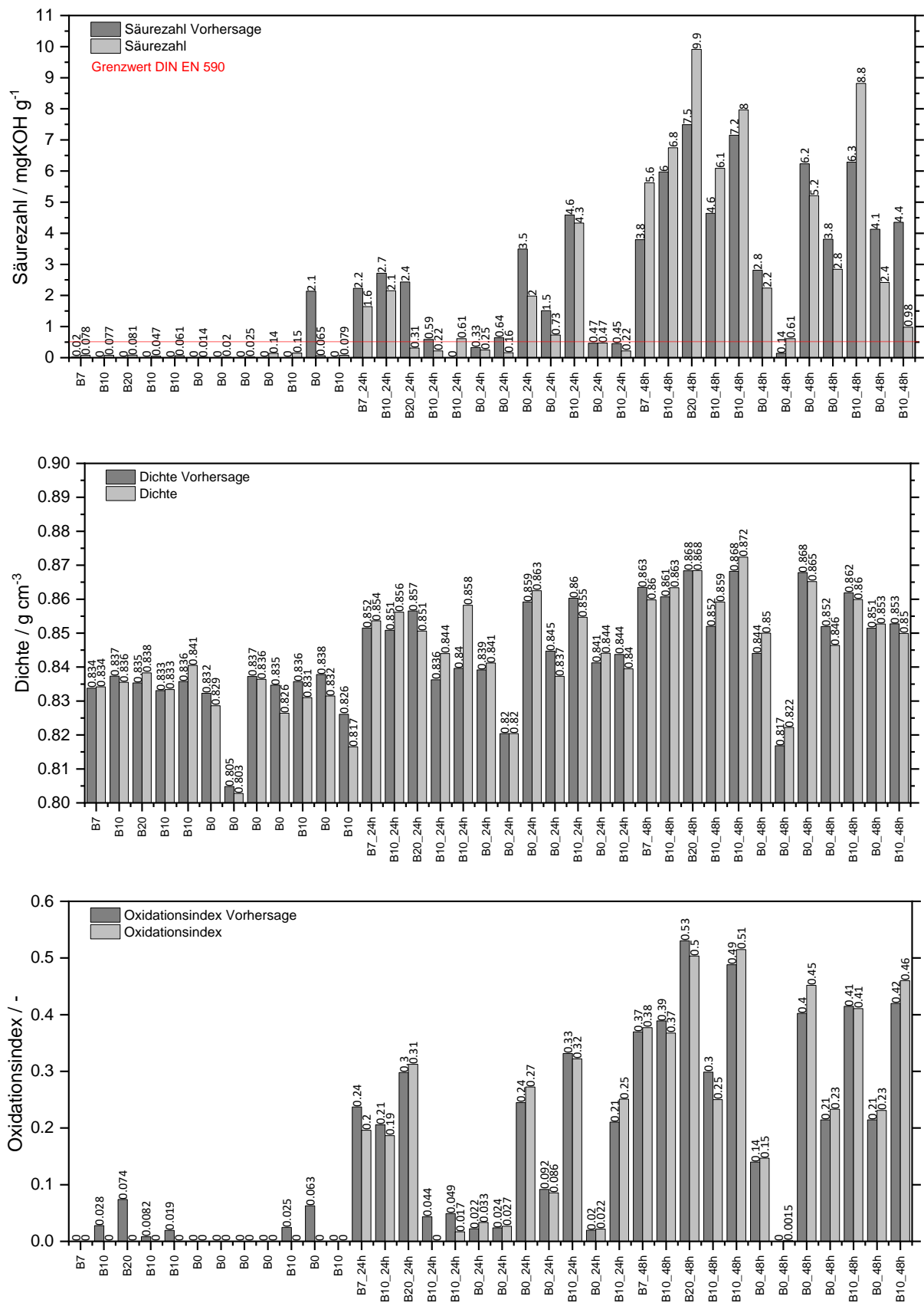


Abbildung 67: Vergleich zwischen vorhergesagten und gemessenen Werten für die drei Parameter Säurezahl, Dichte und Oxidationsindex.

