

Thermo-oxidative Alterung und sensorische Detektion regenerativer Kraftstoffe als Stabilitätskriterium

vorgelegt von

Anne Lichtinger

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Universität Hamburg

als an der Universität eingereichte Dissertation
zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

2025

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Jakob Albert
2. Prof. Dr.-Ing. Friedrich Wirz

Tag der Disputation: 09.01.2026

Prüfer:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Jakob Albert
2. Prof. Dr. habil. Markus Fischer
3. Prof. Dr. Mehtap Özaslan

Die praktischen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum vom 01.07.2019 bis 31.08.2022 in der Arbeitsgruppe für Kraftstoffforschung an der Hochschule Coburg und vom 01.03.2022 bis 31.05.2022 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. habil. Jakob Albert durchgeführt.

*„Wenn wir wüssten, was wir tun, würden wir es nicht
Forschung nennen, oder?“*

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste	
Abkürzungsverzeichnis	
1 Zusammenfassung	1
2 Abstract	5
3 Einleitung	9
3.1 Motivation	9
3.2 Zielsetzung und Forschungsstrategie	11
4 Theoretische Grundlagen	13
4.1 Kraftstoffe	13
4.1.1 Fossile Kraftstoffe	13
4.1.2 Regenerative Kraftstoffe	14
4.1.3 Kraftstoffparameter	28
4.2 Kraftstoffalterung	33
4.2.1 Autoxidation	33
4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Alterung	35
4.2.3 Alterung verschiedener Kohlenwasserstoffe	35
4.3 Kraftstoffadditive	39
4.4 Multivariate Datenanalyse, Machine Learning und KI	43
4.4.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)	43
4.4.2 Partial Least Squares Regression (PLS)	46
4.4.3 Entscheidungsbäume	47
4.4.4 Neuronales Netzwerk (ANN)	48

5 Methoden	53
5.1 Thermo-oxidative Alterung von Kraftstoffen	53
5.1.1 Rancimat-Methode	53
5.1.2 Offene Alterungsapparatur	54
5.1.3 Geschlossene Alterungsapparatur	55
5.2 Charakterisierung gealterter Kraftstoffe	56
5.2.1 GC-MS und GC-TCD	56
5.2.2 Kohlenstoff-Massenbilanzierung	57
5.2.3 Viskositäts-und Dichtemessungen	57
5.2.4 Säurezahl-Messungen (TAN)	57
5.2.5 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	58
5.2.6 Fluoreszenzspektroskopie	58
5.2.7 Nahinfrarotspektroskopie (NIR)	59
5.3 Arbeitsablauf zum Erstellen der Vorhersagemodelle des maschinellen Lernens	60
6 Kumulativer Teil der Dissertation	63
6.1 Aufklärung der Alterungsmechanismen von Solketal, Oxymethylenether und deren Mischungen als vielversprechende E-Fuels	64
6.2 Thermo-oxidative Alterung von linearen und verzweigten Alkoholen als Stabilitätskriterium für deren Verwendung als E-Fuels	81
6.3 Nilrot als Fluoreszenzmarker und Antioxidans für regenerative Kraftstoffe	97
7 Unveröffentlichter Teil der Dissertation	109
7.1 Entwicklung eines Sensorkonzeptes zur Erkennung des Alterungsgrades verschiedener Kraftstoffe	109
7.1.1 Datenanalyse als Basis für einen Auswertalgorithmus	110
7.1.2 Verschiedene Auswertalgorithmen zur Vorhersage relevanter Parameter	115
7.1.3 Vergleich der verschiedenen Algorithmen	123
8 Diskussion der Ergebnisse	127
Literaturverzeichnis	141

Anhang	162
Gefahrstoffliste	162
Kraftstoffnormen	166
Supporting Information der Veröffentlichungen (ESI)	169
Supporting Information des unveröffentlichten Teils	183
 Danksagung	 263
 Eidesstattliche Versicherung	 265

Publikationsliste

Journals

- J. Türck, A. Singer, A. Lichtinger, M. Almaddad, R. Türck, M. Jakob, T. Garbe, W. Ruck, J. Krah, Solketal as a renewable fuel component in ternary blends with biodiesel and diesel fuel or HVO and the impact on physical and chemical properties, Fuel 310, **2022**, 122463
- J. Türck, F. Schmitt, L. Anthofer, A. Lichtinger, R. Türck, W. Ruck, J. Krah, Oxidation Kinetics of Neat Methyl Oleate and as a Blend with Solketal, Energies 16, **2023**, 3253
- A. Lichtinger, M. J. Poller, J. Türck, O. Schröder, T. Garbe, J. Krah, A. Singer, M. Jakob, J. Albert, Nile Red as a Fluorescence Marker and Antioxidant for Regenerative Fuels, Energy Technology 11, **2023**, 2300260
- A. Lichtinger, M. J. Poller, O. Schröder, J. Türck, T. Garbe, J. Krah, M. Jakob, J. Albert, Thermo-oxidative aging of linear and branched alcohols as stability criterion for their use as e-fuels, Sustainable Energy & Fuels 8, **2024**, 3329-3340
- A. Lichtinger, M. J. Poller, O. Schröder, J. Türck, T. Garbe, J. Krah, M. Jakob, J. Albert, Revealing the aging mechanisms of Solketal, Oxymethylene ether, and mixtures thereof as promising e-fuels, Fuel 390, **2025**, 134738

Konferenzen

- A. Lichtinger, M. Unglert, O. Schröder, R. Röthig, A. Singer, M. Jakob, Thermo-oxidative Alterung von e-Fuels, 4. Tagung der Fuels Joint Research Group (FJRG) 2021, Dresden-Radebeul
- A. Lichtinger, O. Schröder, A. Singer, M. Jakob, Aging of E-fuels and Sensory detection of the Aging products, 9th Conference Fuel Science – From Production to Propulsion (FSC) 2021, Aachen
- A. Lichtinger, Sensor concept for E-fuels, FVV Herbsttagung 2022, Würzburg

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ANN	Neuronales Netzwerk
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
B0	fossiler Dieselkraftstoff ohne FAME-Gehalt
B7	Dieselmkraftstoff mit einem maximalen FAME-Gehalt von 7% (vol%)
BHT	Butylhydroxytoluol
BtL	Biomass-to-Liquid-Verfahren
CN	Cetanzahl
DME	Dimethylether
E5	Benzin mit einem maximalen Bioethanolgehalt von 5% (vol%)
E10	Benzin mit einem maximalen Bioethanolgehalt von 10% (vol%)
E-Fuels	electrofuels, synthetische, strombasierte Kraftstoffe
FAME	Fettsäuremethylester
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
FT-Synthese	Fischer-Tropsch-Synthese
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
GC-TCD	Gaschromatographie mit gekoppeltem Wärmeleitfähigkeitsdetektor
HC-Emissionen	Emissionen aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen
HDO	Hydrodeoxygenierung
HT-FT-Synthese	Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
HVO	Hydrierte Pflanzenöle
KI	künstliche Intelligenz
KNN	k-nächste Nachbarn
LT-FT-Synthese	Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
m%	Massenprozent
Md.	Median (Mittelwert)

Abkürzung	Bedeutung
MI	Mutual Information
ML	maschinelles Lernen
MLP	Multi-layer Perzeptron-Modell (neuronales Netzwerk)
MSE	mittlere quadratische Abweichung
MtG	Methanol-to-Gasoline
NIR	Nahinfrarot
NIRS	Nahinfrarotspektroskopie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NO _x	Stickoxide
OME	Oxymethylenether
PANA	<i>N</i> -Phenyl-1-Naphtylamin
PC	Hauptkomponente
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PLS	Partial-Least-Squares
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
POMs	Polyoxometallate
pred.	vorhergesagter Wert
PtL	power-to-liquid: synthetische, strombasierte Kraftstoffe
PtX	power-to-X: synthetische, strombasierte Kraftstoffe
real	realer Wert
RME	Rapsmethylester
ROZ	Oktanzahl
THFA	Tetrahydrofurfurylalkohol
TAN	Säurezahl
TE	Testdaten
TR	Trainingsdaten
UCOME	Biodiesel aus Altspeiseölen oder Abfallstoffen
vol%	Volumenprozent
WGS-Reaktion	Wassergas-Shift-Reaktion

1. Zusammenfassung

Der Einsatz von regenerativen Kraftstoffen und insbesondere von E-Fuels, kann einen wichtigen Beitrag zur Erreichung der Pariser Klimaziele leisten. Allerdings stellt die Alterung dieser Kraftstoffe eine Herausforderung dar, da sie zu Veränderungen in der Zusammensetzung, den Verbrennungseigenschaften und der Kompatibilität mit anderen Kraftstoffen führen kann. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, die thermo-oxidative Alterung ausgewählter, vielversprechender, regenerativer Kraftstoffe detailliert zu untersuchen, um zu bewerten, ob sich deren chemische Zusammensetzung infolge der Alterung verändert und dadurch die Einsatzfähigkeit der Kraftstoffe beeinträchtigt wird. Des Weiteren sollte ein Sensorkonzept entwickelt werden, um verschiedene Kraftstoffe zu klassifizieren und deren Alterungsgrad zu bestimmen. Eine solche Sensorik könnte im Fahrzeug oder in Tanklagern eingesetzt werden, um zu detektieren, ob ein Kraftstoff bereits gealtert ist oder noch problemlos verwendet werden kann.

In dieser Arbeit wurde die thermo-oxidative Alterung der beiden vielversprechenden Kraftstoffe OME (Oxymethylenether) und Solketal, sowohl in Reinform als auch in verschiedenen Mischungen (3:1, 1:1, 1:3) (vol%) untersucht. Dabei zeigte sich, dass weder Solketal, noch OME stabil gegenüber thermo-oxidativer Alterung blieben und sich eine Vielzahl verschiedener Alterungsprodukte durch Hydrolyse, Oxidation, oxidative C-C- Bindungsspaltung, Decarboxylierung und Veresterung gebildet hat. Die kinetischen Untersuchungen zeigten, dass die Hauptprodukte der Solketal-Alterung die Edukte der Synthese, Glycerin und Aceton, sowie der Ester aus Solketal und Ameisensäure, 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylat, waren. Die Alterung von OME führte aufgrund säurekatalysierter und oxidativer Zersetzung zu einer Abnahme der längerkettigen OME (OME_{3-6}), einer Zunahme der kurzkettigen OME (OME_{1-2}) sowie zur Bildung von Methanol und Formaldehyd. Letzteres führte zu einer Entstehung des Feststoffs Paraformaldehyd infolge von Polymerisationsprozessen. Die Ergebnisse zeigen weiter, dass bei der Alterung der Mi-

sungen die selben Produkte wie bei der Alterung der reinen Kraftstoffe entstanden, sich jedoch der zeitliche Verlauf der jeweiligen Konzentrationen je nach Mischung änderte. Die (3:1)-Mischung zeigte eine deutlich höhere Stabilität als die anderen Mischungen oder das reine OME. Dies zeigte sich unter anderem an einer effektiven Verhinderung der Bildung von Paraformaldehyd. Aufgrund der erhöhten Stabilität könnte diese Mischung eine vielversprechende Option für zukünftige Kraftstoffe darstellen, beispielsweise auch in ternären Gemischen aus OME, Solketal (3:1) (vol%) und weiteren regenerativen Kraftstoffen.

Um die Stabilität verschiedener Alkohole in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge und Position der OH-Gruppe zu bewerten, wurde die thermo-oxidative Alterung der beiden n-Alkohole 1-Hexanol und 1-Octanol sowie des iso-Alkohols 2-Hexanol untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Alterung der n-Alkohole eine Vielzahl an Alterungsprodukten gebildet wurde. Durch Oxidation, Decarboxylierung, oxidative C-C-Bindungsspaltung und Veresterung entstanden mehrere Aldehyde, Carbonsäuren, kürzerkettige n-Alkohole und verschiedene Ester. Weiterhin zeigte sich, dass bei der Alterung des iso-Alkohols durch Oxidation, Decarboxylierung, oxidative C-C-Bindungsspaltung und Veresterung ebenfalls mehrere Produkte, wie Ketone, kürzerkettige n-Alkohole, Carbonsäuren und Ester entstanden. Allerdings bildeten sich deutlich weniger Alterungsprodukte als bei der Alterung der n-Alkohole, was in der Tatsache begründet ist, dass die direkte Oxidation eines iso-Alkohols nur zu einem Keton führen kann und die oxidative C-C-Bindungsspaltung aufgrund der Bindungsenergien deutlich unwahrscheinlicher ist. Aus den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen und der Kohlenstoffmassenbilanzierung konnte geschlossen werden, dass die Stabilität der Alkohole mit steigender Kettenlänge abnimmt und mit dem Verzweigungsgrad zunimmt. Dies liefert wertvolle Erkenntnisse für die Auswahl geeigneter Alkohole im Kontext nachhaltiger Kraftstoffanwendungen, denn aufgrund ihrer erhöhten Stabilität gegenüber thermo-oxidativer Alterung stellen iso-Alkohole eine vielversprechendere Alternative zu n-Alkoholen dar und sollten bevorzugt als regenerative Kraftstoffe oder in Kraftstoffmischungen eingesetzt werden.

Eine Strategie zur Minderung der Alterungsproblematik bei Kraftstoffen, besteht in der Zugabe von Antioxidantien. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch eine Markierung der Alkohole mit 50 ppm des Farbstoffs Nilrot die thermo-oxidative Alterung effektiv verhindert bzw. verlangsamt wurde und der Farbstoff ebenfalls stabil gegenüber der Alterung blieb. Außerdem zeigte sich, dass während der Alterung der markierten Alkohole kein Anstieg der Säurezahl und keine Veränderung der kinematischen Viskosität

auftrat. Durch einen Vergleich mit dem Antioxidans BHT (Butylhydroxytoluol) konnte die antioxidative Wirkung von Nilrot bestätigt werden.

Für den zukünftigen Einsatz erneuerbarer Kraftstoffe ist es außerdem von zentraler Bedeutung sicherzustellen, dass in Verbrennungsmotoren tatsächlich ausschließlich diese eingesetzt werden. Eine Kraftstoffmarkierung mit einem geeigneten Fluoreszenzmarker und einer entsprechenden Sensorik kann hierzu einen entscheidenden Beitrag leisten. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Sensorik auf Basis der Fluoreszenzspektroskopie (Anregungswellenlänge: 405 nm) mit einem geeigneten Fluoreszenzmarker eine vielversprechende Methode zur schnellen und einfachen Differenzierung der Kraftstoffe darstellt. Der Farbstoff Nilrot erwies sich dabei als geeigneter Marker zur Differenzierung zwischen fossilen und regenerativen Kraftstoffen, zusätzlich zu dessen antioxidativen Eigenschaften. Durch eine Markierung mit Nilrot und einer geeigneten Sensorik im Fahrzeug könnte in Zukunft eine verlässliche Kontrolle über die Nutzung erneuerbarer Kraftstoffe ermöglicht werden.

Vor der Verwendung eines Kraftstoffs muss außerdem sichergestellt werden, dass dieser noch problemlos verwendet werden kann. Die Änderung der chemischen Zusammensetzung kann zu Änderungen der Verbrennungseigenschaften und der Kompatibilität mit anderen Kraftstoffen führen. Außerdem könnte die Bildung höher molekularer Alterungsprodukte an kritischen Bauteilen wie Injektoren oder Kraftstofffiltern die Betriebssicherheit des Fahrzeuges gefährden. Aus diesem Grund stand neben der Analyse der Alterungsprozesse die Entwicklung eines Sensorkonzeptes zur Klassifizierung und Bestimmung des Alterungsgrades im Fokus dieser Arbeit.

Eine kostengünstige Möglichkeit, um verschiedene Kraftstoffe zuverlässig zu charakterisieren und zusätzlich ihren Alterungsgrad zu bestimmen, ist eine auf der Nahinfrarotspektroskopie basierende Sensorik. In dieser Arbeit wurde eine geeignete Methode entwickelt, um auf Basis von Nahinfrarotspektren sowohl die Bezeichnung des jeweiligen Kraftstoffs als auch verschiedene Parameter zur Bestimmung des Alterungsgrades vorherzusagen. Dazu zählt zum einen die genaue Alterungszeit des Kraftstoffs und zum anderen die in verschiedenen Kraftstoffnormen festgelegten Parameter Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte. Hierbei lieferte die Vorhersage mit einer künstlichen Intelligenz, also einem neuronalen Netzwerk, die besten Ergebnisse, denn es zeigte sich sowohl eine hohe Genauigkeit bei der Vorhersage der Kraftstoff-Bezeichnungen, als auch

ein geringer mittlerer relativer Fehler (Median) der vorhergesagten Alterungszeit und der Kraftstoffparameter (0,1-4 %).

Insgesamt liefert diese Arbeit wichtige Erkenntnisse über die Stabilität vielversprechender, regenerativer, CO₂-neutraler Kraftstoffe. Für deren zukünftige Nutzung ist ein fundiertes Verständnis der Lagerstabilität und der Alterungsprozesse unverzichtbar, da nur so ein sicherer und effizienter Einsatz gewährleistet werden kann. Des Weiteren wird in dieser Arbeit ein Sensorkonzept zur Charakterisierung und Bestimmung des Alterungsgrades von Kraftstoffen aufgezeigt. In einem Fahrzeug könnte eine solche Sensorik zuverlässig detektieren, welcher Kraftstoff genau verwendet wird. Durch die genaue Kenntnis über den verwendeten Kraftstoff kann das Motormanagement auf den Kraftstoff eingestellt werden, um dadurch eine optimale Verbrennung zu gewährleisten. Außerdem kann durch die Bestimmung des Alterungsgrades sichergestellt werden, dass ein Kraftstoff noch unproblematisch verwendet werden kann.

Die durchgeführten Studien tragen wesentlich zur technischen Realisierung des Einsatzes regenerativer Kraftstoffe, insbesondere von E-Fuels, bei.

2. Abstract

The use of renewable fuels, and e-fuels in particular, can make an important contribution to achieving the Paris climate targets. However, the aging of these fuels poses a challenge, as it can lead to changes in their composition, combustion properties, and compatibility with other fuels. The aim of this study was therefore to investigate the thermo-oxidative aging of selected, promising renewable fuels in detail in order to assess whether their chemical composition changes as a result of aging and whether this impairs the usability of the fuels. Furthermore, a sensor concept was to be developed to classify different fuels and determine their degree of aging. Such a sensor system could be used in vehicles or fuel storage facilities to detect whether a fuel has already aged or can still be used without any problems.

In this work, the thermo-oxidative aging of the two promising fuels OME (oxymethylene ether) and solketal was investigated, both in their pure form and in various mixtures (3:1, 1:1, 1:3) (vol%). It was found that neither solketal nor OME remained stable against thermo-oxidative aging and that a large number of different aging products were formed by hydrolysis, oxidation, oxidative C-C bond cleavage, decarboxylation, and esterification. Kinetic studies showed that the main products of solketal aging were the reactants of the synthesis, glycerol and acetone, as well as the ester of solketal and formic acid, 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylate. The aging of OME led to a decrease in longer-chain OME (OME₃₋₆), an increase in short-chain OME (OME₁₋₂), and the formation of methanol and formaldehyde due to acid-catalyzed and oxidative decomposition. The latter led to the formation of the solid paraformaldehyde as a result of polymerization processes. The results also show that the aging of the mixtures produced the same products as the aging of the pure fuels, but the time course of the respective concentrations changed depending on the mixture. The (3:1) (vol%) mixture showed significantly higher stability than the other mixtures or pure OME. This was evident, among other things, in the effec-

tive prevention of paraformaldehyde formation. Due to its increased stability, this mixture could be a promising option for future fuels, for example in ternary mixtures of OME, solketal (3:1) (vol%) and other renewable fuels.

In order to evaluate the stability of various alcohols depending on their chain length and position of the OH group, the thermo-oxidative aging of the two n-alcohols 1-hexanol and 1-octanol as well as the iso-alcohol 2-hexanol was investigated. The results show that a large number of aging products were formed during aging of the n-alcohols. Oxidation, decarboxylation, oxidative C-C bond cleavage, and esterification produced several aldehydes, carboxylic acids, shorter-chain n-alcohols, and a variety of different esters. Furthermore, it was found that the aging of the iso-alcohol through oxidation, decarboxylation, oxidative C-C bond cleavage, and esterification also resulted in several products, such as ketones, shorter-chain n-alcohols, carboxylic acids, and esters. However, significantly fewer aging products were formed than during the aging of n-alcohols, which is due to the fact that the direct oxidation of an iso-alcohol can only lead to a ketone and oxidative C-C bond cleavage is significantly less likely due to the bond energies. From the results of the kinetic investigations and the carbon mass balance, it could be concluded that the stability of the alcohols decreases with increasing chain length and increases with the degree of branching. This provides valuable insights for the selection of suitable alcohols in the context of sustainable fuel applications, because due to their increased stability against thermo-oxidative aging, iso-alcohols represent a more promising alternative to n-alcohols and should be preferred for use as renewable fuels or in fuel blends. One strategy for mitigating the aging problem in fuels is the addition of antioxidants. In this work, it was shown that labeling the alcohols with 50 ppm of the benzophenoxazine-based dye Nile red effectively prevented or slowed down thermo-oxidative aging and that the dye also remained stable against aging. Furthermore, it was found that during the aging of the labeled alcohols, there was no increase in the total acid number and no change in the kinematic viscosity. In addition, a comparison with the antioxidant BHT (butylated hydroxytoluene) confirmed the antioxidant effect of Nile Red.

For the future use of renewable fuels, it is also crucial to ensure that only these fuels are actually used in combustion engines. Fuel marking with a suitable fluorescent marker and corresponding sensor technology can make a decisive contribution to this. The results show that sensor technology based on fluorescence spectroscopy (excitation wavelength: 405 nm) with a suitable fluorescent marker is a promising method for quickly and easily differentiating between fuels. The dye Nile red proved to be a suitable marker

for differentiating between fossil and renewable fuels, in addition to its antioxidant properties. Marking with Nile red and suitable sensor technology in the vehicle could enable reliable control over the use of renewable fuels in the future.

Before using a fuel, it must be ensured that it can still be used without any problems. The change in chemical composition can lead to changes in combustion properties and compatibility with other fuels. In addition, the formation of higher molecular aging products on critical components such as injectors or fuel filters could endanger the operational safety of the vehicle. For this reason, in addition to analyzing the aging processes, this work focused on developing a sensor concept for classifying and determining the degree of aging. A cost-effective way to reliably characterize different fuels and also determine their degree of aging is a sensor system based on near-infrared spectroscopy. In this work, a suitable method was developed to predict both the designation of the respective fuel and various parameters for determining the degree of aging based on near-infrared spectra. These include, on the one hand, the exact aging time of the fuel and, on the other hand, the parameters specified in various fuel standards, such as total acid number, kinematic viscosity, and density. The prediction using artificial intelligence, i.e., a neuronal network, delivered the best results, as it demonstrated both high accuracy in predicting fuel designations and a low median relative error in the predicted aging time and fuel parameters (0.1–4%).

Overall, this work provides important insights into the stability of promising, renewable, CO₂-neutral fuels. A sound understanding of storage stability and aging processes is essential for their future use, as this is the only way to ensure safe and efficient application. Furthermore, this work presents a sensor concept for characterizing and determining the degree of aging of fuels. In a vehicle, such a sensor system could reliably detect exactly which fuel is being used. With precise knowledge of the fuel used, the engine management system can be adjusted to the fuel to ensure optimal combustion. In addition, determining the degree of aging ensures that a fuel can still be used without any problems.

The studies conducted contribute significantly to the technical implementation of the use of renewable fuels, especially e-fuels.

3. Einleitung

Die Einleitung der Dissertation besteht aus zwei Teilen: Zunächst wird die Motivation für das Thema dargelegt und anschließend folgt eine Beschreibung der Zielsetzung und der angewandten Forschungsstrategie.

3.1 Motivation

Der Klimawandel stellt eine der größten Herausforderungen unserer Zeit dar und erfordert entschlossene Maßnahmen auf globaler, nationaler und lokaler Ebene. Um dieser Herausforderung zu begegnen, hat die Europäische Union am 14. Juli 2021 den „European Green Deal“ verabschiedet ^[1]. Dieses umfassende Klimaschutzprogramm sieht vor, die Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2030 um 55 % im Vergleich zu 1990 zu reduzieren und bis spätestens 2050 eine vollständige Klimaneutralität, also Netto-Null-Emissionen, zu erreichen ^[2]. Diese Ziele stehen im Einklang mit dem Pariser Klimaabkommen von 2015, das darauf abzielt, die globale Erderwärmung auf maximal 2 °C zu begrenzen. Um dies zu schaffen, müssen die weltweiten CO₂-Emissionen bis 2050 auf etwa 20 Gigatonnen pro Jahr gesenkt werden ^[1].

Der Verkehrssektor verursacht weltweit eine erhebliche Menge an Emissionen. In der Europäischen Union ist dieser für etwa 25 % der gesamten Treibhausgasemissionen verantwortlich, während er in Deutschland rund 20 % der nationalen Emissionen ausmacht. Um Klimaneutralität bis 2050 zu erreichen, ist eine drastische Reduktion der verkehrsbedingten Emissionen um mindestens 90 % erforderlich ^[1]. Dies erfordert nicht nur eine verstärkte Elektrifizierung des Verkehrs, sondern auch die Nutzung alternativer Antriebskonzepte und CO₂-neutraler Kraftstoffe. Die Defossilisierung des Verkehrssektors kann durch drei wesentliche technologische Ansätze vorangetrieben werden: Erstens durch batterie-elektrische Fahrzeuge, die einen direkten Einsatz von erneuerbarem Strom ermöglichen. Zweitens durch eine indirekte Elektrifizierung, beispielsweise mittels Elektro-

lyse zur Herstellung von Wasserstoff, der in Brennstoffzellen genutzt werden kann und drittens durch die Verwendung erneuerbarer Kraftstoffe in Verbrennungsmotoren, entweder in Form von Biokraftstoffen oder synthetischen E-Fuels ^[3]. E-Fuels stellen eine vielversprechende Option dar ^[4], da sie eine hohe Energiedichte aufweisen und mit der bestehenden Infrastruktur für Transport und Speicherung kompatibel sind. Sie werden durch die Synthese von grünem Wasserstoff und CO₂, das entweder direkt aus der Atmosphäre, aus industriellen Abgasen oder aus Biomasse gewonnen werden kann, erzeugt. Da E-Fuels nur die Menge an CO₂ freisetzen, die zuvor für ihre Herstellung benötigt wurde, gelten sie als quasi klimaneutrale Kraftstoffe ^[5]. Dies macht sie zu einer attraktiven Alternative für Anwendungen, in denen eine direkte Elektrifizierung schwierig oder ineffizient ist, wie beispielsweise in schweren Nutzfahrzeugen. Neben den klimatischen Herausforderungen gibt es auch geopolitische und wirtschaftliche Faktoren, die den Transformationsprozess beeinflussen. Globale Energiekrisen und Versorgungsengpässe haben in der Vergangenheit gezeigt, wie stark die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern die wirtschaftliche und politische Stabilität einzelner Länder beeinflussen kann. Preisschwankungen auf den Energiemärkten sowie Unsicherheiten in der Versorgung verdeutlichen die Notwendigkeit einer zügigen Umstellung auf erneuerbare Energien und nachhaltige Lösungen für die Mobilität ^[6].

Ein entscheidender Aspekt beim Einsatz erneuerbarer Kraftstoffe ist jedoch ihre Lagerfähigkeit. Wenn ein Kraftstoff über einen längeren Zeitraum gelagert wird - beispielsweise beim Einsatz in Hybridfahrzeugen, die für einen längeren Zeitraum rein elektrisch betrieben werden, oder als eine Art Speicher zur Sicherstellung der Energieversorgung in Krisenzeiten -, kann Kraftstoffalterung auftreten. Insbesondere ein Sauerstoffeintrag im Tank, ein Wärme-, Wasser- oder Metalleintrag können diese Problematik verstärken. Die Alterung ist definiert als die Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kraftstoffs über die Zeit. Sie kann zu Farbveränderungen, Änderungen in der Kraftstoffzusammensetzung, veränderten Verbrennungseigenschaften und einer geringeren Kompatibilität mit anderen Kraftstoffen führen ^[7, 8]. Zudem können sich daraus nachteilige Effekte auf die Materialbeständigkeit von Dichtungen und Schläuchen im Fahrzeug ergeben. Die Alterung von konventionellen Kraftstoffen und Biodiesel wurde bereits seit vielen Jahren untersucht ^[7, 9]. Für den Einsatz neuer, regenerativer Kraftstoffe sind jedoch weitere Alterungsuntersuchungen an diesen Kraftstoffen unerlässlich und eine wichtige Voraussetzung für deren Zulassung und Nutzung.

Des Weiteren muss vor der Verwendung eines Kraftstoffs sichergestellt werden, dass

dieser noch problemlos verwendet werden kann. Die Bildung höher molekularer Alterungsprodukte könnte an kritischen Bauteilen wie Injektoren oder Kraftstofffiltern die Betriebssicherheit des Fahrzeuges gefährden ^[10]. Eine Sensorik, die einen Kraftstoff charakterisieren und dessen Alterungsgrad und Zustand bestimmen kann, ist daher äußerst hilfreich für eine problemlose Verwendung von konventionellen und insbesondere regenerativen Kraftstoffen.

3.2 Zielsetzung und Forschungsstrategie

Die vorliegende Arbeit verfolgte zwei zentrale Fragestellungen: Zum einen sollte ein detailliertes Verständnis der thermo-oxidativen Alterung ausgewählter regenerativer Kraftstoffe erarbeitet werden, zum anderen galt es, ein Sensorkonzept zur Klassifikation und Bestimmung des Alterungsgrades fossiler und regenerativer Kraftstoffe zu entwickeln. Das Ziel hierbei war es, eine präzise und gleichzeitig robuste Methode zu etablieren.

Die Beantwortung der Fragestellungen erforderte eine systematische Herangehensweise. Im ersten Schritt wurden zwei unterschiedliche Alterungsapparaturen zur thermo-oxidativen Alterung der Kraftstoffe konzipiert. Eine offene Apparatur diente zur Durchführung kinetischer Untersuchungen, während eine geschlossene Apparatur zur Kohlenstoff-Massenbilanzierung der gealterten Kraftstoffe eingesetzt wurde. Um die während des Alterungsprozesses gebildeten Produkte zu identifizieren und die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen zu verstehen, wurden verschiedene analytische Methoden eingesetzt.

Neben der Analyse der Alterungsprozesse stand die Entwicklung eines Sensorkonzepts im Fokus. Die Fluoreszenzspektroskopie ist eine vielversprechende Methode zur schnellen und einfachen Differenzierung der Kraftstoffe, es wird hierfür jedoch ein geeigneter Fluoreszenzmarker benötigt. Daher wurden verschiedene Fluoreszenzmarker getestet und deren Stabilität gegenüber thermo-oxidativer Alterung untersucht.

Weiterhin wurde untersucht, ob sich die Nahinfrarotspektroskopie in Kombination mit einem geeigneten Auswertalgorithmus als vielversprechende Methode für eine noch präzisere und kosteneffizientere Klassifizierung der Kraftstoffe sowie zur Bestimmung ihres Alterungsgrades eignet. Hierfür musste zunächst eine umfangreiche Datenbasis erstellt und auf dieser Grundlage verschiedene, auf maschinellem Lernen und künstlicher

Intelligenz basierende Auswertealgorithmen zur Vorhersage implementiert und getestet werden.

4. Theoretische Grundlagen

4.1 Kraftstoffe

Kraftstoffe sind flüssige oder gasförmige Energieträger, die Energie für den Antrieb von Verbrennungskraftmaschinen bereitstellen^[11, 12, 13]. Sie müssen eine hohe volumetrische Energiespeicherdichte aufweisen, leicht handhabbar sein und ohne feste oder flüssige Rückstände verbrennen^[14]. Die Eigenschaften der Kraftstoffe und deren Anforderungen für den Einsatz in Otto- und Dieselmotoren werden im Rahmen verschiedener Normen, wie der DIN EN 228^[15], der DIN EN 590^[16] oder der DIN EN 14214^[17], vorgegeben^[14, 18]. Sie können in fossile Kraftstoffe, die konventionell auf Mineralölbasis hergestellt werden und in regenerative Kraftstoffe, die synthetisch aus erneuerbaren Rohstoffen hergestellt werden, unterteilt werden^[19].

4.1.1 Fossile Kraftstoffe

Fossile Kraftstoffe werden aus Rohöl in Raffinerien durch fraktionierte Destillation gewonnen^[20]. Sie bestehen aus mehreren hundert verschiedenen Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Gruppen, wie beispielsweise Alkane (Paraffine), Alkene (Olefine) und Aromaten^[21].

4.1.1.1 Ottokraftstoff (Benzin)

Benzin kann als Kraftstoff in Ottomotoren eingesetzt werden. Es besteht in erster Linie aus einem komplexen, einphasigen Gemisch aus über 100 verschiedenen Kohlenwasserstoffen aus der Rohölfraction mit dem Siedebereich zwischen 35-210 °C (Naphta)^[22]. Die flüchtige und brennbare Flüssigkeit besteht aus Paraffinen (n-Alkanen), Isoparaffinen (iso-Alkanen), Naphtenen (Cycloalkanen), Olefinen (n- und iso-Alkenen) und Aromaten mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen pro Molekül (C₄-C₁₂)^[23]. Außerdem enthält Benzin

einen geringen Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen, sowie Spuren von Schwefel, Stickstoff und verschiedenen Metallen ^[7]. Außerdem werden dem Kraftstoff Additive zugesetzt. Die Norm DIN EN 228 ^[20, 21, 24] definiert die Anforderungen für Benzin zur Verwendung in Ottomotoren. In dieser Norm werden unter anderem Mindestwerte für die Oktanzahl, den Dampfdruck oder den Siedeverlauf angegeben ^[25] (vgl. Kapitel 4.1.3). Es sind zwei Sorten unverbleiter Ottokraftstoffe zugelassen: Zum einen E5 mit einem Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 % (vol%) und einem maximalen Bioethanolgehalt von 5 % (vol%) und zum anderen E10 mit einem Sauerstoffgehalt von maximal 3,7 % (vol%) und einem maximalen Gehalt an Bioethanol von 10 % (vol%). Ein Auszug der Norm EN 228 wird in Tabelle 8.5 (Anhang) gezeigt.

4.1.1.2 Dieselkraftstoff

Ein idealer Dieseldieselkraftstoff würde zu 100 % aus gesättigten n-Paraffinen bestehen, hätte beim Verbrennen wenig Schadstoffemissionen und eine hohe Cetanzahl. Da es sich beim fossilen Dieseldieselkraftstoff jedoch um das Mitteldestillat der Rohölraffination handelt, besteht dieser aus einem komplexen Gemisch aus über 300 verschiedenen Paraffinen, Olefinen und Aromaten mit Kettenlängen im Bereich von 10-20 Kohlenstoffatomen (C₁₀-C₂₀). Der Siedebereich liegt bei 180-370 °C und es werden Additive zugesetzt ^[22, 26]. Die Norm DIN EN 590 definiert die Spezifikationen von Dieseldieselkraftstoff (vgl. Tabelle 8.6 (Anhang)). In dieser Norm sind unter anderem Werte für die Cetanzahl, die Dichte und die kinematische Viskosität festgelegt (vgl. Kapitel 4.1.3). Der maximal zulässige Anteil an regenerativem Fettsäuremethylester (FAME) beträgt 7 % (vol%) (B7).

4.1.2 Regenerative Kraftstoffe

Es gibt verschiedene Arten von regenerativen Kraftstoffen. Kraftstoffe aus Anbaumasse werden als Biokraftstoffe der ersten Generation bezeichnet ^[27]. Hierzu zählen beispielsweise Bioethanol, welcher durch die Fermentation von Getreide, Mais oder Zuckerrüben gewonnen oder Biodiesel, der durch einen Umesterungsprozess pflanzlicher Öle hergestellt wird ^[28]. Obwohl durch die Verbrennung die selbe Menge an CO₂ frei wird, die vorher beim Wachstum der Pflanzen durch die Photosynthese gebunden wurde, gelten diese Kraftstoffe trotzdem nicht als komplett klimaneutral, wenn der Energiebedarf für

Anbau und Produktion und die zusätzlich durch das Düngemittel freiwerdenden Treibhausgase mit eingerechnet werden. Biodiesel aus Rapsmethylester (RME) zeigt hierbei die schlechteste Klimabilanz ^[28, 29]. Als Biokraftstoffe der 2. Generation werden Biokraftstoffe bezeichnet, die nicht aus Pflanzen produziert werden, die eigens dafür angebaut wurden. Stattdessen werden die Kraftstoffe z.B. aus Lignocellulose, die in Reststoffen wie Stroh oder Forstabfällen enthalten ist, hergestellt ^[28]. Außerdem zählen hydrierte Pflanzenöle (HVO), die aus grünem (regenerativ erzeugtem) Wasserstoff erzeugt werden ebenfalls zu den Biokraftstoffen der 2. Generation ^[28, 30].

Tabelle 4.1: Einteilung von Biokraftstoffen in verschiedene Generationen ^[18, 27].

1. Generation	2. Generation	3. Generation
Bioethanol	Hydrierte Pflanzenöle (HVO)	Synthetische Biokraftstoffe aus Biosynthesegas
Pflanzenöle	Biodiesel aus Altspeiseölen oder Abfallstoffen (UCOME)	Biokraftstoffe aus aquatischer Biomasse (z.B. Algen)
Biodiesel	Bioethanol aus Lignocellulose	Bioparaffine aus Lignocellulose
Blends aus fossilen Kraftstoffen mit Bioethanol oder Biodiesel	Bio-Butanol Bio-Methan	Bio-Dimethylether

Beim Biomass-to-Liquid-Verfahren (BtL) können biogene Rohstoffe mittels Dampfreformierung in Synthesegas umgewandelt werden. Durch eine anschließende Fischer-Tropsch-Synthese, welche weiter unten näher beschrieben wird, können dann daraus hochwertige Kraftstoffe (Ottokraftstoffe, Dieselkraftstoffe oder Kerosin) hergestellt werden ^[28]. Diese Kraftstoffe zählen, ebenso wie Biokraftstoffe aus Algen, zu den Biokraftstoffen der 3. Generation ^[31]. In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht über die verschiedenen Generationen gezeigt.

Ebenfalls zu den regenerativen Kraftstoffe zählen die sog. E-Fuels (electrofuels, power-to-X, PtX), also synthetische, strombasierte Kraftstoffe. Diese werden aus grünem Wasserstoff, der durch die Elektrolyse von Wasser mit erneuerbarem Strom produziert wird

und CO₂ mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt. Das CO₂ wird entweder der Atmosphäre entzogen oder kommt als Abfallprodukt aus Industrieanlagen ^[32, 33]. Da bei der Verbrennung der E-Fuels so viel CO₂ frei wird, wie der Atmosphäre für die Synthese der Kraftstoffe entzogen wurde, gelten diese als quasi klimaneutral.

Einige wichtige Vertreter der regenerativen Kraftstoffe und Kraftstoffkomponenten werden im Folgenden vorgestellt.

4.1.2.1 Biodiesel

Biodiesel besteht aus Fettsäuremethylester (engl. fatty acid methyl ester, FAME). Die Herstellung der FAME erfolgt durch die Umesterung von Triglyceriden (Pflanzenöle oder tierische Fette) mit Alkohol, entweder säure-oder basenkatalysiert. Als Alkohol für den Herstellungsprozess wird hauptsächlich Methanol verwendet, da es kostengünstig ist und physikalische und chemische Vorteile, wie eine hohe Polarität, aufweist ^[34]. Aber auch andere kurzkettige Alkohole wie Ethanol oder Butanol können zur Herstellung der Fettsäureester verwendet werden ^[34, 35]. In Abb. 4.1.1 ist das Reaktionsschema der basenkatalysierten Umesterung von Triglyceriden mit Alkohol zu Fettsäureestern und Glycerin dargestellt ^[36, 34, 37].

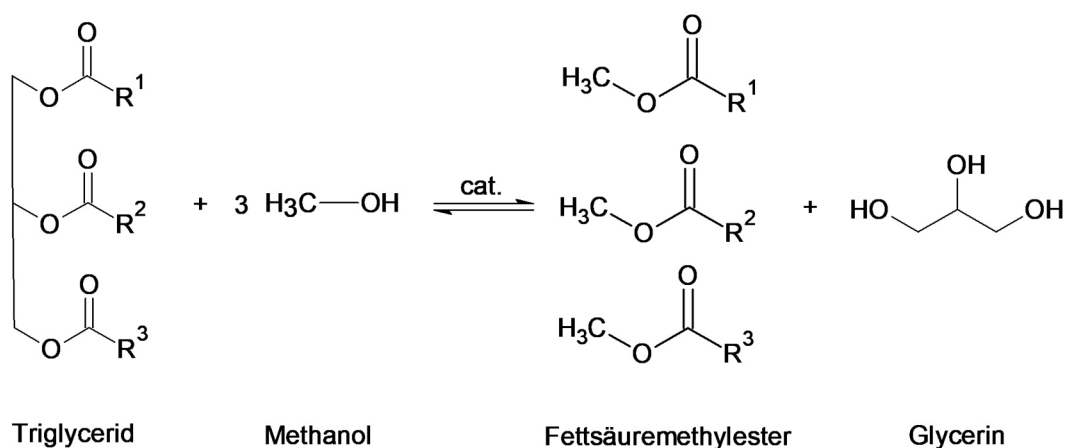


Abbildung 4.1.1: Reaktionsschema der basenkatalysierten Herstellung von Biodiesel ^[36, 34, 37].

Im ersten Schritt wird aus einer Base (z.B. eine Natriumhydroxidlösung), die als Katalysator fungiert und einem Alkohol (z.B. Methanol) ein Alkoholat gebildet. Durch den nukleophilen Angriff des Alkoholats an der Carbonylgruppe des Triglycerids, bildet sich der erste Fettsäurealkylester und ein Anion des Diglycerids, welches den Katalysator depro-

toniert. Die daraufhin regenerierte Base kann mit einem weiteren, im Überschuss vorliegenden Alkoholmolekül reagieren, wodurch ein weiterer katalytischer Zyklus beginnt. Auf diese Weise werden auch das Diglycerid und das anschließende Monoglycerid in Glycerin umgewandelt, wobei jeweils ein Fettsäurealkylester entsteht ^[37]. Das so entstehende Glycerin trennt sich vom Triglycerid-Ester-Gemisch ab und bildet eine eigene Phase. Nebenreaktionen wie Verseifungen können durch wasserfreies Arbeiten weitgehend unterdrückt werden ^[26]. Insgesamt wird für die Umesterung von drei Mol FAME ein Mol Triglycerid und drei Mol Methanol benötigt, wobei als Nebenprodukt ein Mol Glycerin entsteht.

Tabelle 4.2: Fettsäuremuster verschiedener Pflanzenöle ^[36, 26, 30, 38].

Fettsäure	Rapsöl	Sonnenblumenöl	Sojaöl	Palmöl	Kokosnussöl
Caprylsäure C8:0	-	-	-	-	8 %
Caprinsäure C10:0	-	-	-	-	5 %
Laurinsäure C12:0	-	-	-	-	49 %
Myristinsäure C14:0	-	-	-	1 %	18 %
Palmitinsäure C16:0	6 %	6 %	11 %	42 %	9 %
Stearinsäure C18:0	1-2 %	4 - 5 %	4 %	5 %	3 %
Ölsäure C18:1	55 - 65 %	28 %	24 %	41 %	7 %
Linolsäure C18:2	20 - 26 %	61 %	54 %	11 %	2 %
Linolensäure C18:3	8 - 10 %	1 %	7 %	-	-
Cetoleinsäure C22:1	2 %	-	-	-	-

Die für die Biodieselherstellung verwendeten Pflanzenöle besitzen ein typisches Fettsäuremuster, das sich je nach Sorte des Öls unterscheidet. In Tabelle 4.2 ist das exemplarische Fettsäuremuster einiger Triglyceride der Pflanzenöle dargestellt. Das Fettsäuremuster des Biodiesels ist mit dem des verwendeten Pflanzenöls identisch ^[39] und hat einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kraftstoffs ^[40, 41]. Ein

hoher Anteil an Doppelbindungen kann beispielsweise dessen Kältestabilität verbessern, dafür ist er dadurch anfälliger gegenüber Oxidation ^[36, 26]. Außerdem beeinflusst ein hoher Anteil an ungesättigten Fettsäuren die Viskosität des Biodiesels maßgeblich, was auf die Geometrie der Moleküle durch vorhandene Doppelbindungen und dadurch weniger intermolekulare Wechselwirkung zurückzuführen ist. Die Norm DIN EN 14214 spezifiziert die Spezifikationen für FAME (vgl. Tabelle 8.7 (Anhang)). Darin sind unter anderem Werte für die Dichte, die kinematische Viskosität und die Säurezahl festgelegt (vgl. Kapitel 4.1.3).

Zur Herstellung der FAME können zur Umesterung anstatt von frischen Speiseölen auch bereits gebrauchte Altspeiseöle verwendet werden. Dieser Rest- und abfallstoffbasierte Biodiesel (engl. used cooking oil methyl ester, UCOME) steht nicht im Wettbewerb mit Nahrungsmitteln. Für UCOME gelten ebenfalls die Qualitätskriterien der DIN EN 14214 ^[17].