Für den Oxidationsindex gibt es keine Grenzwerte, mit denen die Genauigkeit leicht bewertet werden kann. Da sich der Oxidationsindex aus der relativen Permittivität und der Korrelation mit den NIR Spektren der Kraftstoffe ergibt, ist ein Vergleich mit der Messgenauigkeit der relativen Permittivität ein gutes Maß. Die relative Permittivität kann mit der Sensorik auf die zweite Nachkommastelle gemessen werden. Die Messgenauigkeit auf die zweite Nachkommastelle ist dabei eine der herausragenden Eigenschaften der entwickelten Sensorik. Die mittlere Abweichung des Oxidationsindex an der zweiten Nachkommastelle stellt folglich eine mehr als ausreichende Vorhersagegenauigkeit dar. Für eine weitere Einordnung der Vorhersagegenauigkeit kann zusätzlich die Größenordnung des Oxidationsindex zwischen ungealtert und maximaler gemessener Alterung herangezogen werden. Der stärkste gealterte Kraftstoff hat einen Oxidationsindex von 0,5. Somit können theoretisch 25 Zwischenstufen der Alterung erfasst werden. Und auch hier gilt, dass mit größerem Datensatz die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Vorhersage weiter erhöht werden kann.

Für die Validierung der PLS-Auswertung sind die Regressionskoeffizienten der Datenpunkte von NIR und Permittivität in Abbildung 68 gegeneinander aufgetragen. Mit der Betrachtung des Regressionskoeffizienten können die Bereiche im NIR-Spektrum sichtbar gemacht werden, die zur Vorhersage beitragen. Diese Bereiche können mit den Auswirkungen, die zum Beispiel die Säurezahl auf das NIR-Spektrum ausüben, verglichen werden. Bei Übereinstimmung kann somit die Plausibilität der PLS-Auswertung interpretiert werden. Saure Verbindungen führen im NIR-Spektrum zu einer Basislinienanhebung im Bereich 1700 nm und 2200 nm. Durch Kombinationschwingungen ist im NIR ebenfalls der Bereich zwischen 1550 nm und 1800 nm von Bedeutung. In beiden Bereichen liegt bei der PLS eine Korrelation mit der Säurezahl vor. Demnach kann bei der Bestimmung der Säurezahl von einer plausiblen Anwendung der PLS ausgegangen werden. Die Vorhersage der Dichte setzt sich aus allen Bereichen zusammen, die für die Bestimmung der Zusammensetzung aus FAME, Aromaten und Kohlenwasserstoffen von Bedeutung ist. Die hohe Genauigkeit der Vorhersage dieser drei Parameter spiegelt sich auch in der Vorhersage der Dichte wieder. Der Oxidationsindex basiert deutlich stärker auf der Korrelation mit der Permittivität, was sich durch den Regressionskoeffizienten in allen drei Kurven der Komponenten 1 bis 3 darstellt. Außerdem wird der Bereich um 2143 nm, der das Maximum der Carbonylschwingungsbande darstellt, stark in Komponente 1 für die Korrelation verwendet. Insgesamt ist die Vorhersage der drei Alterungsparameter Säurezahl, Dichte und Oxidationsindex auf die Bereiche fokussiert, die entsprechend der Erwartung zur Vorhersage beitragen müssten. Somit stellt die entwickelte Sensorik mit der Auswertemethode PLS und einer ausgeklügelten Parameterauswahl, ein wirkungsvolles Werkzeug für die Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung und des Alterungsgrades dar.