4.1.2.2 HVO (Hydrierte Pflanzenöle)

Hydrierte Pflanzenöle (engl. hydrotreated vegetable oils, HVO) zählen zu den Biokraftstoffen der 2. Generation (vgl. Tab. 4.1). Für ihre Erzeugung können neben Pflanzenölen auch gebrauchte Frittieröle- und fette, Schlachthausfette, Fette aus Kläranlagen oder Algenöle verwendet werden ^[27]. Bei der Herstellung von HVO erfolgt eine Hydrierung der Triglyceride mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff. In Abbildung 4.1.2 sind exemplarisch die Reaktionswege der katalytischen Hydrierung eines Triglycerids dargestellt. Dies kann entweder mittels Hydrodeoxygenierung (vgl. Abb. 4.1.2 (I)), Decarboxylierung (vgl. Abb. 4.1.2 (II)) oder Decarbonylierung (vgl. Abb. 4.1.2 (III)) vonstattengehen. Die eingesetzten Katalysatoren sind beispielsweise Platin, Palladium, Nickel, Iridium oder Ruthenium auf einem Träger aus Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid. Das Produkt HVO besteht aus verzweigten und unverzweigten Alkanen, die weder Doppelbindungen noch Aromaten enthalten. Ein kommerzielles Nebenprodukt, das bei der Herstellung entsteht, ist Propan ^[27]. Durch das Nichtvorhandensein der Doppelbindungen wird die Reaktivität im Vergleich zu FAME deutlich reduziert, was die thermo-oxidative Stabilität erhöht ^[30, 27]. Außerdem kann durch zusätzliches Hydrocracking der Isomerisierungsgrad erhöht werden ^[36, 42], wodurch eine ausreichende Kältefestigkeit gewährleistet wird ^[30].

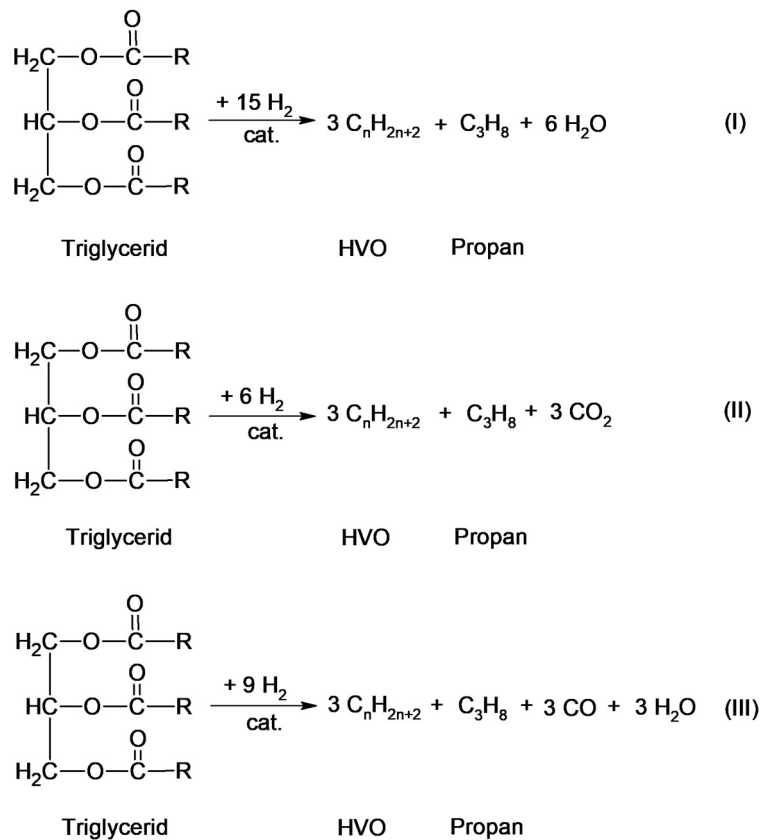


Abbildung 4.1.2: Reaktionsschema der Herstellung von HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) [27].

4.1.2.3 Solketal

Beim Herstellungsprozess von Biodiesel entsteht als Nebenprodukt Glycerin in signifikanten Mengen (vgl. Abb. 4.1.1). Da die Reinheit des entstehenden Glycerins der Biodieselindustrie nur bei etwa 70 % liegt, kann dieses nicht in der pharmazeutischen, Lebensmittel- oder Kosmetikindustrie verwendet werden [43, 44, 45]. Glycerin ist als Kraftstoff oder Kraftstoffkomponente ungeeignet, da es eine hohe Viskosität von 1,412 Pa·s aufweist [43] und bei der Verbrennung von Glycerin das toxische Acrolein entsteht [46]. Allerdings kann aus Glycerin und Aceton durch säurekatalysierte Ketalisierung Solketal (Isopropylidenglycerin) gebildet werden. Wenn für dessen Synthese Bio-Aceton, welches durch ABE-Fermentation (Aceton-Butanol-Ethanol-Fermentation) gewonnen werden kann [47, 48], verwendet wird, ist Solketal komplett regenerativ herstellbar. Solketal ist ein zyklisches Ketal, aufgrund seiner Hydroxylgruppe aber auch ein primärer Alkohol und gleichzeitig ein zyklischer Ether.

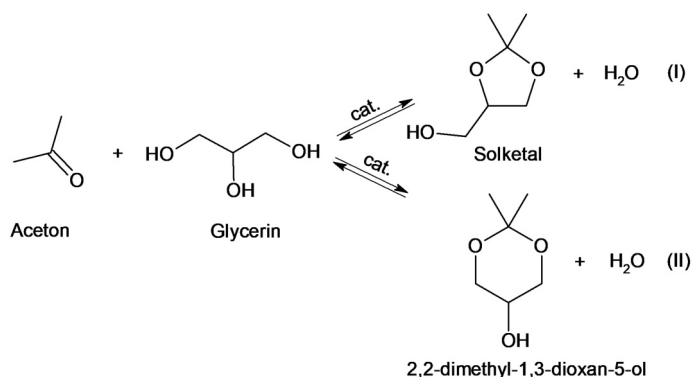


Abbildung 4.1.3: Reaktionsschema des Syntheseprozesses von Solketal [43, 49].

In Abbildung 4.1.3 ist der Reaktionsweg der Synthese von Solketal dargestellt. Durch eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion von Aceton und Glycerin entsteht entweder ein fünfgliedriges Ketal (Solketal, vgl. Abb. 4.1.3 (I)) oder ein sechsgliedriges Ketal (2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol, vgl. Abb. 4.1.3 (II)), wobei das fünfgliedrige Ketal bevorzugt im Verhältnis 99:1 gebildet wird [43, 50, 51, 49]. Als Katalysatoren kommen starke Brönsted-Säuren, wie beispielsweise Schwefelsäure zum Einsatz [52, 53]. Es können jedoch auch Lewis-Säuren (Metalle), die in mesoporöse Silicate eingebracht werden, als Katalysatoren verwendet werden [45, 53, 54]. Solketal wurde bereits mehrfach als Kraftstoffkomponente getestet. Es hat einen geringeren Heizwert als beispielsweise Benzin oder Diesel [55], weist aber dennoch einige Vorteile auf. Eine Beimischung von 10 % Solketal zu Biodiesel bewirkt bessere Kaltfließigenschaften, eine Flammpunktsenkung [56, 57] und eine Erhöhung der Cetanzahl, wodurch eine bessere Verbrennung ermöglicht wird [45]. Bei Blends aus Benzin und bis zu 9 % Solketal zeigt sich ein Anstieg der Oktanzahl und der Dichte, sowie eine Reduzierung der Bildung von Ablagerungen (Gum-Bildung) während der Alterung (vgl. Kapitel 4.2) und der Rußbildung während der Verbrennung [43, 54, 56, 58].

4.1.2.4 Alkohole

Alkohole können als Beimischkomponenten in Kraftstoffen eingesetzt werden. Im Folgenden werden einige ausgewählte Vertreter der Alkohole genauer vorgestellt.

Die kurzkettigen Alkohole Methanol und Ethanol sind bekannte Kraftstoffe bzw. Kraftstoffzusätze. Methanol kann aus fossilem Erdgas oder aus Gas, das von biogenen Abfällen stammt, hergestellt werden [25, 59, 60, 61, 62, 63]. Durch die Dampfreformierung von Methan wird ein Gemisch aus CO , CO_2 und H_2 erzeugt und aus diesem Synthesegas er-

folgt die Synthese von Methanol, wobei als Katalysator ein System aus $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt wird ^[25, 64]. Das benötigte Kohlendioxid kann auch, anstatt aus Methan, aus Abgasströmen von verschiedenen industriellen Anlagen (z.B. aus der Zement- oder Aluminiumproduktion) oder durch Abscheidung aus der Umgebungsluft (z.B. durch Membranabscheidung) gewonnen werden ^[64, 65]. Aus dem so gewonnen CO_2 kann durch die reverse Wassergas-Shift-Reaktion ^[66] CO entstehen, wodurch Methanol, bei Verwendung von grünem Wasserstoff, regenerativ erzeugt werden kann. Aufgrund seines Sauerstoffgehalts hat Methanol einen geringeren Heizwert als Benzin oder Diesel ^[59], allerdings bewirkt eine Beimischung von Methanol zu fossilen Kraftstoffen eine Absenkung der CO- und HC-Emissionen, wobei die NOx-Emissionen ansteigen ^[67, 68, 69]. Eine Beimischung von Methanol zu Biodiesel bewirkt ebenfalls eine Senkung der CO-, HC und Feinstaubemissionen ^[68]. Die Synthese von Ethanol erfolgt industriell entweder durch die säurekatalysierte Hydratisierung von petrochemischem Ethen ^[70, 71, 72, 73] oder über die Fermentation von Zucker aus Zuckerrüben oder Getreidestärke mit Hilfe von Mikroorganismen wie Bakterien oder Hefen. Alternativ kann zur Fermentation auch Lignozellulose verwendet werden ^[25, 71, 72, 74, 75]. Das dadurch entstehende Bioethanol wird in Deutschland bis maximal 10 % (vol%) zu Benzin beigemischt, in Ländern wie Brasilien oder Schweden ist die Beimischrate deutlich höher ^[76]. Die Beimischung von Ethanol zu fossilem Kraftstoff führt zu einer Erhöhung der Oktanzahl ^[77] und durch den erhöhten Sauerstoffgehalt im Kraftstoff werden die CO- und HC-Emissionen gesenkt, die NOx-Emissionen jedoch erhöht ^[78, 79].

Weitere interessante Kraftstoffzusätze, die aktuell jedoch noch nicht verwendet werden, sind C_6 - und C_8 -Alkohole.

Der lineare C_6 -Alkohol 1-Hexanol kann industriell durch die Ziegler-Alfol-Synthese hergestellt werden ^[25, 70, 73, 80]. Bei dieser Synthese reagiert Triethylaluminium mit petrochemischem Ethen zu linearen Alkoholen mit einer geradzahligen Anzahl an C-Atomen ^[73]. Die Selektivität der Alkohole beträgt 85-91 % ^[73]. Ein Weg zur regenerativen Herstellung von 1-Hexanol ist die Hydrodeoxygenierung (HDO) von Sorbitol in wässriger Lösung mit einem $\text{Ru-MoO}_x/\text{Mo}_2\text{C}$ -Katalysator ^[81]. Sorbitol kann beispielsweise aus Cellulose hergestellt werden ^[82, 83, 84]. Der Syntheseprozess mit Hilfe der HDO ist in Abb. 4.1.4 dargestellt. Hierbei wird Sorbitol zunächst zu Isosorbit dehydratisiert, welches durch mehrere HDO-Reaktionen zu den zwei Polyolen Hexantriol und weiter zu Hexandiol reagieren kann. Daraus kann wiederum durch HDO der einwertige Alkohol 1-Hexanol oder das Alkan Hexan entstehen ^[81].

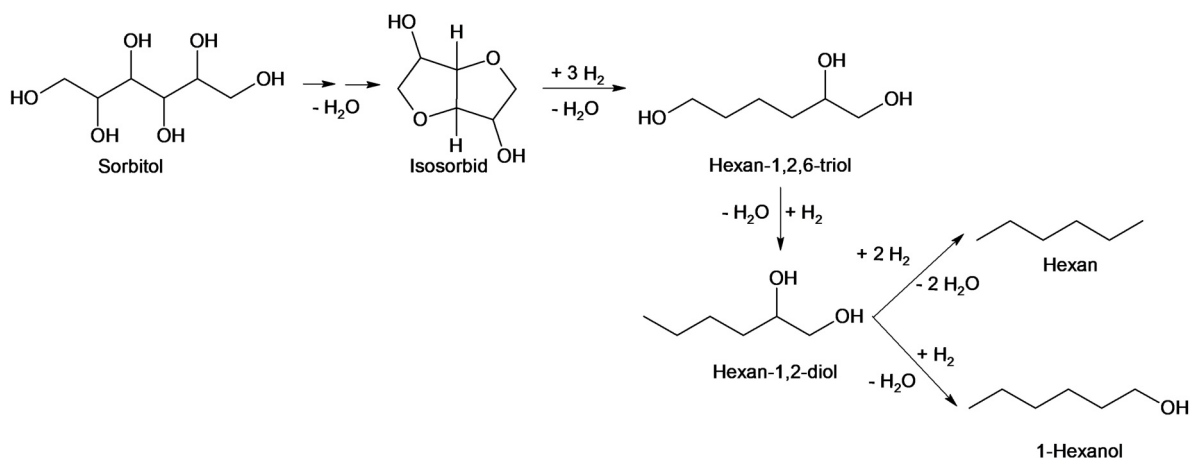


Abbildung 4.1.4: Reaktionsschema des Syntheseprozesses von 1-Hexanol durch Hydrodeoxygenierung von Sorbitol ^[81].

Der iso-Alkohol 2-Hexanol kann beispielsweise regenerativ aus der in Lignocellulose enthaltenen Cellulose oder Hemicellulose hergestellt werden. Durch eine saure Hydrolyse können Cellulose und Hemicellulose in C₅-Zucker (Xylose) und C₆-Zucker (Glucose) umgewandelt werden ^[85], welche wiederum durch eine säurekatalysierte Dehydratisierung zu Furfural und Hydroxymethylfurfural reagieren können ^[85, 86, 87, 88]. Furfural kann mit Hilfe eines Pd/C-Katalysators durch Decarbonylierung zu Furan ^[85, 89, 90] und durch Hydrogenolyse der CO-Bindung mittels eines Raney-Ni-Katalysators zu Methylfuran reagieren ^[85, 91]. Durch Hydrogenolyse kann aus Hydroxymethylfurfural Dimethylfuran entstehen, wobei Pd/C als Katalysator verwendet wird ^[85, 92] (vgl. Abb. 4.1.5).

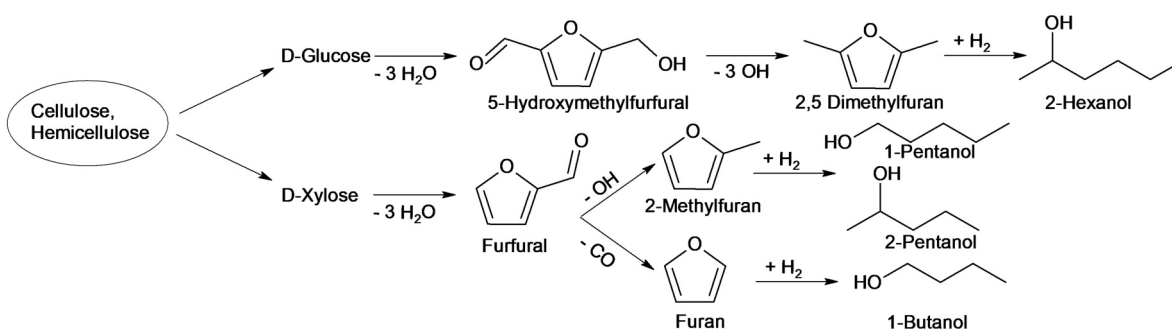


Abbildung 4.1.5: Reaktionsschema des Syntheseprozesses von 2-Hexanol aus Cellulose und Hemicellulose ^[85].

Die entstehenden Produkten können dann durch katalytische Hydrierung zu verschiede-

nen Alkoholen reagieren. Aus Methylfuran kann 1-Pentanol und 2-Pentanol, aus Furan 1-Butanol und aus Dimethylfuran 2-Hexanol mit Hilfe eines Kupfer-Chromit-Katalysators entstehen ^[85, 93]. 2-Hexanol kann auch mittels eines Ru/C-Katalysators ^[85, 94] oder mittels eines Katalysators aus Polyoxometallaten (POMs) ^[85] aus Dimethylfuran hergestellt werden. Letzteres führt zu milden Reaktionsbedingungen, wodurch eine energiesparendere Synthese möglich ist.

Durch eine Beimischung von 1-Hexanol und 2-Hexanol zu fossilem Dieselkraftstoff oder Biodiesel können bei der Verbrennung die CO- und HC-Emissionen sowie die Rußbildung vermindert werden ^[95, 96].

Der lineare C₈-Alkohol 1-Octanol kann ebenfalls durch die weiter oben beschriebene Ziegler-Alfol-Synthese synthetisiert werden ^[25, 70, 73, 80]. Regenerativ kann 1-Octanol beispielsweise über die Reaktion von Furfural aus Cellulose und Hemicellulose mit Aceton hergestellt werden ^[97, 98] (vgl. Abb. 4.1.6). Hierbei reagiert Furfural zunächst mittels Aldolkondensation mit Aceton zu Furfuralaceton, welches dann zu Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) hydriert wird ^[97]. Der THFA kann dann durch selektive Desoxygenierung der sekundären Alkoholfunktion ^[99] gekoppelt mit der selektiven Ringöffnung des Tetrahydrofurylrings durch Hydrogenolyse zu 1-Octanol umgewandelt werden ^[97]. Mischungen aus bis zu 30 % (vol%) 1-Octanol und fossilem Dieselkraftstoff können in Selbstzündungsmotoren als Ersatz für Standarddiesel verwendet werden, ohne dass Änderungen am Einspritzsystem oder der Motorsteuerung erforderlich sind ^[100]. Die Mischungen weisen eine erhebliche Verringerung der Rußemissionen bei gleichen NO_x-Emissionen im Vergleich zu reinem Dieselkraftstoff auf ^[101].

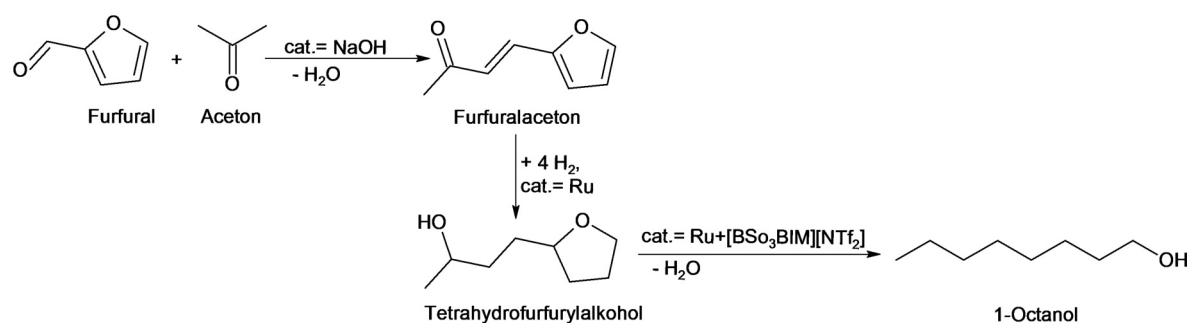


Abbildung 4.1.6: Reaktionsschema des Syntheseprozesses von 1-Octanol aus Furfural und Aceton ^[97].

4.1.2.5 PtL-Kraftstoffe (Fischer-Tropsch-Kraftstoffe)

Die Herstellung von synthetischen PtL (power-to-liquid)-Kraftstoffen, sogenannten E-Fuels, umfasst die Umwandlung von Wasser und Kohlendioxid in Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von regenerativ erzeugtem elektrischen Strom. Hierfür kann die von Franz Fischer und Hans Tropsch 1923 entwickelte Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) ^[102, 103] verwendet werden. Die Herstellung umfasst drei Schritte: Die Elektrolyse von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ^[104], die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (reverse WGS-Reaktion) und die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) ^[104]. Das Synthesegas für die FT-Synthese ist eine Mischung aus CO und H₂. Kohlenmonoxid erhält man durch eine Reduktion von Kohlendioxid durch die reverse WGS-Reaktion ^[66]. Als Katalysatoren kommen hierbei beispielsweise Platin, Kupfer oder Eisen infrage ^[66]. Das benötigte CO₂ kann direkt aus der Umgebungsluft gewonnen werden (direct air capture). Hierbei wird es beispielsweise in einer flüssigen Lösung (Natriumhydroxidlösung) in Füllkörperkolonnen, Konvektionstürmen oder Sprühturmkonraktoren absorbiert ^[104]. Alternativ können Punktquellen mit einem hohen CO₂-Partialdruck, wie beispielsweise industrielle Abgase die Lieferanten für CO₂ sein. Hierbei wird es aus Rauchgasen in flüssigen Lösungsmitteln, in der Regel wässrige Aminlösungen, absorbiert, wobei wasserlösliche Salze gebildet werden. Das CO₂ kann anschließend in einer Desorptionskolonne zurückgewonnen werden ^[104, 105, 106, 107]. Das für die FT-Synthese benötigte Synthesegas (H₂ und CO) kann auch biogenen Ursprungs sein, beispielsweise aus der Vergasung von Biomasse oder Abfällen ^[108]. Durch die FT-Synthese wird Synthesegas in flüssige Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Länge, abhängig von den Reaktionsbedingungen, umgewandelt. Hierbei hat das Synthesegas ein H₂/CO-Verhältnis von 2-2,2. In Abb. 4.1.7 sind die Reaktionen aufgezeigt, die während der FT-Synthese stattfinden, wobei *n* die resultierende Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe ist (typischerweise: *n*=10-20). Die FT-Synthese ist sowohl eine CO-Hydrierungs- als auch eine Polymerisationsreaktion ^[109].

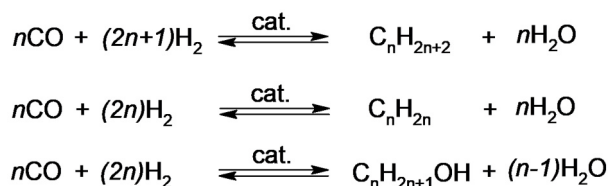


Abbildung 4.1.7: Reaktionsschema der Fischer-Tropsch-Synthese ^[104].

Durch die FT-Synthese entstehen hauptsächlich Alkane, aber auch Alkohole gehören zu

den Produkten ^[104], allerdings mit einer schlechten Selektivität ^[81]. Als Nebenprodukt entsteht Wasser, dieses kann jedoch mit Hilfe der WGS-Reaktion mit CO wieder zu CO₂ und H₂ umgewandelt werden ^[104, 66].

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der entstehenden Produkte der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HT-FT) und der Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (LT-FT) bei Eisen (Fe)- und Kobalt (Co)-Katalysatoren ^[108].

Kohlenwasserstoff	Produktzusammensetzung [m%]		
	HTFT (Fe-Katalysator)	LTFT (Fe-Katalysator)	LTFT (Co-Katalysator)
<i>Gasförmige Produkte (C₁-C₄)</i>			
Methan	12,7	4,3	5,6
Ethylen	5,6	1,0	0,1
Ethan	4,5	1,0	1,0
(C ₃ -C ₄) Olefine	21,2	6,0	3,4
(C ₃ -C ₄) Paraffine	3,0	1,8	1,8
<i>Naphta (C₅-C₁₀)</i>			
Olefine	25,8	7,7	7,8
Paraffine	4,3	3,3	12,0
Aromaten	1,7	0	0
Oxygenate	1,6	0,3	0,2
<i>Destillate (C₁₁-C₂₂)</i>			
Olefine	4,8	5,7	1,1
Paraffine	0,9	13,5	20,8
Aromaten	0,8	0	0
Oxygenate	0,5	0,3	0
<i>Wachse (≥C₂₂)</i>			
Olefine	1,6	0,7	0
Paraffine	0,4	49,2	44,6
Aromaten	0,7	0	0
Oxygenate	0,2	0	0
<i>Wässrige Produkte</i>			
Alkohole	4,5	3,9	1,4
Aldehyde, Ketone	3,9	0	0
Carbonsäuren	1,3	0,3	0,2

Für die FT-Synthese werden Eisen- oder Kobalt-Katalysatoren eingesetzt. Während Kobalt-Katalysatoren eine hohe Stabilität und Selektivität für langkettige Paraffine aufweisen, neigen Eisen-Katalysatoren stärker zur Bildung von Olefinen, Aromaten und sauerstoff-

haltigen Nebenprodukten. Ein wesentlicher Vorteil der Eisen-Katalysatoren liegt jedoch in ihrer ausgeprägten Aktivität für die WGS-Reaktion, wodurch sich auch Synthesegas-Ströme mit geringem H_2 - und hohem CO_2 -Anteil, wie sie beispielsweise bei der Vergasung von Biomasse entstehen, verwerten lassen. Kobalt-Katalysatoren hingegen zeigen kaum Aktivität für die WGS-Reaktion und sind daher insbesondere für Synthesegas mit hohem H_2/CO -Verhältnis geeignet ^[110].

Die Verteilung der Kettenlängen der Kohlenwasserstoffe ist durch die Anderson-Schulz-Flory-Verteilung ^[104, 109, 111, 112] gegeben durch:

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (4.1.1)$$

wobei W_n den Massenanteil der entstehenden Kohlenwasserstoffe mit der Kettenlänge n beschreibt und α die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, die abhängig vom Katalysator (Eisen oder Kobalt), der Reaktionstemperatur, dem Druck und der Zusammensetzung des Synthesegases ist ^[104]. Man unterscheidet zwischen der Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (LT-FT-Synthese) bei einem Temperaturbereich von $T=200-240\text{ °C}$ und der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HT-FT-Synthese) bei einem Temperaturbereich von $T=300-350\text{ °C}$ ^[113]. Bei der HT-FT-Synthese entstehen kurz- und mittelkettige Paraffine sowie unverzweigte Olefine, aber auch Oxygenate wie Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren und Ketone. Ester, Furane und Phenole entstehen ebenfalls, aber in sehr geringen Konzentrationen ^[108]. Bei der LT-FT-Synthese entstehen hauptsächlich hochmolekulare Kohlenwasserstoffe ($\geq C_{22}$) und Wachse, hauptsächlich paraffinische, aber auch cycloparaffinische und aromatische Kohlenwasserstoffe in geringen Konzentrationen ^[108]. Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht der entstehenden Produkte.

Die bei der FT-Synthese entstehenden Produkte werden Syncrude genannt. Das Syncrude kann nicht ohne weiteres als Kraftstoff verwendet werden, sondern muss vorher in einer Raffinerie verfeinert werden, um spezifische Fraktionen zu erhalten ^[108, 113].

4.1.2.6 MtG-Kraftstoffe (Methanol-to-Gasoline-Kraftstoffe)

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von E-Fuels ist das Methanol-to-Gasoline (MtG)-Verfahren. Hierbei findet eine katalytische Umsetzung von regenerativ erzeugtem Methanol (vgl. oben) zu Kohlenwasserstoffen und Wasser statt ^[25]. Hierbei wird Methanol als erstes in einer schwach sauren Hydrolyse zu Dimethylether (DME) dehydratisiert, wobei

als Nebenprodukt Wasser entsteht. Die Gleichgewichtsmischung aus DME und Wasser wird dann in kurzkettige Olefine C_2 - C_4 umgewandelt. Im letzten Reaktionsschritt reagieren die kurzkettigen Olefine zu einem Gemisch aus längerkettigen Olefinen, n- und iso-Alkanen, Aromaten und Cycloalkanen ^[114, 115] (vgl. Abb. 4.1.8), wobei als Katalysator H-ZSM-5 verwendet wird ^[115]. Das durch den MtG-Prozess produzierte synthetische Benzin besteht überwiegend aus iso-Alkanen und Aromaten und in geringerem Maß aus Cycloalkanen und Alkenen, wobei eine Selektivität hinsichtlich der C_{5+} -Fraktion von etwa 80 % erreicht wird ^[115]. Unter den aromatischen Verbindungen wird 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) in großen Mengen gebildet. Dieses kann aufgrund seines hohen Schmelzpunktes ($T=79\text{ °C}$) zu Problemen bei der Einspritzanlage des Motors führen, weil es bei niedrigen Temperaturen auskristallisieren kann. Aus diesem Grund muss vor der Verwendung des MtG-Kraftstoffs die hoch-siedende Fraktion isomerisiert werden ^[115].



Abbildung 4.1.8: Reaktionsschema der Methanol-to-Gasoline-Synthese (MtG-Synthese) ^[114].

4.1.2.7 OME (Oxymethylenether)

Ein weiterer, synthetisch hergestellter Kraftstoff ist OME. Dieser besteht aus Oxymethylenether, also Acetalen mit der chemischen Struktur $\text{CH}_3[\text{OCH}_2]_n\text{OCH}_3$, wobei deren physikalische Eigenschaften durch die Kettenlänge bestimmt werden. OME_0 ist gasförmig (Dimethylether), OME_{1-5} sind flüssig und ab OME_6 liegen die OME_n als Feststoffe vor ^[116, 117]. Die Struktur von OME weist Ähnlichkeiten mit dem Polymer Polyoxymethylen (POM) auf, allerdings ist die Kettenlänge n von POM $n > 2000$ ^[116, 118, 119]. Es gibt mehrere Möglichkeiten, um OME zu synthetisieren. Die Synthese der OME_1 erfolgt durch die Reaktion von Methanol und Formaldehyd, welches durch eine Oxidation mit Methanol mit Hilfe eines Silber-Katalysators, hergestellt werden kann ^[116, 120]. Die längerkettigen OME_n können beispielsweise aus OME_1 und Trioxan, welches aus Formaldehyd mit Hilfe der Druckwechseladsorption hergestellt werden kann, synthetisiert werden ^[25, 116, 121, 122, 123]. Alternativ ist auch eine Herstellung der OME_n aus Methanol und Formaldehyd, mit Hemiformalen als Zwischenprodukt, möglich (vgl. Abb. 4.1.9) ^[116, 124]. Bei Verwendung von regenerativ hergestellten Methanol zur Synthese ist eine Herstellung von regenerativem OME möglich. OME kann sowohl als Otto- als auch als Dieselmotorkraftstoff (in

Mischungen) eingesetzt werden. Die OME₃₋₅ ähneln fossilem Dieselkraftstoff hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften ^[116, 117] und weisen aufgrund ihrer molekularen Struktur (keine direkten C-C-Bindungen im Molekül) ein hohes Potential zur Verminderung der Rußbildung während der Verbrennung auf ^[25, 116, 117, 125]. Damit wird der Konflikt zwischen der Optimierung der Verbrennungstemperaturen zur Vermeidung von NO_x (niedrigere Temperaturen erwünscht) und zur Reduzierung der Rußemissionen (höhere Temperaturen erwünscht), des sog. Ruß-NO_x-Trade-off, weitgehend gelöst. Dies ermöglicht den Betrieb des Motors mit niedrigen NO_x- und Partikelemissionen (durch Abgasrückführung) zur gleichen Zeit ^[116].

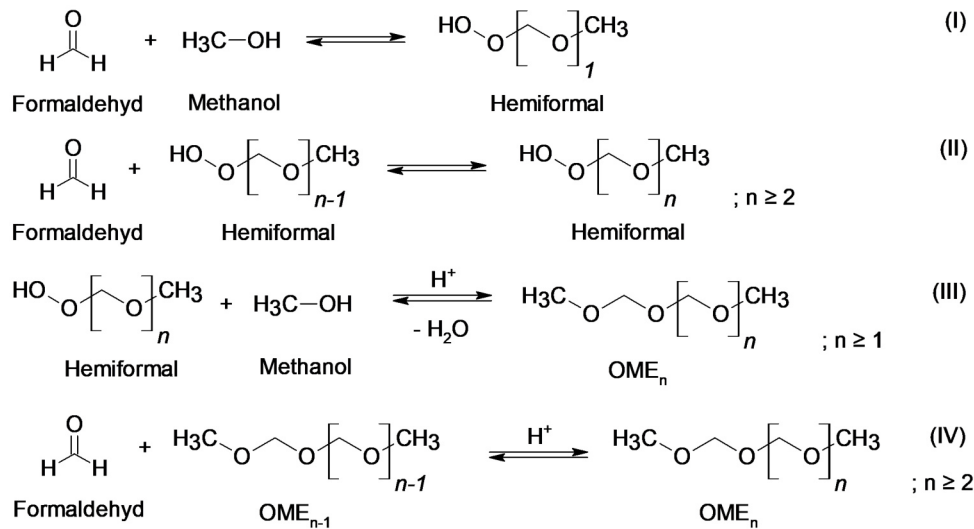


Abbildung 4.1.9: Reaktionsschema des Syntheseprozesses von OME aus Methanol und Formaldehyd ^[124].

4.1.3 Kraftstoffparameter

Das Brennverfahren beim Dieselmotor mit Direkteinspritzung basiert auf der kontrollierten Selbstzündung bei Luftüberschuss ^[25]. Es wird im Ansaugtakt Luft angesaugt, die im Verdichtungstakt komprimiert wird. Gegen Ende des Verdichtungstaktes wird Kraftstoff, der vom Einspritzsystem zur Verfügung gestellt wird, unter hohem Druck in den Brennraum gebracht und es findet eine innere Gemischbildung statt. Der Verlauf der anschließenden Verbrennung im Arbeitstakt und die Beschaffenheit der Abgasemissionen im Ausstoßtakt werden maßgeblich durch den Einspritzvorgang beeinflusst ^[14, 18, 25, 126]. Wegen des hohen Drucks an der Einspritzdüse, gelangt der Kraftstoff mit hoher Geschwindigkeit in die

hochverdichtete Zylinderladung ^[14]. Es entsteht ein zunächst heterogenes Gemisch aus Luft, Kraftstoffdampf und Kraftstofftröpfchen. Um jedoch eine optimale Verbrennung zu gewährleisten, sollte der Kraftstoff komplett verdampfen, damit sich ein homogenes Gemisch bildet ^[25, 126]. Hierfür müssen die Kraftstofftropfen hinreichend klein sein ^[14, 127, 128], was unter anderem durch den hohen Druck an der Einspritzdüse, die Dichte und die Viskosität des Kraftstoffs beeinflusst wird ^[25]. Um die anschließende Selbstzündung des Gemisches zu gewährleisten, ist eine ausreichende Zündwilligkeit des Kraftstoffs nötig ^[25].

Beim konventionellen Ottomotor gibt es zwei verschiedene Brennverfahren, die zur Anwendung kommen. Entweder findet die Gemischbildung von Kraftstoff und Luft außerhalb des Brennraums statt (äußere Gemischbildung) und das Gemisch wird im Ansaugtakt angesaugt, oder es findet eine innere Gemischbildung statt. Hierfür wird im Ansaugtakt Luft angesaugt, verdichtet und der Kraftstoff wird wie beim Dieselmotor direkt eingespritzt ^[18, 126]. Der Hauptunterschied zur dieselmotorischen Verbrennung ist, dass sich das Kraftstoff-Luft-Gemisch nicht selbst entzündet, sondern durch den Funken einer Zündkerze fremdgezündet wird ^[25]. Hierfür ist eine erhöhte Zündunwilligkeit/Klopffestigkeit sowie der richtige Siedeverlauf und der Dampfdruck des Kraftstoffs ausschlaggebend.

Einige wichtige Parameter, die einen Einfluss auf die Motorleistung, das Verbrennungsverhalten eines Kraftstoffs oder dessen Stabilität haben, werden im Folgenden vorgestellt.

4.1.3.1 Dichte

Die Dichte ρ eines Kraftstoffs beschreibt seine temperaturabhängige, auf ein bestimmtes Volumen bezogene Masse. Bei Kohlenwasserstoffen nimmt sie mit wachsender Moleküllänge und steigender Anzahl an Doppelbindungen zu ^[25, 129]. Auch durch einen erhöhten Anteil an Sauerstoffmolekülen wird die Kraftstoffdichte in der Regel erhöht, da die intramolekularen C-O-Bindungen kürzer sind als die C-C-Bindungen ^[25]. Die Einspritzrate des Kraftstoffs in den Brennraum, der Zerfall in Kraftstofftröpfchen und dadurch die Gemischbildung werden von der Austrittsgeschwindigkeit U_{aus} des Flüssigkeitsstrahls beeinflusst ^[127]. Eine höhere Austrittsgeschwindigkeit begünstigt aufgrund verstärkter aerodynamischer Kräfte eine feinere Zerstäubung und damit eine effizientere Gemischbildung. Die

Austrittsgeschwindigkeit ergibt sich nach der Bernoulli-Gleichung zu:

$$U_{aus} = C_v \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\rho}} \quad (4.1.2)$$

wobei Δp den Druckunterschied zwischen dem Druck des Kraftstoffs und dem Druck des umgebenden Gases an der Einspritzdüse, C_v einen Geschwindigkeitskoeffizienten, der Werte von $\sim 0,9$ annimmt ^[127, 21] und ρ die Kraftstoffdichte beschreibt. Da U_{aus} abhängig von der Dichte ist, hat diese einen großen Einfluss auf den Energieeintrag in den Brennraum, wirkt sich auf die Emissionen aus und ist ein limitierender Faktor für die maximal erzielbare Motorleistung ^[14, 130].

Sowohl für Otto- als auch für Dieselmotorstoffe gelten gewisse Grenzwerte für die Dichte (vgl. Kapitel 4.1.1).

4.1.3.2 Viskosität und Oberflächenspannung

Die Viskosität ist ein Maß für die innere Reibung einer Flüssigkeit, die jeder dynamischen Veränderung der Flüssigkeitsbewegung entgegenwirkt. Sie wird von den anziehenden, intermolekularen Kräften beeinflusst und nimmt mit steigender Temperatur und sinkendem Druck ab ^[14, 131]. Der Zusammenhang zwischen dynamischer und kinematischer Viskosität ist gegeben durch:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4.1.3)$$

wobei ν die kinematische Viskosität, μ die dynamische Viskosität und ρ die Dichte beschreibt. Die Viskosität eines Kraftstoffs beeinflusst das Verschleißverhalten im Einspritzsystem ^[14]. Eine zu hohe Viskosität hätte einen stark erhöhten Druck im Einspritzsystem zur Folge, aber eine zu geringe Viskosität kann die Schmierwirkung beeinträchtigen, was insbesondere an den Kolbenringen und anderen gleitenden Komponenten der Einspritzanlage zu erhöhtem Verschleiß führen kann ^[130].

Aufgrund von Molekularkräften ist es für Flüssigkeiten energetisch am günstigsten, ihre Oberfläche zu minimieren. Die Oberflächenspannung beschreibt diese Tendenz und ist die Ursache für die Tropfenbildung mancher Flüssigkeiten.

Der mittlere Tropfendurchmesser (Sauterdurchmesser) bei der Einspritzung wird maß-

geblich von der Viskosität und der Oberflächenspannung beeinflusst [18, 132, 133, 22]. Es gilt:

$$SMD = A \cdot \left[\frac{\sigma^{0.5} \mu_L}{\rho_A^{0.5} \Delta p_L} \right]^{0.5} (t \cdot \cos \theta)^{0.25} + B \cdot \left[\frac{\sigma \rho_L}{\rho_A \Delta p_L} \right]^{0.25} (t \cdot \cos \theta)^{0.75} \quad (4.1.4)$$

wobei SMD den mittleren Sauterdurchmesser, σ die Oberflächenspannung, μ die dynamische Viskosität, ρ_A die Luftdichte, ρ_L die Dichte der Flüssigkeit, Δp_L die Druckdifferenz über der Einspritzdüse beschreibt. θ ist der halbe Spraywinkel, t die Kraftstofffilmdicke in der Düse und A und B sind von der konstruktiven Ausführung der Düse abhängige Konstanten [133].

Ein geringere Viskosität und Oberflächenspannung (vgl. Glg. 4.1.4) und dadurch ein geringerer Tropfendurchmesser wirkt sich positiv auf die Verdampfung des Kraftstoffs und dadurch auf die Gemischbildung aus [14, 18, 132].

4.1.3.3 Zündwilligkeit und Cetanzahl

Die Zündwilligkeit eines Kraftstoffs, d.h. dessen Tendenz zur Selbstzündung wird durch die Cetanzahl (CN) beschrieben [18, 25]. Um beim Dieselmotor einen optimalen Verbrennungsablauf zu gewährleisten, sollte es eine kontrollierte Selbstzündung des Kraftstoffs geben und daher dessen Cetanzahl möglichst hoch sein [25]. Wenn die CN zu niedrig ist, wird die Zündung verzögert, was ein schlechteres Kaltstartverhalten und höhere Abgasemissionen (HC, CO und NOx) zu Folge hat [25, 22, 134]. Eine höhere Cetanzahl führt zu einer signifikanten Reduktion der Carbonylemissionen, was auf eine vollständigere Verbrennung schließen lässt [25, 135]. Dadurch sinkt der Kraftstoffverbrauch und die Motorleistung steigt [25]. Die molekulare Zusammensetzung des Kraftstoffs hat Einfluss auf die Cetanzahl. Diese steigt mit zunehmendem Paraffinanteil sowie mit zunehmender Kettenlänge der Paraffine, während sie mit zunehmendem Anteil an Aromaten sinkt. Die Cetanzahl von n-Alkanen liegt bei CN=100-110, die von iso-Alkanen bei CN=30-70, die von Alkenen bei CN=40-60, die von Cycloalkanen bei CN=40-70, die von Alkylbenzolen bei CN=20-60 und die Cetanzahl von Naphtalinen liegt bei CN=0-20 [25, 136].

4.1.3.4 Klopfestigkeit und Oktanzahl

Die Klopfestigkeit eines Kraftstoffs wird über die Oktanzahl (ROZ=Researched Oktanzahl) angegeben. Beim Ottomotor wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch fremdgezündet und eine Selbstentzündung sollte verhindert werden. Wenn sich das Gemisch zu früh selbst

entzündet, tritt Motorklopfen auf, was den Motor schädigen kann ^[18]. Je höher die Oktanzahl, desto klopfester ist ein Kraftstoff, desto niedriger also seine Tendenz, sich selbst zu entzünden. Für Alkane und Alkene nimmt die Oktanzahl mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome tendenziell ab, während sie für Aromaten zunimmt ^[21]. Iso-Alkane weisen im Vergleich zu ihren linearen Isomeren (n-Alkane) eine höhere Klopfestigkeit auf ^[20]. Sauerstoffhaltige Verbindungen wie Ether und Alkohole tragen ebenfalls zur Erhöhung der Klopfestigkeit bei.

4.1.3.5 Siedeverhalten

Das Verdampfungs- oder Siedeverhalten eines Kraftstoffs ist entscheidend für die Gemischbildung. Wenn ein Kraftstoff nur aus einer Komponente besteht, weist er eine definierte Verdampfungs- oder Siedetemperatur auf. Die Siedetemperatur hängt sowohl von der Molekülgröße als auch von den Bindungskräften ab. Je größer ein Molekül ist, desto höher sein Siedepunkt. Allerdings gilt auch, je stärker dessen Bindungskräfte in der flüssigen Phase (Wasserstoffbrückenbindung > Dipol-Dipol-Wechselwirkung > van-der-Waals-Wechselwirkungen), desto höher der Siedepunkt. Fossile Otto- und Dieselmotorkraftstoffe haben als Gemische unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe jedoch einen Siedebereich ^[14]. Eine zu hohe Temperatur beim Siedebeginn eines Kraftstoffs bewirkt eine schlechtere Zerstäubung des Kraftstoffs im Brennraum und damit eine inhomogene Kraftstoff-Luft-Gemisch-Bildung. Der Dieselmotor reagiert weniger kritisch auf den Siedeverlauf eines Kraftstoffs als der Ottomotor, jedoch sinken bei diesem die Carbonylemissionen signifikant mit Absenkung der Siedetemperaturen ^[25].

4.1.3.6 Säurezahl

Die Säurezahl (engl. total acid number, TAN) ist eine Kenngröße aus der Lebensmittelchemie. Sie ist ein Maß für den Gehalt an freien Carbonsäuren. Gebundene Säuren, wie sie z.B. in Glyceriden vorliegen, werden nicht erfasst. Die TAN bezeichnet die Menge an Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation der in einem Gramm enthaltenen freien Säuren erforderlich ist ^[137, 138]. Die Bestimmung der Säurezahl eines Kraftstoffs gibt einen Hinweis auf dessen Oxidations- bzw. Alterungsstabilität (vgl. Kapitel 4.2) ^[139, 26].

4.2 Kraftstoffalterung

Kraftstoffstabilität bedeutet die allgemeine Beständigkeit eines Kraftstoffs gegenüber chemischen und physikalischen Veränderungen. Hierbei kann zwischen Lagerungsstabilität, thermischer Stabilität [7, 140] und oxidativer Stabilität [141] unterschieden werden. Die Lagerungsstabilität beschreibt die Stabilität eines Kraftstoffs gegenüber Veränderungen unter Umgebungsbedingungen, beispielsweise durch den Oxidationsprozess, über längere Zeiträume. Die thermische Stabilität beschreibt die Fähigkeit eines Kraftstoffs relativ hohen Temperaturbelastungen über kürzere Zeiträume ohne Veränderungen standzuhalten [7, 140, 141].

Die Kraftstoffalterung ist definiert als die Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften über der Zeit. Diese Änderungen können beispielsweise Veränderungen der Farbe, Veränderung der Kraftstoffzusammensetzung, Entwicklungen von löslichen oder unlöslichen Sedimenten (Gum) oder Veränderungen der Verbrennungseigenschaften und der Kompatibilität mit anderen Kraftstoffen zur Folge haben [7]. Die Alterung kann rein oxidativ sein, also ausgelöst durch die Autoxidation in Gegenwart von Luftsauerstoff, oder thermo-oxidativ, was eine zusätzlich zur Autoxidation auftretende Veränderung des Kraftstoffs durch erhöhte Temperaturen zur Folge haben kann. Des Weiteren kann eine Hydrolyse der Kraftstoffmoleküle in Gegenwart von Wasser auftreten oder eine biologische Alterung stattfinden, bedingt durch Kontakt mit Staubpartikeln oder Wassertröpfchen, die Pilze oder Bakterien enthalten [9].

4.2.1 Autoxidation

Bei der Autoxidation reagieren reaktive C-H-Bindungen, wie beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe mit tertiären H-Atomen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit allylständigen H-Atomen oder Ether mit α -ständigen H-Atomen, mit molekularem Luftsauerstoff, der als Biradikal (Triplett-Sauerstoff) vorliegt, zu Hydroperoxiden. Der Reaktionsmechanismus folgt einer radikalischen Kettenreaktion [142].

Am Anfang werden Startradikale $R^\bullet$ durch thermische Belastung, Licht, Metallionen oder mechanische Belastung gebildet (I).

Kettenstart



Im Anschluss können die gebildeten Radikale mit molekularem Sauerstoff zu Peroxidradi-

kalen $ROO^\bullet$ reagieren (II), welche ihrerseits zu Hydroperoxiden $ROOH$ weiterreagieren können, wobei jeweils weitere Radikale $R^\bullet$ entstehen (III).

Kettenfortpflanzung



Die gebildeten Hydroperoxide $ROOH$ können mit ausreichend hoher Aktivierungsenergie unter Bruch der $O - O$ -Bindung zu je einem Alkoxyradikal $RO^\bullet$ und einem Hydroxyradikal $^\bullet OH$ zerfallen (IV). Die Alkoxyradikale können zu Alkoholen ROH (V), die Hydroxyradikale zu Wasser weiterreagieren (VI), wobei bei beiden Reaktionen weitere Radikale $R^\bullet$ entstehen.

Kettenverzweigung



Durch die Rekombination der entstehenden Radikale ($R^\bullet$ und $ROO^\bullet$) können sich stabile Endprodukte bilden ((VII)-(IX)).

Kettenabbruch



Durch zusätzliche Metallionen $M^{(n+)}$ wird die Bildung der Radikale $R^\bullet$ katalytisch begünstigt (X). Des Weiteren können durch Metallionen Hydroperoxide $ROOH$ in Peroxydradikale $ROO^\bullet$ zerfallen ((XI-XII)), wodurch sich weitere Reaktionspfade zur Kettenfortpflanzung ergeben [26, 36, 142, 143, 144, 145, 146].



4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Alterung

Die Alterung, insbesondere die Entstehung der Alterungsprodukte durch Autoxidation, ist abhängig von der Alterungsdauer und der Temperatur. Je höher die Temperatur, desto schneller wird ein bestimmter Alterungszustand erreicht ^[147].

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist definiert als die Anzahl produktiver Zusammenstöße pro Zeiteinheit ^[148]:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \text{Energiefaktor} \cdot \text{Stoßhäufigkeit} \cdot \text{Orientierungsfaktor}$$

wobei der Energiefaktor durch die Reaktionstemperatur und die Aktivierungsenergie beeinflusst wird. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist nach der Arrhenius-Gleichung gegeben durch ^[148]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (4.2.1)$$

Hierbei ist A ein empirischer Vorfaktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen E_A , T und k , bewirkt eine Zunahme der Temperatur um 10 °C eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante um einen Faktor von bis zu 1,3-5 ^[148].

4.2.3 Alterung verschiedener Kohlenwasserstoffe

Das Reaktionsverhalten verschiedener Kohlenwasserstoffe zur Autoxidation kann damit begründet werden, dass hierfür eine Bildung von Radikalen nötig ist (vgl. Kapitel 4.2.1 (II)). In Abbildung 4.2.1 ist die Stabilität verschiedener Radikale gezeigt.

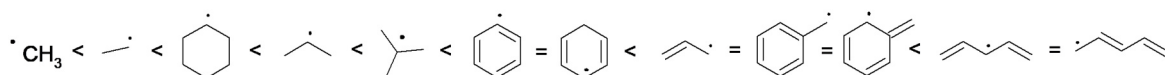


Abbildung 4.2.1: Stabilität verschiedener Radikale ^[148, 149, 150, 151].

Alkane

Es zeigt sich, dass n-Alkane kaum zur Autoxidation neigen, jedoch iso-Alkane mit tertiären C-Atomen oder Cycloalkane durchaus.

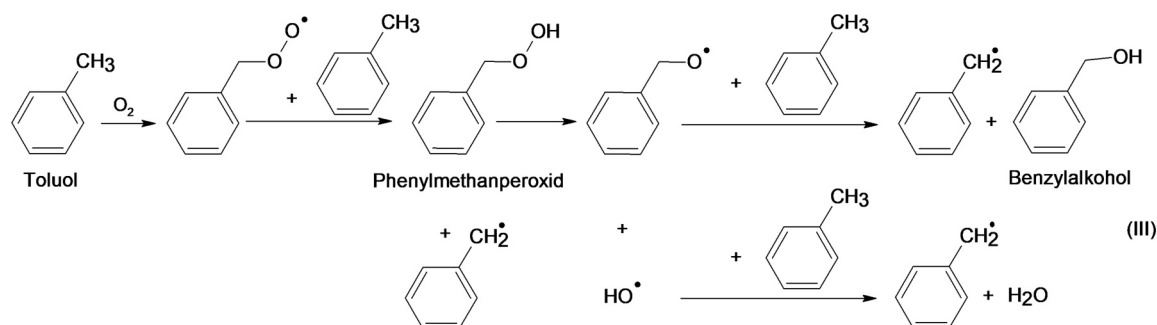
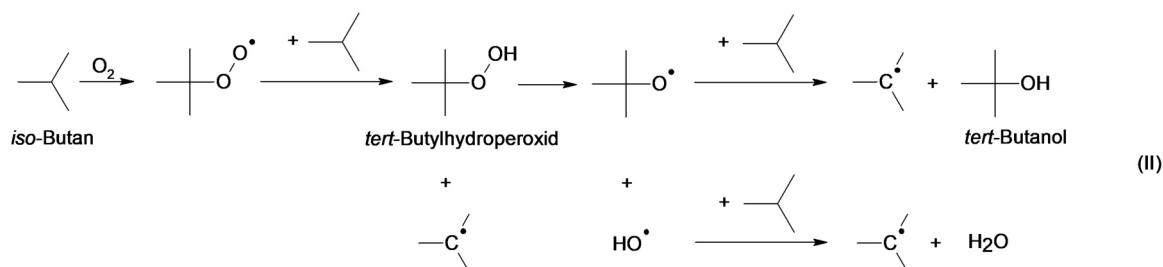
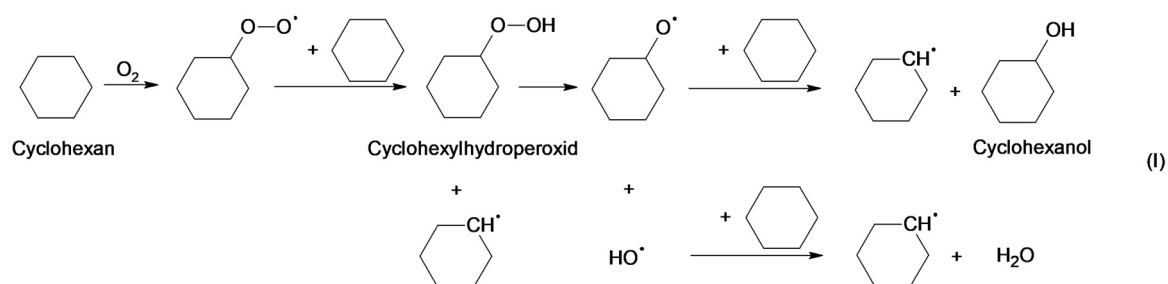


Abbildung 4.2.2: (I) Autoxidation von Cyclohexan zu Cyclohexylhydroperoxid oder zum sekundären Alkohol Cyclohexanol ^[152]. (II) Autoxidation von *iso*-Butan zu *tert*-Butylhydroperoxid oder zum tertiären Alkohol *tert*-Butanol ^[148]. (III) Autoxidation von Toluol zu Benzylalkohol, wobei als Zwischenprodukt Phenylmethanperoxid entsteht ^[153].

Die Radikalstabilität nimmt mit den am Radikalzentrum gebundenen Alkylsubstituenten zu, tertiäre Alkylradikale bilden sich also viel leichter als primäre Alkylradikale ^[148, 149, 150]

(vgl. Abb. 4.2.1). Eine mögliche Erklärung hierfür ist zum einen die Hyperkonjugation, also die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons des sp^2 -hybridisierten C-Atoms des Alkylradikals, welche den Grundzustand des Alkylradikals stabilisiert. Dieses ist umso stabiler, je mehr Alkylgruppen an dessen sp^2 -hybridisierten C-Atom gebunden sind ^[148]. Zum anderen nimmt der $+I$ -Effekt, also die elektronenschiebende Wirkung der Alkylgruppen zum C-Atom mit steigendem Verzweigungsgrad zu. Dadurch nimmt die Elektronendichte am C-Atom zu und Wasserstoffatome können leichter abstrahiert werden ^[36, 148]. Die Stabilität cyclischer Radikale hängt auch von der jeweiligen Ringspannung des Cycloalkanringes ab. Die Bildung eines Radikalzentrums erhöht die Ringspannung in den jeweiligen Molekülen erheblich. Je stärker die Ringspannung, desto instabiler das Radikal ^[149].

Ein Beispiel für ein Cycloalkan ist Cyclohexan, das durch Autoxidation zu Cyclohexylhydroperoxid oder zum sekundären Alkohol Cyclohexanol oxidiert werden kann (vgl. Abb. 4.2.2 (I)) ^[152]. Ein Vertreter der *iso*-Alkane ist *iso*-Butan, das durch Autoxidation zu *tert*-Butylhydroperoxid oder zum tertiären Alkohol *tert*-Butanol reagieren kann (vgl. Abb. 4.2.2 (II)) ^[148, 154].

Aromaten

Arylradikale weisen eine höhere Stabilität auf als Alkylradikale, wobei Benzylradikale aufgrund der Delokalisierung des übrigen Elektrons deutlich stabiler als Phenylradikale sind (vgl. Abb. 4.2.1). Folglich sind Aromaten ohne Seitenketten (z.B. Benzol) auch reaktiver als Aromaten mit Seitenketten (z.B. Toluol) und polyzyklische Aromaten (z. B. Naphthalin) sind noch reaktiver ^[36, 142]. Aromaten können durch Autoxidation oxidiert werden, wie beispielsweise Toluol zu Benzylalkohol, wobei als Zwischenprodukte Hydroperoxide entstehen (vgl. Abb. 4.2.2 (III)).

Alkene

Allylradikale weisen eine höhere Stabilität auf als Alkylradikale (vgl. Abb. 4.2.1), wobei die Radikale in bis-allylischer Position stabiler sind als die Radikale in allylischer Position, was durch eine geringere Bindungsdissoziationsenergie des Wasserstoffs an das Kohlenstoffatom in bis-allylischer Position begründet ist ^[26, 155] (vgl. Abb. 4.2.3).

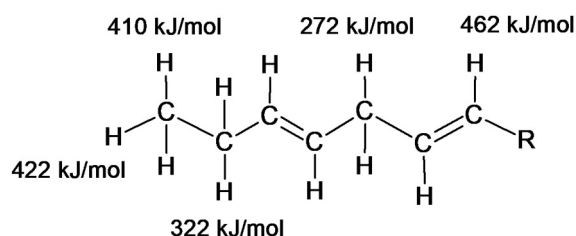


Abbildung 4.2.3: Bindungsdissoziationsenergien für die Dissoziation eines Wasserstoffatoms an verschiedenen Positionen im Molekül [26, 155].

Alkene können sowohl durch Autoxidation oxidiert werden [144] als auch mit Hilfe der radikalischen Polymerisation langkettige Verbindungen bilden [146]. Ein Beispiel für die Autoxidation eines Alkens ist in Abb. 4.2.4 dargestellt. Das Alken Ethen reagiert entweder zum Hydroperoxid Vinylhydroperoxid oder zum Epoxid Oxiran. Letzteres entsteht durch die Reaktion eines als Zwischenprodukt gebildeten Alkoxyradikals mit einem Elektron der benachbarten Doppelbindung [144].

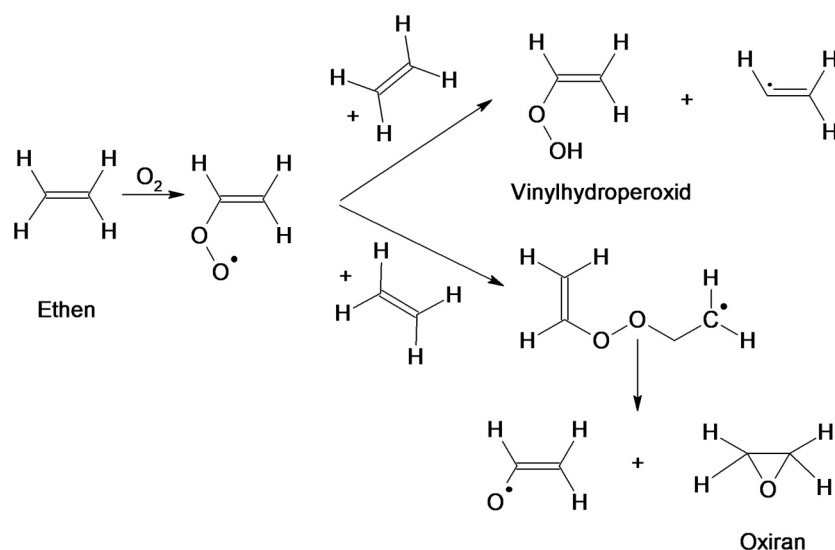
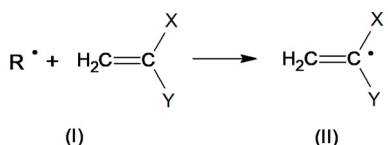
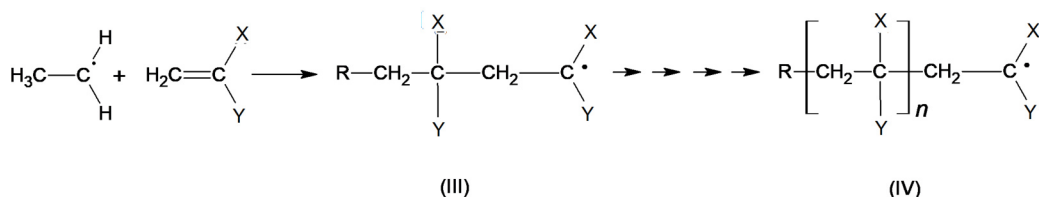


Abbildung 4.2.4: Autoxidation von Ethen zu Oxiran, wobei auch Vinylhydroperoxid entstehen kann [144, 156].

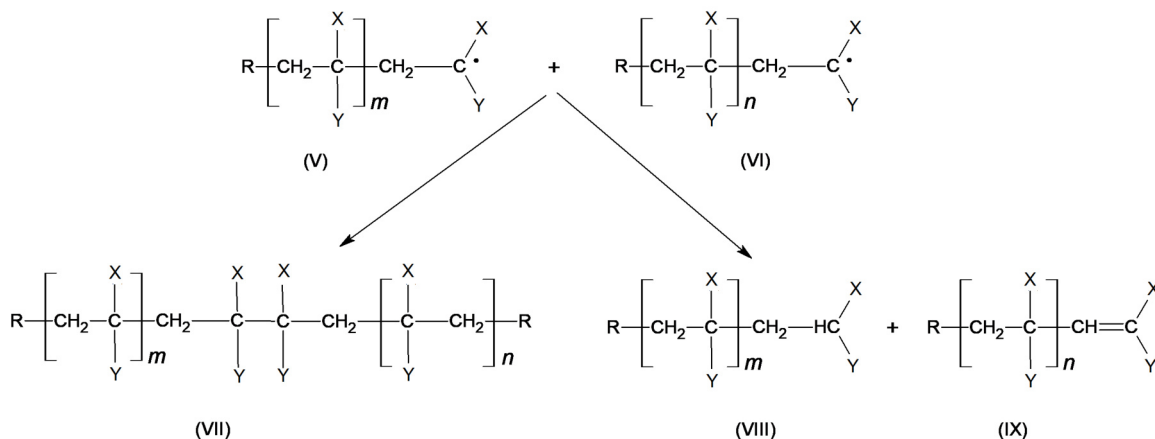
Bei der radikalischen Polymerisation reagieren am Anfang Startradikale $R^\bullet$ (vgl. Kapitel 4.2.1) aufgrund ihres elektrophilen Charakters mit Alkenen (I), wodurch weitere Radikale (II) entstehen.



Die dabei entstehenden Radikale (II) können mit weiteren Alkenen reagieren, wobei weitere Radikale entstehen (III). Durch Wiederholung dieses Vorgangs kommt es zu einem Kettenwachstum, wodurch sich langkettige Verbindungen (IV) bilden.



Ein Abbruch dieser Kettenreaktion kann entweder durch die Kombination zweier höhermolekularer (V und VI) zu hochmolekularen Molekülen (VII) oder durch die Disproportionierung in zwei stabile Produkte (VIII und IX) erfolgen ^[36, 146].



4.3 Kraftstoffadditive

Zur Verbesserung der Eigenschaften von Kraftstoffen werden verschiedene Zusätze (Additive) hinzugegeben, wobei die Konzentration dieser Additive üblicherweise im ppm-Bereich liegt. Da die Entwicklung der Additive meist kostenintensiv ist, sollte deren Dosierung möglichst gering sein, jedoch bei deutlicher Wirkung und ohne unerwünschte Nebenwirkungen ^[157]. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Additive vorgestellt.

Antioxidantien

Um die Alterung aufgrund von Autoxidation (vgl. Kapitel 4.2.1) zu verhindern oder zu verlangsamen, können Antioxidantien eingesetzt werden. Hierbei gibt es primäre Antioxidantien und sekundäre Antioxidantien ^[26].

Primäre Antioxidantien sind Radikalfänger, die die bei der Autoxidation gebildeten Radikale abfangen, sodass diese nicht weiterreagieren können. Hierfür eignen sich beispielsweise sterisch gehinderte Phenole ^[142] oder sekundäre aromatische Amide ^[26]. Der Wirkungsmechanismus eines sterisch gehinderten Phenols ist in Abb. 4.3.1 (I) am Beispiel von Butylhydroxytoluol (BHT) dargestellt. Das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des BHT kann auf reaktive Radikale übertragen werden, wodurch diese ihren radikalischen Charakter verlieren und es zum Abbruch der Kettenreaktion kommt ^[26]. Aufgrund der Delokalisierung am aromatischen Ring ist das neu gebildete BHT-Radikal weniger reaktiv als das ursprüngliche Radikal ^[158], außerdem wird die radikalische Stelle im Molekül durch die beiden *tert*-Butylgruppen sterisch abgeschirmt ^[26]. Durch Einfangen eines weiteren Radikals kann das radikalische Molekül zu einer stabilen Verbindung reagieren, wodurch ein Kettenabbruch erfolgt ^[26, 9, 159].

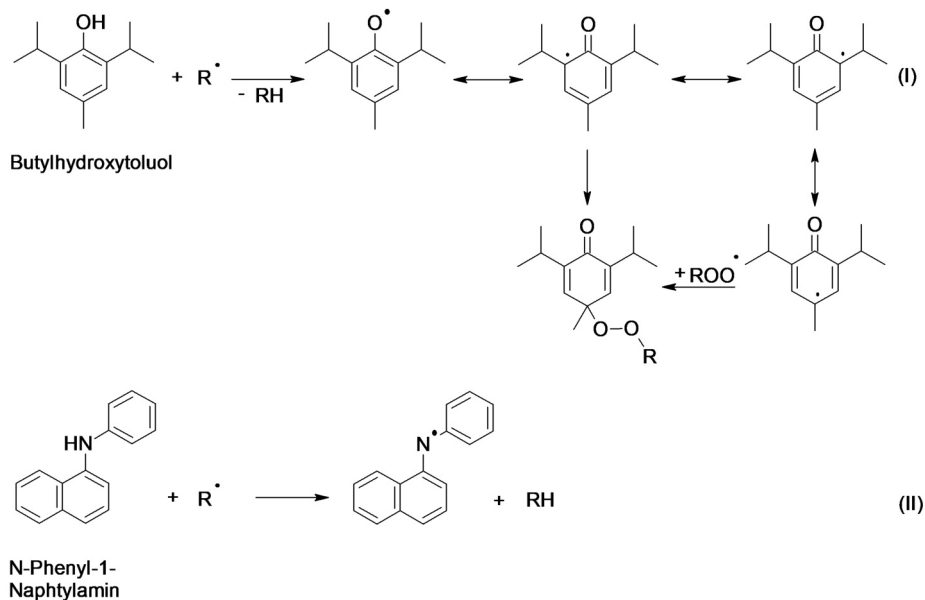


Abbildung 4.3.1: (I) Wirkungsmechanismus des primären Antioxidans Butylhydroxytoluol (BHT) ^[26, 9, 160]. (II) Wirkungsmechanismus des primären Antioxidans *N*-Phenyl-1-Naphtylamin (PANA) ^[26, 9].

Sekundäre aromatische Amine, wie beispielsweise *N*-Phenyl-1-Naphtylamin (PANA) (vgl.

Abb. 4.3.1 (II)), können ebenfalls als Radikalfänger fungieren. Dabei wird das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom auf ein reaktives Radikal übertragen und führt damit zu einem Abbruch der Kettenreaktion ^[26, 161]. Die Beimischungsmenge der Antioxidantien ist üblicherweise 20-200 ppm ^[162].

Sekundäre Antioxidantien sind beispielsweise Dialkylthioether und Tiarylphosphate. Diese zersetzen die bei der Autoxidation gebildete Hydroperoxide, indem sie diese zu Alkoholen reduzieren (vgl. Abb. 4.3.2). Dadurch wird eine Bildung neuer Radikale durch die reaktiven Hydroperoxide verhindert. Allerdings können sowohl Phosphor als auch Schwefel den Katalysator negativ beeinflussen. Aus diesem Grund sollte auf die Beimischung dieser Antioxidantien zum Kraftstoff verzichtet werden ^[26].

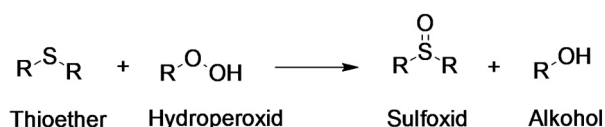


Abbildung 4.3.2: Wirkungsmechanismus eines Thioethers als sekundäres Antioxidans ^[26].

Es gibt neben synthetischen Antioxidantien auch natürliche Antioxidantien. Ein bekanntes Beispiel, das in FAME von Natur aus vorkommt, ist Vitamin E (α -, β -, γ - und δ -Tocopherol) (vgl. Abb. 4.3.3). Vitamin E ist ein primäres Antioxidans, wirkt also als Radikalfänger. Weitere natürliche Antioxidantien sind beispielsweise Carotinoide ^[155].

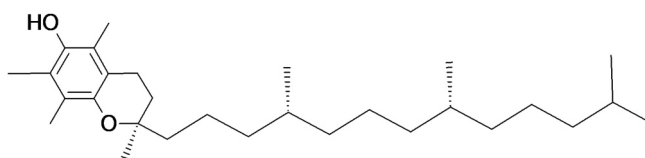


Abbildung 4.3.3: Strukturformel des natürlich vorkommenden Antioxidans Tocopherol (Vitamin E) ^[163].

Farbstoffe und Marker

Um Kraftstoffe eindeutig zu kennzeichnen, können Farbstoffe eingesetzt werden. Dadurch wird eine klare Differenzierung von Kraftstoffen unterschiedlicher Produktqualität oder steuerlicher Einstufung ermöglicht ^[164, 165, 166]. Die Einfärbung von Dieselkraftstoffen erfolgt mithilfe von Azo- und Anthrachinonchemikalien und wird insbesondere bei Kraftstoffen eingesetzt, die in Land- und Baumaschinen mit steuerlichen Vergünstigungen verwendet werden ^[162]. Marker haben keine sichtbare Wirkung im Kraftstoff, können

jedoch nach Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel charakteristische Farben erzeugen. Diese Technik kann bei der Bestandskontrolle oder zur Diebstahlabschreckung nützlich sein. Sowohl Farbstoffe als auch Marker werden in der Regel in der Raffinerie hinzugefügt ^[162].

4.4 Multivariate Datenanalyse, Machine Learning und KI

Die multivariate Datenanalyse umfasst eine Sammlung statistischer Methoden zur gleichzeitigen Analyse mehrerer voneinander abhängiger Variablen. Sie wird angewendet, wenn Datensätze mehr als eine abhängige Variable enthalten und untersucht Zusammenhänge, Muster oder Strukturen innerhalb dieser hoch-dimensionalen Daten. Multivariate Verfahren sind besonders nützlich in der Chemometrie, wo beispielsweise in der Nahinfrarotspektroskopie komplexe Spektraldaten verarbeitet werden müssen ^[167]. Die Methoden der multivariaten Datenanalyse helfen dabei, relevante Informationen aus hoch-dimensionalen und korrelierten Variablen zu extrahieren, die Datendimension zu reduzieren und robuste Vorhersagemodelle zu erstellen ^[168]. Im Folgenden werden ausgewählte Methoden der multivariaten Datenanalyse, die für diese Arbeit von Bedeutung sind, detaillierter beschrieben.

4.4.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Die Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis, PCA) wird eingesetzt, um hoch-dimensionale Daten auf wenige, aussagekräftige Hauptkomponenten (Principal Components, PC) zu reduzieren. Dadurch wird die Visualisierung und Interpretation der Daten erleichtert, in dem diese auf kleinere Dimensionen projiziert werden, ohne signifikanten Informationsverlust ^[168].

In Nahinfrarot (NIR)-Spektren gibt es bei verschiedenen Wellenlängen Bereiche mit unterschiedlichen Varianzen, also Bereiche bei denen sich bei einer bestimmten Wellenlänge die Intensitätswerte unterschiedlich stark ändern. Dies ist anschaulich in Abb. 4.4.1 dargestellt. Die Bereiche bei den Wellenlängen $\lambda=1050$ nm und $\lambda=1350$ nm zeigen eine geringe Varianz, die Bereiche bei $\lambda=1723$ nm und $\lambda=1760$ nm eine leichte Varianz und in den Bereichen bei $\lambda=1923$ nm und $\lambda=2090$ nm gibt es eine hohe Varianz.

Da für die Datenanalyse die Bereiche mit hoher Varianz deutlich wichtiger sind als die Bereiche mit niedriger Varianz, ist eine Datenreduktion auf diese Bereiche sinnvoll. Hierfür eignet sich die PCA.

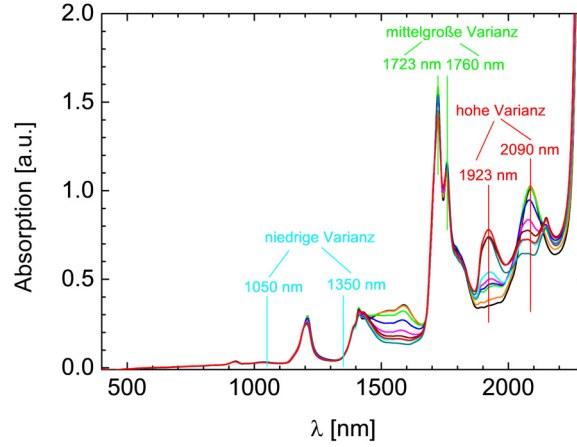


Abbildung 4.4.1: Beispieldatensatz (Nahinfrarotspektren) zur Veranschaulichung verschiedener Bereiche im Spektrum mit unterschiedlicher Varianz.

Zur Berechnung wird eine Daten-Matrix (Data-Matrix) $\hat{X}$ benötigt:

$$\hat{X} : n \times m. \quad (4.4.1)$$

Hierbei ist n die Anzahl der gemessenen Proben und m die Anzahl der Messungen. Am Beispiel von 150 verschiedenen NIR-Spektren (Proben) mit Wellenlängen von $\lambda=400$ -2300 nm, wobei je ein Messpunkt im Abstand von $\Delta\lambda=0,5$ nm vorhanden ist, also insgesamt 3801 Messungen (gemessenen Wellenlängen), besteht die Data-Matrix aus $n=150$ Zeilen und $m=3801$ Spalten:

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} I_{n=1}(400nm) & I_{n=1}(400, 5nm) & \cdots & I_{n=1}(2300nm) \\ I_{n=2}(400nm) & I_{n=2}(400, 5nm) & \ddots & I_{n=2}(2300nm) \\ I_{n=3}(400nm) & I_{n=3}(400, 5nm) & \ddots & I_{n=3}(2300nm) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ I_{n=150}(400nm) & I_{n=150}(400, 5nm) & \cdots & I_{n=150}(2300nm) \end{pmatrix} \quad (4.4.2)$$

wobei $I_{Probe,x}(\lambda)$ der Intensitätswert des Spektrums einer Messung x bei einer bestimmten Wellenlänge λ ist. Durch die Berechnung der Eigenwerte Λ_x und Eigenvektoren W_x der Kovarianzmatrix

$$\hat{S} = \frac{1}{n-1} \hat{X}^T \hat{X} \quad (4.4.3)$$

erhält man die Ladungsmatrix (engl. Loadings-Matrix) $\hat{W}$, die die Eigenvektoren W_x der

Kovarianzmatrix erhält:

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} W_{1,1} & W_{2,1} & \dots \\ W_{1,2} & \vdots & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} \quad (4.4.4)$$

wobei W_1 der Eigenvektor ist, der zum größten Eigenwert Λ_1 gehört, W_2 der Eigenvektor ist, der zum zweitgrößten Eigenwert Λ_2 gehört, etc. Aus der Data-Matrix $\hat{X}$ und der Loadings-Matrix $\hat{W}$ kann die projizierte Datenmatrix (Scores-Matrix) $\hat{T}$ berechnet werden:

$$\hat{T} = \hat{X} \cdot \hat{W} = \begin{pmatrix} T_{1,1} & T_{2,1} & \dots \\ T_{1,2} & \vdots & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} PC_1 & PC_2 & \dots \end{pmatrix}. \quad (4.4.5)$$

Diese enthält die neuen Koordinaten der Datenpunkte nach der Projektion in den PCA-Raum. Die verschiedenen Scores T_x sind die Hauptkomponenten PC_x , wobei die Hauptkomponenten jeweils senkrecht zueinander sind ^[167].

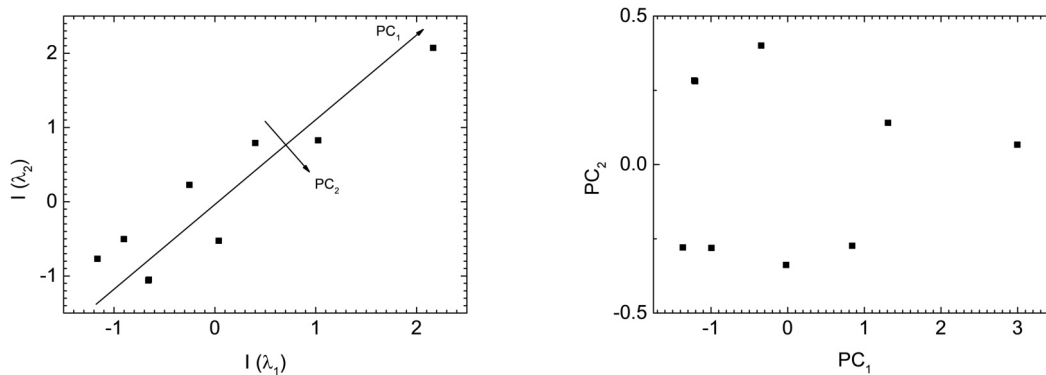


Abbildung 4.4.2: Links: Datenpunkte im ursprünglichen Raum mit den ersten beiden Hauptkomponenten PC_1 und PC_2 . Rechts: Projizierte Daten im Hauptachsenraum die zu den beiden ersten Hauptkomponenten gehören.

In Abb. 4.4.2 ist die Projektion in den PCA-Raum dargestellt. Hierbei sind links die Datenpunkte im ursprünglichen Raum mit den ersten beiden Hauptkomponenten PC_1 und PC_2 gezeigt und rechts die projizierten Daten im Hauptachsenraum die zu den beiden ersten Hauptkomponenten gehören. Im projizierten Raum bilden die PC_x das neue Koordinatensystem.

Die Anwendung der PCA eignet sich als Datenvorbereitung, da sie spektrale Rauscheffekte reduzieren kann, eine Hilfestellung bietet, um Hauptmuster in den Spektren zu

erkennen (Clusterbildung) und die Dimension der Daten für nachfolgend angewendete Modelle reduziert ^[168].

4.4.2 Partial Least Squares Regression (PLS)

Die Partial Least Squares (PLS) Regression ermöglicht eine gleichzeitige Reduktion der Dimension der Eingangsdaten $\hat{X}$ und die Vorhersage der Zielvariablen $\hat{Y}$, indem sie latente Variablen (nicht direkt messbare Größen, die relevante Informationen zur Vorhersage von $\hat{Y}$ enthalten) extrahiert, die den höchsten Zusammenhang zwischen $\hat{X}$ und $\hat{Y}$ abbilden ^[167]. Zur Berechnung wird, genau wie bei der PCA eine Data-Matrix $\hat{X}$ benötigt (Glg. 4.4.2). Des Weiteren benötigt man eine Ziel-Matrix (Target-Matrix) $\hat{Y}$, in der die zu vorhersagenden Zielgrößen (z.B. die Alterungszeit $t(n)$, die Viskosität $\nu(n)$ oder die Dichte $\rho(n)$ der n gemessenen Proben) enthalten sind:

$$\hat{Y} = \begin{pmatrix} t(n=1) & \nu(n=1) & \rho(n=1) \\ t(n=2) & \nu(n=2) & \rho(n=2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ t(n=150) & \nu(n=150) & \rho(n=150) \end{pmatrix}. \quad (4.4.6)$$

Bei der PLS wird, anders als bei der PCA, bei der nur die Varianz von $\hat{X}$ maximiert wird, die Kovarianz zwischen $\hat{X}$ und $\hat{Y}$ maximiert. Hierfür werden neue latente Matrizen $\hat{T}$ und $\hat{U}$ berechnet, um eine möglichst gute lineare Beziehung, also eine hohe Kovarianz, zwischen $\hat{X}$ und $\hat{Y}$ herzustellen:

$$\hat{X} = \hat{T}\hat{P}^T + \hat{E} \quad (4.4.7)$$

und

$$\hat{Y} = \hat{U}\hat{Q}^T + \hat{F} \quad (4.4.8)$$

wobei $\hat{T}$ die neue Scores-Matrix von $\hat{X}$, $\hat{P}$ die neue Loadings-Matrix von $\hat{X}$, $\hat{U}$ die neue Scores-Matrix von $\hat{Y}$, $\hat{Q}$ die neue Loadings-Matrix von $\hat{Y}$ ist und $\hat{E}$ und $\hat{F}$ Residuen-Matrizen sind ^[167]. Die Berechnungen von $\hat{T}$ und $\hat{U}$ erfolgt mit dem NIPALS-Algorithmus ^[169], auf den hier nicht weiter eingegangen wird. Durch die berechnete Regressionsgleichung kann dann anhand eines x -Vektors (beispielsweise ein NIR-Spektrum) der dazugehörige y -Wert (z.B. die Alterungszeit) vorhergesagt werden.

4.4.3 Entscheidungsbäume

Ein Entscheidungsbaum ist ein Modell, welches Daten durch eine Reihe von Ja/Nein-Entscheidungen aufteilt, wobei jede Aufteilung auf Basis eines Merkmals erfolgt [168]. Das Modell wird rekursiv aufgebaut, bis eine Stoppregel erreicht ist.

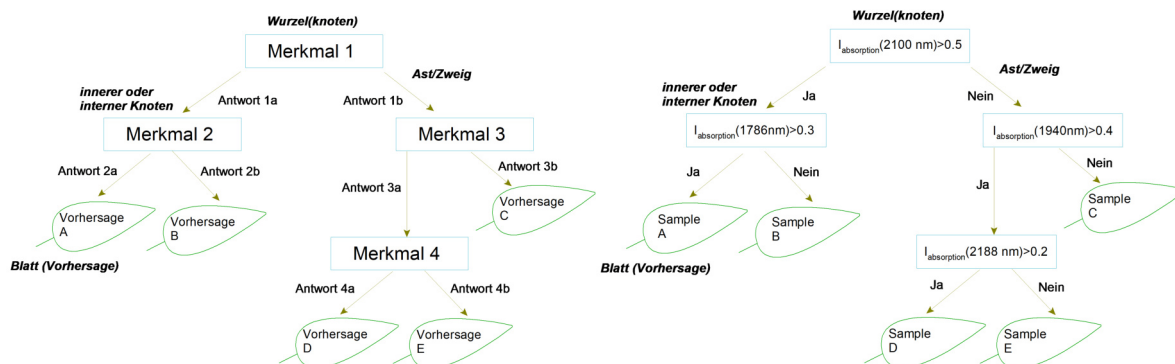


Abbildung 4.4.3: Schematisches Diagramm eines Entscheidungsbaums. Links: allgemeines Schema [168]. Rechts: Schema am Beispiel der Absorptionsintensität $I_{abs}(\lambda)$ eines Nahinfrarot-spektrums.

In Abb. 4.4.3 ist ein schematisches Diagramm eines Entscheidungsbaums gezeigt (allgemein und am Beispiel eines NIR-Spektrums). Der Entscheidungsbaum besteht aus folgenden Elementen [168]:

- **Wurzelknoten:** Dies ist der oberste Knoten, von dem der Baum ausgeht. Hier wird die erste Entscheidung getroffen
- **Innerer/interner Knoten:** Jeder innere Knoten stellt eine Entscheidung basierend auf einem Merkmal dar (z. B. eine bestimmte Wellenlänge λ im NIR-Spektrum)
- **Äste:** Die Verzweigungen, die verschiedene Knoten miteinander verbinden. Jeder Ast entspricht einer Ja/Nein-Entscheidung (z. B. Absorptionsintensität $I_{abs} > 0,5$)
- **Blätter:** Dies sind die Endpunkte des Baums. Sie enthalten die finale Klassifikation (z. B. „Sample A“) oder den vorhergesagten Wert (z. B. einen Wert für die Alterungszeit)

Zur Berechnung wird der Datenraum (Data-Matrix $\hat{X}$) in mehrere getrennte Regionen aufgeteilt und die Vorhersage eines neuen Datenpunkts erfolgt durch die Zuweisung

zum entsprechenden inneren Knoten. Die Daten in einem Knoten sollten optimal aufgeteilt werden. Die Knoten sollten möglichst rein sein, das heißt, die darin enthaltenen Datenpunkte sollten sich stark ähneln und möglichst alle zur gleichen Gruppe gehören. Um die Unreinheit eines Knotens zu minimieren, wird bei der Klassifikation als Maß zur Bestimmung der Unreinheit entweder der Gini-Index ^[168, 170, 171]

$$GINI(X) = \sum_{i=1}^c p_i(1 - p_i) = 1 - \sum_{i=1}^c p_i^2 \quad (4.4.9)$$

wobei p_i der Anteil der Klasse i im entsprechenden Knoten ist, oder der Entropie-Wert H ^[168, 170, 171]

$$H(X) = - \sum_{i=1}^c p_i \log_2(p_i) \quad (4.4.10)$$

verwendet. Bei der Regression wird die mittlere quadratische Abweichung MSE ^[168, 172]

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_{Knoten} - y_i)^2 \quad (4.4.11)$$

wobei y_i die zu bestimmende Variable (z.B. ein Viskositätswert) und $\hat{y}_{Knoten}$ der Mittelwert der Variablen im Knoten ist, minimiert.

Die Anzahl der Knotenebenen (vgl. Abb. 4.4.3) (Baumtiefe) ist ein einstellbarer Parameter und stellt ein Abbruchkriterium für den Algorithmus dar ^[168]. Nachdem die Unreinheit der Knoten (Klassifizierung) bzw. die mittlere quadratische Abweichung (Regression) minimiert wurde, endet die Vorhersage in jeweils einem Blatt des Baums. Die Blätter enthalten also die finalen, vorhergesagten Werte (z.B. die Alterungszeit).

Eine Erweiterung des Entscheidungsbaums ist der **Random Forest**. Dieser besteht aus einem Ensemble aus vielen Entscheidungsbäumen, wobei die Vorhersagen der einzelnen Bäume kombiniert werden, um eine robustere und genauere Vorhersage zu erhalten ^[168].

4.4.4 Neuronales Netzwerk (ANN)

Ein künstliches neuronales Netzwerk (engl. artificial neural network, ANN) ist ein mathematisches Modell, das sich an der Funktionsweise des menschlichen Gehirns orientiert. Ein ANN besteht aus mehreren Schichten (Layer), die mehrere miteinander verbundene Neuronen enthalten. Ein Eingangssignal (z.B. ein NIR-Spektrum) durchläuft mehrere

Layer an Neuronen, in denen das Signal verarbeitet wird, bevor es als Klassifikation oder Regression ausgegeben wird ^[168]. Die ANN können komplexe Zusammenhänge in Daten erkennen. In Abb. 4.4.4 ist die schematische Darstellung eines neuronalen Netzwerks gezeigt.

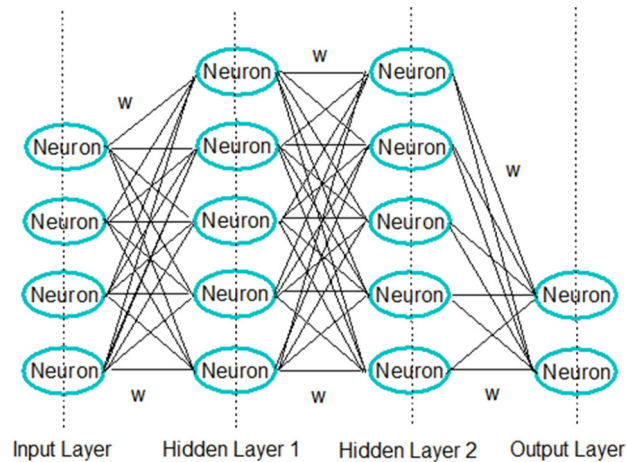


Abbildung 4.4.4: Schematisches Diagramm eines neuronalen Netzwerks (ANN) ^[168].

Das ANN besteht aus folgenden Elementen ^[168, 173]:

- Eingabeschicht (Input Layer): Die erste Schicht, die die Eingabedaten x enthält
- Verborgene Schichten (Hidden Layer): Diese Schichten enthalten mehrere Neuronen, in denen die Daten verarbeitet werden
- Ausgabeschicht (Output Layer): In dieser Schicht werden die vorhergesagten Variablen y_{pred} ausgegeben

Die Neuronen innerhalb einer Schicht sind mit den Neuronen der nächsten Schicht über gewichtete Verbindungen verbunden ^[168, 173]. Ein einzelnes Neuron j berechnet seine Ausgabe a_j basierend auf den Eingaben x_i , den Gewichten w_{ij} und einem Offset (Bias) b_j :

$$a_j = f(z_j) \quad (4.4.12)$$

mit

$$z_j = \sum_i w_{ij}x_i + b_j \quad (4.4.13)$$

wobei $f(z)$ eine nichtlineare Aktivierungsfunktion ist, beispielsweise

$$f(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad (4.4.14)$$

oder

$$f(z) = \frac{e^z - e^{-z}}{e^z + e^{-z}}. \quad (4.4.15)$$

Dadurch wird sichergestellt, dass das neuronale Netzwerk auch nicht lineare Zusammenhänge erlernen kann. In jeder Schicht l im Netzwerk werden die Werte schrittweise bis zur Ausgangsschicht L berechnet ^[168, 173]:

- Eingabeschicht

$$a^{(0)} = x_i \quad (4.4.16)$$

- Erste verborgene Schicht

$$z^{(1)} = \hat{W}^{(1)} a^{(0)} + b^{(1)} \quad (4.4.17)$$

$$a^{(1)} = f(z^{(1)}) \quad (4.4.18)$$

- Weitere verborgene Schicht

$$z^{(l)} = \hat{W}^{(l)} a^{(l-1)} + b^{(l)} \quad (4.4.19)$$

$$a^{(l)} = f(z^{(l)}) \quad (4.4.20)$$

- Ausgangsschicht

$$y_{pred} = a^{(L)} \quad (4.4.21)$$

wobei $\hat{W}^{(l)}$ die Matrizen der Gewichte, b^l die Bias-Vektoren und $f(z^{(l)})$ die Aktivierungsfunktion der jeweiligen Schicht ist ^[168, 173]. Um ein ANN zu trainieren, wird der Fehler zwischen dem vorhergesagten Wert y_{pred} und dem tatsächlichen y -Wert mit einer Fehlerfunktion L berechnet. Im Fall einer Klassifizierung wird L durch die Entropie (Glg. 4.4.10) und im Fall einer Regression durch die mittlere quadratische Abweichung (Glg. 4.4.11) berechnet und die Gewichte mit einer Lernrate η aktualisiert ^[168, 173]

$$W^{(l)} = W^{(l)} - \eta \frac{\partial L}{\partial W^{(l)}} \quad (4.4.22)$$

um die Abweichung zwischen vorausgesagten und realen Werten zu minimieren, also

bei jeder Iteration zu verkleinern. Die erlernten Gewichte pro Neuron werden verwendet, um mit Hilfe von Gleichung 4.4.12 und 4.4.13 die vorhergesagten Werte zu berechnen. Dadurch wird es dem ANN ermöglicht, durch Iterationen und Anpassungen, aus Eingabedaten (z.B. ein NIR-Spektrum) verschiedene Werte (beispielsweise die Alterungszeit) vorherzusagen.