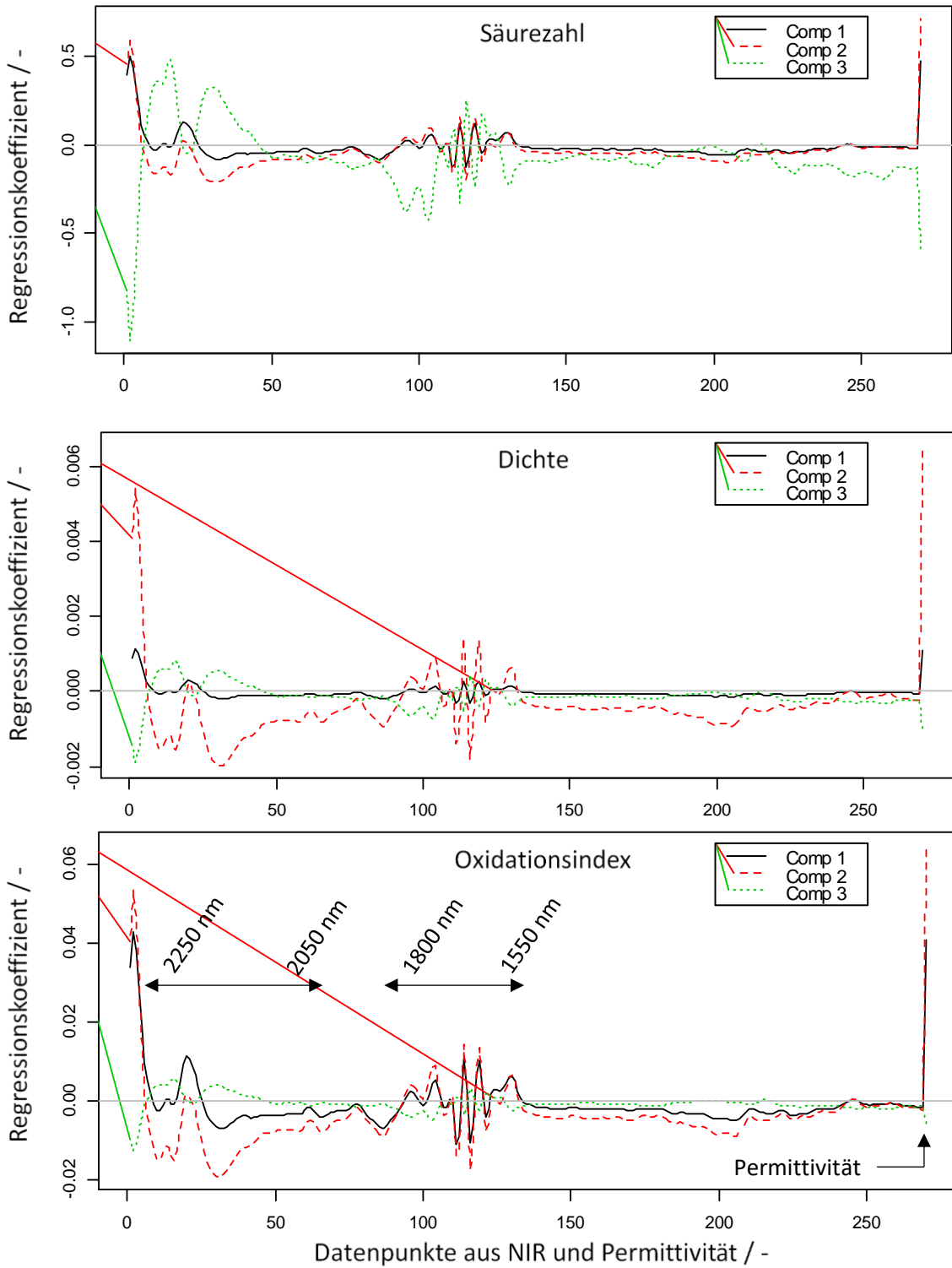


Abbildung 68: Regressionskoeffizient in Abhängigkeit der verwendeten Datenpunkte.