5. Methoden

Im Folgenden werden zunächst die Methoden zur Alterung verschiedener Kraftstoffe und die verschiedenen Messverfahren, mit denen die gealterten Kraftstoffe charakterisiert wurden, vorgestellt. Anschließend wird das Vorgehen erläutert, um die Nahinfrarotspektren der ungealterten und gealterten Kraftstoffe mit den Modellen des maschinellen Lernens zu trainieren und dadurch verschiedene Vorhersagen zu treffen.

5.1 Thermo-oxidative Alterung von Kraftstoffen

5.1.1 Rancimat-Methode

Die Rancimat-Methode (nach DIN EN 14112 ^[174] und DIN EN15751 ^[175]) ist ein standardisiertes Verfahren zur beschleunigten Alterung von Kraftstoffen.

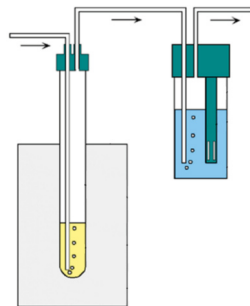


Abbildung 5.1.1: Messanordnung der Rancimat-Methode zur beschleunigten Alterung und Bestimmung der Oxidationsstabilität ^[26].

Eine Kraftstoffprobe ($m=7,5$ g) wird in einem verschlossenen Reagenzglas auf $T=110$ °C erhitzt und mit einem Luftstrom (10 L/h) (ungetrocknete Laborluft) durchströmt. Die entstehenden flüchtigen Oxidationsprodukte werden durch den Luftstrom in ein Gefäß mit destilliertem Wasser geleitet. Die Leitfähigkeit der wässrigen Phase wird kontinuierlich

gemessen (vgl. Abb. 5.1.1). Durch die während der Alterung entstehenden, leichtflüchtigen Oxidationsprodukte im Wasser tritt eine Änderung der Leitfähigkeit auf, die signifikant ansteigt, wenn sekundäre Alterungsprodukte eingetragen werden. Die Oxidationsstabilität kann durch die Induktionszeit bestimmt werden, d. h. die Zeit vom Beginn der Alterung bis zum Auftreten der sekundären Oxidationsprodukte, die einen Anstieg der Leitfähigkeit verursachen ^[176]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Biodiesel Rancimat 873 der Firma Metrohm verwendet.

5.1.2 Offene Alterungsapparatur

Eine alternative Methode zur thermo-oxidativen Alterung verschiedener Kraftstoffe ist in Abb. 5.1.2 gezeigt. Es wurde eine neue Alterungsapparatur entwickelt, die an die Rancimat-Methode angelehnt ist. Allerdings ist sie mit einem zusätzlichen Rückflusskühler ausgestattet, um die Austragung leichtflüchtiger Alterungsprodukte zu minimieren.

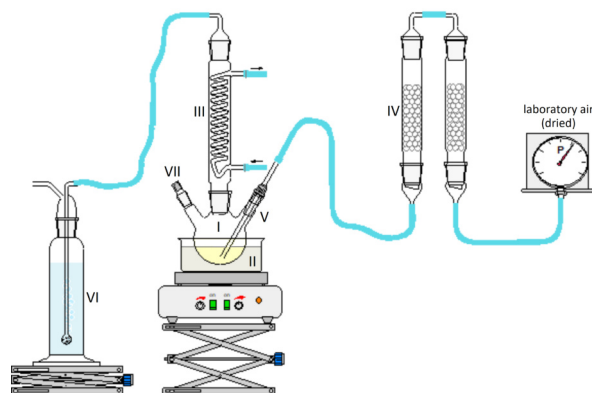


Abbildung 5.1.2: Offene Alterungsapparatur zur beschleunigten Alterung von Kraftstoffen.

Die offene Apparatur besteht aus einem 250 ml-Dreihalskolben mit rundem Boden, der zu Beginn der Alterung ($t=t_{\text{start}}=0$ h) mit 250 ml Kraftstoff gefüllt wird (vgl. Abb. 5.1.2 (I)) und in ein mit Hilfe einer Heizplatte erwärmtes Ölbad ($T=110$ °C) eingebracht wird (vgl. Abb. 5.1.2 (II)). Ein mit Hilfe eines Umlaufkühlers gekühlter ($T=2$ °C) Dimroth-Rückflusskühler, ist über dem Kolben positioniert (vgl. Abb. 5.1.2 (III)). Zur Oxidation wird getrocknete Druckluft, die zusätzlich mit einem Molekularsieb (4Å) entfeuchtet wird (vgl. Abb. 5.1.2 (IV)), mit einer, durch ein Flowmeter eingestellten, konstanten Flussrate (10 L/h) über ein am Dreihalskolben angeschlossenes Gaseinleitungsrohr während der gesamten Alterungsdauer in den Kraftstoff geleitet (vgl. Abb. 5.1.2 (V)). Die durch den Kraftstoff gelei-

tete Luft wird durch den Luftstrom in eine Waschflasche mit destilliertem Wasser geleitet (vgl. Abb. 5.1.2 (VI)). Zur Untersuchung der zeitlichen Entstehung der Alterungsprodukte, kann alle 24 h mit einer Glaspipette eine Kraftstoffprobe von 25 ml entnommen werden. Hierfür wird der Stopfen des Dreihalskolbens (vgl. Abb. 5.1.2 (VII)) für eine kurze Zeit geöffnet. Das Probeentnahmeverfahren wird bis zum Abschluss der Alterungsdauer wiederholt, wobei am Ende der Alterung der restliche Kraftstoff nach einer Abkühlphase entnommen wird ($t=t_{\text{end}}$). Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Kraftstoffe über einen Zeitraum von bis zu $t_{\text{end}}=192$ h mit Hilfe dieser Apparatur gealtert.

5.1.3 Geschlossene Alterungsapparatur

Um eine Kohlenstoff-Massenbilanzierung gealterter Kraftstoffe schließen zu können, müssen sowohl deren Flüssigphase als auch deren Gasphase untersucht werden. Aus diesem Grund wurde eine weitere Alterungsapparatur entwickelt (vgl. Abb. 5.1.3).

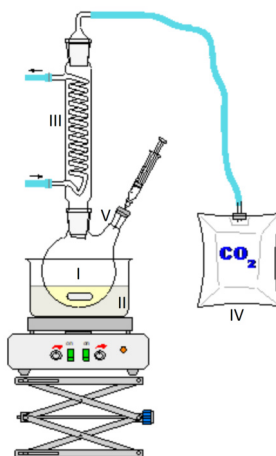


Abbildung 5.1.3: Geschlossene Alterungsapparatur zur beschleunigten Alterung von Kraftstoffen.

Die geschlossene Apparatur besteht aus einem 100 ml-Zweihalskolben, in den 50 ml des zu alternden Kraftstoffs gefüllt werden (vgl. Abb. 5.1.3 (I)). Der Kolben wird in ein mit Hilfe einer Heizplatte erwärmtes Ölbad ($T=120\text{ °C}$) eingebracht (vgl. Abb. 5.1.3 (II)) und auf dem Kolben wird ein mit Hilfe eines Umlaufkühlers gekühlter ($T=2\text{ °C}$) Dimroth-Rückflusskühler positioniert, um das Ausdampfen leichtflüchtiger Alterungsprodukte zu verringern (vgl. Abb. 5.1.3 (III)). Die dennoch entstehende Gasphase des gealterten Kraftstoffs wird durch einen Gasbag, der mit einem Schlauch am oberen Ende des

Dimroth-Kühlers befestigt ist, aufgefangen (vgl. Abb. 5.1.3 (IV)). Die andere Öffnung des Zweihalskolbens ist mit einem Septum verschlossen (vgl. Abb. 5.1.3 (V)), um eine vollständige Abdichtung des Systems zu gewährleisten. Vor Beginn der Alterung wird das System mit einem Inertgas (Stickstoff) gespült, um sicherzustellen, dass alle im Gasbeutel nachgewiesenen Produkte ausschließlich Alterungsprodukte sind. Als Oxidationsmittel werden 20 ml einer 30%igen, wässrigen Wasserstoffperoxidlösung verwendet, die mit Hilfe eines Magnetrührers im Kolben kontinuierlich mit dem Kraftstoff vermischt wird. Zu Beginn der Alterung ($t=t_{\text{start}}=0$ h) werden 8 ml der Wasserstoffperoxidlösung mit einer Spritze durch das Septum (vgl. Abb. 5.1.3 (V)) in den Kraftstoff eingebracht. Nach einer Alterungszeit von $t=24$ h weitere 8 ml und nach $t=48$ h die restlichen 4 ml. Am Ende der Alterung ($t=t_{\text{end}}$) wird der restliche Kraftstoff nach einer Abkühlphase entnommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Kraftstoffe über einen Zeitraum von bis zu $t_{\text{end}}=120$ h mit Hilfe dieser Apparatur gealtert.

5.2 Charakterisierung gealterter Kraftstoffe

5.2.1 GC-MS und GC-TCD

Durch die Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS) und die Gaschromatographie mit gekoppeltem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-TCD) können die einzelnen Komponenten von Mehrstoffgemischen analysiert werden, wenn diese vollständig verdampft werden können ohne sich zu zersetzen ^[177]. Die Flüssigphase der gealterten Kraftstoffe in dieser Arbeit wurden mit einem GC7890A Gaschromatograph, gekoppelt mit einem 5973 Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Agilent analysiert, wobei eine leicht polare Zebron-ZB5-HT-Säule (Länge=30 m, Filmdicke=0,25 μm und Innendurchmesser=0,25 mm) von Phenomenex verwendet wurde. Als Trägergas wurde Helium verwendet und es wurden jeweils 2 μl der Probe injiziert. Die Gasphase der gealterten Kraftstoffe wurde mit einem Variant 450-GC-Chromatograph mit TCD-Detektor und einer Shin-Carbon-ST-Säule (2 m x 0,75 mm) gemessen.

Die Gasphase wurde in einem Gasbeutel gesammelt und unter Verwendung von Argon als mobile Phase bei einem Druck von 4,82 bar injiziert. In Tab. 5.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Temperaturprogramme dargestellt.

Tabelle 5.1: Temperaturprogramm.

GC-MS (Temperaturprogramm 1)			GC-MS (Temperaturprogramm 2)		
40 °C		15 min	80 °C		10 min
100 °C	3 °C/min	15 min	120 °C	3 °C/min	2 min
180 °C	5 °C/min		250 °C	5 °C/min	
250 °C	10 °C/min		300 °C	15 °C/min	
He (49,8 ml/min), Split: 60:1			He (35,5 ml/min), Split: 20:1		

GC-TCD (Temperaturprogramm)		
40 °C		1,5 min
250 °C	18 °C/min	12 min

5.2.2 Kohlenstoff-Massenbilanzierung

Zur Schließung der Kohlenstoff-Massenbilanz wurden die Kraftstoffe mit der geschlossenen Alterungsapparatur (vgl. Abb. 5.1.2) gealtert. Das Volumen der Gasphase wurde durch die Auftriebsmethode (Archimedes-Prinzip) bestimmt und die Masse der gasförmigen Produkte wurde über die Konzentration der in der Gasphase nachgewiesenen Produkte berechnet. Bei der Alterung bildete sich eine organische und eine wässrige Phase. Beide Phasen wurde mit einem Scheidetrichter getrennt und die jeweiligen Volumina wurden mit einem Messzylinder bestimmt. Durch die Konzentration der Produkte in der organischen und der wässrigen Phase, konnte die Gesamtmasse der Produkte in der flüssigen Phase bestimmt und die Kohlenstoff-Massenbilanz geschlossen werden.

5.2.3 Viskositäts-und Dichtemessungen

Für die Messungen der Viskosität in dieser Arbeit wurde ein Stabinger-Viskosimeter der Firma Anton-Paar verwendet, mit welchem ebenfalls eine Dichtemessung nach dem Biegeschwingerprinzip durchgeführt werden konnte. Die Viskosität wurde bei $T=40\text{ °C}$ und die Dichte bei $T=15\text{ °C}$ gemessen, da diese Werte nach der Norm DIN EN 590 ^[16] die vorgeschriebenen Grenzwerte nicht überschreiten dürfen (vgl. Kapitel 4.1.1 und Kapitel 4.1.3).

5.2.4 Säurezahl-Messungen (TAN)

Die Säurezahl (engl. total acid number, TAN) ist ein Maß für die bei der Alterung gebildeten Säuren. Die Bestimmung erfolgt nach der potentiometrischen Titrationsmethode

gemäß DIN EN 12634 ^[178]. Zur Durchführung der Messungen in dieser Arbeit wurden ein 888 Titrand und ein Rührer der Firma Metrohm eingesetzt. Als Maßlösung für die Titration wurde eine gekaufte, in 2-Propanol gelöste Kaliumhydroxidlösung (0,1 mol/l) eingesetzt und eine für nicht wässrige Medien geeignete Glaselektrode verwendet. Das Lösungsmittel für die Analyse war eine selbst angesetzte Mischung aus 50 % Toluol, 49,5 % 2-Propanol und 0,5 % destilliertem Wasser mit einem Volumen von 60 ml pro Probe. Die Einwaage der Probe variierte von 0,505-10,007 g in Abhängigkeit der erwarteten TAN.

5.2.5 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)-Messungen wurden mit einem Nicolet 6700 FTIR der Firma Thermo Scientific durchgeführt, welches über einen ATR-Kristall (Diamant) verfügt. Zur Messung wurde ein Tropfen der Probe mit Hilfe einer Pipette auf den ATR-Kristall aufgetragen. In Tabelle 5.2 ist aufgezeigt, welche funktionellen Gruppen welchen Wellenzahlen zugeordnet werden können ^[179].

Tabelle 5.2: Schwingungsbanden (Infrarotspektroskopie), die spezifischen Molekülgruppen zugeordnet werden können ^[180, 179, 181].

Wellenzahl [cm^{-1}]	Funktionelle Gruppe/ Schwingung
700-1250	C-C (Deformationsschwingung und Streckschwingung)
1340-1465	C-H (Deformationsschwingung)
1620-1680	C=C (Streckschwingung)
1640-1780	C=O (Streckschwingung)
2850-2960	C-H (Streckschwingung)
3200-3700	O-H (Streckschwingung)
3200-3570	Wasserstoffbrückenbindungen

5.2.6 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzmessungen der Kraftstoffe in dieser Arbeit wurden an einem F-4500 Fluoreszenzspektrometer mit einem PMT-Detektor der Firma Hitachi durchgeführt. Hierbei wurden 10mm-Küvetten aus PMMA (Polymethylmethacrylat) verwendet.

5.2.7 Nahinfrarotspektroskopie (NIR)

Die NIR-Messungen zur Entwicklung des Sensorkonzeptes wurden mit einem NIRS XDS Rapid Liquid Analyzer der Firma Metrohm mit einem Xds Monochromator Type XM-1000 als Lichtquelle, durchgeführt. Die Temperatur war hierbei $T=35\text{ °C}$ und der Messbereich war $\nu=400\text{-}2400\text{ nm}$. Es wurden 5mm-Quarzglasküvetten (QS) für die Messung verwendet. In Tabelle 5.3 ist aufgezeigt, welche funktionellen Gruppen bzw. Molekülgruppen welchen Wellenlängen zugeordnet werden können ^[182, 183].

Tabelle 5.3: Schwingungsbanden (Nahinfrarotspektroskopie), die spezifischen Molekülgruppen zugeordnet werden können ^[182].

Wellenlänge [nm]	Funktionelle Gruppe/ Molekülgruppe
928, 1153, 1176, 1207-1212, 1723, 1762	CH ₂
913, 1190-1194, 1360, 1370, 1690-1700, 1812	CH ₃
960, 1280, 1410, 1470, 1580, 1965, 2017, 2100, 2124	OH in Alkoholen
800, 1000, 1445, 1890, 2130, 2160	OH in Carbonsäuren
840, 967, 1160, 1425, 1786, 1916, 1938	Wasser
2050	CO
1097, 1160 (Epoxid-Ring), 1185, 1206, 1440, 1624-1650, 1714-1727, 1745-1755, 2210, 2220	Cykloalkane
1940, 2150	C=O
1960, 2045, 2106, 2220	Aldehyde
714, 874, 880, 1132, 1140, 1670, 1767 (CH ₃ in Aromaten), 2148, 2154, 2167, 2188	Aromaten

5.3 Arbeitsablauf zum Erstellen der Vorhersagemodelle des maschinellen Lernens

Zur Vorhersage verschiedener Parameter aus den Nahinfrarotspektren der ungealterten und gealterten Kraftstoffe mit Hilfe verschiedener Modelle, wurde ein Python-Skript (Python-Version: 3.11) entwickelt. Der Ablauf zum Training der Modelle lässt sich in drei Kategorien aufteilen: Datenvorbereitung (Preprocessing), Training und Validierung.

Die Datenvorbereitung (1. Kategorie) beinhaltete das Einlesen der Daten, also der Intensitäten aller Nahinfrarotspektren und die Werte der zu vorhersagenden Parameter (Bezeichnung des Kraftstoffs, Alterungszeit, Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte). Mit Hilfe der Python-Bibliothek Pandas (Pandas-Version: 2.3.3) wurden die Daten in eine Tabelle eingelesen. Hierbei wurden nur Intensitäten des Wellenlängenbereichs von 400-2300 nm betrachtet, da nach 2300 nm die Absorption der Proben zu stark war und somit die Messgenauigkeit des Geräts nicht mehr gewährleistet werden konnte. Um die ungealterten Proben im Training mehr zu gewichten, also den Bias zu verschieben und die Vorhersage dieser Proben zu verbessern, wurden die ungealterten Proben in der Tabelle 5-fach eingebunden. Da die Parameter „Bezeichnung“ aus jeweiligen String-Objekten (Textform) bestanden, wurden diese in Integer-Objekte (ganze Zahlen) überführt, um von den Modellen berechnet werden zu können. Anschließend wurden die Daten in Trainings- und Testdaten aufgeteilt, wobei 90 % der Daten Trainingsdaten und 10 % der Daten Testdaten waren. Der Split der Daten wurde durch einen sog. Random-State-Faktor festgelegt. Dieser wurde soweit wie möglich konstant gehalten, um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Die Trainingsdaten repräsentieren die Daten zum Training des Algorithmus, während die Testdaten die Daten repräsentieren, die dem Algorithmus unbekannt sind, also vorher nicht trainiert wurden. Durch die Vorhersage der Trainingsdaten wird der Optimierungsfortschritt des Modells aufgezeigt: Je besser die Vorhersage, desto besser konnte das Modell von den Trainingsdaten lernen. Um die Qualität der Vorhersage zu beurteilen, ist jedoch in erster Linie die Vorhersage der Testdaten relevant, da das trainierte Modell diese Daten nie gesehen hat. Aus der Tabelle der Trainingsdaten und der Testdaten konnten die jeweilige Data-Matrix (vgl. Glg. 4.4.2) und die Target-Matrix (vgl. Glg. 4.4.6) extrahiert werden. Bei einigen Modellen war es günstig, eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) an der Data-Matrix der Trainingsdaten durchzuführen, wobei 139 Hauptkomponenten gewählt wurden. Dadurch konnten die hochdimensionalen Daten in

eine orthogonale Darstellungsform transformiert werden, um mögliche Korrelationen zwischen den ursprünglichen Variablen zu reduzieren und die Informationsstruktur der Daten zu optimieren ^[168].

Vor dem Training (2. Kategorie) wurden verschiedene Modelle definiert: Der Partial Least Squares (PLS)-Algorithmus, der Random Forest-Algorithmus und ein neuronales Netzwerk (Multi-layer Perzeptron), wobei zur Vorhersage der Bezeichnung des Kraftstoffs jeweils ein Klassifizierer und zur Vorhersage der Alterungszeit, Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte jeweils ein Regressor verwendet wurde. Allgemein ist ein Regressor zur Vorhersage numerischer Werte und ein Klassifizierer zur Vorhersage kategorischer Werte geeignet. Für den Trainingsablauf wurde die Python-Bibliothek Scikit-Learn ^[184] (Sklearn) (Version: 1.6.1) verwendet, in der alle verwendeten Modelle implementiert sind. Die Modelle wurden mit modell-spezifischen Hyperparametern ^[185] (beispielsweise Anzahl der Knoten, Tiefe der Bäume, Anzahl der Schichten des neuronalen Netzwerks,...) initialisiert. Außerdem wurde die Data-Matrix der Trainingsdaten und jeweils ein dazugehöriger Vektor der Target-Matrix, der jeweils einen zu vorhersagenden Parameter repräsentiert, zum Training verwendet.

Nachdem die drei verschiedenen Modelle trainiert wurden, wurde zunächst eine Validierung (3. Kategorie) der Trainingsdaten durchgeführt. Das bedeutet, dass das jeweilige trainierte Modell anhand der Data-Matrix Werte für verschiedene Parameter (Bezeichnung des Kraftstoffs, Alterungszeit, Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte) vorhergesagt hat. Um die beste Vorhersage mit dem jeweiligen Modell zu gewährleisten, wurde ein sog. Fine-Tuning der Modelle ^[184, 185] durchgeführt, was bedeutet, dass der gesamte Trainings- und Validierungsablauf (anhand der Trainingsdaten) mit verschiedenen Sets an modellspezifischen Hyperparametern wiederholt wurde und die Kombination gewählt wurde, die das beste Ergebnis lieferte. Auch hierfür wurde eine Methode (RandomizedSearchCV) aus der Sklearn-Bibliothek verwendet. Anschließend wurde mit den Modellen und der dazugehörigen besten Kombination aus Hyperparametern eine Validierung der Testdaten durchgeführt, also anhand deren Data-Matrix die verschiedenen Parameter vorhergesagt.

Der Quellcode des Python-Skriptes ist in Kapitel 8 (Anhang) gezeigt.

6. Kumulativer Teil der Dissertation

Dieses Kapitel enthält die Originalpublikationen, die in *peer-reviewed* Journalen mit einer Erstautorenschaft publiziert wurden. In den Veröffentlichungen P1 und P2 wurde die thermo-oxidative Alterung ausgewählter, regenerativer Kraftstoffe detailliert untersucht, mit dem Ziel herauszufinden, in welchem Maß ihre Langzeitstabilität gewährleistet ist – ein entscheidendes Kriterium für den Einsatz in Verbrennungsmotoren. In der Veröffentlichung P3 wurde ein Farbstoff untersucht, der sowohl antioxidative Eigenschaften zur Verlangsamung der Kraftstoffalterung aufweist als auch als Fluoreszenzmarker eingesetzt werden kann, um in Kombination mit einer geeigneten Sensorik den zukünftigen Betrieb von Verbrennungsmotoren ausschließlich mit regenerativen Kraftstoffen sicherzustellen.

- **P1:** Aufklärung der Alterungsmechanismen von Solketal, Oxymethylenether und deren Mischungen als vielversprechende E-Fuels, publiziert in *Fuel* **2025**, 390, 134738, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134738>
- **P2:** Thermo-oxidative Alterung von linearen und verzweigten Alkoholen als Stabilitätskriterium für deren Verwendung als E-Fuels, publiziert in *Sustainable Energy & Fuels* **2024**, 8, 3329-3340, DOI: <https://doi.org/10.1039/D4SE00400K>
- **P3:** Nilrot als Fluoreszenzmarker und Antioxidans für regenerative Kraftstoffe, publiziert in *Energy Technology* **2023**, 11, 2300260, DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.202300260>

6.1 Aufklärung der Alterungsmechanismen von Solketal, Oxymethylenether und deren Mischungen als vielversprechende E-Fuels

P1

Revealing the aging mechanisms of Solketal, Oxymethylene ether, and mixtures thereof as promising e-fuels

Anne Lichtinger, Maximilian J. Poller, Olaf Schröder, Julian Türck, Thomas Garbe, Jürgen Krah, Markus Jakob, Jakob Albert

A. Lichtinger, M. J. Poller, O. Schröder, J. Türck, T. Garbe, J. Krah, M. Jakob, J. Albert. Revealing the aging mechanisms of Solketal, Oxymethylene ether, and mixtures thereof as promising e-fuels, *Fuel* **2025**, 390, 134738, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134738>

Um eine drastische Reduktion der CO₂-Emissionen im Verkehrssektor zu erreichen, ist der Einsatz regenerativer Kraftstoffe sinnvoll. Innovative, regenerative Kraftstoffkomponenten wie Solketal und Oxymethylenether (OME₁₋₆) rücken dabei in den Fokus, da sie einige Vorteile aufweisen. Solketal weist aufgrund seines hohen Sauerstoffgehalts ein verringertes Potential zur Rußbildung sowie verbesserte Kaltfließigenschaften auf, während der E-Fuel OME aufgrund des Fehlens von C–C-Bindungen (nahezu) rußfrei verbrennt (vgl. Kapitel 4.1.2.3 und 4.1.2.7). Allerdings erfüllen weder Solketal noch OME in reiner Form alle Parameter der Kraftstoffnorm DIN EN 590, sodass geeignete Mischungen erforderlich sind. Um zu bewerten, ob sich die Zusammensetzung der Kraftstoffkomponenten infolge der Alterung verändert und damit die Einsatzfähigkeit beeinträchtigt wird, wurde in dieser Studie die thermo-oxidative Alterung beider Komponenten sowohl in reiner Form als auch in Mischungen mit unterschiedlichen Volumenverhältnissen (3:1, 1:1, 1:3) (vol%) untersucht. Hierfür wurden die Kraftstoffe mit Hilfe der offenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.2) gealtert und die entstandenen Alterungsprodukte durch GCMS-, Säurezahl-, Viskositäts- und Dichtemessungen (vgl. Kapitel 5.2.1-5.2.4) in Abhängigkeit der Alterungszeit untersucht. Dadurch konnten die zugrunde liegenden Reaktionspfade der thermo-oxidativen Alterung aufgeklärt werden.

Während der thermo-oxidativen Alterung von Solketal und OME, sowie deren Mischungen, wurde die Bildung einer Vielzahl an Alterungsprodukten beobachtet. Aufgrund einer Hydrolyse spaltete sich Solketal in dessen Synthese-Edukte, Glycerin und Aceton auf. Diese wurden wiederum, ebenso wie Solketal selbst, durch verschiedene Reaktionen wie Oxidation, oxidative C-C-Bindungsspaltung, Veresterung und Decarboxylierung zu Aldehyden, Carbonsäuren, Estern und weiteren Verbindungen umgesetzt.

Die Alterung von OME führte aufgrund säurekatalysierter und oxidativer Zersetzung zu einer Abnahme der längerkettigen OME (OME₃₋₆), einer Zunahme der kurzkettigen OME (OME₁₋₂) sowie zur Bildung von Methanol und Formaldehyd. Letzteres führte zu einer Entstehung von Paraformaldehyd infolge von Polymerisationsprozessen. Die zugrunde liegenden Reaktionspfade der thermo-oxidativen Alterung von Solketal und OME sind in Abb. 6.1.1 dargestellt. Bei der Alterung der Mischungen sind die selben Produkte wie bei der Alterung der reinen Kraftstoffe entstanden, jedoch änderte sich der zeitliche Verlauf der jeweiligen Konzentrationen je nach Mischung.

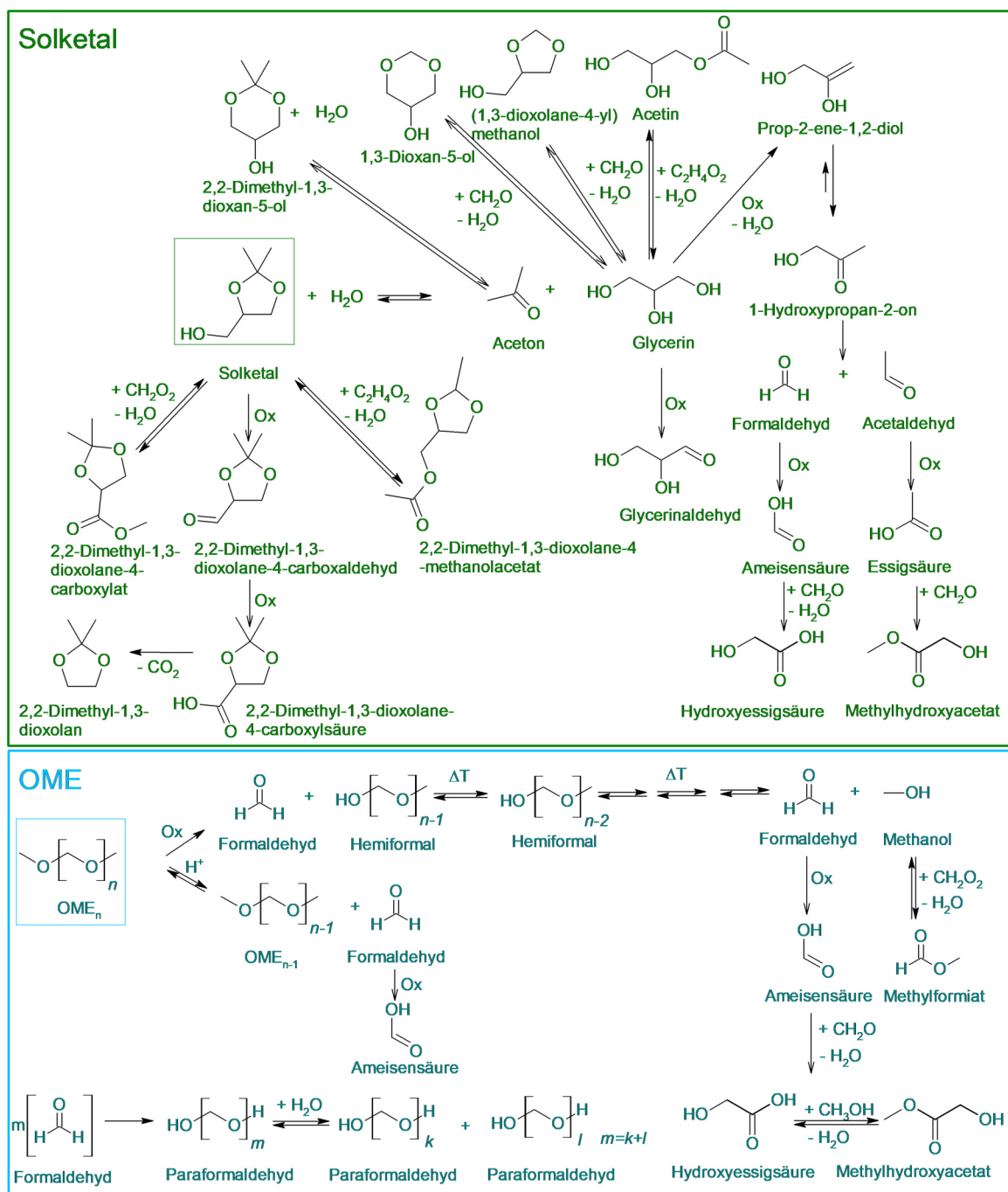


Abbildung 6.1.1: Reaktionspfade der thermo-oxidativen Alterung von Solketal (oben) und Oxy-methylenether (OME) (unten).

Es zeigte sich eine höhere Stabilität der 3:1-Mischung gegenüber anderen Mischungen oder der reinen Kraftstoffkomponenten. Dies äußerte sich insbesondere in der wirksamen Unterdrückung der Paraformaldehydbildung – einem der zentralen Probleme der OME-

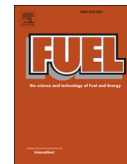
Alterung – sowie in einer erhöhten Stabilität der OME₁₋₆-Konzentrationen im Vergleich zu anderen Mischungen.

Aufgrund der verbesserten Stabilität gegenüber thermo-oxidativer Alterung könnte die 3:1-Mischung eine vielversprechende Option für zukünftige Kraftstoffe darstellen. Darüber hinaus könnten auch ternäre Gemische aus OME, Solketal (3:1) und weiteren regenerativen Kraftstoffen eine vielversprechende Möglichkeit für nachhaltige Kraftstoffkonzepte sein.



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Full Length Article

Revealing the aging mechanisms of solketal, oxymethylene ether, and mixtures thereof as promising e-fuels

Anne Lichtinger^a, Maximilian J. Poller^a, Olaf Schröder^b, Julian Türck^{c,d}, Thomas Garbe^e, Jürgen Krah^{f,g}, Markus Jakob^b, Jakob Albert^{a,*}^a University of Hamburg, Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Bundesstrasse 45, 20146 Hamburg, Germany^b Coburg University of Applied Sciences and Arts, Friedrich-Streib-Strasse 2, 96450 Coburg, Germany^c Leuphana University, Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg, Germany^d TECOSOL GmbH, Jahnstrasse 2, 97199 Ochsenfurt, Germany^e Volkswagen AG, Berliner Ring 2, 38440 Wolfsburg, Germany^f OWL University of Applied Sciences and Arts, Campusallee 12, 32657 Lemgo, Germany^g FUELS JOINT RESEARCH GROUP, www.fuels-jrg.de, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

E-fuels

Solketal

OME

Fuel mixtures

Aging mechanism

ABSTRACT

Solketal and oxymethylene ether (OME) are two promising blending candidates for regenerative fuels (e-fuels), which could contribute to a holistic solution to the energy crisis. In this study the thermo-oxidative aging of these two e-fuels in their pure form as well as in binary mixtures with different ratios (3:1, 1:1, and 1:3) (vol%) is investigated. Herein, the reaction networks of the thermo-oxidative aging process of both e-fuels and mixtures thereof is elucidated based on intermediates and decomposition products determined via GC-MS. Furthermore, changes of important fuel-specific parameters like kinematic viscosity and density as well as total acid number during aging have been determined. The 3:1 solketal:OME (vol%) mixture exhibits a higher stability to thermo-oxidative aging than the pure fuel components or mixtures with other ratios. The viscosity value of this mixture is within the DIN EN 590 norm after accelerated aging of 72 h (viscosity (72 h) = 4.25 mm²/s) unlike other blends. The maximum value of the total acid number of this aged mixture reaches only ~ 29 % of the maximum value of aged pure OME and has the lowest value of all mixtures. Furthermore, the formation of a precipitate could be successfully suppressed in the 3:1 solketal:OME (vol%) mixture different from other mixtures. With these findings, this study contributes to the design of new sustainable fuels for the transport sector.

1. Introduction

In order to achieve climate neutrality in the EU by 2050, CO₂ emissions must be reduced drastically [1]. As 25 % of the total greenhouse gas emissions in the EU come from the transport sector [1], defossilization of the latter is essential to achieve the climate protection goals. Defossilization can be achieved by switching to renewable energy sources and using renewable fuels such as biofuels or e-fuels [2]. As a beneficial side-effect, this also helps to reduce the dependence on oil and gas exporting countries, which is of great importance given the current political situation in eastern Europe.

The production of biodiesel, a biofuel consisting of fatty acid methyl esters has been established for several years [3], whereby large amounts of glycerol as a by-product are produced. The crude glycerol produced

by the biodiesel industry (70 % purity) contains impurities such as water, inorganic salts, methanol, fatty acids and esters [4] and therefore cannot be used in the food or cosmetics industry. Glycerol has a high boiling point (290 °C) and a high viscosity (1.412 Pa s at room temperature), in addition it has a corrosive effect and acrolein is emitted during combustion [3]. Therefore, it cannot be used as a pure fuel or as a blend component. However, by ketalization with acetone, which can be produced from biomass, e.g., through the acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation process [5], glycerol can be used for the production of solketal (isopropylidene glycerol). Solketal is a promising substance to be used as a regenerative fuel (biofuel) component [4,6,7] (Fig. 1). The acid catalyzed [4,8,9] condensation reaction of glycerol and acetone can lead to the formation of five-membered and six-membered rings (ketals) [4,10,11], but the five-membered ketal is

* Corresponding author.

E-mail address: jakob.albert@uni-hamburg.de (J. Albert).<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134738>

Received 18 September 2024; Received in revised form 5 February 2025; Accepted 13 February 2025

Available online 20 February 2025

0016-2361/© 2025 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

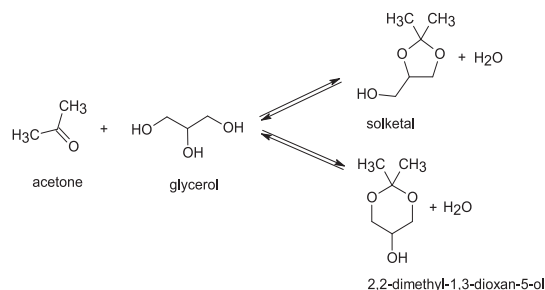


Fig. 1. Formation of solketal: condensation reaction of acetone and glycerol to solketal (five-membered ring) or 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol (six-membered ring) [4].

highly favored with a ratio of 99:1 [4,12,13].

Solketal has a higher oxygen content compared to fossil fuels, which means less chemical energy can be stored and released during combustion. This is expressed by a lower specific heating value [3,14]. However, the lower number of C–C bonds and the absence of double bonds in the solketal molecule also leads to reduced soot formation during combustion, and thereby lower particle emissions [3]. The use of solketal as a fuel additive has shown these effects alongside and improved cold flow properties [4,15]. Furthermore, when added to gasoline, gum formation is reduced and the octane number is increased [4,16].

OME are oxymethylene ethers, i.e., acetals with the chemical structure CH₃[OCH₂]_nOCH₃. The chain length *n* determines the physical properties of the OME. OME₁ to OME₅ are liquid, from OME₆ onwards the oxymethylene ethers are solid [17,18]. OME is similar in structure to the polymer POM (polyoxymethylene), which, however, has a much higher degree of polymerization (chain length ≥ 2000) compared to OME [17,19,20]. There are several synthetic pathways for the production of OME. OME₁ (dimethoxy methane) is commonly synthesized from methanol and formaldehyde. Long-chain OME_n are formed by reacting OME₁ with trioxane, which is obtained from formaldehyde in the pressure swing process [18,21–23]. An alternative synthesis route describes the direct synthesis of OME via methanol and formaldehyde, without trioxane as an intermediate [18,24] (Fig. 2). Methanol is commonly produced from fossil-based syngas (CO/ H₂) [18], but can also be synthesized sustainably from green H₂ and CO₂ [25]. Formaldehyde can be obtained from methanol by silver catalyzed oxidation [18,26].

OME_{3,5} are non-toxic and have similar physical properties as fossil

diesel fuel [17,18]. However, they show a strong potential for reducing soot formation during combustion, as there are no direct C–C bonds in the OME molecules [17,18,27]. This largely resolves the conflict of optimizing combustion temperatures to either avoid NO_x (lower temperatures desired) or reduce soot emissions (higher temperatures desired) [18]. This allows operation of the engine with low NO_x and low particulate emissions at the same time (through exhaust gas recirculation). There have been several studies regarding the pyrolysis of OME. De Ras et al. [28] investigated the pyrolysis of OME₂ over a broad temperature range and found a decomposition of OME₂ to formaldehyde and OME₁ at temperatures below 800 K. In addition to unimolecular decomposition, radicals and intermediate products like methane, methyl formate and formaldehyde were formed at higher temperatures.

Solketal as a biofuel component and OME as an e-fuel are both promising regenerative fuels due to their advantageous characteristics. However, some of the fuel parameters of their pure form do not fulfill the fuel standard DIN EN590 [29], e.g., the viscosity of solketal is too high, while it is too low for OME. But it is important for using a fuel that its characteristics are within the norm. Therefore, some mixtures of both have to be found which are in the desired range to get regenerative fuels that can directly be used as fuels or fuel components, with promising fuel properties.

Blends of gasoline or diesel fuel with solketal as well as blends of diesel fuel with OME were already investigated [3,6,16,30]. But mixtures of solketal and OME have been, to the best of our knowledge, only studied very little so far. These mixtures can also be blended with diesel fuel or FAME (fatty acid methyl esters) to form a ternary mixture that could be used as fuel, similar to Diesel R33 [31].

If fuels are stored for a longer period of time, for example as emergency energy storage or in the case of hybrid vehicles, fuel aging is a major concern [2]. The aging of conventional fossil fuels and biodiesel through autooxidation is a phenomenon that has been known for many years and is widely discussed in the literature, for example by Pradelle et al. [32], Rizwanul Fattah et al. [33] and others [32–39]. However, further aging studies are essential for the use of new, regenerative fuels. Cychy et al. [40] and Kumari et al. [41] have carried out electro-oxidative studies on solketal using electrocatalysts for synthetic purposes. They found, in addition to the main product glyceric acid, some other products, like glyceraldehyde and oxalic acid [40,41]. Moity et al. [42] investigated cyclic glycerol acetals and ketals as bio-based solvents and their stability with regard to pH-value dependent hydrolysis. They also investigated the oxidation of these compounds with the PetroOxy device [43] up to 4 h. They found that neither acetals nor ketals are stable in an acidic media but acetals exhibited a higher stability than ketals. Furthermore, they found that formaldehyde and acetone acetals

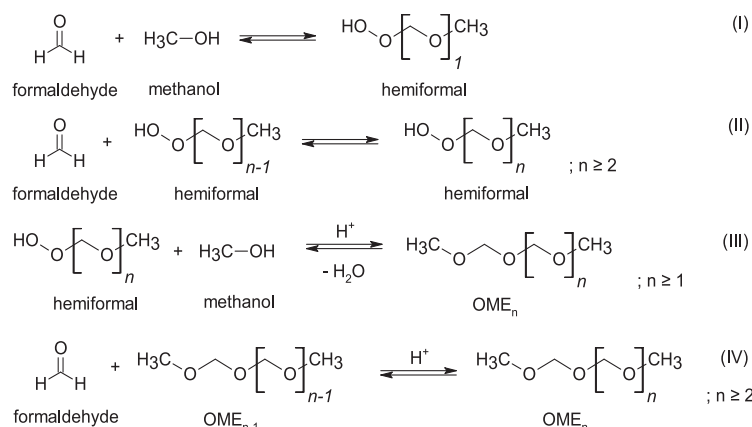


Fig. 2. Synthesis process of oxymethylene ether (OME_n): synthesis to OME_n from methanol and formaldehyde [24].

Table 1

Fuel specific parameters (extract) of solketal and oxymethylene ether (OME). 100-S: pure solketal, 100-O: pure OME, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%).

parameter	100-S	100-O	75-S-25-O	50-S-50-O	25-S-75-O	DIN EN 590
boiling range [°C]	188–189 [7]	156–242 [17] (OME ₃₋₅)				180 – 390 [17]
flashpoint [°C]	85 [16]	54–115 [17] (OME ₃₋₅)				>55 [17]
kin. viscosity (T = 40 °C) [mm ² /s]	5.02	1.21	3.05	2.02	1.51	2.00–4.50 [17]
density (T = 15 °C) [kg/m ³]	1.07	1.06	1.07	1.06	1.06	0.820–0.845 [17]

are very stable against autoxidation, whereas glycerol-based ketals are more stable than ethylene glycol-based ketals [42]. Türck et al. [3,6,44] have investigated the influence of solketal on the aging of biodiesel (by blending with C18:1 as a model fuel or by blending with biodiesel/diesel mixtures). They have discovered that the addition of solketal has an influence on the aging of biodiesel, for example changes in viscosity or total acid number [3,44].

The degradation of polyoxymethylene was investigated in the 1960 s and early 1970 s. It was found that the most important degradation mechanism is oxidative, whereas thermal decomposition occurs via chain reactions of free radicals at temperatures between 100 °C–170 °C [20,45–48]. However, it is not clear to what extent the aging of polyoxymethylene is transferable to the aging of OME, as the influence of the chain length was not investigated. Bogatykh et al. [20] investigated OME aging with the aid of the Rancimat method. The authors identified various degradation products and investigated the induction time of an OME-mix (OME₃₋₅) as a function of different concentrations of the added antioxidant BHT (butyl hydroxy toluene). Furthermore, the influence of hydroperoxides on the induction time was investigated. They found that hydroperoxides have a detrimental effect and BHT led to a higher oxidation stability of OME [20].

The here presented study, in contrast to earlier work, investigates in detail the time-dependent concentrations of the individual OME₁ – OME₆ and the different aging products of the solketal-aging. Furthermore, the exact reaction pathways are elucidated in order to get a better understanding of the formation of the various aging products. Also, the time-dependent changes in important fuel-specific parameters, such as the kinematic viscosity, density and total acid number of different mixtures of solketal and OME and the influence of solketal on OME-aging and vice versa are deduced.

2. Experimental

2.1. Fuels and chemicals

All chemicals were used as received without further purification. Solketal with a purity $\geq 97\%$ was purchased from Sigma Aldrich. OME (unadditivated) was purchased from ASG (product number 2803710.001). The composition of OME can vary considerably from batch to batch. According to the data sheet, the composition of the OME used in this research is: 0.05 wt% OME₁, 0.06 wt% OME₂, 45.39 wt% OME₃, 5.11 wt% OME₃-derivative, 25.39 wt% OME₄, 2.23 wt% OME₄-derivative, 11.22 wt% OME₅ and 4.57 wt% OME₆ [49]. The OME-derivatives are shown in the supporting information (Fig. S1). The chemicals for calibration and the pure paraformaldehyde (chain length $n = 8$ –100) were purchased from Carl Roth and Sigma Aldrich. The different OME_n in pure form for calibration were kindly provided from ASG.

2.2. Experimental setup and working procedure of fuel aging

For the accelerated thermo-oxidative aging of the fuels, the aging setup described in detail in previous articles [2,50] was used (Figure S2, section 1). The fuel was aged in a three-neck round bottom flask, which was placed in an oil bath (T = 110 °C). To minimize the release of volatile aging products, a Dimroth reflux condenser (T = 2 °C) was positioned above the flask. To oxidize the fuel, dry air was introduced into the fuel at a constant flow rate of 10 l/h via a gas introduction tube. These conditions were based on the Rancimat method (according to DIN EN 14112 [51] and DIN EN 15751 [52]). This aging setup was operated as an open aging system. The air introduced into the fuel was directed through the reflux condenser into a wash bottle containing deionized water. At the start of the aging process, the flask contained 250 ml of the fuel to be aged. To monitor the aging products over time, a 25 mL fuel sample was taken from the flask every 24 h. For this purpose, the stopper of the flask was briefly opened and 25 ml of the aged fuel was removed using a glass pipette. The samples were subsequently analyzed with GC–MS or FT-IR spectroscopy (vide infra). The fuel was aged for a total of 144 h. For a more detailed description, see references [2,50].

2.3. Analytical methods

An Agilent GC7890A gas chromatograph coupled to an Agilent 5973 quadrupole mass spectrometer was used for the gas chromatography with coupled mass spectrometry (GC–MS) measurements. It was equipped with a Phenomenex Zebron ZB-5 HT column with a length of 30 m, an inner diameter of 0.25 mm and a pathlength of 0.25 μm . The carrier gas was helium with a flow rate of 35.5 mL/min. 2 μl of the sample was injected and the split ratio was 20:1. In the temperature program, the oven was held at 80 °C for 10 min, then brought to 120 °C at 3 °C/min. After a holding time of 2 min, the oven was brought to 250 °C at 5 °C/min and then to 300 °C at 15 °C/min. The spectra were compared with the NIST08 database for product identification. To determine the concentration of the aging products, a calibration series was performed with each of the pure substances and an internal standard. The determination of the concentration of OME₂ is described in the supporting information (section 2). For the aging products that were not available in pure form, the peaks of the products were integrated and the areas of the products were divided by the peak areas of the internal standard (peak area analyte / peak area internal standard).

The Fourier transformed infrared (FT-IR) spectroscopy measurements were carried out using a Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR spectrometer with a diamond ATR unit (attenuated total reflectance). The single bounce ATR unit has a wavelength cutoff of 650 cm^{-1} through a ZnSe lens and an angle of incidence of 42°. The penetration depth of the 1.5 mm diamond is 2.03 μm at 1000 cm^{-1} . The spectrometer has a DTGS detector (deuterated triglycine sulphate) and an XT-KBrTM beam splitter (extended KBr range) [2,50].

The kinematic viscosity and the density were assessed using a Stabinger viscosimeter from Anton Paar. To carry out the measurements, 3

Table 2
Products of the thermo-oxidative aging of solketal.

component	aging time
solketal + 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol	0 h – 144 h
glycerol	24 h – 144 h
acetone	24 h – 144 h
2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxaldehyde	24 h – 144 h
glyceraldehyde	24 h – 144 h
acetic acid	24 h – 144 h
2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylate	24 h – 144 h
2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol-acetate	24 h – 144 h
2,2-dimethyl-1,3-dioxolane	24 h – 144 h
acetone (2,3-dihydroxypropyl acetate)	48 h – 144 h
hydroxy acetic acid	96 h – 144 h
(1,3-dioxolane-4-yl)methanol + 1,3-dioxane-5-ol	96 h – 144 h
methyl hydroxy acetate	96 h – 144 h

ml of the sample was injected into the device using a syringe. The viscosity measurements were carried out at a temperature of 40 °C and the density measurements at a temperature of 15 °C. The data processing of the measurements was done with the Rheoplus software from Anton Paar [2,50].

The total acid number (TAN) was determined using the potentiometric titration method in accordance with DIN EN 12634. An 888 Titrand and an 801 stirrer, both from Metrohm, were used to carry out these measurements. A glass electrode suitable for non-aqueous media was used for the titration. The measuring solution consisted of potassium hydroxide dissolved in 2-propanol (0.1 mol/L). The solvent used for the analysis consisted of 50 vol% toluene, 49.5 vol% 2-propanol and 0.5 vol% deionized water, with a total volume of 60 mL per sample. The sample weight varied depending on the expected total acid number and

ranged from 0.505 g to 10.007 g. The TAN is the amount of base, expressed in milligrams of potassium hydroxide per gram of fuel (mg KOH/g), required to neutralize the acids present in the sample.

3. Results and discussion

In order to compare OME, solketal and mixtures thereof with conventional diesel fuel, the fuel properties according to the fuel standard DIN EN 590 were assessed first. The fuel properties of OME and solketal correspond to those of diesel fuel in terms of boiling range and flash point (Table 1). The kinematic viscosity of solketal is 5.02 mm²/s, that of OME is 1.21 mm²/s. According to DIN EN 590, the kinematic viscosity for a diesel fuel must be 2.00–4.50 mm²/s [17]. Mixtures with ratios of 1:1 and 3:1 (solketal:OME) (vol%) are within the desired range and were consequently used in this study. In detail, the aging of mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%) in addition to pure solketal (100-S) and pure OME (100-O) were investigated.

In order to understand the aging of solketal and OME as well as their mixtures, the thermo-oxidative aging process of these fuels was accelerated using a previously established setup [2,50] (Figure S2) to apply 110 °C and a flow of 10L/h dry air. During this process, samples were taken every 24 h and analyzed by GC–MS or, in case of a solid-state aging product, by FT-IR. Additionally, the fuel specific parameters viscosity, density, and TAN have been determined.

3.1. Thermo-oxidative aging of solketal

The initial sample of solketal already contained some of its isomer, 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol, but no glycerol or acetone were detected.

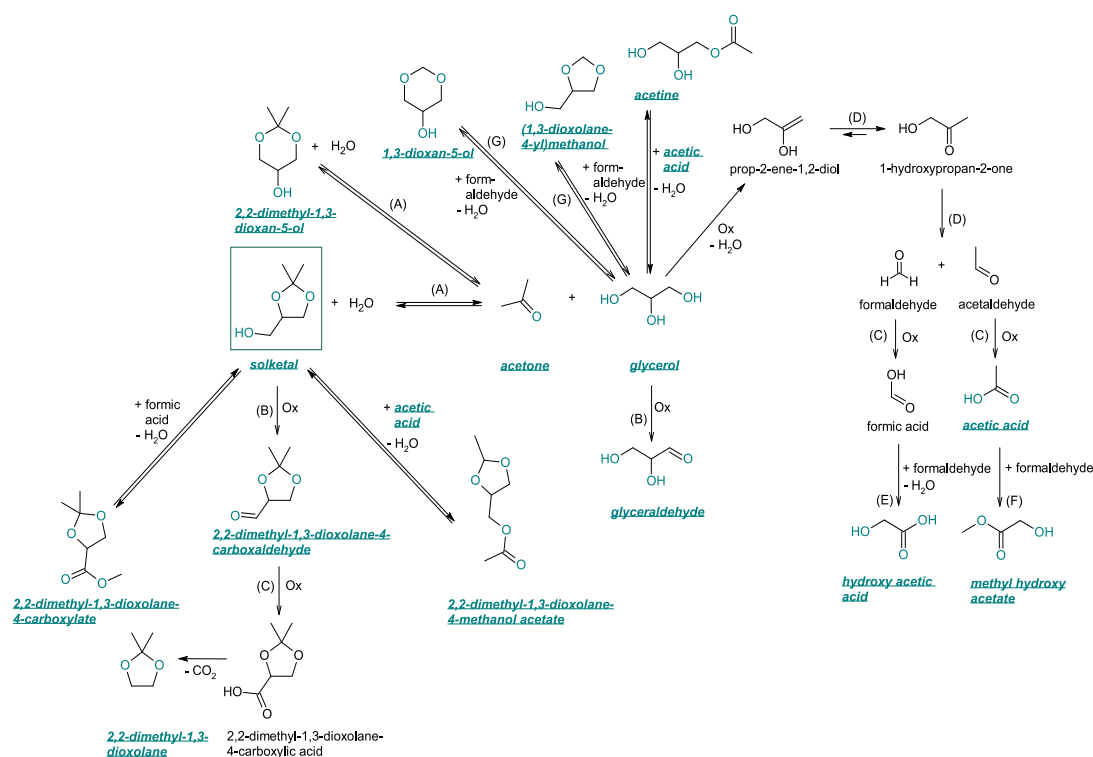


Fig. 3. Reaction pathway of the thermo-oxidative aging of solketal, the compounds detected by GC–MS are highlighted. References used: (A): [4]; (B): [50,53,54]; (C): [50,54,55]; (D): [56–58]; (E): [60]; (F): [59]; (G): [61].

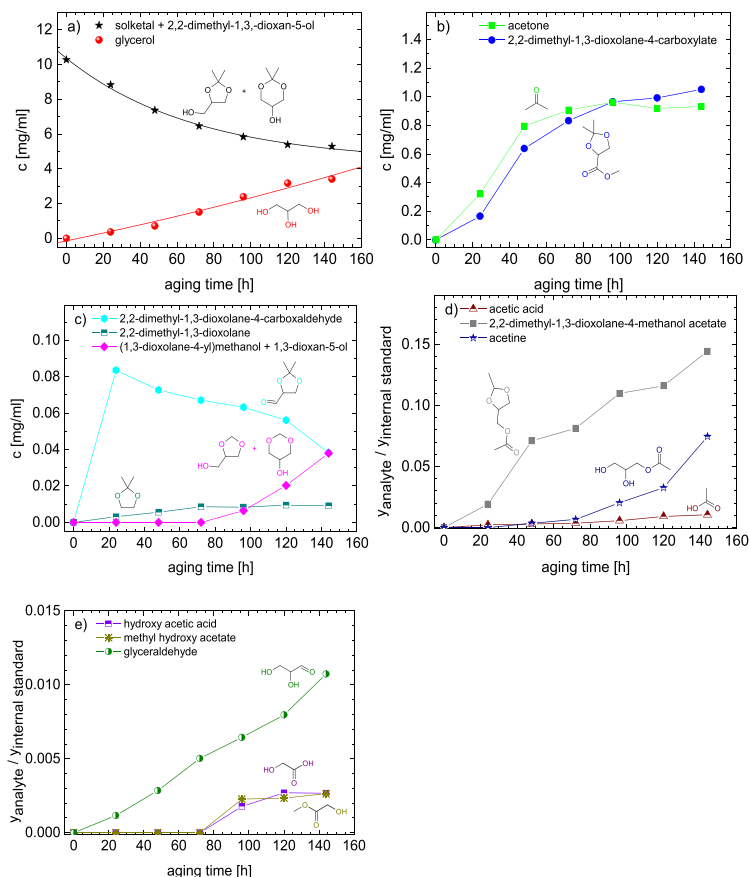


Fig. 4. a, b, c) Time course of the concentrations of various products of the thermo-oxidative aging of solketal. d, e) Normalized peak area as a function of the aging time of various products of the thermo-oxidative aging of solketal.

Table 3
Components of the thermo-oxidative aging of OME.

component	aging time
OME ₁	0 h – 144 h
OME ₂	0 h – 144 h
OME ₃	0 h – 144 h
OME ₄	0 h – 144 h
OME ₅	0 h – 144 h
OME ₆	0 h – 144 h
formic acid	24 h – 144 h
methyl formate	24 h – 144 h
hydroxy acetic acid	48 h – 144 h
methyl hydroxy acetate	48 h – 144 h
paraformaldehyde	72 h – 144 h

Starting from the 24 h sample, glycerol and acetone were found, next to glyceraldehyde, acetic acid, 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane and some of its derivatives. After 48 h, acetone (2,3-dihydroxypropyl acetate) was found, and after 96 h hydroxy acetic acid, (1,3-dioxolan-4-yl)methanol and 1,3-dioxan-5-ol, as well as methyl hydroxy acetate could also be detected (Table 2).

Based on the observed products and known reaction pathways from other studies [4,50,53–61], the following reaction pathway for the aging of solketal is postulated (Fig. 3):

During thermo-oxidative aging, hydrolysis of the ketalization of

solketal occurs from an aging time of 24 h, resulting in the two products glycerol and acetone. Alternatively, solketal can be oxidized directly via autooxidation [50,53,54] to form aldehyde 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxaldehyde, which can then be further oxidized to 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylic acid (solketalic acid) by autooxidation [50,54,55]. Although the acid could not be detected, its formation is inferred by the observation of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane, which results from its decarboxylation. The glycerol resulting from hydrolysis of solketal can similarly be oxidized to glyceraldehyde by autooxidation [50,53,54]. Furthermore, glycerol can also form 1-hydroxypropan-2-one via oxidative C–C bond cleavage, which itself can react further to produce formaldehyde and acetaldehyde [56–58].

Both of these aldehydes subsequently oxidized to their corresponding acids, formic acid and acetic acid [50,54,55], which are inferred because of the detection of hydroxy acetic acid and methyl hydroxy acetate. Their formation can be explained by a reaction of the aforementioned acids with formaldehyde [59,60]. Similarly, a reaction of formaldehyde with glycerol explains the observation of (1,3-dioxolane-4-yl)methanol [61]. Analogous to the synthesis of solketal (Fig. 1), both the five-membered ring (1,3-dioxolane-4-yl)methanol and the six-membered ring 1,3-dioxan-5-ol can be formed [61].

Moreover, glycerol can be esterified with acetic acid to form acetone (2,3-dihydroxypropyl acetate). Furthermore, a reaction of formic acid with solketal yields 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylate, and similarly the esterification of solketal with acetic acid produces 2,2-

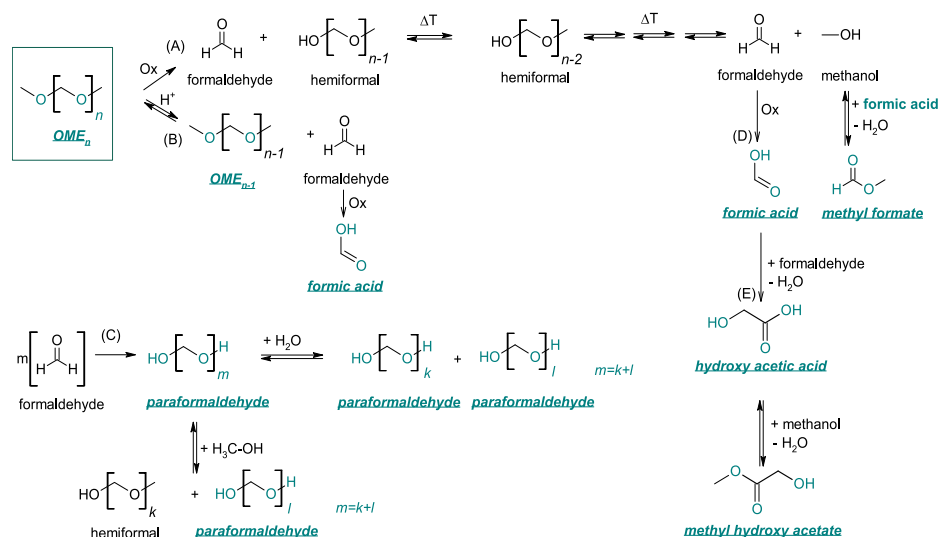


Fig. 5. Reaction pathway for the thermo-oxidative aging of OME, the compounds detected by GC-MS are highlighted. References used: (A): [20,45]; (B): [45]; (C): [17,63]; (D): [54,55]; (E): [60].

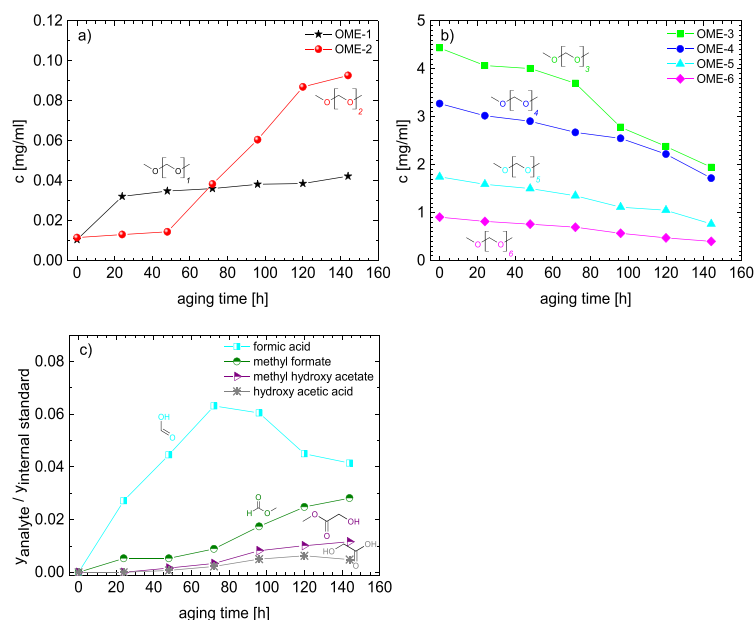


Fig. 6. a, b) Concentration as a function of the aging time of various products of the thermo-oxidative aging of oxymethylene ether (OME). c) Normalized peak area as a function of the aging time of various products of the thermo-oxidative aging of OME.

dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol-acetate.

To evaluate the time dependency of the solketal aging process, the concentration or the normalized peak areas of selected decomposition products were plotted over time (Fig. 4). The concentration of solketal and its isomer, hereinafter referred to as solketal, decreased exponentially from initially $c = 10.26$ mg/ml to a value of $c = 5.23$ mg/ml after 144 h i.e., ~ 49 % of the original concentration. The hydrolysis products glycerol and acetone were first detected after 24 h (first sample) with concentrations of $c = 0.36$ mg/ml and $c = 0.32$ mg/ml, respectively. The

concentration of glycerol increased steadily from 24 h to 144 h up to a value of $c = 3.41$ mg/ml. In contrast, the concentration of acetone reached a plateau at 0.96 mg/ml after 96 h. The reason for the lower amount of acetone detected is suspected due to its high vapor pressure (p_v , acetone (110 °C) = 4.78 bar) [62] leading to loss of acetone during sampling.

2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-carboxaldehyde was also detected after 24 h aging with a concentration of $c = 0.084$ mg/ml. Interestingly, its concentration decreased steadily until it reached $c = 0.0107$ mg/ml after

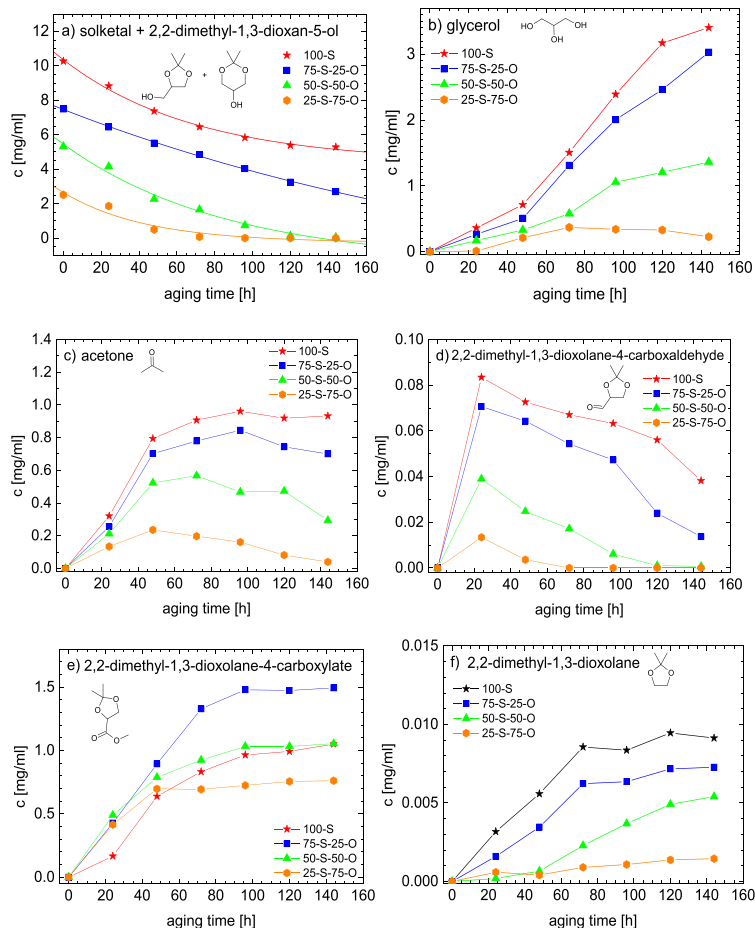


Fig. 7. a-f) Concentration of various products of the thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and oxymethylene ether (OME) as a function of the aging time. 100-S: pure solketal, 100-O: pure OME_{1,6}, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%).

144 h. The most likely reason for this behavior are subsequent reactions, such as the oxidation to solketalic acid, proceeding at a faster rate than the formation of the aldehyde. Solketalic acid in turn forms 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane via decarboxylation, which was detected with a concentration of $c = 0.0032$ mg/ml after 24 h of aging. The concentration of this product increased steadily and reached a plateau of $c = 0.0092$ mg/ml after ~ 120 h of aging time. Furthermore, acetic acid and 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-methanol acetate were detected after 24 h. The concentration of both steadily increased until the end of the experiment. The presence of these compounds confirms the oxidative C-C bond cleavage of glycerol resulting in formaldehyde and acetaldehyde, with subsequent oxidation to acetic acid followed by esterification with solketal. The detection of 2-dimethyl-1,3-dioxolane-carboxylate after 24 h aging time with $c = 0.17$ mg/ml further confirms this reaction pathway, because it is formed by esterification of solketal and formic acid, which is an oxidation product of formaldehyde. The concentration of this ester increased steadily and reached a plateau after ~ 120 h with a maximum concentration of $c = 1.05$ mg/ml. Although they were not detected in the 24 h sample, it's reasonable to assume that formaldehyde and formic acid were already formed after 24 h aging due to the detection of 2-dimethyl-1,3-dioxolane-carboxylate.

The oxidation product of glycerol, glyceraldehyde, was first detected after 24 h. Its concentration increased steadily until the end of the

experiment, indicating that it is not rapidly consumed by subsequent reactions. In addition to the previously detected molecules, acetone, the esterification product of glycerol and acetic acid, was first detected in the sample after 48 h, after which its concentration increased continuously. Hydroxy acetic acid and methyl hydroxy acetate, were both first detected after 96 h aging time, afterwards their concentration also increased until the end of the experiment. (1,3-dioxolane-4-yl)methanol and its isomer were also detected from 96 h onwards and showed an increasing concentration from initially $c = 0.00645$ mg/ml up to $c = 0.0380$ mg/ml at the end of the experiment. The reason for the late detection of hydroxy acetic acid, methyl hydroxy acetate, and (1,3-dioxolane-4-yl)methanol is suspected to be that the esterification to 2-dimethyl-1,3-dioxolane-carboxylate is highly favored in comparison to the reaction of glycerol or acetic acid with formaldehyde (Figs. 3 and 4 a-d). Overall, the detected products and the curve of their concentrations confirm the proposed reaction pathway.

In summary, the results of this experiment show that solketal is not stable against thermo-oxidative aging. After an aging time of 144 h, the initial concentration of solketal decreased by $\sim 50\%$ and several products were formed mainly through hydrolysis, but also via oxidation, including oxidative C-C bond cleavage, followed by esterification. The main products formed during aging are glycerol, acetone, and 2-dimethyl-1,3-dioxolane-carboxylate.

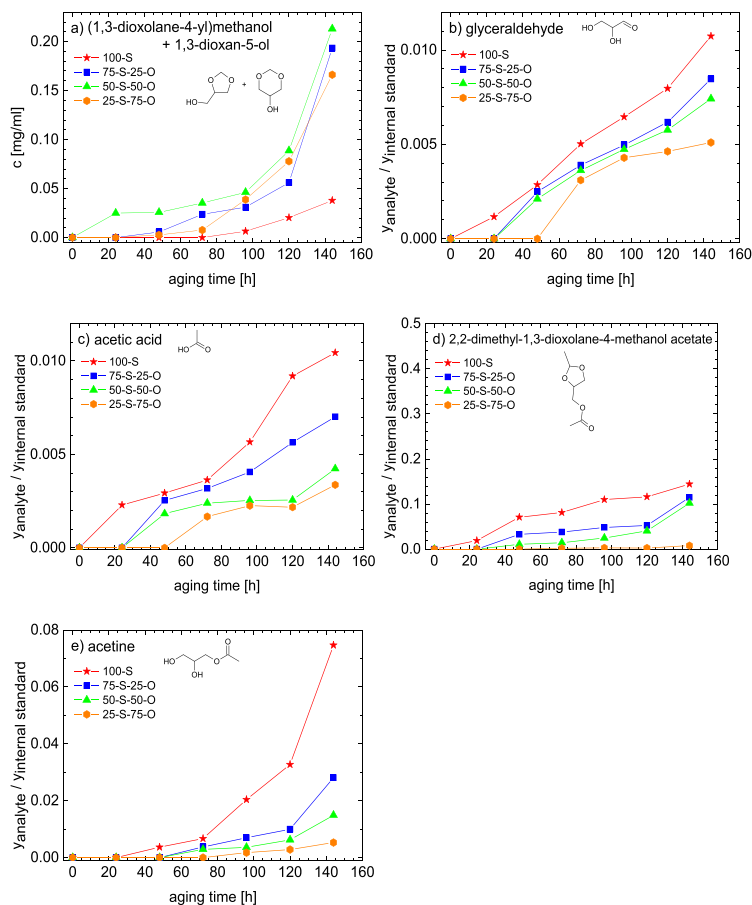


Fig. 8. a) Concentration of various products of the thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and oxymethylene ether (OME) as a function of the aging time. b-e) Normalized peak area of various products of the thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and OME as a function of the aging time. 100-S: pure solketal, 100-O: pure OME₁₋₆, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%).

3.2. Thermo-oxidative aging of OME

After solketal, OME was studied in a similar fashion. The specific sample of OME used in our study, contained a mixture of OME₁₋₆: 0.05 wt% OME₁, 0.06 wt% OME₂, 45.39 wt% OME₃, 5.11 wt% OME₃-derivative 25.39 wt% OME₄, 2.23 wt% OME₄-derivative (Fig. S1), 11.22 wt% OME₅ and 4.57 wt% OME₆[49]. In this study, this mixture is referred to as OME. During the aging process of OME, formic acid, methyl formate, hydroxy acetic acid, methyl hydroxy acetate, and paraformaldehyde were identified as aging products after different aging times (Table 3, Figure S3).

Based on these aging products and known reaction pathways from literature [17,20,45,55,60,63], the following reaction pathway for the thermo-oxidative aging of OME is postulated:

Formic acid and methyl formate (formed by esterification of formic acid and methanol), indicate degradation of OME_n to OME_{n-1}, releasing one equivalent of formaldehyde each step, until OME₁ decomposes to formaldehyde and methanol. This occurs either acid-catalyzed, resulting in a reduction of the chain-length of OME_n and the formation of formaldehyde [45] or through autooxidation resulting in the formation of formaldehyde and hemiformals [20,45]. Formic acid is then formed via oxidation of formaldehyde [54,55], and subsequently esterified with methanol to methyl formate. Formic acid can also react with

formaldehyde, forming hydroxy acetic acid via C–C bond formation [60], which in turn can be esterified with methanol to form methyl hydroxy acetate. Formaldehyde can polymerize to paraformaldehyde at normal pressure and temperatures below 150 °C without the need of a catalyst usually reaching chain lengths m of $m = 8$ –100 monomers. The presence of water results in shorter chains, due to hydrolysis [17,63]. Similarly, paraformaldehyde can react with methanol to form short-chain paraformaldehyde molecules and hemiformals [17]. The decomposition of paraformaldehyde to formaldehyde only takes place at temperatures above $T = 150$ °C [17]. An overview of this reaction network is shown in Fig. 5, whereby the compounds detected by GC–MS and FT-IR (in case of paraformaldehyde) are highlighted.

To evaluate the time dependency of the OME aging process, the concentration (or the normalized peak areas, respectively) of selected decomposition products were plotted over time (Fig. 6). After 24 h a substantial decrease of the concentration of OME₃₋₆ was observed. OME₃ and OME₄ decreased by ~ 8 %, OME₅ by ~ 9 %, and OME₆ by ~ 10 %. This decrease continued until the end of the experiment after 144 h. In the final sample, the concentration of OME₃ decreased by ~ 56 %, of OME₄ by ~ 47 %, of OME₅ by ~ 57 %, and of OME₆ by ~ 64 %, compared to the initial value. In contrast, the concentration of OME₁₋₂ was found to have increased after 24 h, for OME₂ by ~ 2 %, and for OME₁ by ~ 51 %. After 144 h of aging time the concentration of OME₂

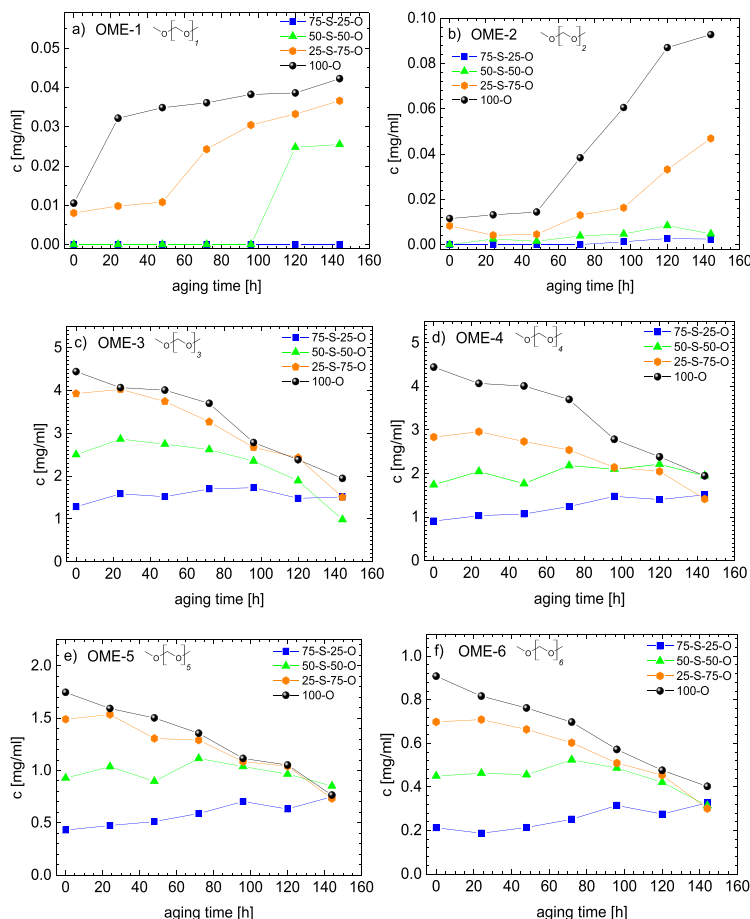


Fig. 9. a-f) Concentration of various products of the thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and oxymethylene ether (OME) as a function of the aging time. 100-S: pure solketal, 100-O: pure OME₁₋₆, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%).

had increased to ~ 88 %, and to ~ 75 % for OME₁, respectively. The obvious explanation for this is the aforementioned degradation of OME chains, producing formaldehyde and shorter chain OME. Formaldehyde was not directly observed, but its oxidation product, formic acid, was first found after 24 h after which its concentration increased steadily until 72 h of aging time. From the 72-hour sample until the final sample at 144 h a decrease of formic acid concentration was detected. The reason for this behavior is probably the increased rate of subsequent reactions with other decomposition products after longer aging times. This can also be seen in the increasing concentrations of hydroxy acetic acid (first observed after 48 h aging), as well as the esters methyl formate and methyl hydroxy acetate, which both steadily increased from 24 h to 144 h aging.

From 72 h aging onwards, the formation of paraformaldehyde as a precipitate (colorless powder) in the three-neck flask and in the reflux condenser of the aging setup was observed. The amount of precipitate visually increased until the end of the experiment. However, since it was not possible to recover the precipitate quantitatively from the aging setup, exact numbers are not available. In summary, the investigation shows that OME_n is also not stable against thermo-oxidative aging. After an aging time of 144 h, the concentration of OME₃₋₆ decreased by ~ 47 – 57 % of the initial value, while the concentration of the short-chain OME₁₋₂ increased by about 2–51 %. Additionally, paraformaldehyde

precipitated as a colorless solid, which is a significant problem for application.

3.3. Thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and OME

After investigating solketal and OME separately, the aging of solketal-OME-mixtures with solketal:OME ratios of: 3:1 (vol%) (75-S-25-O), 1:1 (vol%) (50-S-50-O) and 1:3 (vol%) (25-S-75-O) was also investigated. The initial samples of all mixtures contained solketal and its isomer, as well as OME₃₋₆ and presumably OME₁₋₂ in concentrations corresponding to the dilution with solketal. However, OME₁₋₂ could not be detected in the 75-S-25-O and the 50-S-50-O sample, because their concentration was below the detection limit. During the aging process of all mixtures, a combination of the same aging products as for the individual components was observed. Therefore, it is concluded that the postulated reaction pathways for the aging of solketal and OME (Figs. 3 and 5) are also valid for the aging process of their mixtures. Nevertheless, the formation of the aging products over time differs significantly from the pure components (Figs. 7–10, Table S1).

The initial concentration of solketal and its isomer decreased from 24 h – 144 h for all mixtures, by ~ 64 % for 75-S-25-O, by ~ 95 % and by ~ 99 % for 25-S-75-O, respectively. The concentration of glycerol increased from 24 h – 144 h for 75-S-25-O and 50-S-50-O, but for 25-S-

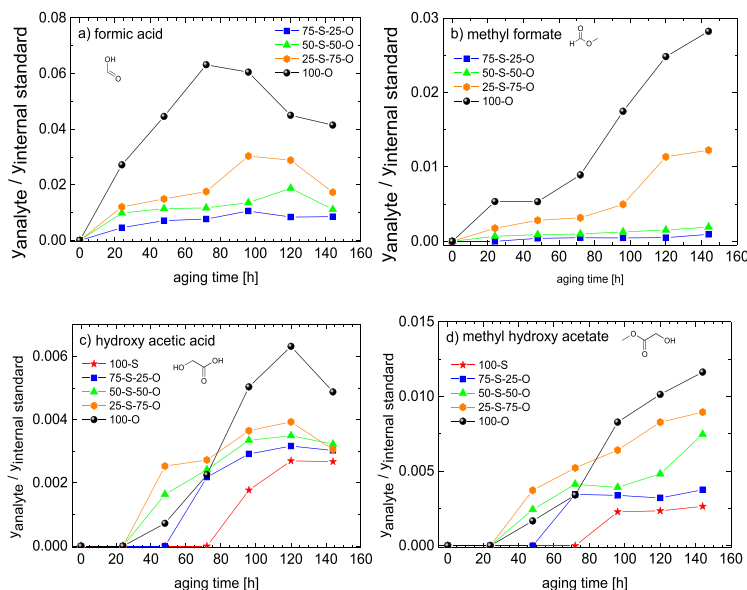


Fig. 10. a-d) Normalized peak area of various products of the thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and OME as a function of the aging time. 100-S: pure solketal, 100-O: pure OME₁₋₆, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%).

Table 4

Fuel specific parameters (maximum values) of the thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and oxymethylene ether (OME). 100-S: pure solketal, 100-O: pure OME₁₋₆, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%).

blend	total acid number (max. value) [mg KOH/g]	kin. viscosity [T = 40 °C] (max. value) [mm ² /s]	density [T = 15 °C] (max. value) [kg/ m ³]
100-S	17.5	25.6	1.17
75-S-25-O	28.4	23.7	1.20
50-S-50-O	42.2	16.1	1.26
25-S-75-O	68.4	8.16	1.18
100-O	98.5	2.99	1.11

75-O the curve shows a maximum at 72 h (Fig. 7 b). Possibly, this is due to the formation of (1,3-dioxolane-4-yl)methanol, which was formed significantly more in mixtures with more OME (Fig. 8 a). This required glycerol and formaldehyde. For 25-S-75-O, the concentration of (1,3-dioxolane-4-yl)methanol increased from 24 h – 144 h, but at some point, not enough remaining solketal was available to reproduce glycerol. Therefore, the concentration of glycerol decreased again after 72 h of aging. The acetone concentration increased during aging and the curve shows a maximum at 96 h for 75-S-25-O, at 72 h for 50-S-50-O and a maximum at 48 h for 25-S-75-O (Fig. 7 c). The decrease at later aging times is possibly caused by increased evaporation of acetone in the open aging setup. The concentration of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxaldehyde (Fig. 7 d) as well as the concentration of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (Fig. 7 f) show a similar progression for all mixtures with a maximum at 24 h. The concentration of 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylate (Fig. 7 e) increased steadily over the aging time of all mixtures and had the highest value for 75-S-25-O, followed by 50-S-50-O. The more solketal was present in the mixture, the more esterification to 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylate appeared.

The results also show that during aging of the OME-rich mixtures, more formic acid (Fig. 10 a) was produced and therefore more esterification to methyl formate (Fig. 10 b) occurred. Also, more hydroxy acetic acid and methyl hydroxy acetate were formed (Fig. 10 c, d). In contrast, the solketal-rich blends produced more glyceraldehyde, acetic acid, 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol acetate and acetone (Fig. 8 b-e). The initial concentration of OME₃ (Fig. 9 c) decreased for all mixtures, while OME_{4,6} (Fig. 9 d-f) decreased for 25-S-75-O but showed a higher stability towards aging in 75-S-25-O and 50-S-50-O. The OME₅ and OME₆ increased slightly for 75-S-25-O. The acid catalyzed degradation reaction of OME_n to OME_{n-1} (Fig. 5) can take place in both directions. Therefore, possibly OME_{n-1} and formaldehyde could form OME_n. The OME₂ (Fig. 9 b) increased stronger for 25-S-75-O, only slightly for 50-S-50-O and almost not at all for 75-S-25-O. The OME₁ (Fig. 9 a) increased for all mixtures, except for 75-S-25-O. After 120 h paraformaldehyde has formed in 25-S-75-O and 50-S-50-O, but no precipitate formation was observed in the case of 75-S-25-O. The formation of paraformaldehyde depends on the methanol/formaldehyde ratio. If the methanol/formaldehyde ratio is > 0.5, no paraformaldehyde is formed [17]. This suggests that more formaldehyde compared to methanol formed during aging for 50-S-50-O and 25-S-75-O, but not for 75-S-25-O. The reason for this is possibly that there was a subsequent reaction of formaldehyde with solketal or its degradation products, e.g., the reaction of OME_{n-1} and formaldehyde to OME_n. The formation of paraformaldehyde was suppressed by a higher concentration of solketal.

This study shows that the mixtures of solketal and OME are more stable against thermo-oxidative aging than the pure fuel components. This shows the potential strategy to increase stability through blending. The initial concentration of solketal decreased ~ by 64 % for 75-S-25-O, by ~ 95 % for 50-S-50-O and by ~ 99 % for 25-S-75-O. All products observed in the aging of the mixtures were also observed in the aging of the respective pure components. However, the concentration and aging time at which the products were formed varied depending on the composition of the mixture. The initial concentration of OME_n with n >= 3 decreased, while the concentration of OME₁ increased for all mixtures, indicating chain degradation. However, a higher stability of OME_n n > 3 was observed in 75-S-50-O and 50-S-50-O. Additionally, the

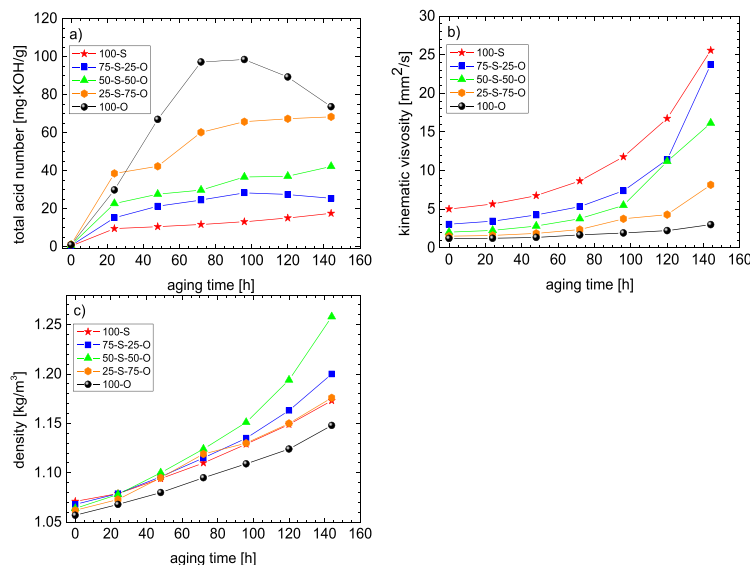


Fig. 11. a) Total acid number as a function of the aging time of solketal, oxymethylene ether (OME) and mixtures of solketal and OME. b) Kinematic viscosity as a function of the aging time of solketal, OME and mixtures of solketal and OME. 100-S: pure solketal, 100-O: pure OME₁₋₆, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%).

formation of paraformaldehyde as a precipitate was observed in 25-S-75-O and 50-S-50-O, but not in 75-S-25-O. The formation of precipitates during aging is particularly problematic in the use of fuels because they can cause severe damage to combustion engines. In summary, 75-S-25-O is the most promising mixture in terms of stability to thermo-oxidative aging. Due to its higher stability, it could be a good candidate for further optimization in a ternary fuel blend.

3.4. Determination of fuel specific parameters

The viscosity and density of a fuel are two parameters that can influence engine performance and emissions. Moreover, the total acid number is an important parameter for the degree of aging, especially for e-fuels. TAN increased during aging of pure solketal, pure OME and all mixtures. In case of 100-O, the TAN showed the highest values of all aged fuels with a maximum value at 96 h (TAN_{100-O} = 98.5 mg KOH/g). The obvious reason for this is the formation of formic acid. The formation of methyl formate could explain the decrease of the TAN, which is a measure of the content of free carboxylic acids that are not bound as esters, after 96 h aging. The TAN of pure solketal (100-S) and of all mixtures increased during aging and reached a plateau at ~96 h. The maximum values of the TAN of all blends are shown in Table 4.

The results show, that the TAN increased during aging for the pure fuels and all mixtures, the more OME was present in the mixture, the higher the TAN values due to formation of acids (Fig. 11, Table 4 and Table S2). This is problematic because acidic compounds in the fuel can lead to corrosion and engine wear. The kinematic viscosity increased during aging of pure solketal, pure OME, and all mixtures. The maximum values are shown in Table 4. Higher solketal content in the mixture, resulted in higher kinematic viscosity values after aging (Fig. 11 b and Table S2). It is speculated that the increase in viscosity during aging is a result of the formation of highly viscos glycerol from solketal during aging. However, the viscosity values of 75-S-25-O and 50-S-50-O were still in the range of the fuel standard DIN EN590 up to ~72 h aging.

The density of 100-S, 100-O and all mixtures also increased during aging (Fig. 11 c, Table 4, Table S2). This is due to the formation of

several aging products in varying concentration. The density of the aged 50-S-50-O showed the highest values of all mixtures. This indicates a good intramolecular interaction and miscibility of the molecules.

In total, the fuel specific parameters indicate that the mixtures, especially 75-S-25-O could be used for a ternary blend, for example, with a fraction of 33 % like in the fuel Diesel R33 [31]: 25 vol% solketal and 8 vol% OME could be mixed with 67 vol% conventional diesel fuel. Alternatively, the 75-S-25-O could also be mixed with FAME or HVO to produce a completely regenerative fuel. However, further investigations of the combustion properties and miscibility is required before these fuels can be used.

4. Conclusions

The thermo-oxidative aging of the two promising e-fuels solketal and oxymethylene ether (OME₁ – OME₆) in pure form as well as in mixtures with different ratios (3:1, 1:1, and 1:3) (vol%) was investigated. Both reaction pathways of the thermo-oxidative aging process as well as the concentrations of the formed aging products as a function of the aging time were elucidated in detail. Furthermore, fuel-specific parameters such as the total acid number, the kinematic viscosity and the density of the aged and unaged fuels have been analyzed.

By mixing solketal and OME in a 3:1 ratio (vol%), the formation of solid paraformaldehyde, which is a major problem, could be successfully suppressed. Nevertheless, significant degradation of the initial fuels during the accelerated thermo-oxidative aging was found, with significant formation of problematic aging products. To overcome these problems, the use of solketal and OME as components in ternary blends is suggested, similar to the fuel Diesel R33 [31] consisting of conventional diesel fuel, FAME or HVO. Alternatively, ternary mixtures of OME and solketal with FAME or other renewable fuels could produce a viable option for a purely sustainable fuel blend. Future studies should focus on these blends, i.e., further investigations should be carried out regarding combustion properties and the influence of additives such as antioxidants and stabilizers to pave the way for future e-fuels that can be used on the market.