## 9. Zusammenfassung

Für einen zukünftig verstärkten Einsatz von Rapsölmethylester (RME), auch im Zusammenhang mit neuen regenerativen Kraftstoffen, ist das Verständnis der Alterung ein wichtiger Aspekt, um stabile Kraftstoffformulierungen sicher stellen zu können. Die Untersuchung der Alterungsprodukte von RME stellt auf Grund der unterschiedlichen Fettsäuremethylester (FAME) mit einfach, zweifach, dreifach ungesättigten und gesättigten Fettsäuren und der daraus resultierenden Vielzahl an unterschiedlichen Oxidationsprodukten ein sehr komplexes System dar. Deshalb muss bei der Aufklärung von Alterungsprodukten eine geeignete Methode zur Anwendung kommen. Aus diesem Grund wird die Alterung im Rahmen dieses Forschungsprojekts mit der flüssigchromatographisch gekoppelten hochauflösende Massenspektrometrie untersucht. Aus dem Zusammenspiel der chromatographischen Trennung und der hochauflösenden Massenspektrometrie ist es möglich, die Biodieselalterung in ihrer Komplexität zu untersuchen. Für die somit isolierten Alterungsprodukte von RME kann mit der hochauflösenden Massenspektrometrie mit Hilfe von MS/MS-Experimenten die Strukturaufklärung erfolgen. Die somit erhobenen Daten der Untersuchung von RME zeigen, dass eine Limitierung der Oxidation zu beobachten ist (vierfache Oxidation). Außerdem können kurzkettige Alterungsprodukte mit ihrer Struktur identifiziert werden. Durch die Strukturaufklärung langkettiger Alterungsprodukte kann der Mechanismus der Oligomerisierung auf eine Veresterung von Oxidationsprodukten zurückgeführt werden. Entgegen den Erwartungen setzen sich die langkettigen Alterungsprodukte überwiegend aus Dimeren zusammen. Die Hauptprodukte der Oligomere sind Dimere aus kurzkettigen Abbauprodukten und einfach oxidierten FAME. Größere Alterungsprodukte können dagegen nur in Spuren beobachtet werden. Neben der Strukturaufklärung der Alterungsprodukte ist außerdem der zeitliche Verlauf der Kraftstoffalterung untersucht worden. Mit Hilfe der Massenspektrometrie können einzelne Massen über den Alterungsverlauf gezielt dargestellt werden. Somit können die Oxidationsprodukte innerhalb der gefundenen Kategorien (1fache-, 2fache-, 3fache-, 4fache-Oxidation, Säuren, kurzkettige Abbauprodukte, Dimere) selektiert auf die Reaktionskinetik untersucht werden. Weiterhin ist der Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung von HVO und OME auf die RME Alterung untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Mischbarkeit der einzelnen Komponenten sich auf die Alterung von RME auswirkt. In Bereichen mit schlechter Mischbarkeit kann eine verstärkte Alterung von RME beobachtet werden. Durch die massenselektive Untersuchung kann außerdem gezeigt werden, dass die Oxidation der einzelnen Fettsäuremethylester durch die Zusammensetzung der ternären Mischungen und der daraus resultieren Löslichkeit einzelner Fettsäuremethylester beeinflusst wird. Bei schlechter Mischbarkeit findet eine stärkere RME Alterung, von schlecht löslichen ungesättigten Fettsäuren, statt. Die Strukturaufklärung und die damit verbundene Identifizierung des Reaktionsmechanismus bietet die Möglichkeit, zukünftig das Alterungsverhalten besser kontrollieren zu können. Mit der Veresterung als zugrunde liegender Reaktion der Oligomerisierung können jetzt gezielte Maßnahmen entwickelt werden, um die auftretende Dimerisierung bei der Alterung zu minimieren oder zu unterbinden. Mit den Untersuchungen zum Alterungsverhalten von ternären RME/OME/HVO Mischungen kann gezeigt werden, dass durch Variation der Zusammensetzung auch schlecht mischbare Kraftstoffe wie HVO und OME im Zusammenspiel mit RME als Lösungsvermittler verwendet werden können. Basierend auf den untersuchten Auswirkungen der Alterung wird mit dem Ansatz der Neutralisation von auftretenden Säuren ein basisches Additiv (Tributylamin) auf Anwendbarkeit als Additiv überprüft. Dazu sind die Auswirkungen von Tributylamin auf die Bildung von Alterungsprodukten untersucht worden. Zusammen mit der Identifizierung der Abbauprodukte von Tributylamin und durchgeführten Untersuchungen zu synergistischen Effekten, kann die Wirksamkeit von Tributylamin bestätigt werden.