CRedit authorship contribution statement

Anne Lichtinger: Writing – review & editing, Supervision. **Maximilian J. Poller:** Writing – review & editing, Supervision. **Olaf Schröder:** Writing – review & editing, Supervision. **Julian Türck:** Writing – review & editing, Supervision. **Thomas Garbe:** Writing – review & editing, Supervision. **Jürgen Krah:** Writing – review & editing, Supervision. **Markus Jakob:** Writing – review & editing, Supervision. **Jakob Albert:** Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank the Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV 601342) and the Oberfrankenstiftung (FP00067) for the financial support of the research. Additionally, we thank the chairman of the project Dr. Bernd Becker and ASG for providing the different OME_n.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134738>.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- [1] Pütz R. European Policy on Future Road Mobility - Technology right of way or headed in the wrong direction? *MVM* 2022;48(2):1–18.
- [2] Lichtinger A, Poller MJ, Türck J, Schröder O, Garbe T, Krah J, et al. Nile Red as a Fluorescence Marker and Antioxidant for Regenerative Fuels. *Energy Tech* 2023;11(11).
- [3] Türck J, Schmitt F, Anthofer L, Lichtinger A, Türck R, Ruck W, et al. Oxidation Kinetics of Neat Methyl Oleate and as a Blend with Solketal. *Energies* 2023;16(7):3253.
- [4] Nanda MR, Zhang Y, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Xu C. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;56:1022–31.
- [5] Mayank R, Ranjan A, Moholkar VS. Mathematical models of ABE fermentation: review and analysis. *Crit Rev Biotechnol* 2013;33(4):419–47.
- [6] Türck J, Singer A, Lichtinger A, Almadad M, Türck R, Jakob M, et al. Solketal as a renewable fuel component in ternary blends with biodiesel and diesel fuel or HVO and the impact on physical and chemical properties. *Fuel* 2022;310:122463.
- [7] Malaya Ranjan Nanda (2015) Catalytic Conversion of Glycerol to Value-Added Chemical Products, Dissertation.
- [8] Li L, Korányi TI, Sels BF, Pescarmona PP. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts. *Green Chem*, 2012;14(6):1611.
- [9] Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Poirier M-A, Xu CC. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel* 2014;117:470–7.
- [10] Vol'eva, V.B., Belostotskaya, L.S., Malkova, A.V., Komissarova, N.L., Kurkovskaya, L.N., Usachev, S.V., Makarov, G.G. (2012) New approach to the synthesis of 1,3-dioxolanes. *Russ J Org Chem*, 48 (5), 638–641.
- [11] Manjunathan P, Maradur SP, Halgeri AB, Shanbhag GV. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. *J Mol Catal A Chem* 2015;396:47–54.
- [12] Maksimov AI, Nekhaev AI, Ramazanov DN, Arinicheva YA, Dzyubenko AA, Khadzhiev SN. Preparation of high-octane oxygenate fuel components from plant-derived polyols. *Pet Chem*, 2011;51(1):61–9.
- [13] Foster AB, Randall MH, Webber JM. Aspects of Stereochemistry, Reaction of 3-O-Methyl-D-glucitol with Acetone and Benzaldehyde. *Chemistry Department, The University, Edgbaston, Birmingham* 1965;15:3388–94.
- [14] Samoilov VO, Borisov RS, Stolonogova TI, Zarezin DP, Maximov AL, Berneshev MV, et al. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C3-C4 alkyl(idene) substituents. *Fuel* 2020;280:118585.
- [15] Pariente S, Tanchoux N, Fajula F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chem*, 2009;11(8):1256.
- [16] Mota CJA, Da Silva CXA, Rosenbach N, Costa J, Da Silva F. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines. *Energy Fuels* 2010;24(4):2733–6.
- [17] Oestreich, D. (2017) Prozessentwicklung zur Gewinnung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol und Formaldehyd, Dissertation. *KIT Scientific Publishing*.
- [18] Gelner, A.D. (2022) OME als Wegbereiter klimaneutraler und schadstofffreier Dieselmotoren, Dissertation. *TUM School of Engineering and Design*.
- [19] Staudinger H, Signer R, Johnner H, Lüthy M, Kern W, Russidis D, et al. Über hochpolymere Verbindungen. Über die Konstitution der Polyoxymethylene. *Justus-Liebig's Annalen der Chemie* 1929;1:145–275.
- [20] Bogatykh I, Osterland T, Stein H, Wilharm T. Investigation of the Oxidative Degradation of the Synthetic Fuel Oxymethylene Dimethyl Ether. *Energy Fuels* 2020;34(3):3357–66.
- [21] Burger J, Siegert M, Ströfer E, Hasse H. Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts. *Fuel* 2010;89(11):3315–9.
- [22] Burger J, Ströfer E, Hasse H. Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane. *Ind Eng Chem Res*, 2012;51(39):12751–61.
- [23] Burger J, Ströfer E, Hasse H. Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth. *Chem Eng Res Des* 2013;91(12):2648–62.
- [24] Schmitz N, Ströfer E, Burger J, Hasse H. Conceptual Design of a Novel Process for the Production of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol. *Ind Eng Chem Res*, 2017;56(40):11519–30.
- [25] Wesner A, Kampe P, Herrmann N, Eller S, Ruhmleib C, Albert J. Indium-based Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol: Key Aspects for Catalytic Performance. *ChemCatChem* 2023;15(24).
- [26] Reuss, G., Disteldorf, W., Gamer, A.O., Hilt, A. (2000) Formaldehyde, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [27] Ren Y, Huang Z, Miao H, Di Y, Jiang D, Zeng K, et al. Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends. *Fuel* 2008;87(12):2691–7.
- [28] Ras K, Kusenbergh M, Vanhove G, Fenard Y, Eschenbacher A, Varghese RJ, et al. A detailed experimental and kinetic modelling study on pyrolysis and oxidation of oxymethylene ether-2 (OME-2). *Combust Flame* 2022;238:111914.
- [29] DIN EN 590 (2019).
- [30] Alptekin E, Canakci M. Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine. *Appl Therm Eng* 2017;124:504–9.
- [31] Götz, K., Fey, B., Singer, A., Krah, J., Bünge, J., Knorr, M., Schröder, O. (2016) Exhaust Gas Emissions and Engine Oil Interactions from a New Biobased Fuel Named Diesel R33, in *SAE Technical Paper Series*. SAE 2016 International Powertrains, Fuels & Lubricants Meeting, OCT. 24, 2016. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States.
- [32] Pradelle F, Braga SL, Martins ARFA, Turkovics F, Pradelle RNC. Gum Formation in Gasoline and Its Blends: A Review. *Energy Fuels* 2015;29(12):7753–70.
- [33] Rizwanul Fattah IM, Masjuki HH, Kalam MA, Hazrat MA, Masum BM, Intenan S, et al. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;30:356–70.
- [34] Pereira, R.C.C. and Pasa, V.M.D. (2006) Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. *Fuel*, 85 (12-13), 1860–1865.
- [35] B D Batts and Zuhdan Fathoni - A Literature Review on Fuel.
- [36] Sharma YK. The Instability of Storage of Middle Distillate Fuels: A Review. *Pet Sci Technol* 2012;30(17):1839–50.
- [37] Rizwanul Fattah IM, Masjuki HH, Kalam MA, Mofijur M, Abedin MJ. Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. *Energy Convers Manage* 2014;79:265–72.
- [38] Botella L, Bimbela F, Martín L, Arauzo J, Sánchez JL. Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability. *Front Chem* 2014;2:43.
- [39] Flitsch S, Neu PM, Schober S, Kienzl N, Ullmann J, Mittelbach M. Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test. *Energy Fuels* 2014;28(9):5849–56.
- [40] Cychy S, Lechler S, Muhler M. Selective Anodic Oxidation of Solketal as Acetal-Protected Glycerol over Nickel Boride in Alkaline Media to Glyceric Acid**. *ChemElectroChem* 2022;9(4).
- [41] Kumari B, Braun M, Cychy S, Sanjuán I, Behrendt G, Behrens M, et al. Electrooxidation of the Glycerol Derivative Solketal over Cu–Co Hydroxycarbonates to Enable the Synthesis of Glyceric Acid. *ChemElectroChem* 2023;10(8).
- [42] Moity L, Benazzouz A, Molinier V, Nardello-Rataj V, Elmkaddem MK, de Caro P, et al. Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autooxidation. *Green Chem*, 2015;17(3):1779–92.
- [43] Bacha K, Ben-Amara A, Vannier A, Alves-Fortunato M, Nardin M. Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Fuels Measured by a PetroOxy Device and Characterization of Oxidation Products. *Energy Fuels* 2015;29(7):4345–55.
- [44] Türck J, Schmitt F, Anthofer L, Türck R, Ruck W, Krah J. Extension of Biodiesel Aging Mechanism—the Role and Influence of Methyl Oleate and the Contribution of Alcohols Through the Use of Solketal. *ChemSusChem* 2023;16(17):e202300263.
- [45] Cherdrón H, Höhn L, Kern W. Der acidolytische Abbau von polyoxymethylenen.: 18. Mitt. In: über Polyoxymethylene. Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz; 1962. p. 48–58.

- [46] Blyumenfel'd AB, Neiman MB, Kovarskaya BM. Products of the thermo-oxidative degradation of Polyformaldehyde. *Polym Sci.* 1966;8:2199–206.
- [47] Dudina KA, Berlin AA, Karmilova LV, Enikolopyan NS. Change of molecular weight in the oxidative destruction of polyformaldehyde. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1963;150: 580–3.
- [48] Sedlar VJ, Kucera M. Der thermooxydative Abbau von Polyformaldehyd. *Die Makromolekulare Chemie* 1967;102:245–58.
- [49] ASG Analytik-Service AG (2021) Prüfbericht 2900573: ASG-ID 2900573.001.
- [50] Lichtinger A, Poller MJ, Schröder O, Türck J, Garbe T, Krah J, et al. (2024) Thermo-oxidative aging of linear and branched alcohols as stability criterion for their use as e-fuels. *Sustainable Energy Fuels* 2024;8:3329–40.
- [51] DIN EN 14112 (2016).
- [52] DIN EN 15751 (2008).
- [53] Harold W. Gardner (1988) Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids. *Free Radic Biol Med* 1989;7:65–86.
- [54] Sheldon, R.A. and Kochi, J.K. (1981) Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds: Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical Processes, Elsevier Science, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco.
- [55] Larkin DR. The Role of Catalysts in the Air Oxidation of Aliphatic Aldehydes. *J Org Chem* 1990;55:1563–8.
- [56] Sanwald KE, Berto TF, Eisenreich W, Gutiérrez OY, Lercher JA. Catalytic routes and oxidation mechanisms in photoreforming of polyols. *J Catal* 2016;344:806–16.
- [57] Stein YS, Antal MJ. PII: 0165-2370(83)80003-5. *J Anal Appl Pyrol* 1983;4:283–96.
- [58] Rashba-Step J, Step E, Turro NJ, Cederbaum AL. Rashba-Step_1994. *Biochemistry* 1994;33:9504–10.
- [59] Ai M. PII: 0021-9517(87)90285-5. *J Catal* 1987;107:201–8.
- [60] Morooka S, Wakai C, Matubayasi N, Nakahara M. Hydrothermal carbon-carbon bond formation and disproportionations of C1 aldehydes: formaldehyde and formic acid. *Chem A Eur J* 2005;109(29):6610–9.
- [61] Martinuzzi I, Azizi Y, Devaux J-F, Tretjak S, Zahraa O, Leclerc J-P. Reaction mechanism for glycerol dehydration in the gas phase over a solid acid catalyst determined with on-line gas chromatography. *Chem Eng Sci* 2014;116:118–27.
- [62] Ambrose D, Sprake CHS, Townsend R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds: XXXIII. The vapour pressure of acetone. *J Chem Thermodynamics* 1974;6:693–700.
- [63] Salamanca JC, Munhenzva I, Escobedo JO, Jensen RP, Shaw A, Campbell R, et al. Formaldehyde Hemiacetal Sampling, Recovery, and Quantification from Electronic Cigarette Aerosols. *Sci Rep* 2017;7(1):11044.

6.2 Thermo-oxidative Alterung von linearen und verzweigten Alkoholen als Stabilitätskriterium für deren Verwendung als E-Fuels

P2

Thermo-oxidative aging of linear and branched alcohols as stability criterion for their use as e-fuels

Anne Lichtinger, Maximilian J. Poller, Olaf Schröder, Julian Türck, Thomas Garbe, Jürgen Krah, Markus Jakob, Jakob Albert

A. Lichtinger, M. J. Poller, O. Schröder, J. Türck, T. Garbe, J. Krah, M. Jakob, J. Albert. Thermo-oxidative aging of linear and branched alcohols as stability criterion for their use as e-fuels, *Sustainable Energy & Fuels* **2024**, 8, 3329-3340, DOI: <https://doi.org/10.1039/D4SE00400K>

Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der CO₂-Emissionen bietet der Einsatz von Alkoholen als erneuerbare Kraftstoffe bzw. Kraftstoffkomponenten (vgl. Kapitel 4.1.2.4). Diese zeigen vorteilhafte Eigenschaften bei der Verbrennung, wie eine reduzierte Ruß- und NO_x-Bildung. Ein wichtiger Aspekt ist jedoch ihre Alterungsstabilität, da während der Lagerung chemische Veränderungen auftreten können, die Zusammensetzung, Verbrennungseigenschaften und Betriebssicherheit beeinflussen können. Aus diesem Grund wurde in dieser Studie die thermo-oxidative Alterung von drei vielversprechenden Alkoholen detailliert untersucht. Dabei wurden die beiden n-Alkohole 1-Hexanol und 1-Octanol sowie der iso-Alkohol 2-Hexanol sowohl mit Hilfe der offenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.2) als auch mit der geschlossenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.3) gealtert und die entstandenen Alterungsprodukte durch GCMS-, Säurezahl- und Viskositätsmessungen (vgl. Kapitel 5.2.1-5.2.4) in Abhängigkeit der Alterungszeit analysiert. Hierbei wurde sowohl die flüssige als auch die gasförmige Phase der Kraftstoffe betrachtet und die Kohlenstoff-Massenbilanz geschlossen (vgl. Kapitel 5.2.2). Das Ziel der Untersuchung war es, die Stabilität der Alkohole in Abhängigkeit von Kettenlänge und Position der Hydroxygruppe zu bewerten.

Es zeigte sich eine deutlich höhere Stabilität des iso-Alkohols im Vergleich zu den n-Alkoholen gegenüber thermo-oxidativer Alterung. Die Reaktionspfade der thermo-oxidativen Alterung von n- und iso-Alkoholen sind in Abb. 6.2.1 gezeigt. Bei der Alterung von n-Alkoholen wurden eine Vielzahl an Alterungsprodukten wie Aldehyde, Carbonsäuren, kürzerkettige Alkohole und Ester durch Oxidation, Decarboxylierung, thermo-oxidative C-C-Bindungsspaltung und Veresterung gebildet. Die n-Alkohole wurden zunächst zu Aldehyden und weiter zu Carbonsäuren oxidiert, aus denen wiederum durch thermo-oxidative C-C-Bindungsspaltung und Decarboxylierung kürzerkettige n-Alkohole und Säuren gebildet wurden. Die entstandenen Säuren konnten mit den vorhandenen n-Alkoholen verestert werden. Die Anzahl der entstandenen Produkte stieg mit zunehmender Kettenlänge der gealterten n-Alkohole an. Im Gegensatz dazu verlief die Alterung des iso-Alkohols deutlich moderater, was sich in einer reduzierten Menge an Alterungsprodukten widerspiegelte. Der iso-Alkohol wurde zu einem Keton oxidiert, aus dem durch thermo-oxidative C-C-Bindungsspaltung ein kürzerkettiger n-Alkohol und eine kürzerkettige Carbonsäure gebildet wurde, die wiederum mit dem vorhandenen iso-Alkohol verestert werden konnte.

Die Kohlenstoff-Massenbilanzierung der untersuchten Alkohole lieferte detaillierte Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Alterungsprodukte. Nach der Alterung waren noch etwa 63 % (m%) von 1-Hexanol und 57 % (m%) von 1-Octanol vorhanden, wäh-

rend der Anteil von 2-Hexanol mit etwa 80 % (m%) signifikant höher lag. Zudem wurden bei der Alterung des iso-Alkohols deutlich geringere Mengen ($\sim 0,03$ % (m%)) an Säuren gebildet als bei den n-Alkoholen ($\sim 7-8$ % (m%)). Die Ergebnisse spiegelten sich auch anhand des Anstiegs der Werte der beiden Kraftstoffparameter Säurezahl und kinematische Viskosität wieder.

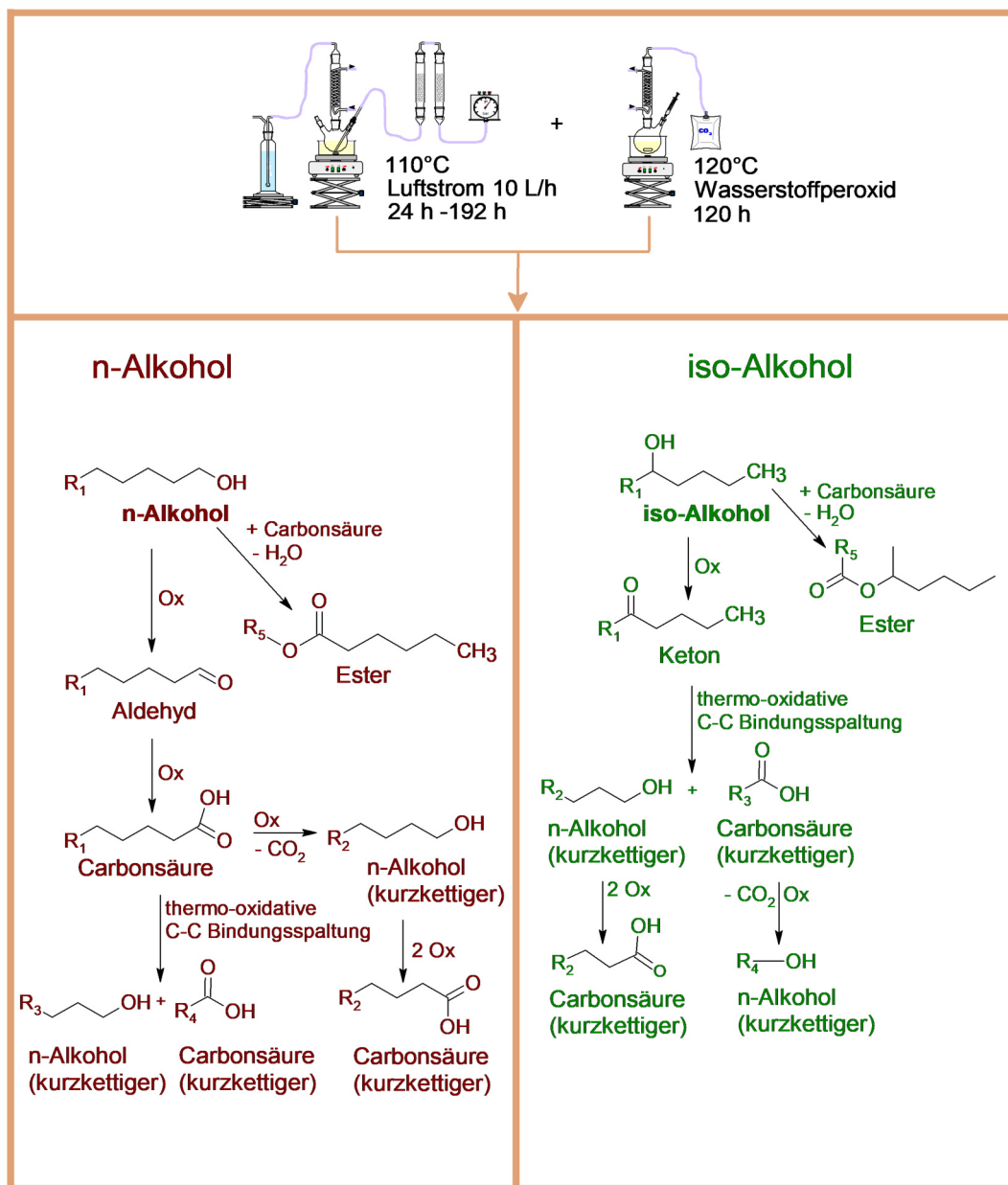


Abbildung 6.2.1: Reaktionspfade der thermo-oxidativen Alterung von n-Alkoholen (links) und iso-Alkoholen (rechts).

Aus den zeitabhängigen Alterungsexperimenten und der Kohlenstoff-Massenbilanzierung lässt sich folgende Stabilität ableiten:

$$Stabilität_{n-Alkohol} < Stabilität_{n-Alkohol(kürzerkettig)} < Stabilität_{iso-Alkohol}$$

was im konkreten Fall bedeutet, dass 1-Octanol eine geringere Stabilität gegenüber thermo-oxidativer Alterung zeigt als 1-Hexanol, während 2-Hexanol die höchste Stabilität aufweist.

Diese Ergebnisse liefern wertvolle Erkenntnisse für die Auswahl geeigneter Alkohole im Kontext nachhaltiger Kraftstoffanwendungen. Aufgrund ihrer erhöhten Stabilität gegenüber thermo-oxidativer Alterung stellen iso-Alkohole eine vielversprechende Alternative zu n-Alkoholen dar und sollten bevorzugt als regenerative Kraftstoffe oder in Kraftstoffmischungen eingesetzt werden.



Cite this: *Sustainable Energy Fuels*,
2024, 8, 3329

Thermo-oxidative aging of linear and branched alcohols as stability criterion for their use as e-fuels†

Anne Lichtinger,^a Maximilian J. Poller,^{ib} ^a Olaf Schröder,^b Julian Türrck,^{cd}
Thomas Garbe,^{eg} Jürgen Krahle,^{fg} Markus Jakob^b and Jakob Albert^{ib} ^{*a}

The decarbonization of the energy supply is one of the biggest and most important challenges of the 21st century. This paper contributes to the solution of the energy crisis by investigating the stability of alcohols as e-fuels. The focus is on the investigation of the aging mechanism of the linear alcohols 1-hexanol and 1-octanol compared to the iso-alcohol 2-hexanol. It is analysed in detail how the time-dependent aging varies depending on the chain length and the position of the hydroxy-group, both in the liquid and in the gas phase. It is shown that a variety of aging products such as aldehydes, acids, short-chain alcohols and esters are formed during the aging of the *n*-alcohols by oxidation, decarboxylation, oxidative C–C bond cleavage and esterification. In contrast, the decomposition of the iso-alcohol is significantly lower. The results show that the total acid number is significantly higher for aged *n*-alcohols than for the aged iso-alcohols, while the kinematic viscosity decreases for all alcohols during aging. Carbon mass balancing shows that after accelerated aging for 120 hours, around 80% of the iso-alcohol is still present, compared to only around 57–63% for the *n*-alcohols. In addition, significantly fewer acids are formed with the iso-alcohol. In this study, iso-alcohols have a higher stability against thermo-oxidative aging compared to *n*-alcohols, showing their potential as e-fuels. Furthermore, the chain length of the alcohols has also an influence on aging, as more different aging products can be formed with increasing chain length.

Received 22nd March 2024

Accepted 17th June 2024

DOI: 10.1039/d4se00400k

rsc.li/sustainable-energy

1. Introduction

Climate change is a challenge for the world. On July 14, 2021, the EU adopted the “European Green Deal” to reduce greenhouse gas emissions by 55% until 2030 compared to 1990 levels and to achieve net zero greenhouse gas emissions by 2050.¹ Global emissions from the transport sector now account for around 25% of total greenhouse gas emissions in the EU (20% in Germany). In order to achieve climate neutrality in the EU by 2050, a 90% reduction in transport-related greenhouse gas emissions is required.¹ The war between Russia and Ukraine could have a serious impact on achieving the climate targets.²

To ensure a sustainable future, the energy sector's dependence on fossil fuels must be rapidly reduced in favour of renewable energy sources and intelligent energy solutions.² In addition to the use of electric vehicles, the use of renewable fuels such as biofuels or e-fuels, is particularly suitable for the transportation sector,^{3,4} as current political discussions show.

Alcohols, ethers and hydrocarbons are of great interest for use as e-fuels.^{5,6} As early as 1930, Fröhlich and Cryder developed a process to produce higher alcohols from synthesis gas using a Zn:Mn:Cr catalyst.^{7,8} Since then, the process has been further developed by several research groups.⁷ For example, Schemme *et al.*⁹ have developed new hydrogen-based synthetic routes for the synthesis of higher alcohols by adapting known and new chemical processes. Alcohols can also be produced from biomass, e.g., through the acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation process.¹⁰ Sherbi *et al.*¹¹ have investigated the selective production of ring-opening products, particularly secondary alcohols, from furans and hydrogen under mild reaction conditions, thereby demonstrating a route to produce alcohols from lignocellulosic biomass using a bifunctional catalyst system consisting of platinum on a Keggin-type polyoxometalate.¹²

The use of alcohols as e-fuels can also have a positive effect on the combustion behaviour. Jakob¹³ investigated various fuels

^aHamburg University, Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Bundesstrasse 45, 20146, Hamburg, Germany. E-mail: jakob.albert@uni-hamburg.de

^cCoburg University of Applied Sciences and Arts, Friedrich-Streiß-Strasse 2, 96450, Coburg, Germany

^dLeuphana University, Universitätsallee 1, 21335, Lüneburg, Germany

^eTECOSOL GmbH, Jahnstrasse 2, 97199, Ochsenfurt, Germany

^fVolkswagen AG, Berliner Ring 2, 38440, Wolfsburg, Germany

^gOWL University of Applied Sciences and Arts, Campusallee 12, Lemgo, 32657, Germany

^hFuels Joint Research Group, Germany; Web: <https://www.fuels-jrg.de>

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4se00400k>



at an optically accessible single-cylinder diesel engine at a defined part-load operation point with fuel individual EGR rates for 100 ppm NO_x raw emissions and fuel individual starts of the single main injection for fixed center of combustion. The results show that oxygenated molecules provide the potential for decreased in-cylinder soot formation in comparison to EN590 diesel. The decreased in-cylinder soot formation tendency with similar NO_x raw emissions results in decreased particle raw emissions with marginal drawbacks in CO and HC raw emissions. Nour *et al.*¹⁴ carried out combustion tests in a DI diesel engine with blends of 1-hexanol and diesel of 10–50%. They found that a reduction in NO_x and smoke can be achieved without compromising performance by using 1-hexanol diesel blends compared to the use of pure diesel. Garcia *et al.*¹⁵ carried out performance and engine exhaust measurements on a single-cylinder engine at four different engine operating conditions of 1-octanol, di-*n*-butyl ether and various blends. They found, that all used fuels show a considerable reduction in soot emissions with the same NO_x values. In addition, the used alternative fuels improve fuel conversion in terms of efficiency.

If a fuel is stored for a longer period of time, for example to build up a supply as a kind of “chemical battery” during the current war, fuel aging can occur. This is defined as the change in chemical and physical properties over time.³ These changes can result in colour change, change in fuel composition, combustion properties and compatibility with other fuels.^{16,17} In addition to microbiological aging, oxidation is the most important chemical reaction that triggers fuel aging.³ Both fossil diesel fuel and gasoline can age due to autoxidation.^{16–19} If metals are present in the fuel, the oxidation rate can increase.¹⁸ During aging, the olefins and diolefins in the fuel are oxidized first, which increases the oxygen content in the fuel.^{16,18} In the case of gasoline, the volatile components can evaporate during aging.^{16,17} Both gasoline and diesel show a decrease in aromatics in the fuel and resin-like precipitate formation, therefore “gum formation” can occur.^{16–19} The formed precipitate consists of highly aromatic compounds with a molecular weight of 200–500 Da, as well as cyclic and branched olefins. Esters, carboxylic acids and ethers can also be contained in the gum.^{16,18} The gum can lead to deposits on the fuel filter and blockage of engine parts.¹⁹ It can also affect the combustion of the fuel, which can lead to a change in engine performance and increased CO and NO_x emissions.^{16,17} If the fossil fuel is mixed with alcohol, aging shows that the alcohol does not act as a catalyst or inhibitor for autoxidation. In addition, the deposition of precipitates is reduced because the alcohols which are more polar than diesel or gasoline keep the polar precipitates in solution.¹⁷ Aging also occurs in biodiesel due to autoxidation.^{20–23} Aldehydes, ketones and carboxylic acids can be formed.²⁴ However, oligomers can also be formed,^{25,26} which can lead to clogging of the fuel filter.²⁷ The aging of conventional fuels is well studied, while research into the aging of e-fuels is still in its infancy. However, studies on the aging of e-fuels are an important prerequisite for the approval and use of e-fuels.

The detailed investigation of the aging mechanism of alcohols as e-fuels has only been little studied in literature. Several

research groups have investigated the oxidation of primary alcohols with the aid of catalysts for synthesis purposes (to increase yield and product selectivity).^{28–36} For example, Ishida *et al.*,³⁰ Kotolevich *et al.*,³² Jenzer *et al.*³⁴ and Iwahama *et al.*³⁵ oxidized 1-octanol using various catalysts and found several aging products (aldehydes, acids, esters). Hussein *et al.*³¹ also found an ether and a peroxy-acetal as aging products. Guillard *et al.*³⁶ oxidized 1-octanol with ultrasound and photocatalysis and detected several aldehydes, alkanes and alkenes as aging products. Gallot *et al.*²⁹ investigated the oxidation of 2-hexanol to a ketone using a catalyst whereby Mosher and Preiss³³ studied the acid-catalysed oxidation of various alcohols, *e.g.*, 2-pentanol and 2-methyl-1-propanol. They found aldehydes, acetals, hemiacetals and esters as decomposition products.³³

In this paper, the time-dependent, thermo-oxidative aging of various alcohols with different chain length and position of the hydroxy-group is investigated, both in the liquid and in the gas phase. The carbon mass balance of the aged products and the investigation of important fuel-specific parameters (total acid number, kinematic viscosity) allow for a detailed elucidation of the aging mechanism.

2. Materials and methods

2.1. Fuels and chemicals

1-hexanol with a purity > 98%, 1-octanol with a purity > 99%, tetrahydrofuran, and the 30% aqueous hydrogen peroxide solution were purchased from Carl Roth. 2-Hexanol with a purity > 98% was purchased from Alfa Aesar. The chemicals for calibration for concentration determination were purchased from Alfa Aesar and Sigma Aldrich. All chemicals were used as received without further purification.

2.2. Experimental setup and work procedure of fuel aging

2.2.1. Open aging setup for accelerated aging (setup 1). For accelerated thermo-oxidative aging the aging setup which is described in a previous article³ was used. It consists of a 250 mL three-neck round bottom flask, which was filled with 250 mL (at the start of aging) of the fuel to be aged (Fig. 1, I). The flask was then placed in the oil bath (Fig. 1, II), which was heated using

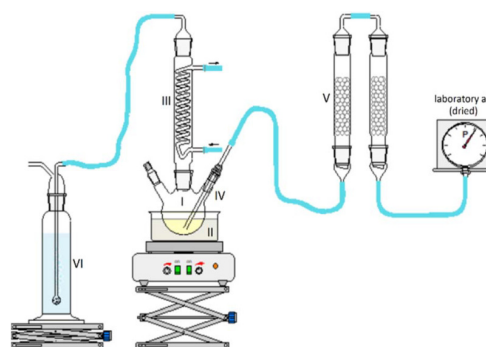


Fig. 1 Open aging setup for accelerated laboratory aging (setup 1).





a heating plate to maintain a temperature of $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. In order to minimize the release of volatile aging products, a Dimroth reflux condenser (Fig. 1, III) was positioned above the flask and maintained at a constant temperature of $T = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a recirculating chiller (F series from Julabo). Condensation was observed only in the lower section of the reflux condenser during the aging process. To oxidize the fuel, dry compressed air, which was additionally dehumidified using a molecular sieve ($4\text{ \AA}$) (Fig. 1, V), was introduced into the fuel at a constant flow rate of 10 L h^{-1} via a gas introduction tube connected to the three-neck flask (Fig. 1, IV). The air flow rate was regulated using an Agilent Flow Tracker 1000 flowmeter. This aging setup operated as an open aging system. The air introduced into the fuel was directed through the reflux condenser and a wash bottle containing deionized water (Fig. 1, VI). To initiate the fuel aging process, the reflux condenser and oil bath were preheated to the desired temperature, and the air flow rate was adjusted accordingly. The gas introduction tube and the reflux condenser were then connected to the three-neck flask filled with 250 mL of fuel, and the flask was immersed in the temperature-controlled oil bath. This marked the start of the experiment ($t = 0\text{ h}$). To monitor the aging products over time, a 25 mL fuel sample was withdrawn from the flask every 24 hours. The stopper on the flask was briefly opened, and a glass pipette was used to extract 25 mL of the aged fuel. This sampling procedure was repeated until a total aging time of 192 hours was reached. Afterwards, the air flow and heating plate for the oil bath were turned off. The remaining fuel, along with any condensate present in the reflux condenser, was collected after a cooling phase. Both the unaged fuel (0 h) and the aged fuel samples (24–192 h) were subjected to subsequent analysis.

2.2.2. Closed aging setup for accelerated aging (setup 2). In order to perform carbon mass balancing of the aged fuels, both the liquid phase and the gas phase of the aged fuels must be examined. For this purpose, a closed aging setup was developed. 50 mL of the fuel to be aged is contained in a 100 mL two-neck flask (cf. Fig. 2, I). The two-neck flask was placed in an oil

bath (cf. Fig. 2, II), which was tempered to $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a magnetic stirring and heating plate. On top of the two-neck flask a Dimroth reflux condenser (cf. Fig. 2, III) was placed, which was cooled to $T = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ with the aid of a recirculating condenser to prevent evaporation of readily volatile aging products. The gas phase of the aged fuel that nevertheless arose was collected by a gas bag (cf. Fig. 2, IV) attached to the upper end of the reflux condenser by means of a hose. The other opening of the two-necked flask was closed with a septum (cf. Fig. 2, V) to ensure the system was completely sealed. This was checked prior to the start of aging using a soap solution and gas flowed in. As oxidant, 20 mL of a 30% aqueous hydrogen peroxide solution was used for this aging. To ensure mixing of the fuel with the oxidant, a magnetic stirrer was located in the two-neck flask by which the fuel was continuously stirred. Prior to aging, the complete system was purged with an inert gas (nitrogen) to ensure that any gaseous products detected in the gas bag were the result of aging only. At the beginning of aging ($t = 0\text{ h}$), the first 8 mL of the hydrogen peroxide solution was introduced into the fuel through the septum (cf. Fig. 2, V) using a syringe. After 24 h of aging, another 8 mL of the hydrogen peroxide solution was added to the fuel through the septum, and after another 24 h (48 h of aging), the remaining 4 mL of the hydrogen peroxide solution was added. After 120 h of aging (end of aging), the liquid phase of the aged fuel (in the two-neck flask) and the gaseous phase of the aged fuel (in the gas bag) were analysed after cooling to ambient temperature.

2.3. Analytical methods

2.3.1. Gas chromatography with coupled mass spectrometry (GC-MS). For the GC-MS measurements, an Agilent GC7890A gas chromatograph coupled with an Agilent 5973 quadrupole mass spectrometer was employed. The GC-MS system utilized a Phenomenex Zebtron ZB-5 HT column with a length of 30 m, an inner diameter of 0.25 mm, and a film thickness of 0.25 μm . Helium served as the carrier gas at a flow rate of 49.8 mL min^{-1} . In the temperature program, the furnace was first held at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 min and then brought to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ at $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. After holding for 15 min, the oven was brought to $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ at $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and then to $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. 2 μL were injected and the split ratio was 60 : 1. For analysis, 10 μL of the sample was mixed with 5 μL of tetrahydrofuran as an internal standard and 1 mL of acetonitrile and used as a sample for GC-MS analysis. For product identification, the spectra were compared to the NIST08 database. To determine the concentration of the aging products, a calibration series was performed with each of the pure substances together with the internal standard tetrahydrofuran. For the aging products that could not be obtained in pure form, instead of determining the concentration, the peaks of the products were integrated and the areas of the products were divided by the peak areas of the internal standard ($\text{peak area}_{\text{analyte}}/\text{peak area}_{\text{internal standard}}$).

2.3.2. Gas chromatography with a thermal conductivity detector (GC-TCD). Quantification of the gaseous phase was accomplished utilizing a Varian GC 450-TCD with a Shin Carbon ST column ($2\text{ m} \times 0.75\text{ mm}$). The gaseous sample was

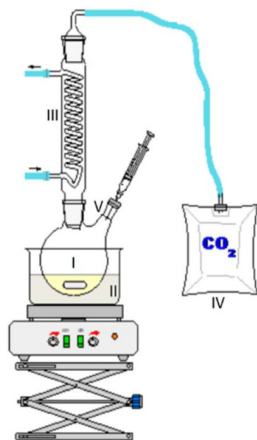


Fig. 2 Closed aging setup for accelerated laboratory aging (setup 2).

collected in a gas bag and injected using argon as mobile phase at a pressure of 4.82 bar. The following temperature program was used: 40 °C (1.5 min), 18 °C min⁻¹ to 250 °C, 250 °C (12 min).

2.3.3. Total acid number (TAN). The determination of the total acid number for both the unaged and aged fuels followed the potentiometric titration method according to DIN EN 12634. To conduct these measurements, an 888 Titrand and an 801 stirrer, both from Metrohm, were employed. A glass electrode suitable for non-aqueous media was used for the titration process. The measuring solution consisted of a potassium hydroxide solution (0.1 mol L⁻¹) dissolved in 2-propanol. The solvent utilized in the analysis was composed of 50% toluene, 49.5% 2-propanol, and 0.5% deionized water, with a volume of 60 mL per sample. The sample weight varied depending on the expected total acid number, ranging from 0.505 g to 10.007 g. The total acid number represents the quantity of base, expressed in milligrams of potassium hydroxide per gram fuel (mg KOH per g), necessary to neutralize the acids present in the sample.

2.3.4. Kinematic viscosity. The kinematic viscosity of the unaged and aged fuels was assessed using a Stabinger viscosimeter from Anton Paar. To conduct the measurements, a syringe was utilized to inject 3 mL of the sample into the instrument. The viscosity measurements were carried out at a temperature of 40 °C. Data processing of the measurements was performed using Anton Paar's Rheoplus software.

2.3.5. Carbon mass balancing. In order to close the carbon mass balance of the aged products, the alcohols were aged in the closed aging system (setup 2, *cf.* Section 2.2.2). The volume of the gas phase was determined by the buoyancy method (Archimedes' principle) and the mass of the products in the gas phase could be calculated *via* the concentration of the detected products in the gas phase. When the alcohols were aged with a hydrogen peroxide solution, an organic and an aqueous liquid phase were formed. The two phases were separated with the aid

of a separating funnel and the volume of the organic and aqueous phases was determined with a graduated cylinder. By determining the concentration of the products in the organic and in the aqueous phase, the total mass of the products in the liquid phase could be determined to get the carbon mass balance.

3. Results and discussion

3.1. Qualitative analysis of thermo-oxidative aging

In order to determine which kind of products are formed during aging, the alcohols 1-hexanol, 1-octanol, and 2-hexanol were aged for up to 192 h using the open aging setup (setup 1, *cf.* Section 2.2.1). The aging products detected by GC-MS (*cf.* Section 2.3.1) and the corresponding aging times at which they were detected are listed in Table 1.

3.1.1. Qualitative analysis of the aging of 1-hexanol and 1-octanol. To explain the decomposition of 1-hexanol by thermo-oxidative aging, the reaction pathways shown in Fig. 3 were revealed. All products detected by GC-MS are highlighted. However, some intermediates are either volatile or quickly react further, so that not all postulated aging products (*cf.* Fig. 3) could be found by GC-MS. However, in order to explain the formation of the products found in the GC-MS in a meaningful way, the following aging pathways (Fig. 3–5) are suggested.

After 24 hours, 1-hexanal was detected as a first aging product resulting from the oxidation of 1-hexanol. The oxidation may take place *via* the reaction mechanism proposed by Li.³⁷ Alternatively, the aldehyde could also be formed *via* autooxidation of the *n*-alcohol.^{38,39} After 48 h aging time, hexanoic acid could also be detected. Hexanal could be further oxidized to hexanoic acid by autooxidation^{39,40} of the aldehyde to a percarboxylic acid and subsequent conversion of the percarboxylic acid to a carboxylic acid.^{41,42} Also, the two esters hexyl hexanoate and hexyl formate as well as the *n*-alcohol 1-pentanol have been detected after 48 h. The resulting hexanoic acid can

Table 1 Aging products (GC-MS) of the aging of 1-hexanol, 1-octanol, and 2-hexanol

1-Hexanol (aging products)	1-Octanol (aging products)	2-Hexanol (aging products)
1-Hexanol (0–192 h)	1-Octanol (0–192 h)	2-Hexanol (0–192 h)
Hexanal (24–192 h)	1-Heptanol (24–192 h)	2-Hexanone (48–192 h)
1-Pentanol (48–192 h)	Octanal (24–192 h)	1-Butanol (96–192 h)
Hexanoic acid (48–192 h)	Octanoic acid (24–192 h)	Acetic acid (96–192 h)
Hexyl formate (48–192 h)	Octyl formate (24–192 h)	2-Hexyl acetate (96–192 h)
Hexyl hexanoate (48–192 h)	Octyl octanoate (24–192 h)	2-Hexyl formate (120–192 h)
1-Butanol (72–192 h)	Heptanal (48–192 h)	Butanoic acid (168–192 h)
Pentanal (72–192 h)	1-Hexanol (72–192 h)	
Pentanoic acid (72–192 h)	Heptanoic acid (72–192 h)	
Hexyl acetate (72–192 h)	Octyl acetate (72–192 h)	
Hexyl pentanoate (72–192 h)	Octyl heptanoate (72–192 h)	
Butanoic acid (96–192 h)	1-Pentanol (96–192 h)	
Hexyl butanoate (96–192 h)	Hexanoic acid (96–192 h)	
Hexyl propanoate (120–192 h)	Octyl propanoate (96–192 h)	
	Octyl hexanoate (96–192 h)	
	1-Butanol (120–192 h)	
	Pentanoic acid (120–192 h)	
	Octyl butanoate (120–192 h)	
	Octyl pentanoate (120–192 h)	



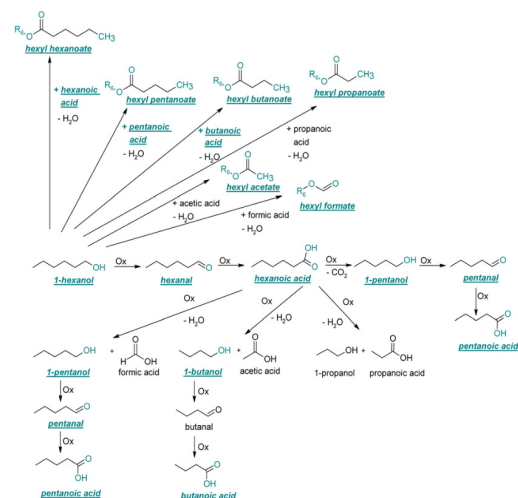


Fig. 3 Reaction pathway of the thermo-oxidative aging of 1-hexanol. Directly observed compounds are highlighted.

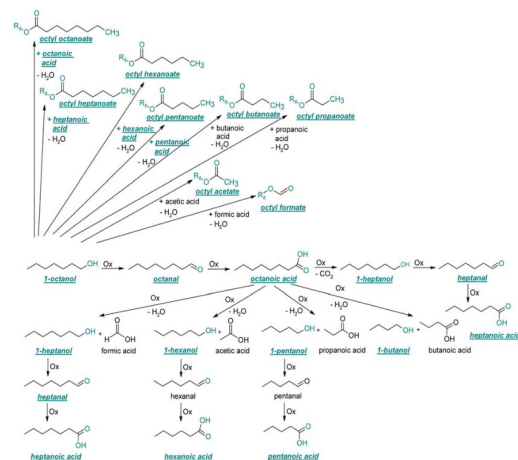


Fig. 4 Reaction pathways of the thermo-oxidative aging of 1-octanol. Directly observed compounds are highlighted.

be esterified with the existing alcohol 1-hexanol to form the ester hexyl hexanoate. A possibility for the formation of 1-pentanol is an oxidative decarboxylation of hexanoic acid with CO_2 as by-product. Another explanation for the formation of 1-pentanol could be an oxidative C–C bond cleavage of hexanoic acid into shorter-chain alcohols and carboxylic acids. Depending on the position of the C-atom at which the bond cleavage occurs, several carboxylic acids and *n*-alcohols can be formed. Table 2 gives an overview of the carboxylic acids and *n*-alcohols formed in this way. The starting products for the oxidative C–C bond cleavage are hexanoic acid and octanoic acid. The second product that can be formed in addition to 1-pentanol by oxidative C–C bond cleavage of hexanoic acid is formic acid (cf.

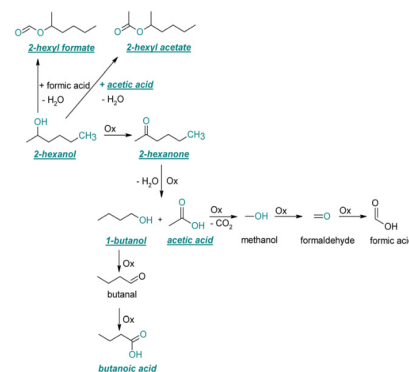


Fig. 5 Reaction pathways of the thermo-oxidative aging of 2-hexanol. Directly observed compounds are highlighted.