Im zweiten Teil des Abschlussberichts wird eine Sensorik vorgestellt, mit der die Zusammensetzung und der Alterungsgrad des Kraftstoffs ermittelt werden kann. Die Vorhersage von Kraftstoffparametern mit der Sensorik basiert auf einer Kombination aus Nahinfrarotspektroskopie, dielektrischer Relaxationsspektroskopie und der Messung der Leitfähigkeit. Bei der Kraftstoffzusammensetzung können der FAME-Anteil, der Aromaten-Anteil und der Anteil an Kohlenwasserstoffen vorhergesagt werden. Basierend auf der verwendeten Anzahl an Kraftstoffen, kann die durchgeführte PLS-Auswertung die Parameter mit einer maximalen Abweichung von 2 % für FAME, 0,7 % für Aromaten und 1,4 % für Kohlenwasserstoffe bestimmen. Die Bestimmung des Alterungsgrades erfolgt mithilfe von drei weiteren Parametern (Säurezahl, Dichte und Oxidationsindex), welche die Veränderungen des Kraftstoffs durch die Oxidation erfassen können. Die Säurezahl und die Dichte sind dabei zwei Parameter mithilfe deren der Kraftstoff direkt mit den Grenzwerten der Kraftstoffnorm DIN EN 590 verglichen werden kann. Der dritte Parameter wird als Oxidationsindex bezeichnet und repräsentiert die Änderungen der relativen Permittivität, die durch die Oxidation hervorgerufen werden. Mit der entwickelten Sensorik kann gezeigt werden, dass mit einfachen Messmethoden die Kraftstoffzusammensetzung und vor allem die Kraftstoffalterung bestimmt werden kann.

## **10. Ausblick**

Biodiesel weist durch die ungesättigten FAME eine erhöhte Anfälligkeit für Oxidation auf. Mit den vorgestellten Untersuchungen zur Biodieselalterung kann die Alterung von der Oxidation bis zur Oligomerisierung charakterisiert werden. Dadurch ergeben sich neue Ansatzpunkte, um die Biodieselalterung im Hinblick auf Oligomerisierung gezielter zu minimieren oder sogar zu unterdrücken. Als nächsten Schritt in der Biodieselforschung sollten die Möglichkeiten geprüft werden, ob die Veresterung gezielt durch Additivierung, Kraftstoffmatrix oder anderen Faktoren verhindert werden kann.

Mit der entwickelten Sensorik steht außerdem ein Werkzeug zur Verfügung mit dem die Alterung erkannt werden kann. Dadurch kann zusätzlich zur weiteren Verbesserung der Kraftstoffalterung, der Kraftstoff identifiziert werden, der nicht mehr im Automobil verwendet werden sollte. Für die weitere Entwicklung der on-board Sensorik muss primär eine weitere Vereinfachung und Kostenminimierung erfolgen. Mit den Auswertedaten sind die relevanten Bereiche im NIR-Spektrum identifiziert, wodurch auch mit einzelnen Wellenlängenbereichen für die Sensorauslegung gearbeitet werden kann. Durch eine größere Kraftstoffbasis kann zukünftig die Genauigkeit der Sensorik weiter verbessert werden, wodurch in einzelnen Bereichen eine stärkere Vereinfachung kompensiert werden kann.