Table 2 Aging products of the oxidative C–C bond cleavage depending on the position of the C-atom

Intermediate	Position	Products
 hexanoic acid	2	 1-pentanol+formic acid + H_2O
 hexanoic acid	3	 1-butanol+acetic acid + H_2O
 hexanoic acid	4	 1-propanol+propanoic acid + H_2O
 octanoic acid	2	 1-heptanol+formic acid + H_2O
 octanoic acid	3	 1-hexanol+acetic acid + H_2O
 octanoic acid	4	 1-pentanol+propanoic acid + H_2O
 octanoic acid	5	 1-butanol+butanoic acid + H_2O
 2-hexanone	3	 1-butanol+acetic acid + H_2O

Table 2). The latter can be esterified with 1-hexanol to form hexyl formate. After 72 h aging time pentanal, pentanoic acid, 1-butanol, hexyl acetate and hexyl pentanoate have been detected. 1-Pentanol could be oxidized to pentanal and further oxidized to pentanoic acid.^{38–41} The latter can then be esterified with 1-hexanol to hexyl pentanoate. An explanation for the formation



of 1-butanol and hexyl acetate could be the oxidative C–C bond cleavage of hexanoic acid (*cf.* Table 2) to acetic acid and 1-butanol and the esterification of 1-hexanol and acetic acid to hexyl acetate. The analysis of the aging products after 96 h aging time showed the formation of butanoic acid and hexyl butanoate. The resulting 1-butanol could be oxidized to butanal and further oxidized to butanoic acid. The latter can then be esterified with 1-hexanol to hexyl butanoate. After 120 h aging time, hexyl propanoate has been detected. An explanation could be the oxidative C–C bond cleavage of hexanoic acid to 1-propanol and propanoic acid (*cf.* Table 2) and the esterification of 1-hexanol and propanoic acid to hexyl propanoate. The GC-MS analysis showed, that all detected aging products that have been formed until 120 h, could also be detected after 144 h, 168 h, and 192 h aging time, respectively (*cf.* Table 1).

The thermo-oxidative aging of the *n*-alcohol 1-octanol produces more products than the aging of 1-hexanol. Fig. 4 shows the proposed reaction pathway. All products detected by GC-MS are highlighted. After 24 h aging time octanal, octanoic acid, 1-heptanol, octyl formate, and octyl octanoate have been detected. 1-Octanol could be first oxidized to octanal and further to octanoic acid.^{38–40} The latter can be esterified with 1-octanol to form octyl octanoate. The octanoic acid could also be cleaved into 1-heptanol and formic acid by oxidative C–C bond cleavage (*cf.* Table 2) and the esterification of 1-octanol and formic acid forms octyl formate. After 48 h aging time 1-heptanal has been detected resulting from 1-heptanol oxidation.^{37–39} After 72 h the GC-MS analysis showed the formation of heptanoic acid, 1-hexanol as well as octyl acetate and octyl heptanoate. The formation of heptanoic acid can be explained by the oxidation of heptanal^{39,40} and the esterification of heptanoic acid and 1-octanol forms octyl heptanoate. The oxidative C–C bond cleavage of octanoic acid to 1-hexanol and acetic acid (*cf.* Table 2) and the subsequent esterification of acetic acid and 1-octanol to octyl acetate is a possible explanation for the formation of the other detected aging products after 72 h. After 96 h thermo-oxidative aging, hexanoic acid, 1-pentanol, octyl propanoate, and octyl hexanoate have also been detected. The formed 1-hexanol could be oxidized to hexanal and further oxidized to hexanoic acid and 1-octanol, whereas hexanoic acid can be esterified to octyl hexanoate. An explanation for the formation of 1-pentanol and octyl propanoate could be the oxidative C–C bond cleavage of octanoic acid to 1-pentanol and propanoic acid (*cf.* Table 2) and further esterification of 1-octanol and propanoic acid to octyl propanoate. After 120 h aging time, GC-MS analysis showed pentanoic acid, 1-butanol, octyl butanoate, and octyl pentanoate formation. The formed 1-pentanol could be oxidized to pentanal and further to pentanoic acid. 1-octanol and pentanoic acid can be esterified to octyl pentanoate. The oxidative C–C bond cleavage of octanoic acid could lead to 1-butanol and butanoic acid (*cf.* Table 2) and the esterification of 1-octanol and butanoic acid forms octyl butanoate. All detected aging products that have been formed until 120 h, could also be detected after 144 h, 168 h, and 192 h aging time (*cf.* Table 1).

3.1.2. Qualitative analysis of the aging of 2-hexanol. The aging of the iso-alcohol 2-hexanol produces fewer aging

products than the corresponding *n*-alcohol 1-hexanol (*cf.* Table 1). Fig. 5 shows the proposed reaction mechanism for the aging of 2-hexanol. The products detected by GC-MS are highlighted.

After 48 h aging time 2-hexanone was detected as an aging product. An explanation for its formation is the oxidation of 2-hexanol to 2-hexanone. The reaction mechanism proposed by Li³⁷ could possibly come into play here. Alternatively, the ketone could also be formed from the iso-alcohol by autooxidation.^{38,39} After 96 h aging time, 1-butanol, acetic acid, and the ester 2-hexyl acetate were also detected as aging products. These are formed due to an oxidative C–C bond cleavage of 2-hexanone to 1-butanol and acetic acid (*cf.* Table 2). Acetic acid can then be esterified with 2-hexanol to 2-hexyl acetate. After 120 h aging time, 2-hexyl formate was detected as an additional aging product. An explanation for this could be an oxidative decarboxylation of acetic acid to methanol with CO₂ as by-product, and an oxidation of methanol to formaldehyde and further oxidation to formic acid.^{38–40,42} An esterification of 2-hexanol and formic acid can form 2-hexyl formate. After 168 h aging time butanoic acid was detected as aging product. The formed 1-butanol can be oxidized to butanal and further oxidized to butanoic acid.^{38–40,42} All detected aging products that have been formed until 168 h could also be detected after 192 h aging time (*cf.* Table 1).

3.2. Quantitative analysis of thermo-oxidative aging

As the composition of fuels can change during aging, it is important to further quantify the aging products. In order to quantitatively analyse the aging products formed during aging, the concentration of the products is considered as a function of the aging time. For this purpose, the samples from the above-described experiment were investigated quantitatively using GC-MS.

3.2.1. Quantitative analysis of the aging of 1-hexanol.

Fig. 6a and b show the concentration of various aging products of 1-hexanol as a function of aging time and Fig. 6c shows the peak area normalized by the internal standard as a function of aging time. After 24 h aging time, hexanal is formed with a concentration of $c = 0.064 \text{ mg mL}^{-1}$. At the same time, the concentration of 1-hexanol decreases by $\sim 8\%$ from $c = 8.14 \text{ mg mL}^{-1}$ to $c = 7.48 \text{ mg mL}^{-1}$. From an aging time of 48 h, hexanoic acid is formed with a concentration of $c = 0.156 \text{ mg mL}^{-1}$. Furthermore, the two esters hexyl hexanoate with a concentration of $c = 0.0038 \text{ mg mL}^{-1}$ and hexyl formate with $c = 0.028 \text{ mg mL}^{-1}$, as well as 1-pentanol with a concentration of $c = 0.054 \text{ mg mL}^{-1}$ are formed. Compared to the concentration at 24 h, the concentration of 1-hexanol decreases by a further 8% to a value of $c = 6.85 \text{ mg mL}^{-1}$, while the concentration of hexanal continues to increase to a value of $c = 0.068 \text{ mg mL}^{-1}$. From 72 h aging time, pentanal and pentanoic acid as well as 1-butanol and the two esters hexyl acetate ($c = 0.0061 \text{ mg mL}^{-1}$) and hexyl pentanoate are formed (*cf.* Fig. 6b and c). From 96 h the ester hexyl butanoate ($c = 0.014 \text{ mg mL}^{-1}$) is formed and from $\sim 120 \text{ h}$ the ester hexyl propanoate ($c = 0.0034 \text{ mg mL}^{-1}$) is formed (*cf.* Fig. 6b).

Considering the progression of the concentration or the normalized peak area of the aging products over time (*cf.*



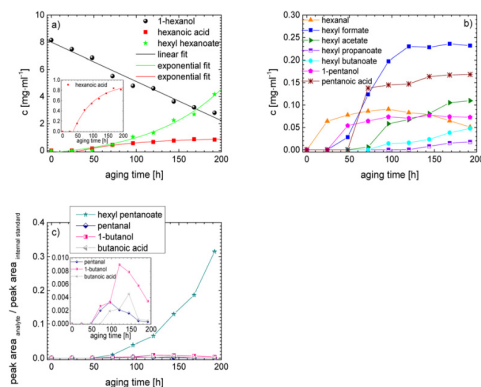


Fig. 6 (a and b) Concentration as a function of the aging time of various decomposition products of the thermo-oxidative aging of 1-hexanol. (c) Normalized peak area as a function of the aging time of various products of the thermo-oxidative aging of 1-hexanol.

Fig. 6a–c), it can be observed that the concentration of 1-hexanol steadily decreases to ~65% of the initial concentration after 192 h aging time. This is due to the formation of various aldehydes, acids, and esters. The concentration of hexanal initially increases from 24 h to 96 h, reaches a maximum value of $c = 0.091 \text{ mg mL}^{-1}$ at 96 h, and then decreases again to $c = 0.051 \text{ mg mL}^{-1}$ at 192 h. This is possibly due to the fact that hexanal is continuously formed by oxidation of 1-hexanol, but is then further oxidized to hexanoic acid. The formed hexanoic acid increases from 48 h to $c = 0.840 \text{ mg mL}^{-1}$ at 168 h and then decreases to $c = 0.815 \text{ mg mL}^{-1}$ at 192 h. The renewed decrease can be possibly explained by the fact that although hexanal is continuously oxidized to hexanoic acid, the hexanoic acid is further esterified to hexyl hexanoate and can also be cleaved to shorter-chain acids and *n*-alcohols by oxidative C–C bond cleavage. The pentanoic acid formed from 72 h increases steadily up to 192 h to $c = 0.168 \text{ mg mL}^{-1}$. An explanation for the steady increase could be that pentanoic acid can be formed from hexanoic acid both by oxidative C–C bond cleavage and by oxidative decarboxylation and subsequent oxidation. 1-Pentanol increases slightly from 48 h to 192 h up to a value of $c = 0.073 \text{ mg mL}^{-1}$. The ester hexyl hexanoate increases steadily from 48 h up to a value of $c = 4.17 \text{ mg mL}^{-1}$ at 192 h. The other formed esters (hexyl formate, hexyl acetate, hexyl propanoate and hexyl butanoate) increase steadily at the beginning, but then reach a plateau after a certain time. This can be possibly explained by the fact that hexyl hexanoate can be esterified directly from 1-hexanol and hexanoic acid, whereas for the other esters the corresponding acids must first be formed from hexanoic acid. The direct esterification of hexyl hexanoate is much more likely. This is also shown by the maximum concentration at 192 h of the formed esters:

$$\begin{aligned} c_{\text{hexylhexanoate}} &= 4.17 \text{ mg mL}^{-1} \gg c_{\text{hexylformate}} = 0.232 \text{ mg mL}^{-1} > \\ c_{\text{hexylacetate}} &= 0.110 \text{ mg mL}^{-1} > c_{\text{hexylbutanoate}} = 0.0475 \text{ mg mL}^{-1} > \\ c_{\text{hexylpropanoate}} &= 0.0174 \text{ mg mL}^{-1}. \end{aligned}$$

Considering the progression of the normalized peak area of hexyl pentanoate over time, it can be seen that hexyl pentanoate increases steadily up to 192 h and does not show a plateau. This can be possibly explained by the fact that 1-pentanol, which can be further oxidized to pentanoic acid, can be formed both by oxidative decarboxylation and by oxidative C–C bond cleavage (cf. Fig. 3 and 6a–c).

3.2.2. Quantitative analysis of the aging of 1-octanol.

Fig. 7a–c show the concentration profiles resp. The peak area normalized by the internal standard as a function of the aging time of the decomposition products of the thermo-oxidative aging of 1-octanol. From 24 h aging time, the initial concentration of 1-octanol decreases by 7% from $c = 8.03 \text{ mg mL}^{-1}$ to $c = 7.47 \text{ mg mL}^{-1}$. At the same time, both the aldehyde octanal ($c = 0.153 \text{ mg mL}^{-1}$) and octanoic acid ($c = 0.010 \text{ mg mL}^{-1}$) are formed (cf. Fig. 7a and b). Due to the presence of octanoic acid, the two esters octyl octanoate ($c = 0.00123 \text{ mg mL}^{-1}$) and octyl formate ($c = 0.0183 \text{ mg mL}^{-1}$) as well as 1-heptanol ($c = 0.00324 \text{ mg mL}^{-1}$) are formed from 24 h onwards. Heptanal is formed from 48 h (cf. Fig. 7c). From 72 h, heptanoic acid ($c = 0.00769 \text{ mg mL}^{-1}$) and octyl heptanoate are formed. Furthermore, 1-hexanol ($c = 0.00127 \text{ mg mL}^{-1}$) and the ester octyl acetate ($c = 0.00599 \text{ mg mL}^{-1}$) are formed. From an aging time of 96 h, hexanoic acid, 1-pentanol ($c = 0.00599 \text{ mg mL}^{-1}$) and the two esters octyl propanoate and octyl hexanoate are formed (cf. Fig. 7b and c). From 120 h, the two esters octyl butanoate ($c = 0.00446 \text{ mg mL}^{-1}$) and octyl pentanoate are formed (cf. Fig. 7b and c). After 192 h of aging, the initial concentration of 1-octanol (cf. Fig. 7a) decreases by ~73%, in contrast to the aging of 1-hexanol (cf. Fig. 6 a), where the initial concentration only decreases by ~65% after 192 h. The decrease is possibly due to the fact that 1-octanol reacts by oxidation and esterification to form various aldehydes, acids, and esters. The concentration of octanal shows a maximum at 24 h ($c = 0.153 \text{ mg mL}^{-1}$) and then decreases steadily until it reaches a value of $c = 0.0298 \text{ mg mL}^{-1}$ at 192 h (cf. Fig. 7b). This shows a difference to the thermo-oxidative aging of 1-hexanol. 1-Hexanal shows its maximum concentration not at 24 h, but at 96 h (cf. Fig. 6b). Octanoic acid increases continuously from 24 h to 192 h, up to a value of $c = 0.939 \text{ mg mL}^{-1}$ (cf. Fig. 7a). This represents a further difference to the aging of 1-hexanol, because the formed hexanoic acid at the aging of 1-hexanol shows a maximum concentration at 168 h, after which its concentration decreases again (cf. Fig. 6a). The two resulting *n*-alcohols 1-heptanol and 1-hexanol show a maximum at 144 h, while heptanoic acid shows a maximum at 168 h (cf. Fig. 7b). The ester octyl formate increases continuously up to a value of $c = 0.410 \text{ mg mL}^{-1}$ at 192 h and then shows a plateau (cf. Fig. 7b). The other formed esters increase continuously up to 192 h (cf. Fig. 7b and c), while the esters formed during 1-hexanol aging (with the exception of hexyl hexanoate) all show a plateau (cf. Fig. 7a–c). The concentration of octyl octanoate after 192 h is significantly higher than the concentration of the other esters, $c_{\text{octyloctanoate}} = 2.89 \text{ mg mL}^{-1} \gg c_{\text{octylformate}} = 0.410 \text{ mg mL}^{-1} > c_{\text{hexylacetate}} = 0.0756 \text{ mg mL}^{-1} > c_{\text{hexylbutanoate}} = 0.0571 \text{ mg mL}^{-1}$. This is possibly due to the fact that octyl octanoate can be esterified directly from the



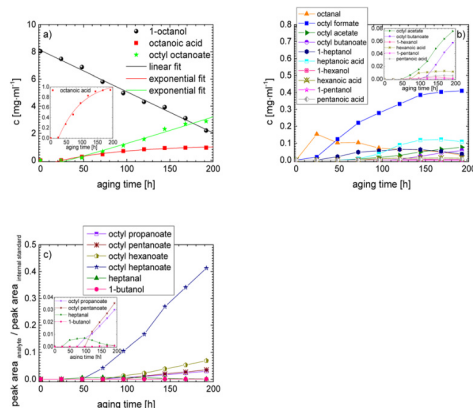


Fig. 7 (a and b) Concentration as a function of the aging time of various products of the thermo-oxidative aging of 1-octanol. (c) Normalized peak area as a function of the aging time of various products of the thermo-oxidative aging of 1-octanol.

resulting octanoic acid, whereas formic, acetic or butyric acid must first be formed from octanoic acid by oxidative C–C bond cleavage, which is less likely. The results show that 1-octanol is less stable against thermo-oxidative aging than 1-hexanol. This can be seen, among other things, from the fact that more aging products are formed during the aging of 1-octanol (cf. Fig. 4 and Table 1). The chain length of the *n*-alcohols therefore appears to have an influence on aging.

3.2.3. Quantitative analysis of the aging of 2-hexanol. The thermo-oxidative aging of the C₆-iso-alcohol 2-hexanol produces fewer aging products than the C₆-*n*-alcohol 1-hexanol or the C₈-*n*-alcohol 1-octanol. Fig. 8a and b show the concentration resp. the peak area normalized by the internal standard as a function of the aging time of the decomposition products of 2-hexanol. From an aging time of 48 h, the ketone 2-hexanone is formed with a concentration of $c = 0.515 \text{ mg mL}^{-1}$. The concentration of 2-hexanone increases at 72 h to $c = 1.11 \text{ mg mL}^{-1}$ (cf. Fig. 8a), while the initial concentration of 2-hexanol decreases by $\sim 21\%$ to $c = 6.88 \text{ mg mL}^{-1}$. From an aging time of ~ 96 h, acetic acid is formed with a concentration of $c = 0.00150 \text{ mg mL}^{-1}$ as well as 1-butanol and 2-hexyl acetate (cf. Fig. 8a and b). From 120 h the ester 2-hexyl formate is formed, and from 168 h butyric acid is formed (cf. Fig. 8b). Up to an aging time of 192 h, the initial

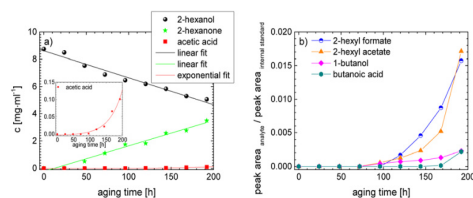


Fig. 8 (a) Concentration as a function of the aging time of various products of the thermo-oxidative aging of 2-hexanol. (b) Normalized peak area as a function of the aging time of various products of the thermo-oxidative aging of 2-hexanol.

concentration of 2-hexanol decreases by $\sim 42\%$ to a value of $c = 5.06 \text{ mg mL}^{-1}$. The concentration of 2-hexanone increases continuously from 48 h to 192 h up to a value of $c = 3.50 \text{ mg mL}^{-1}$. The resulting acetic acid also increases from 96 h to 192 h up to a value of $c = 0.101 \text{ mg mL}^{-1}$ (cf. Fig. 8a). The two esters 2-hexyl formate and 2-hexyl acetate also increase from 96 h and from 120 h to 192 h, respectively (cf. Fig. 8b).

The results show that the iso-alcohol 2-hexanol is more stable against thermo-oxidative aging than the *n*-alcohols 1-hexanol or 1-octanol. After 192 h of aging, the initial concentration of 2-hexanol only decreases by 42%, whereas that of 1-hexanol decreased by 65% and that of 1-octanol by almost 73%. This is partly due to the fact that fewer aging products (cf. Table 1) can be formed during the aging of 2-hexanol than during the aging of 1-hexanol and 1-octanol. This could be explained that the resulting ketone 2-hexanone cannot be further oxidized, but can only react by oxidative C–C bond cleavage into further products.

The results show that the iso-alcohol 2-hexanol is more stable than the two *n*-alcohols. Furthermore, the shorter-chain *n*-alcohol 1-hexanol is more stable than the longer-chain 1-octanol. This is shown, among other things, by the fact that the initial concentration of 1-octanol decreases by $\sim 73\%$ and the initial concentration of 1-hexanol decreases by $\sim 65\%$ after 192 h aging time. This can also be explained by the fact that significantly more different products were formed during the aging of 1-octanol than during the aging of 1-hexanol. The initial concentration of 2-hexanol decreases by $\sim 21\%$ after 192 h of ageing time and significantly fewer different products were formed than during the aging of 1-hexanol and 1-octanol.

3.2.4. Fuel specific parameters of the aged alcohols. If the fuel-specific parameters such as the total acid number and the viscosity of the aged alcohols are considered, it can be seen that the total acid number (cf. Fig. 9a) for the *n*-alcohols 1-hexanol and 1-octanol rises strongly during aging, up to a maximum value of $\text{TAN}_{1\text{-hexanol}} = 67.61 \text{ mg KOH per g}$ and $\text{TAN}_{1\text{-octanol}} = 56.52 \text{ mg KOH per g}$, respectively. This is due to the above-described formation of carboxylic acids during aging. The total acid number of 2-hexanol increases only slightly during aging to a maximum value of $\text{TAN}_{2\text{-hexanol}} = 2.41 \text{ mg KOH per g}$, as significantly fewer carboxylic acids are formed during aging. The viscosity decreases during aging for all three alcohols (cf. Fig. 9b). It decreases by $\sim 34\%$ for 1-hexanol, by $\sim 28\%$ for 1-octanol and by $\sim 53\%$ for 2-hexanol. This is due to the formation

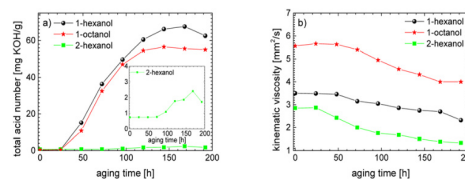


Fig. 9 (a) Total acid number as a function of the aging time of 1-hexanol (black spheres), 2-hexanol (green squares), and 1-octanol (red stars). (b) Kinematic viscosity as a function of the aging time of 1-hexanol (black spheres), 2-hexanol (green squares), and 1-octanol (red stars).



the liquid and gas phase, the alcohols were aged for 120 h using setup 2 and the carbon mass balancing was carried out (see Section 2.3.5). Fig. 11 a shows the carbon mass fraction for the aging of the C_6 - n -alcohol 1-hexanol; the corresponding percentage values are tabulated in the ESI in Table S1.[†] After 120 h of aging, 63.21 m% of the original 1-hexanol is still present. Furthermore, 0.86 m% hexanal and 6.25 m% hexanoic acid are present. In addition, 13.93 m% hexyl hexanoate was formed. The sum of the other resulting formed esters is 1.74 m%. Moreover, 3.10 m% CO_2 (due to oxidative decarboxylation), 0.917 m% 1-pentanol and 1.73 m% pentanoic acid are formed during aging. The remaining 8.26 m% are unbalanced products, e.g., hexyl pentanoate, pentanal, 1-butanol or other products in the gas phase (*cf.* Tables 1 and S1 (ESI[†])).

The aging of the C₈-*n*-alcohol 1-octanol (*cf.* Fig. 11b and Table S1 (ESI[†])) shows, that 56.92 m% of 1-octanol is still present after 120 h of aging. In addition, 0.556 m% octanal and 6.99 m% octanoic acid are formed after 120 h. Furthermore, 16.32 m% octyl octanoate, in total 0.287 m% *n*-alcohols and in total 1.03 m% shorter-chain acids are formed during an aging time of 120 h. In addition, 3.83 m% additional esters are formed. Since 3.34 m% CO₂ is formed after 120 h, decarboxylation is indicated. The remaining 11.00 m% of unbalanced products are, for example, octyl propanoate, octyl pentanoate, octyl hexanoate, octyl heptanoate, heptanal, 1-butanol, pentanal or other products in the gas phase (*cf.* Tables 1 and S1 (ESI[†])).

The carbon mass balance of the C₆-iso-alcohol 2-hexanol is shown in Fig. 11c and tabulated in Table S1 (ESI[†]). After 120 h of aging, 80.33 m% of 2-hexanol is still present. Furthermore, 10.09 m% of 2-hexanone is formed after 120 h of aging. Acetic acid is also formed with 0.032 m%. The formation of 1.40 m% carbon dioxide after 120 h of aging indicates decarboxylation. A

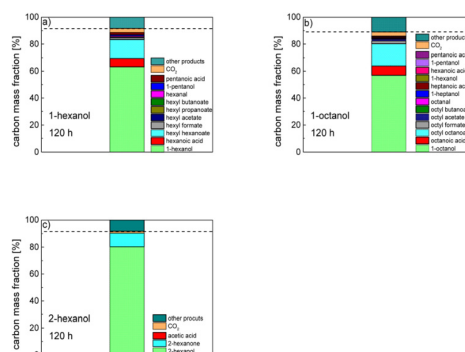


Fig. 11 (a) Carbon mass fraction of the thermo-oxidative aging (120 h) of 1-hexanol. Other products, which were not individually quantified, include hexyl pentanoate, pentanal, 1-butanol or other products in the gas phase. (b) Carbon mass fraction of the thermo-oxidative aging (120 h) of 1-octanol. Other products, which were not individually quantified, include octyl propanoate, octyl pentanoate, octyl hexanoate, octyl heptanoate, heptanal, 1-butanol, pentanal or other products in the gas phase. (c) Carbon mass fraction of the thermo-oxidative aging (120 h) of 2-hexanol. Other products, which were not individually quantified, include 2-hexyl formate, 2-hexyl acetate, 1-butanol or other products in the gas phase.

further 8.15 m% of unbalanced products can be, for example, 2-hexyl formate, 2-hexyl acetate, 1-butanol or other products in the gas phase (cf. Tables 1 and S1 (ESI[†])).

It follows from the results that iso-alcohols are more stable to thermo-oxidative aging than *n*-alcohols. One explanation for this is that an iso-alcohol can only be oxidized to a ketone and not further be oxidized to a carboxylic acid due to the non-terminal position of its hydroxy group. Another reason could be the inductive stabilization of the middle C-atoms, which reduces their reactivity. The terminal position of the hydroxy group of an *n*-alcohol enables direct oxidation to an aldehyde and further to a carboxylic acid. Since direct oxidation to acids is not possible with an iso-alcohol, the formation of an acid initially involves an oxidative C–C bond cleavage, which is significantly less likely than direct oxidation due to the high binding energy of the C–C bonds. Due to this fact, fewer esters are formed when aging an iso-alcohol, as the resulting acids are required for this. The results also show, that the chain length has an influence on thermo-oxidative aging. Due to oxidative C–C bond cleavage, more different acids and *n*-alcohols can be formed because the additional two carbon atoms mean there are more sites for the C–C bond to break. Due to the larger number of carboxylic acids and *n*-alcohols, a larger number of esters can also be formed through esterification.

4. Conclusion and outlook

This investigation is an important contribution for the widespread implementation of sustainable e-fuels. In this paper, the aging pathways of three promising alcohols, the two *n*-alcohols 1-hexanol and 1-octanol as well as the iso-alcohol 2-hexanol, were examined in detail depending on the aging time. This makes it possible to investigate the stability of alcohols depending on their chain length and their hydroxy group position. The focus here is on both the liquid phase of the fuel and the gas phase. The studies show that iso-alcohols are more stable against thermo-oxidative aging than *n*-alcohols. We observed, among other things, that significantly more aging products are formed when aging *n*-alcohols than when aging iso-alcohols. A large number of aldehydes, acids, shorter-chain *n*-alcohols and esters are formed when aging *n*-alcohols due to oxidation, decarboxylation, oxidative C–C bond cleavage and esterification. When aging iso-alcohol, significantly fewer decomposition products are formed through oxidation, decarboxylation, oxidative C–C bond cleavage and esterification. The investigation of important fuel-specific parameters such as the total acid number (TAN) and the kinematic viscosity shows that the total acid number of *n*-alcohols reaches values of up to $\text{TAN}_{n\text{-alcohol}} \sim 67.6 \text{ mg KOH per g}$, while for iso-alcohol it only reaches values of up to $\text{TAN}_{\text{iso-alcohol}} \sim 2.4 \text{ mg KOH per g}$. The kinematic viscosity values decrease during aging for both the *n*-alcohols and the iso-alcohol.

The carbon mass balance of the alcohols provides information about the exact composition of the aging products. For the two *n*-alcohols, $\sim 63 \text{ m\%}$ for 1-hexanol and $\sim 57 \text{ m\%}$ of 1-octanol are still present after an aging time of 120 h, while for 2-hexanol $\sim 80 \text{ m\%}$ is still present. In addition, significantly fewer acids are formed with iso-alcohol (for iso-alcohol $\sim 0.03\%$, for *n*-alcohols a total of $\sim 8 \text{ m\%}$ or $7 \text{ m\%}$). When examining the influence of the

chain length of the *n*-alcohols on aging, it is shown that the shorter-chain C_6 -alcohol is more stable ($\sim 6 \text{ m\%}$ more still present after 120 h) than the longer-chain C_8 -alcohol. This is probably due to the fact that the longer chain *n*-alcohol can form a greater variety of products.

It follows from the results of the time-dependent aging of the alcohols and the carbon mass balance for stability against thermo-oxidative aging:

$$\text{Stability}_{\text{longchain-}n\text{-alcohol}} < \text{Stability}_{\text{shorterchain-}n\text{-alcohol}} < \text{Stability}_{\text{iso-alcohol}}$$

Since the stability of iso-alcohols is significantly higher than that of *n*-alcohols, consideration should be given using iso-alcohols as renewable fuels or fuel admixtures rather than *n*-alcohols. However, this only applies from the chemical standpoint of aging. To make a selection, further investigations into the combustion behaviour of *n*- or iso-alcohols as pure fuels or fuel mixtures are necessary. It is also useful to add an antioxidant to prevent or slow down aging and its effects.

Author contributions

Anne Lichtinger: conceptualization, investigation, validation, data acquisition, writing original draft, analysis and interpretation of data, approval of the version of the manuscript to be published. Maximilian J. Poller: conceptualization, analysis and interpretation of data, revising manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. Olaf Schröder: revising manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. Julian Türck: revising the manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. Thomas Garbe: revising manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. Jürgen Krahl: revising the manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. Markus Jakob: project administration, revising the manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. Jakob Albert: project administration, revising the manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We thank the Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV 601342) and the Oberfrankenstiftung (FP00067) for the financial support of the research. Additionally, we thank Michael Gröger and Dr Bernd Becker.



References

- 1 R. Pütz, European Policy On Future Road Mobility - Technology Neutrality Right Of Way Or Headed In The Wrong Direction?, *MVM*, 2022, **48**, 1–18.
- 2 Z. Allam, S. E. Bibri and S. A. Sharpe, The Rising Impacts of the COVID-19 Pandemic and the Russia-Ukraine War: Energy Transition, Climate Justice, Global Inequality, and Supply Chain Disruption, *Resources*, 2022, **11**, 99.
- 3 A. Lichtinger, M. J. Poller, J. Türck, O. Schröder, T. Garbe, J. Krah, A. Singer, M. Jakob and J. Albert, Nile Red as a Fluorescence Marker and Antioxidant for Regenerative Fuels, *Energy Technol.*, 2023, **11**(11), 2300260.
- 4 P. Runge, C. Sölch, J. Albert, P. Wasserscheid, G. Zöttl and V. Grimm, Economic comparison of different electric fuels for energy scenarios in 2035, *Appl. Energy*, 2019, **233–234**, 1078–1093.
- 5 S. Schemme, R. C. Samsun, R. Peters and D. Stolten, Power-to-fuel as a key to sustainable transport systems – An analysis of diesel fuels produced from CO₂ and renewable electricity, *Fuel*, 2017, **205**, 198–221.
- 6 P. Runge, C. Sölch, J. Albert, P. Wasserscheid, G. Zöttl and V. Grimm, Economic comparison of electric fuels for heavy duty mobility produced at excellent global sites - A 2035 Scenario, *Appl. Energy*, 2023, **347**, 12137.
- 7 V. R. Surisetty, A. K. Dalai and J. Kozinski, Alcohols as alternative fuels: An overview, *Appl. Catal.*, 2011, **404**(1–2), 1–11.
- 8 V. Mahdavi and M. H. Peyrovi, Synthesis of C₁–C₆ alcohols over copper/cobalt catalysts, *Catal. Commun.*, 2006, **7**, 542–549.
- 9 S. Schemme, J. L. Breuer, R. C. Samsun, R. Peters and D. Stolten, Promising catalytic synthesis pathways towards higher alcohols as suitable transport fuels based on H₂ and CO₂, *J. CO₂ Util.*, 2018, **27**, 223–237.
- 10 R. Mayank, A. Ranjan and V. S. Moholkar, Mathematical models of ABE fermentation: review and analysis, *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2013, **33**, 419–447.
- 11 M. Sherbi, M. Stuckart and J. Albert, Selective catalytic hydrogenation of biomass derived furans to secondary alcohols using Pt/polyoxometalate catalysts under mild reaction conditions, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2021, **15**, 1431–1446.
- 12 M. Sherbi and J. Albert, Modeling and optimization of bio-2-hexanol production from biomass derived dimethylfuran using Pt/K₃PW₁₂O₄₀ by response surface methodology, *Comput. Chem. Eng.*, 2021, **155**, 107546.
- 13 M. Jakob, *Optical Investigation of Diesel-Engine Related Combustion Processes*, 2015, DOI: [10.13140/RG.2.1.1912.2002](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1912.2002).
- 14 M. Nour, Z. Sun, A. I. El-Seesy and X. Li, Experimental evaluation of the performance and emissions of a direct-injection compression-ignition engine fueled with n-hexanol–diesel blends, *Fuel*, 2021, **302**, 121144.
- 15 A. Garcia, J. Monsalve-Serrano, D. Villalta, M. Zubel and S. Pischinger, Potential of 1-octanol and di-n-butyl ether (DNBE) to improve the performance and reduce the emissions of a direct injected compression ignition diesel engine, *Energy Convers. Manage.*, 2018, **177**, 563–571.
- 16 F. Pradelle, S. L. Braga, A. R. F. A. Martins, F. Turkovics and R. N. C. Pradelle, Gum Formation in Gasoline and Its Blends: A Review, *Energy Fuels*, 2015, **29**, 7753–7770.
- 17 R. PEREIRA and V. PASA, Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline, *Fuel*, 2006, **85**, 1860–1865.
- 18 B. D. Batts and Z. Fathoni, A Literature Review on Fuel Stability Studies with Particular Emphasis on Diesel Oil, *Energy Fuels*, 1991, 2–21.
- 19 Y. K. Sharma, The Instability of Storage of Middle Distillate Fuels: A Review, *Pet. Sci. Technol.*, 2012, **30**, 1839–1850.
- 20 I. M. Rizwanul Fattah, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, M. A. Hazrat, B. M. Masum, S. Imtenan and A. M. Ashraful, Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, **30**, 356–370.
- 21 I. M. Rizwanul Fattah, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, M. Mofijur and M. J. Abedin, Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends, *Energy Convers. Manage.*, 2014, **79**, 265–272.
- 22 L. Botella, F. Bimbela, L. Martín, J. Arauzo and J. L. Sánchez, Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability, *Front. Chem.*, 2014, **2**, 43.
- 23 B. Schmidt and J. Hermanns, *Grundlagen der Organischen Chemie*, DeGruyter, Berlin, Boston, 2022.
- 24 S. Flitsch, P. M. Neu, S. Schober, N. Kienzl, J. Ullmann and M. Mittelbach, Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test, *Energy Fuels*, 2014, **28**, 5849–5856.
- 25 T. Ogawa, S. Kajiya, S. Kosaka, I. Tajima and M. Yamamoto, Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel, *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, 2009, 1571–1583.
- 26 H. L. Fang and R. L. McCormick, Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways, *SAE Technical Paper Series*, 2006.
- 27 B. Terry, R. L. McCormick and M. Natarajan, Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability, *SAE Technical Paper Series*, 2006.
- 28 D. Prabhu and C. Rana, A Kinetic Approach To The Oxidation Of 1-Hexanol And Cyclohexanol Using Inorganic Oxidants, *Rasayan J. Chem.*, 2016, 139–143.
- 29 J. E. Gallot, M. P. Kapoor and S. Kaliaguine, Kinetics of 2-hexanol and 3-hexanol oxidation reaction over TS-1 catalysts, *AIChE J.*, 1998, **44**, 1438–1454.
- 30 T. Ishida, Y. Ogihara, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, H. Oji and M. Haruta, Base-free direct oxidation of 1-octanol to octanoic acid and its octyl ester over supported gold catalysts, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 2243–2248.
- 31 A. H. Hussein, A. Khalil, M. Jahjah, M. Srour, R. Jahjah, N. Duget, M. Lemaire and D. Naoufal, Catalytic Properties



- of Various Oxides and Mesoporous Materials Containing Niobium and Sulfate Ions, in the Oxidation Reaction of 1-Octanol, *Int. J. Org. Chem.*, 2018, **08**, 41–53.
- 32 Y. Kotolevich, E. Kolobova, E. Khramov, M. H. Farías, Y. Zubavichus, H. Tiznado, S. Martínez-González, V. Cortés Corberán, J. D. Mota-Morales, A. Pestryakov and N. Bogdanchikova, n-Octanol oxidation on Au/TiO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides, *Mol. Catal.*, 2017, **427**, 1–10.
- 33 W. A. Mosher and D. M. Preiss, *The Mechanism of Aldehyde and Primary Alcohol Oxidation*, 1953, 5605–5607.
- 34 G. Jenzer, M. S. Schneider, R. Wandeler, T. Mallat and A. Baiker, Palladium-Catalyzed Oxidation of Octyl Alcohols in “Supercritical” Carbon Dioxide, *J. Catal.*, 2001, **199**, 141–148.
- 35 T. Iwahama, Y. Yoshino, T. Keitoku, S. Sakaguchi and Y. Ishii, Efficient oxidation of alcohols to carbonyl compounds with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide combined with a Co species, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 6502–6507.
- 36 C. Guillard, P. Theron, P. Pichat and C. Petrier, Evaluation of 1-octanol degradation by photocatalysis and ultrasound using SPME, *Water Res.*, 2002, 4263–4272.
- 37 Q. Li and F. Li, Recent advances in molecular oxygen activation via photocatalysis and its application in oxidation reactions, *Chem. Eng. J.*, 2021, **421**, 129915.
- 38 H. W. Gardner, Oxygen Radical Chemistry of Polyunsaturated Fatty Acids, *Free Radical Biol. Med.*, 1988, **1989**, 65–86.
- 39 R. A. Sheldon and J. K. Kochi, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, *Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical Processes*, Elsevier Science, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981.
- 40 D. R. Larkin, The Role of Catalysts in the Air Oxidation of Aliphatic Aldehydes, *J. Org. Chem.*, 1990, 1563–1568.
- 41 J. Buddrus and B. Schmidt, *Grundlagen der Organischen Chemie*, DeGruyter, Berlin, München, Boston, 5th edn, 2014.
- 42 X. Zhao, T. Zhang, Y. Zhou and D. Liu, Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **271**, 246–252.



6.3 Nilrot als Fluoreszenzmarker und Antioxidans für regenerative Kraftstoffe

P3

Nile Red as a Fluorescence Marker and Antioxidant for Regenerative Fuels

Anne Lichtinger, Maximilian J. Poller, Julian Türck, Olaf Schröder, Thomas Garbe, Jürgen Krah, Anja Singer, Markus Jakob, Jakob Albert

A. Lichtinger, M. J. Poller, J. Türck, O. Schröder, T. Garbe, J. Krah, A. Singer, M. Jakob, J. Albert. Nile Red as a Fluorescence Marker and Antioxidant for Regenerative Fuels, *Energy Technology* **2023**, 11, 2300260, DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.202300260>

In den vorherigen Studien (vgl. Kapitel 6.1 und 6.2) wurden die Alterungsprozesse regenerativer Kraftstoffe detailliert analysiert. Der Einsatz geeigneter Antioxidantien kann diese Prozesse verlangsamen und so die Funktionsfähigkeit der Kraftstoffe länger sichern ^[9]. Für den zukünftigen Einsatz erneuerbarer Kraftstoffe ist es außerdem von zentraler Bedeutung sicherzustellen, dass Verbrennungsmotoren tatsächlich ausschließlich mit diesen betrieben werden. Eine geeignete Kraftstoffmarkierung kann hierzu einen entscheidenden Beitrag leisten ^[186, 187]. In dieser Studie wurde daher nach einem geeigneten Fluoreszenzmarker gesucht, der außerdem antioxidative Eigenschaften zeigt. Hierfür wurden verschiedene regenerative und fossile Kraftstoffe (1-Hexanol, 1-Octanol, ein MtG-Kraftstoff, OME, HVO, B0, B7 und E10) (vgl. Kapitel 4.1.1 und 4.1.2) mit 50 ppm mit dem auf Benzophenoxazin basierenden Farbstoff Nilrot markiert und mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie (vgl. Kapitel 5.2.6) untersucht. Des Weiteren wurden 1-Hexanol und 1-Octanol mit Hilfe der offenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.2) sowohl unmarkiert als auch markiert thermo-oxidativ gealtert und die entstandenen Alterungsprodukte durch FT-IR-Messungen (vgl. Kapitel 5.2.5), Fluoreszenzmessungen (vgl. Kapitel 5.2.6) so wie Messungen der Säurezahl und der Viskosität (vgl. Kapitel 5.2.3 und 5.2.4) analysiert. Außerdem wurden die beiden Kraftstoffe B0 und 1-Octanol auch mit 50 ppm des etablierten Antioxidans BHT ^[9, 160] (vgl. Kapitel 4.3) versehen und sowohl unmarkiert als auch mit BHT und Nilrot markiert, mit Hilfe des Rancimats (5.1.1) gealtert.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Nilrot ein geeigneter Fluoreszenzmarker gefunden wurde, durch den eine eindeutige Differenzierung verschiedenster Kraftstoffe anhand der Fluoreszenzsignale und dadurch eine verlässliche Kontrolle über die Nutzung erneuerbarer Kraftstoffe ermöglicht wird (vgl. Abb. 6.3.1). Des Weiteren zeigte sich, dass Nilrot während der Alterung stabil blieb und die Zugabe von 50 ppm Nilrot die Bildung von Säuren und Estern, die bei der thermo-oxidativen Alterung von 1-Hexanol und 1-Octanol entstanden, signifikant reduziert hat. Diese Wirkung konnte anhand der beiden Kraftstoffparameter Säurezahl und kinematische Viskosität bestätigt werden: Die beiden Parameter veränderten sich während der Alterung der unmarkierten Alkohole signifikant, blieben jedoch bei den mit Nilrot markierten Alkoholen stabil. Ein direkter Vergleich mit BHT zeigte, dass Nilrot die Induktionszeit gealterter Kraftstoffe in vergleichbarem Maße verlängert: Bei fossilem Dieselkraftstoff um 51 % und um mindestens 33 % bei 1-Octanol. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Phenoxazin-Farbstoff ähnlich wie Phenothiazin ^[188] als Reduktionsmittel fungiert und dadurch die Autoxidation der Kraftstoffe wirksam verlangsamt.

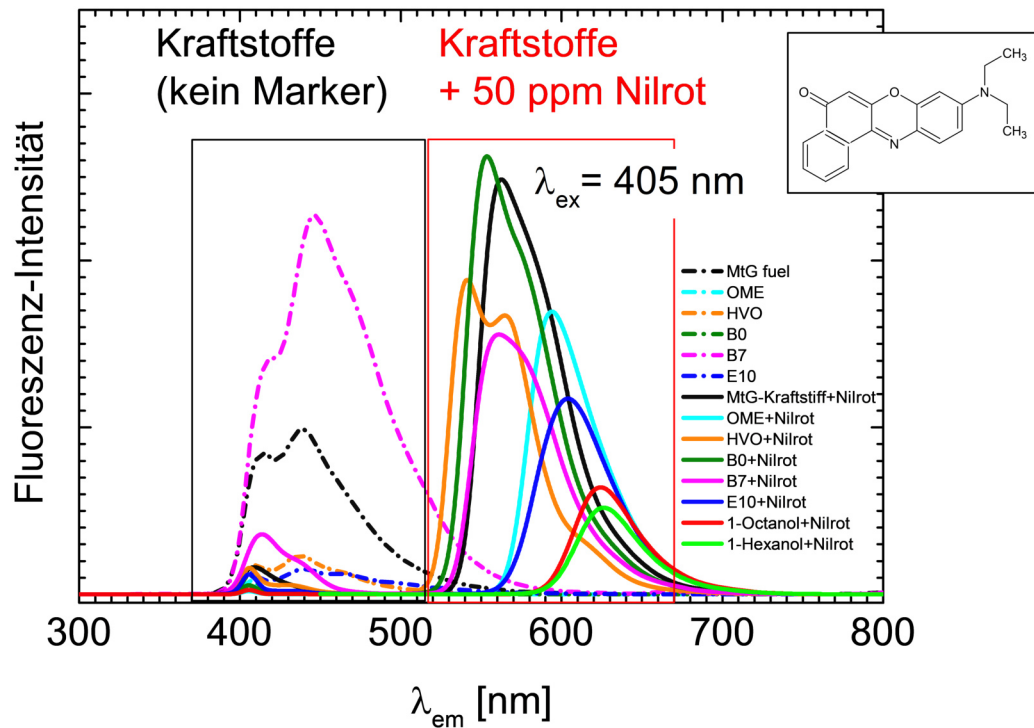


Abbildung 6.3.1: Fluoreszenzemissionsspektren verschiedener fossiler und regenerativer Kraftstoffe (unmarkiert und mit Nilrot markiert) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{ex}=405$ nm.

Dadurch kann diese Studie einen wichtigen Beitrag zum zukünftigen Einsatz regenerativer Kraftstoffe leisten, denn durch eine Markierung der Kraftstoffe mit dem Farbstoff Nilrot und einer geeigneten Sensorik im Fahrzeug könnte in Zukunft sichergestellt werden, dass ausschließlich regenerative Kraftstoffe zur Verbrennung verwendet werden. Des Weiteren wird durch die antioxidativen Eigenschaften von Nilrot die Alterung der Kraftstoffe effektiv verlangsamt.