## 11. 11 Literaturverzeichnis

- [1] [https://www.dwd.de/DE/leistungen/nationalerklimateport/download\\_report\\_aufgabe-4.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=11](https://www.dwd.de/DE/leistungen/nationalerklimateport/download_report_aufgabe-4.pdf?__blob=publicationFile&v=11)
- [2] M. Unglert et al. Action areas and the need for research in biofuels, *Fuel*, 2020, 268, 117227.
- [3] K. Araujo, D. Mahajan, R. Kerr, M. da Silva, Global Biofuels at the Crossroads: An Overview of Technical, Policy, and Investment Complexities in the Sustainability of Biofuel Development, *Agriculture* 2017, 7, 32.
- [4] M. Mofijur, M.G. Rasul, J. Hyde, M.M.K. Bhuyia, Role of Biofuels on IC Engines Emission, *Energy Procedia*, 2015, 75, 886-892.
- [5] L. Bemert, Diesel-Mikroemulsionen als alternativer Kraftstoff, Cuviller Verlag, Göttingen, Dissertation, 2009.
- [6] O. P. Bhardwaj, A. Omari, J. Nuottimäki, R. Hervé, Optimierte Motorkalibrierung für erneuerbare Dieselkraftstoffe, *MTZ*, März 2018, 79. Jahrgang, 26-34.
- [7] Adolf, J., Fehrenbach, H., Fritsche, U. et al. Welche Rolle können Biokraftstoffe im Verkehrssektor spielen? *Wirtschaftsdienst* 2013, 93, 124–131.
- [8] Verband der Automobilindustrie, Antriebe und Kraftstoffe der Zukunft, 2009, 2. Überarbeitete Auflage.
- [9] Neste Corporation, Neste Renewable Diesel Handbook, 2020.
- [10] R. H. Boyd, Some Physical Properties of Polyoxymethylen Dimethyl Ethers, *Journal of Polymer Science*, 1961, Vol L, 133-141.
- [11] S. Fischer, C. Beidl, A. Viehmann, S. Rinderknecht, Plug-in-Hybride für den Volumenmarkt, *MTZ*, März 2017, 30-39.
- [12] A. F. Aguilera, P. Tolvanen, K. Eränen, S. Leveneur, Epoxidation of oleic acid under conventional heating and microwave radiation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2016, 102, 70-87.
- [13] W. Xia, S. M. Budge, M. D. Lumsden, <sup>1</sup>H-NMR Characterization of Epoxides Derived from Polyunsaturated Fatty Acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2016, 93, 467-478.
- [14] B. S. Levison, R. Zhang, Z. Wang, X. Fu, J. A. DiDonato, Quantification of fatty acid oxidation products using online high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Free Radical Biology and Medicine*, 2013, 59, 2-13.
- [15] T. Püssa, P. Raudsepp, P. Toomik, R. Pällin, U. Mäeorg, S. Kuusik, R. Soidla, M. Rei, A study of oxidation products of free polyunsaturated fatty acids in mechanically deboned meat, *Journal of Food Composition and Analysis*, 2009, 22, 307-314.

- [16] M. G. Simic, M. Karel, *Autoxidation in Food and biological Systems*, Springer Science+Business Media, New York, 1980.
- [17] K. Ingold, Inhibition of the Autoxidation of Organic Substances in the Liquid Phase, *Chem. Rev.* 1961, 61, 563–589.
- [18] I. Ernest, Radikalische Reaktionen. In: *Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*. Springer, Vienna, 1972.
- [19] J. Lee, Y. Lee, E. Choe, Temperature dependence of the autoxidation and antioxidants of soybean, sunflower, and olive oil, *Eur Food Res Technol*, 2007, 226, 239-246.
- [20] K. Waterman, R. Adami, Accelerated aging: prediction of chemical stability of pharmaceuticals, *International Journal of Pharmaceutics*, 2005, 293, 101–125.
- [21] J. Hioe, H. Zipse, Radical stability and its role in synthesis and catalysis, *Org. Biomol. Chem.* 2010, 8, 3609-3617.
- [22] N. E. Schore, K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2020.
- [23] J. Hioe, H. Zipse, Radical stability and its role in synthesis and catalysis, *Org. Biomol. Chem.* 2010, 8, 3609-3617.
- [24] K. Herwig, P. Lorenz, C. Rüchardt, Zur Reaktivität elektronenreicher Olefine, 5. Reaktionen von Tetraaminoäthylenen mit Lactamen und Imiden, *Chemische Berichte*, 1975, 108, 214-224.
- [25] A. Gansäuer, *Radicals in Synthesis I - Methods and Mechanisms*, Springer, Berlin Heidelberg, 2006, 163.
- [26] F. Becker, Hyperkonjugation, *Angew. Chem.* 1953, 4, 97-107.
- [27] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie*, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2016.
- [28] R. R. Hiatt, W. M. Strachan, The Effect of Structure on the Thermal Stability of Hydroperoxides, *Journal of Organic Chemistry*, 1963, 28, 1893-1894.
- [29] E. N. Frankel, Lipid Oxidation, *Prog. Lipid. Res.* 1980, 19, 1-22.
- [30] V. M. Samokyszyn, L. J. Marnett, Hydroperoxide-dependent Cooxidation of 13-cis-Retinoic Acid by Prostaglandin H Synthase, *J. Biol. Chem.* 1987, 262, 29, 14119-14133.
- [31] R.E. Parker, N.S. Isaacs, Mechanisms of Epoxide Reactions, *Chem. Rev.* 1959, 59, 4, 737–799.
- [32] S. Jain, M.P. Sharma, Stability of biodiesel and its blends: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14, 667-678.

- [33] G. Knothe, J. VanGerpen, J. Krahl, *The biodiesel handbook*, Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005.
- [34] G. Knothe, L. F. Razon, *Biodiesel fuels*, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 58, 36-59.
- [35] Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V., *Kälteeigenschaften von Biodiesel*, 2018.
- [36] S. Proschke, M. Unglert, *Charakterisierung der Mischbarkeit gealterter Kraftstoffe*, Tagungsbandbeitrag 10. Biokraftstoffsymposium, 2019.
- [37] M. Mittelbach, S. Schober, *The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel*, *JAOCS*, 2003,80, 817-823.
- [38] J. Zhou, Y. Xiong, S. Xu, *Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method*, *Fuel*, 2016, 184, 808-814.
- [39] P. Geladi, B. R. Kowalski, *Partial Least-Squares regression: a Tutorial*, *Analytica Chimica Acta*, 1986, 85, 1-17.
- [40] [https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G3335-90231\\_TOF\\_Q-TOF\\_Concepts.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G3335-90231_TOF_Q-TOF_Concepts.pdf)
- [41] <https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/public/Making%20LC%20Methods%20MS%20Friendly.pdf>
- [42] A. Küchler, *Hochspannungstechnik*. Berlin: Springer, 2009. 978-3-540-78412-8.
- [43] W. von Münch, *Elektrische und magnetische Eigenschaften der Materie*. Stuttgart: B. G. Teubner Verlag, 1987. 978-3-6630-9910-9.
- [44] E. Philippow, *Grundlagen der Elektrotechnik*. Berlin: Huss-Medien, 2000. 978-3-3410-1241-3.
- [45] K. Simonyi, *Theoretische Elektrotechnik*. Leipzig et al.: Barth Verlagsgesellschaft, 1993. 978-3-3350-0375-5.
- [46] D. P. Demarque, A. E. M. Crotti, R. Vessecchi, J. L. C. Lopes, N. P. Lopes, *Fragmentation reactions using electrospray ionization mass spectrometry: an important tool for the structural elucidation and characterization of synthetic and natural products*, *Nat. Prod. Rep.* 2016, 33, 432-455.
- [47] K. Heusler, J. Kalvoda, *Intramolecular Free-Radical Reactions*, *Angewandte Chemie International Edition*, 1964, 3, 525-596.

- [48] S. Schulze, H. Vogel, Aspects of the Safe Storage of Acrylic Monomers: Kinetics of the Oxygen Consumption, *Chem. Eng. Technol.* 1998, 21, 829-837.
- [49] A. Munack, M. Petchatnikov, L. Schmidt, J. Krahl, Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff bei Blends, Abschlussbericht, 2009.
- [50] D. Corradini, *Handbook of HPLC*, Taylor & Francis Inc, 2010.
- [51] Heimann W., Wissler K. (1965) Das Redox-Potential. In: Belitz HD. et al. (eds) *Analytik der Lebensmittel. Handbuch der Lebensmittelchemie*, vol 2 / 1. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [52] U. Lüning, *Organische Reaktionen. Eine Einführung in Reaktionswege und Mechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, 2. Edition, 2007.
- [53] J. Pecha, L. Sanek, T. Fürst, K. Kolomaznik, A kinetics study of the simultaneous methanolysis and hydrolysis of triglycerids, *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288, 680–688.
- [54] Z. Fan, *Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors*, Cuvilli Verlag, Göttingen, 2016.



Herausgeber:

UNION ZUR FÖRDERUNG VON  
OEL- UND PROTEINPFLANZEN E. V. (UFOP)

Claire-Waldoff-Straße 7 · 10117 Berlin

info@ufop.de · www.ufop.de

Bildnachweis Titel: © X-RAY pictures/Shutterstock.com