RESEARCH ARTICLE

Energy Technology
Generation, Conversion, Storage, Distribution
www.entechnol.de

Nile Red as a Fluorescence Marker and Antioxidant for Regenerative Fuels

Anne Lichtinger, Maximilian J. Poller, Julian Türck, Olaf Schröder, Thomas Garbe, Jürgen Krahel, Anja Singer, Markus Jakob, and Jakob Albert*

This article contributes to the ongoing dialogue regarding the future application of renewable e-fuels as part of a holistic solution to the energy crisis. In order to be able to continue using internal combustion engines in a sustainable manner, it must be ensured that these engines are operated exclusively with renewable, CO₂-neutral fuels. One way to achieve this is the use of a fluorescence sensor in the vehicle in combination with fuels that are labeled with a fluorescence marker. This study presents an investigation into the use of the benzophenoxazine dye Nile red as a fluorescent marker for distinguishing fossil from renewable fuels. In addition to assessing the stability of the fluorescent marker against thermo-oxidative aging, the study probes its antioxidative impact on fuel aging, by comparing unlabeled and with Nile red labeled aged fuels. Furthermore, an examination of fuel-specific parameters underscores the positive effect of Nile red on fuel stability. A comparison with the antioxidant butylated hydroxytoluene confirms the antioxidant effect of Nile red.

the use of renewable fuels in gasoline or diesel combustion engines. Renewable fuels can be either biofuels (first and second generation) or e-fuels as a further form of indirect electrification.^[3] The use of e-fuels also makes sense in view of the current tense situation in Europe due to the Ukraine war. Esfandabadi et al.^[4] studied the impact of the Ukraine war on the fuel market and showed that a transition to higher generation biofuel production seems to be an inevitable option to control food supply and prices, protect the environment, intensify climate change mitigation, and ensure the provision of affordable and clean energy for all.^[4] E-fuels are synthetic hydrocarbon-based fuels produced by green hydrogen (i.e., the required electricity was generated from renewable energy sources) and CO₂. The required CO₂ can

1. Introduction

In order to achieve the climate target, set out in the Paris Climate Agreement of 2015, and to limit global warming to below 2 °C, a reduction of climate-damaging gases such as CO₂ is necessary.^[1] For this reason, it is required to reduce CO₂ emissions to 20 Gt CO₂ per year by 2050.^[2] A significant contribution to this can be made by defossilizing the transport sector. The three most promising options for this are the following: first, battery-powered electric vehicles; second, indirect electrification through the electrolytic production of hydrogen and its use in fuel cells; and third,

be obtained from various processes, e.g., extraction from the atmosphere, from industrial waste gases, or from biomass. The liquid e-fuels have a similar high energy density as conventional fossil fuels, and are compatible with existing transport and storage infrastructure. As they only release as much CO₂ as has been consumed during their production, they can be considered carbon-neutral fuels.^[5]

This allows, if permitted by policy, internal combustion engines to continue operating after 2035, ensuring that only climate-neutral fuels are used. One way to achieve this is labeling of either the renewable or the fossil fuels with a suitable

A. Lichtinger, M. J. Poller, J. Albert
Institute of Technical and Macromolecular Chemistry
Hamburg University
Bundesstrasse 45, 20146 Hamburg, Germany
E-mail: jakob.albert@uni-hamburg.de

J. Türck
Leuphana University
Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg, Germany

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/ente.202300260>.

© 2023 The Authors. Energy Technology published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/ente.202300260

J. Türck
TECOSOL GmbH
Jahnstrasse 2, 97199 Ochsenfurt, Germany

O. Schröder, A. Singer, M. Jakob
Coburg University of Applied Sciences and Arts
Friedrich-Streib-Strasse 2, 96450 Coburg, Germany

T. Garbe
Volkswagen AG
Berliner Ring 2, 38440 Wolfsburg, Germany

J. Krahel
OWL University of Applied Sciences and Arts
Campusallee 12, 32657 Lemgo, Germany

J. Krahel
Fuels Joint Research Group
Masch 16, 38531 Rötgesbüttel

fluorescence marker at the point of production. A fluorescence sensor in the vehicle can then detect whether the correct fuel is used. Tracers for fuels have been investigated by several research groups. For example, Suwanprasop et al.^[6] synthesized several dyes for petroleum-based products from naturally occurring *n*-alkylphenol, cardanol, and aniline derivatives. These markers showed no emission at a concentration of 2–5 ppm in gasoline and diesel in the visible spectrum, but exhibit significant fluorescence when dissolved in ethane-1,2-diol and methanol.^[6] Figueira et al.^[7] used ethanol and hexadecanol as nucleophilic reagents, and synthesized 5-, 10-, 15-, 20-meso-tetrakis (pentafluorophenyl)porphyrin fluorescence markers for biodiesel by the synthetic modification of commercial porphyrin and showed that these markers fluoresce strongly in biodiesel without affecting its physical properties.^[7] Furthermore, they investigated the storage stability under different storage temperatures and light exposure and showed that the markers remained stable in storage for at least 3 months.^[7] Fong and Xue^[8] found that Nile blue chloride, when dissolved in alcohol, can be used to determine the content of FAME (fatty acid methyl ester) in diesel (0.5 ppm–20%) by an optical sensor.^[8]

An important aspect for the suitability of a fuel marker is its stability even if the fuels are stored for a longer period of time. Longer storage can cause fuel aging. This is defined as the change in chemical and physical properties over time.^[9] In addition to microbiological aging, oxidation is the most important chemical reaction of fuel aging.^[10] The most important oxidation processes are autooxidation, photooxidation, and thermal oxidation.^[10] Preventing or delaying the oxidation process by using small amounts of antioxidants in fuels is the most cost-effective method.^[11] Antioxidants transfer electrons or hydrogen to the free radicals formed during aging to inhibit or reverse the oxidation reaction.^[10] Varatharajan and Pushparani studied various antioxidants for biodiesel to improve its storage stability. They found that antioxidants with a low binding enthalpy are more suitable than those with a higher binding enthalpy because they can release hydrogen more easily.^[10] Furthermore, they discovered that antioxidants with a higher molecular weight are more suitable because they are able to release larger amounts of hydrogen and antioxidants whose chemical structure contains polyhydroxy groups providing an advantage over antioxidants with only one hydroxy group.^[10] Uguz et al.^[11] tested three antioxidants (pyrogallol, butylated hydroxytoluene [BHT], and *tert*-butylhydroquinone) at different concentrations and showed that *tert*-butylhydroquinone proved to be the most effective of the three antioxidants for biodiesel.^[11] Also, Borsato et al.^[12] studied the effect of different antioxidants (butylated hydroxy anisole, BHT, and *tert*-butylhydroquinone) in pure form and in a ternary mixture on biodiesel, but showed that in their case BHT was the most effective of the antioxidants studied.^[12]

Thus, several suitable fluorescent markers for fuels could be found in the last years and also several antioxidants, which, however, did not act as fluorescent markers at the same time or were not investigated in this direction.

The aim of this work was to find a fluorescence marker that is suitable for a wider variety of fuels, but especially for e-fuels (e.g., alcohols). Furthermore, this fluorescence marker should also have antioxidant properties to increase the storage

stability of the e-fuels without losing its fluorescent properties itself.

2. Experimental Section

2.1. Fuels and Chemicals

All fuels and chemicals were used without further purification.

The unadditivated hydrotreated vegetable oil (HVO) was purchased from Neste and contains the middle distillate fraction of iso- and *n*-paraffinic hydrocarbons. According to the data sheet, the aromatics content is a maximum of 1 wt%. The oxymethylene ether (OME) was purchased from ASG and according to the data sheet (determination by ASG 2506 GC-FID) contains 0.05 wt% OME-1, 0.06 wt% OME-2, 45.39 wt% OME-3, 25.39 wt% OME-4, 11.22 wt% OME-5, 4.57 wt% OME-6, and derivatives of OME-3 and OME-4. The unadditivated diesel fuel B0 was purchased from ASG and contains 0.1 wt% fatty acid methyl ester and 5.7 wt% polyaromatic hydrocarbons, according to the data sheet. The two fuels B7 (diesel fuel with 7 v% fatty acid methyl ester) and E10 (gasoline with 10 v% bioethanol) are commercial gas station fuels and were purchased from a Shell gas station. The methanol-to-gasoline fuel (MtG fuel) was produced using the MtG process as part of the C3 Mobility project.^[13] According to the data sheet, the composition (determined by GC) is 55.85 v% *n*- and iso-paraffins, 2.56 v% *n*- and iso-olefins, 3.19 v% cyclic olefins, 9.01 v% naphthenes, 0.02 v% polynaphthenes, and 29.37 v% aromatics. The dye Nile red was purchased from Carl Roth with a purity of >99%. The alcohols 1-octanol and 1-hexanol were also purchased from Carl Roth with a purity of >99% (1-octanol) and >98% (1-hexanol) as well as BHT with a purity >99.7%.

2.2. Experimental Setup and Work Procedure of Fuel Aging

2.2.1. Aging Setup for Accelerated Laboratory Aging

For the accelerated thermo-oxidative aging of the various fuels, an aging setup was developed which is based on the Rancimat aging method (DIN EN 14112 and DIN EN 15751).^[14] A 250 mL three-neck round bottom flask was filled with 250 mL (at the start of aging) of the fuel to be aged (Figure 1I).

The flask was then placed in an oil bath (Figure 1II), which was preheated to a temperature of $T = 110^\circ\text{C}$. In order to reduce the loss of volatile aging products, a Dimroth reflux condenser (Figure 1III) which was cooled to a constant temperature of $T = 2^\circ\text{C}$ by means of a recirculating chiller (F series from Julabo) was located above the flask. During the aging process, condensation was only observed in the lower third of the reflux condenser. To oxidize the fuel, dried laboratory compressed air was introduced into the fuel at a constant flow rate of 10 L h^{-1} by means of a gas introduction tube attached to the three-necked flask (Figure 1IV). The dried laboratory compressed air was additionally dried (humidity after drying: 0.07%) with the help of molecular sieve (4 Å), which was located in four coupled glass tubes (inner diameter: 30 mm, length: 400 mm) (Figure 1V). The air flow was adjusted to a constant value of 10 L h^{-1} using a flowmeter (Agilent Flow Tracker 1000). This aging setup was an

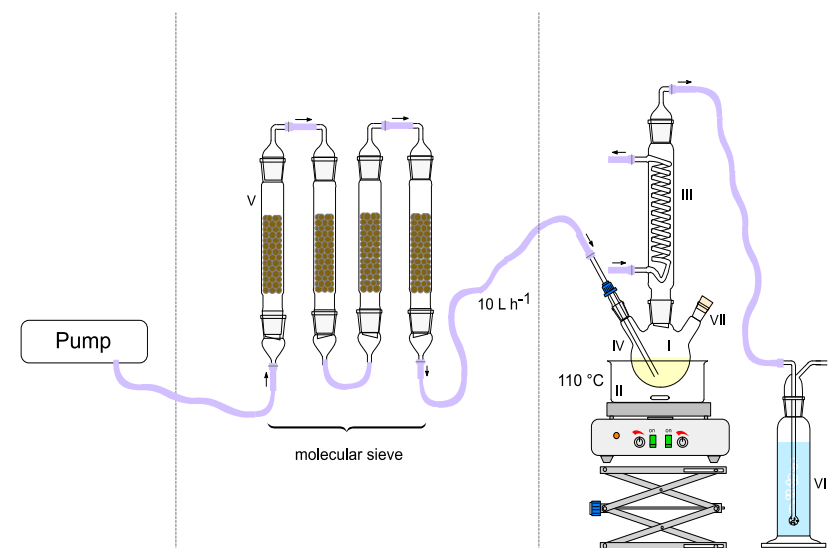


Figure 1. Aging setup for the thermo-oxidative accelerated aging. I) Three-neck round bottom flask with 250 mL fuel. II) Oil bath (tempered to $T = 110^{\circ}\text{C}$). III) Dimroth reflux condenser ($T = 2^{\circ}\text{C}$). IV) Gas introduction tube for flowing dried air (flowrate = 10 L h^{-1}) through the fuel. V) Four coupled glass tubes with molecular sieve (additional drying of the laboratory air). VI) Wash bottle with deionized water. VII) Stopper located on the flask (taking fuel sample every 24 h).

open aging system. The air flowing into the fuel was directed through the reflux condenser into a wash bottle filled with deionized water (Figure 1VI). To perform fuel aging, the reflux condenser and oil bath were first tempered to the correct temperature and the correct air flow was set. Then, the gas inlet tube and the reflux condenser were attached to the three-neck flask filled with 250 mL of fuel and the flask is immersed in the temperature-controlled oil bath. This point was defined as start of the experiment ($t = 0\text{ h}$). In order to investigate the aging products as a function of aging time, a fuel sample of 25 mL was taken from the flask every 24 h. For this purpose, the stopper located on the flask (Figure 1VII) was briefly opened, and 25 mL of the aged fuel was taken with the aid of a glass pipette. This procedure was repeated up to a total aging time of 192 h, after which the air flow and the heating plate for the oil bath were switched off. The remaining fuel was removed after a cooling phase, during which the remaining condensate located at the reflux condenser could also flow back into the flask. Both the unaged fuel (0 h) and the aged fuel samples (24–192 h) were analyzed using the methods described below.

2.2.2. Rancimat Method

The Rancimat method (according to DIN EN 14112 and DIN EN 15751) is a standardized method for accelerated aging.^[14] The sample is heated to 110°C in a sealed test tube while an air stream (10 L h^{-1}) flows through it. The resulting volatile oxidation products are passed through the air stream into a vessel containing distilled water. The conductivity of the aqueous phase is continuously monitored, and a significant change in conductivity can be detected when the aging process has begun due to the appearance of oxidation products in the water. The oxidation

stability can be determined by correlating it with the induction time, which is the time that elapses from the start of the test until the appearance of the secondary oxidation products that cause an increase in conductivity in the water cell. For these measurements, a Metrohm Biodiesel Rancimat 873 and a sample mass of 7.5 g were used.

2.3. Analytical Methods

2.3.1. Fluorescence Spectroscopy

The fluorescence spectra of the unaged and aged fuels were measured using a Hitachi F-4500 fluorescence spectrometer with PMT detector. The excitation wavelength range and the emission wavelength range of the spectrometer are 200–900 nm. The measurements were performed with an excitation wavelength of 405 nm and an emission wavelength range of 280–800 nm in 5 nm steps. The apertures of the two monochromators were set to a slit width of $\pm 5\text{ nm}$. 10 mm cuvettes made of PMMA were used for the measurement.

2.3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) measurements of the unaged and aged fuels were performed using a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer. The instrument has a diamond attenuated total reflectance (ATR) unit for sample acquisition. The single-bounce ATR unit has a wavelength cutoff of 650 cm^{-1} through a ZnSe lens and an angle of incidence of 42° . The penetration depth of the 1.5 mm diamond is $2.03\text{ }\mu\text{m}$ at 1000 cm^{-1} . For measurement, a drop of the sample was placed on the ATR crystal using a pipette. The spectrometer has a

deuterated triglycine sulfate (DTGS) detector and an XT-KBrTM beam splitter (extended KBr range). Integration of the measured peaks of the vibrational bands was performed using Thermo Scientific's Omnic software.

2.3.3. Total Acid Number

The total acid number of the unaged and aged fuels was measured by potentiometric titration according to DIN EN 12634. An 888 Titrando and an 801 stirrer from Metrohm were used for this purpose. The measurements were carried out using a glass electrode suitable for nonaqueous media. Potassium hydroxide solution (0.1 mol L⁻¹) dissolved in 2-Propanol was used as the volumetric standard solution. The sample was dissolved in a mixture of 50% toluene, 49.5% 2-Propanol, and 0.5% deionized water (60 mL per sample). The sample weight varied between 0.505 and 10.007 g depending on the expected acid number. The total acid number indicates the amount of base (expressed in (mg KOH) g⁻¹) required to neutralize the acids present in the sample.

2.3.4. Viscosity

The viscosity of the unaged and aged fuels was determined using a Stabinger viscosimeter from Anton Paar. For this purpose, 3 mL of sample was injected into the instrument using a syringe. The measurement was performed at a temperature of 40 °C, and the samples were tempered in the instrument for 3 min before each measurement. Anton Paar's Rheoplus software was used for data processing of the measurements.

3. Results and Discussion

3.1. Fluorescence Marker

A comparison of the fluorescence emission spectra at an excitation wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm of different, unlabeled renewable fuels, such as MtG fuel, OME, HVO, as well as fossil diesel fuel (B0) and commercial gas station fuels (B7 and E10) (Figure 2; Table 1), shows that all of those fuels fluoresce in the range of $\lambda_{\text{em}} \approx 400$ –550 nm. The selected fuels were in each case individual samples that were considered to be representative

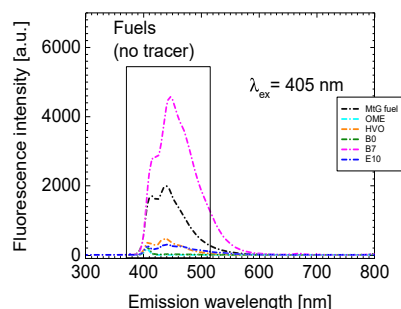


Figure 2. Fluorescence emission spectra of various unlabeled fuels (MtG fuel; OME; HVO; B0; B7, E10) at an excitation wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm.

Table 1. Maximum emission wavelength $\lambda_{\text{em, max}}$ and relative fluorescence intensity at an excitation wavelength $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm for several unmarked and marked fuels (unaged and aged).

Fuel	$\lambda_{\text{em, max}}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm) [nm]	Rel. fluorescence intensity	Marking	Aging time [h]
MtG fuel	439	1971	Not labeled	0
OME	–	–	Not labeled	0
HVO	438	463	Not labeled	0
B0	–	–	Not labeled	0
B7	447	4547	Not labeled	0
E10	441	300	Not labeled	0
1-hexanol	–	–	Not labeled	0
1-octanol	–	–	Not labeled	0
MtG fuel	562	4989	+50 ppm Nile red	0
OME	594	3414	+50 ppm Nile red	0
HVO	545	3711	+50 ppm Nile red	0
B0	555	5294	+50 ppm Nile red	0
B7	561	3116	+50 ppm Nile red	0
E10	602	2363	+50 ppm Nile red	0
1-hexanol	628	1283	+50 ppm Nile red	0
1-hexanol	628	1258	+50 ppm Nile red	24
1-hexanol	628	1257	+50 ppm Nile red	48
1-hexanol	628	1243	+50 ppm Nile red	72
1-hexanol	628	1244	+50 ppm Nile red	96
1-hexanol	628	1240	+50 ppm Nile red	120
1-hexanol	628	1249	+50 ppm Nile red	144
1-hexanol	628	1244	+50 ppm Nile red	168
1-hexanol	628	1258	+50 ppm Nile red	192
1-octanol	625	1308	+50 ppm Nile red	0
1-octanol	625	1307	+50 ppm Nile red	24
1-octanol	625	1273	+50 ppm Nile red	48
1-octanol	625	1301	+50 ppm Nile red	72
1-octanol	625	1326	+50 ppm Nile red	96
1-octanol	625	1324	+50 ppm Nile red	120
1-octanol	625	1355	+50 ppm Nile red	144
1-octanol	624	1347	+50 ppm Nile red	168
1-octanol	615	577	+50 ppm Nile red	192

by the authors. To distinguish labeled from unlabeled fuels, i.e., to avoid overlapping of the fluorescence emission spectra of the labeled and unlabeled fuels, a suitable fluorescence marker added to a fuel has to fluoresce in the range of $\lambda_{\text{em}} \approx 600$ –700 nm.

Nile red was identified by the authors to be an appropriate marker (Figure 3; Table 1) as it meets this condition. Nile red is a benzophenoxazine dye that has a lipophilic nature and an intense color. Benzophenoxazines have a compact aromatic structure with two heteroatoms (nitrogen and oxygen). This structure is known for its strong fluorescence and stability.^[15] Nile red has no formal charges and shows intense fluorescence with a high quantum yield in apolar media, but is poorly soluble

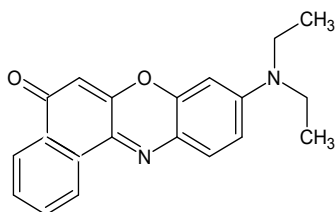


Figure 3. Chemical structure of Nile red.

in water.^[16] It is commonly used as a marker for biomolecules, among other applications.^[16]

The fluorescence emission spectra (at an excitation wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm) of different fuels labeled with 50 ppm Nile red (Figure 4) exhibit strong fluorescence in the range between $\lambda_{\text{em}} \approx 550$ –650 nm. The strong fluorescence below 550 nm of unlabeled fuels is suppressed by Nile red. In addition to the fuels shown in Figure 2, two other potential e-fuels, the monoalcohols 1-hexanol and 1-octanol, were also labeled with 50 ppm Nile red and resulting in similar fluorescence emission maxima in the range between $\lambda_{\text{em}} \approx 550$ –650 nm.

3.2. Aging Stability

To investigate whether Nile red remains stable during fuel aging, several fuels labeled with Nile red underwent accelerated thermo-oxidative ageing in the laboratory for up to 192 h. For comparison, the same fuels were also aged without labeling. The used aging setup is described in Section 2.2.1 and shown in Figure 1. Aging without and with addition of 50 ppm Nile red was exemplary investigated for the two fuels 1-octanol and 1-hexanol, respectively. Here, the unaged and aged unlabeled fuels were first studied by FT-IR and the peak area of the vibrational bands of the OH valence vibration (3100 – 3600 cm^{-1}), the C=O valence vibration (1600 – 1800 cm^{-1}), and the CO valence and C–OH deformation vibrations (1100 – 1300 cm^{-1}) were evaluated as a function of the aging time (0–192 h). There is a clear decrease in the peak area of the OH-valence vibration band of unlabeled 1-hexanol (Figure 5a) and 1-octanol (Figure 5b) from an aging time of ≈ 48 h. Up to an aging time of 192 h, the peak

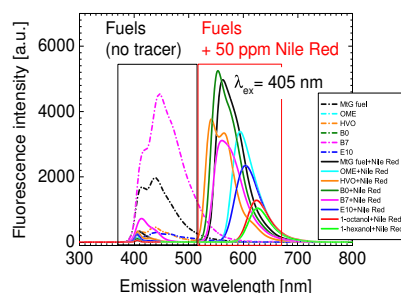


Figure 4. Fluorescence emission spectra of various unlabeled (dashed lines) and labeled (solid lines) fuels (MtG fuel; OME; HVO; B0; B7; E10; 1-octanol, 1-hexanol) at an excitation wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm.

area of the OH-valence vibration band of 1-hexanol decreases by 72% and of 1-octanol by 90%, indicating a steady decrease of the 1-hexanol concentration (Figure 5a) or 1-octanol concentration (Figure 5b) during aging. An increase in the C=O valence vibration band from ≈ 48 h aging time and an increase in the CO valence and C–OH deformation vibration bands from ≈ 72 h (Figure 5a,b) indicate a formation of carboxylic acids and esters^[9] during aging of 1-hexanol and 1-octanol.

To investigate the influence of the addition of Nile red on fuel aging, the unaged fuels were labeled and then thermo-oxidatively aged in the same way as the unlabeled fuels. Also, the aging process was observed by FT-IR spectroscopy in the same way as for the unlabeled fuels. With the addition of 50 ppm Nile red to 1-hexanol and 1-octanol, the peak area of the OH-valence vibration band does not change significantly during the aging period. Up to an aging time of 192 h, the peak area changes by only 1% for 1-hexanol (Figure 5c) and 6% for 1-octanol (Figure 5d). This indicates that both concentrations remain constant during aging for the labeled fuels. In the case of 1-octanol (Figure 5d), a small increase in the C=O valence vibration band can be observed from an aging time of ≈ 168 h onward, indicating the formation of acids or esters.^[9]

In order to investigate the change of various fuel-specific parameters^[17] during aging of the unlabeled and with 50 ppm Nile red labeled fuels, the total acid numbers and the kinematic viscosity values were measured as a function of aging time (Figure 6a,b). The total acid number (TAN) increases during aging of unlabeled 1-hexanol and 1-octanol (Figure 6a) from an aging time of ≈ 48 h to an aging time of ≈ 144 h to a maximum value of $\text{TAN}_{1\text{-hexanol}} = 64$ (mg KOH) g^{-1} and $\text{TAN}_{1\text{-octanol}} = 57$ (mg KOH) g^{-1} , respectively, indicating acid formation during aging in both cases. From an aging time of ≈ 168 h, the TAN drops again to a value of $\text{TAN}_{1\text{-hexanol}} = 59$ (mg KOH) g^{-1} or $\text{TAN}_{1\text{-octanol}} = 55$ (mg KOH) g^{-1} . The renewed decrease of the acid number indicates an esterification of the alcohols with the formed acids. The kinematic viscosity measurements at a temperature of $T = 40$ °C of both unlabeled e-fuels (Figure 6b) show that the viscosity of both alcohols decreases from an aging time of ≈ 72 h, which may be an indication of esterification. The results of TAN measurements and the viscosity measurements match the previous results of the FT-IR measurements (Figure 5a,b).

Considering the total acid number and the viscosity (@40 °C) of 1-hexanol and 1-octanol labeled with 50 ppm Nile red (Figure 6a, left and Figure 6b, right), it can be shown that the total acid number of labeled 1-hexanol does not change over an aging time of ≈ 192 h whereby the TAN of labeled 1-octanol increases to a value of $\text{TAN}_{1\text{-octanol}} = 3$ (mg KOH) g^{-1} at an aging time of 192 h (Figure 6a). The viscosity does not change during aging for both labeled alcohols (Figure 6b). The results indicate that the addition of 50 ppm Nile red prevents the formation of acids in 1-hexanol over an aging period of 192 h and that acids are only formed from 1-octanol starting at an aging period of 168 h. Similar to phenothiazine,^[18] phenoxazine could act as a hydrogen donor^[14] and be stably radicalized itself, thereby preventing the radical oxidation of fuel aging. Therefore, it follows that esterification is prevented.^[19] Nevertheless, more research needs to be done for a better understanding of aging and gaining a more accurate insight into the formed products.

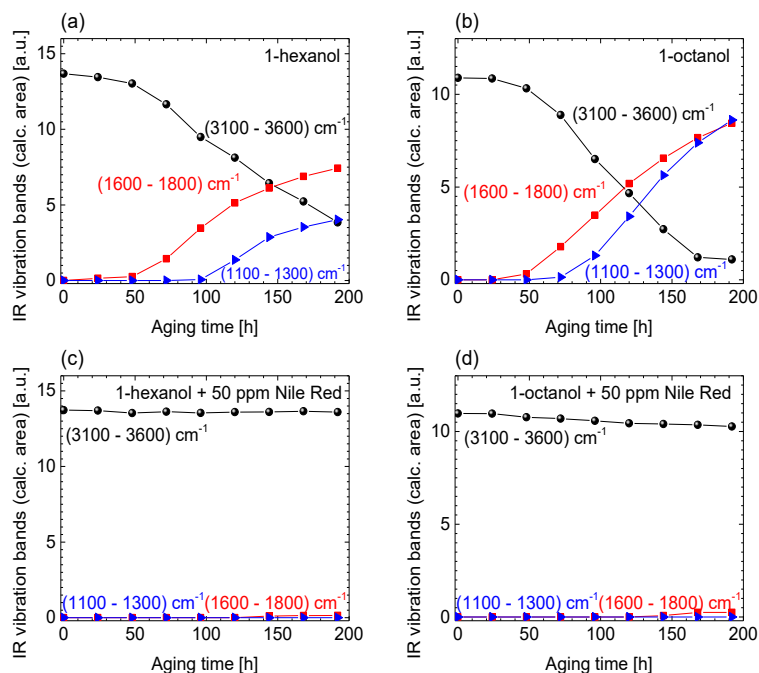


Figure 5. a) Integrated infrared vibrational bands (3100–3600 cm^{-1} (black spheres), 1600–1800 cm^{-1} (red squares), and 1100–1300 cm^{-1} (blue triangles) as a function of aging time of 1-hexanol. b) Integrated infrared vibrational bands (3100–3600 cm^{-1} (black spheres), 1600–1800 cm^{-1} (red squares), and 1100–1300 cm^{-1} (blue triangles) as a function of aging time of 1-octanol. c) Integrated infrared vibrational bands (3100–3600 cm^{-1} (black spheres), 1600–1800 cm^{-1} (red squares), and 1100–1300 cm^{-1} (blue triangles) as a function of aging time of 1-hexanol + 50 ppm Nile red. d) Integrated infrared vibrational bands (3100–3600 cm^{-1} (black spheres), 1600–1800 cm^{-1} (red squares), and 1100–1300 cm^{-1} (blue triangles) as a function of aging time of 1-octanol + 50 ppm Nile red.

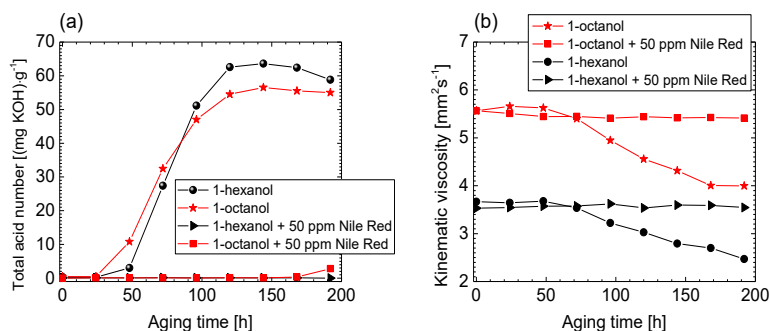


Figure 6. a) Total acid number as a function of aging time of 1-hexanol (black spheres), 1-octanol (red stars), 1-hexanol + 50 ppm Nile red (black triangles), and 1-octanol + 50 ppm Nile red (red squares). b) Kinematic viscosity ($T = 40^\circ \text{C}$) as a function of aging time of 1-hexanol (black spheres), 1-octanol (red stars), 1-hexanol + 50 ppm Nile red (black triangles), and 1-octanol + 50 ppm Nile red (red squares).

To further investigate the antioxidant activity of Nile red, the fossil fuel B0 and 1-octanol (as representative of the alcohols) were aged both unlabeled and unadditivated, respectively, and labeled and additivated, respectively, using the Rancimat method (Section 2.2.2). For labeling, 50 ppm of Nile red was used, and for additivation, 50 ppm of BHT, a known antioxidant,^[12] was used (Figure 7).

Here, B0 (unlabeled, or unadditivated and labeled, or additivated) was aged for 192 h. The induction time of unadditivated B0 is 97.43 h. When B0 is aged additivated with the antioxidant BHT, the induction time is 148.85 h; when it is aged labeled with Nile red, the induction time is 146.84 h (Figure 8a). 1-octanol (unlabeled, or unadditivated and labeled, or additivated) was aged for 120 h. It can be seen that unlabeled or unadditivated 1-octanol

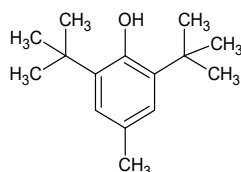


Figure 7. Chemical structure of BHT.

exhibits an induction time of 90.20 h. When 1-octanol is activated with BHT or labeled with Nile red and aged, the induction time within 120 h cannot be reached. Thus, this is >120 h (Figure 8b). The results show that labeling with Nile red prolongs the induction time of B0 and 1-octanol during aging in a similar way as addition with the antioxidant BHT. In the case of B0, the addition of Nile red prolongs the induction time by $\approx 51\%$ and for 1-octanol, the addition of Nile red increases the induction time by at least 33% compared to the induction time of unactivated fuel.

In order to investigate the change of the fluorescence spectra during accelerated aging of 1-hexanol labeled with 50 ppm Nile red and 1-octanol labeled with 50 ppm Nile red, fluorescence measurements were performed on the unaged and aged marked fuels (Figure 9a,b and Table 1). Hereby, the fluorescence spectrum of labeled 1-hexanol does (almost) not change over an aging

period of up to 192 h (Figure 9a). Moreover, the fluorescence spectrum of labeled 1-octanol remains (almost) stable up to an aging time of ≈ 168 h. From an aging time of 192 h, the intensity of the fluorescence emission spectrum changes. This is due to the formation of acids from ≈ 168 h onward (increase of the total acid number (Figure 6a). The intensity of the fluorescence of Nile red decreases with decreasing pH-value.^[17]

4. Conclusions and Prospects

This article aims to contribute to the future use of renewable fuels, especially e-fuels, leading to a holistic approach solving the energy crisis. The benzophenoxazine dye Nile red, a fluorescent marker for labeling different fuels, is presented, which enables the use of a fluorescence sensor to distinguish fuels based on their different fluorescence spectra, apart from the intrinsic fluorescence of some fuels. Thus, marking a fuel with Nile red allows to distinguish between fossil and renewable fuels. Therefore, installing a fluorescence sensor in a vehicle could ensure that a vehicle will be operated exclusively with CO₂-neutral fuels in the future. Promising fluorescent markers have also been found by other research groups^[9,16] and their storage stability^[7] has been studied under the influence of light aging and at several temperatures for several months.^[7]

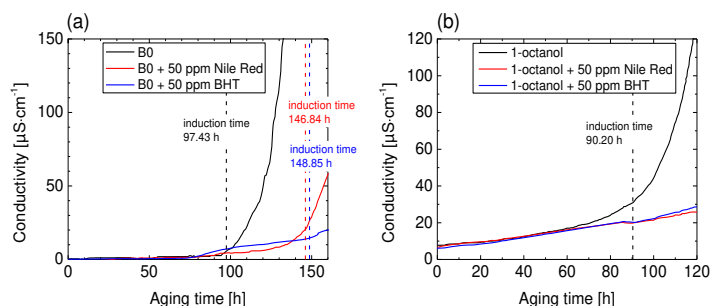


Figure 8. a) Conductivity of the aqueous phase as a function of aging time of aged (by the Rancimat method) B0 (black line), aged (by the Rancimat method) B0 + 50 ppm Nile Red (red line), and aged (by the Rancimat method) B0 + 50 ppm BHT (blue line). b) Conductivity of the aqueous phase as a function of aging time of aged (by the Rancimat method) 1-octanol (black line), aged (by the Rancimat method) 1-octanol + 50 ppm Nile red (red line), and aged (by the Rancimat method) 1-octanol + 50 ppm BHT (blue line).

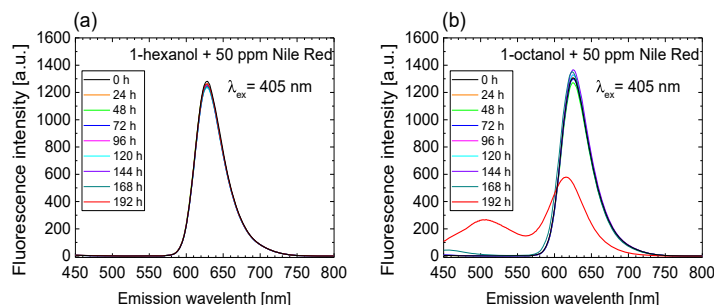


Figure 9. a) Fluorescence emission spectra as a function of aging time at an excitation wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm of 1-hexanol + 50 ppm Nile red. b) Fluorescence emission spectra as a function of aging time at an excitation wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm of 1-octanol + 50 ppm Nile red.

However, in this article, in addition to the stability of the fluorescent marker found against thermo-oxidative aging, its antioxidative effect on fuel aging is also investigated by directly comparing the thermo-oxidative aging of two alcohols, one unlabeled and one labeled with 50 ppm Nile red. FT-IR measurements allow initial conclusions to be drawn about the formed aging products. Evaluation of the infrared vibration bands showed that the addition of 50 ppm Nile red (almost) prevents the formation of acids and esters, which are formed without the addition of the fluorescence marker. Furthermore, the influence of Nile red on fuel aging can be quantified by examining fuel-specific parameters such as total acid number and viscosity. Without the addition of Nile red, the viscosity values of the aged alcohols change to $\approx 30\%$ during aging, while there is an increase in the total acid number to ≈ 56 (mg KOH) g^{-1} . The stability of the alcohols is significantly improved by the addition of 50 ppm Nile red. This is shown, among other things, by the fact that there are (almost) no changes neither in the total acid number nor the viscosity during aging as a result of labeling.

By a direct comparison with the antioxidant BHT, whose antioxidant effect has been studied and confirmed by several research groups, it can be shown that the induction time of aged fuels is positively influenced, i.e., prolonged, by the addition of 50 ppm Nile red for B0 and for 1-octanol in a similar way as by the addition of 50 ppm BHT. The addition of Nile red can extend the induction time of aged B0 by $\approx 51\%$ and at aged 1-octanol by at least 33%.

Future studies should investigate the influence on combustion of adding Nile red to the fuel. Furthermore, further detailed aging studies should be conducted in the future to gain an even better understanding of the products formed and the exact chemical reactions during fuel aging and the influence of the antioxidant effect of Nile red. However, systematically adding Nile red to either fossil fuel or sustainable fuels could enable the enforcement of fuel policies. Moreover, the use of Nile red as a fluorescent marker could help to ensure that in addition to electromobility, vehicles could continue operating on renewable fuels in the future, thereby taking a further step toward CO₂ neutrality. This should be investigated by further studies to assess sustainability, e.g., by combining life cycle assessment and exergy analysis, as performed, e.g., in refs. [20,21].

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank the Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV 601342) and the Oberfrankenstiftung (FP00067) for the financial support of the research.

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Author Contributions

A.L.: Conceptualization, investigation, validation, data acquisition, writing original draft, analysis and interpretation of data, approval of the version of the manuscript to be published. M.J.P.: Conceptualization, analysis and interpretation of data, revising manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. J.T.: Revising the manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. O.S.: Analysis and interpretation of data, revising manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. T.G.: Conceptualization, revising manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. J.K.: Revising the manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published. A.S.: Approval of the version of the manuscript to be published. M.J.: Project administration, approval of the version of the manuscript to be published. J.A.: Project administration, revising the manuscript critically for important intellectual content, approval of the version of the manuscript to be published.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

antioxidants, climate policy, climate-neutral, e-fuels, fluorescence markers, oxidation

Received: March 13, 2023

Revised: June 4, 2023

Published online: September 20, 2023

- [1] United Nations Climate Change, *Paris Agreement*, Paris **2015**.
- [2] N. Mac Dowell, P. S. Dennell, N. Shah, G. C. Maitland, *Nat. Clim. Change* **2017**, 7, 243.
- [3] F. Ausfelder, K. Wagemann, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, 92, 21.
- [4] Z. S. Esfandabadi, M. Ranjbari, S. D. Scagnelli, *Biofuel Res. J.* **2022**, 34, 1640.
- [5] F. Ueckerdt, C. Bauer, A. Dirmaichner, J. Everall, R. Sacchi, G. Luderer, *Nat. Clim. Change* **2021**, 11, 384.
- [6] S. Suwanprasop, T. Nhujak, S. Roengsumran, A. Petsom, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 4973.
- [7] A. C. B. Figueira, K. T. de Oliveira, O. A. Serra, *Dyes Pigm.* **2011**, 91, 383.
- [8] J. K. Fong, Z.-L. Xue, *ChemComm* **2013**, 49, 9015.
- [9] J. Tuerck, A. Singer, A. Lichtinger, M. Almaddad, R. Tuerck, M. Jakob, T. Garbe, W. Ruck, J. Krah, *Fuel* **2022**, 310, 122463.
- [10] K. Varatharajan, D. S. Pushparani, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, 82, 2017.
- [11] G. Uguz, A. E. Atabani, M. N. Mohammed, S. Shobana, S. Uguz, T. Kumar, A. H. Al-Muhtaseb, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2019**, 21, 101283.
- [12] D. Borsato, J. R. de Moraes Cini, H. C. da Silva, R. Lopes Coppa, K. Gomes Angiello, I. Moreira, E. C. Rodrigues Maia, *Fuel Process. Technol.* **2014**, 127, 111.
- [13] C3-Mobility, <http://www.c3-mobility.de>, (accessed: December 2022).
- [14] S. N. Al-Ghamdi, H. A. Al-Ghamdi, R. M. El-Shishtawy, A. M. Asiri, *Dyes Pigm.* **2021**, 194, 109638.

- [15] M. Hornum, M. W. Mulberg, M. Szomek, P. Reinholdt, J. R. Brewer, D. Wuestner, J. Kongsted, P. Nielsen, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1471.
- [16] V. Martinez, M. Henary, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13764.
- [17] G. Liu, X. Li, S. Xiong, L. Li, P. K. Chu, K. W. K. Yeung, S. Wu, Z. Xu, *Colloid Polym. Sci.* **2012**, *290*, 349.
- [18] C. M. Murphy, H. Ravner, N. L. Smith, *Industr. Eng. Chem.* **1950**, *42*, 2479.
- [19] T. J. Schildhauer, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Appl. Catal., A* **2009**, *358*, 141.
- [20] M. Aghbashlo, H. Hosseinzadeh-Bandbafha, H. Shahbeik, M. Tabatabaei, *Biofuel Research Journal* **2022**, *35*, 1697.
- [21] M. Aghbashlo, Z. Khounani, H. Hosseinzadeh-Bandbafha, V. K. Gupta, H. Amiri, S. S. Lam, T. Morosuk, M. Tabatabaei, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *149*, 111399.

7. Unveröffentlichter Teil der Dissertation

In diesem Kapitel werden bisher unveröffentlichte Ergebnisse der Dissertation vorgestellt.

7.1 Entwicklung eines Sensorkonzeptes zur Erkennung des Alterungsgrades verschiedener Kraftstoffe

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass verschiedene regenerative Kraftstoffe unterschiedlich stark altern können, wobei die entstehenden Alterungsprodukte zu Problemen beim Einsatz der Kraftstoffe im Fahrzeug führen können. Aus diesem Grund ist die Entwicklung eines Kraftstoffsensors sinnvoll, der zwischen verschiedenen Kraftstoffvarianten unterscheiden und deren Alterungsgrad erkennen kann. Ein solcher Sensor könnte entweder direkt im Fahrzeug eingebaut werden, um die Qualität des im Tank befindlichen Kraftstoffes zu prüfen, oder als Handsensor in Tanklagern verwendet werden. In einem vorherigen Projekt ^[189] wurde bereits ein Sensor auf Basis der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS), der Fluoreszenzspektroskopie und der dielektrischen Spektroskopie (DS) entwickelt. Durch eine Kombination der DS und der NIRS war es möglich zu unterscheiden, ob es sich bei dem detektierten Kraftstoff um fossiles Benzin, Diesel oder Biodiesel handelte. Hierfür wurden bei der Auswertung die jeweiligen Intensitätssignale einer Wellenlänge im NIR-Spektrum und die Werte der Permittivität bei einer Frequenz verwendet und in einem zweidimensionalen Plot korreliert. Eine Vorhersage verschiedener Kraftstoffparameter oder die Vorhersage des genauen Alterungsgrades war mit dieser Methode jedoch noch nicht möglich. In einer weiteren Arbeit ^[36] wurde ebenfalls ein Sensorkonzept auf Basis der NIRS und der DS entwickelt. Durch die Kombination beider Messtechniken war die Vorhersage verschiedener Konzentrationen an Alkanen, Arom-

ten oder der Anteil an Biodiesel in fossilem Dieselmotorkraftstoff möglich und es konnten höher molekulare Alterungsprodukte der Biodiesel-Alterung sensorisch detektiert werden ^[36].

Ein Sensor, der nur auf einer Messtechnik basiert, ist deutlich kostengünstiger und dessen Einsatz daher leichter realisierbar. Da die Signale der dielektrischen Spektroskopie stark temperaturabhängig sind ^[36], was den Einsatz als Sensor im Fahrzeug erschweren kann, erweist sich die NIRS als eine vorteilhaftere Messmethode für eine solche Sensorik.

Um anhand des NIR-Spektrums eines Kraftstoffs, das mit Hilfe eines Sensors gemessen wird, möglichst viele Parameter mit einer hohen Genauigkeit vorhersagen zu können, ist ein geeigneter Auswertalgorithmus essentiell. Ein solcher Algorithmus muss in der Lage sein, eine exakte Unterscheidung verschiedenster Kraftstoffe (fossil, regenerativ und synthetisch) und Kraftstoffmischungen zu gewährleisten, also die Bezeichnung der Kraftstoffe korrekt vorherzusagen. Denn durch die genaue Kenntnis über den verwendeten Kraftstoff kann das Motormanagement auf den Kraftstoff eingestellt werden, um dadurch eine optimale Verbrennung zu gewährleisten.

Des Weiteren soll eine Vorhersage der numerischen Werte der in verschiedenen Kraftstoffnormen aufgeführten, relevanten Kraftstoffparameter (kinematische Viskosität, Dichte und Säurezahl) und des genauen Alterungsgrades (genaue Alterungszeit in Stunden) mit einer für Messgeräte und Sensoren üblichen Genauigkeit $> 95\%$ möglich sein, denn die Vorhersage der in verschiedenen Kraftstoffnormen (DIN EN 228 ^[15], DIN EN 590 ^[16] und DIN EN 14214 ^[17]) festgelegten Parameter Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte liefert einen zuverlässigen Anhaltspunkt, ob ein Kraftstoff noch unproblematisch verwendet werden kann (vgl. Abb. 4.1.3).

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse zur Entwicklung eines Sensorkonzeptes vorgestellt.

7.1.1 Datenanalyse als Basis für einen Auswertalgorithmus

Es ist sinnvoll die vorhandenen Daten zu analysieren, um zu entscheiden, welche Methode oder welcher Algorithmus zur Auswertung und Vorhersage der Daten und Parameter geeignet sein könnte.

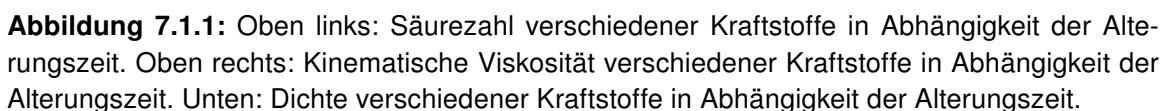
Als Datenbasis für das Sensorkonzept wurden verschiedene regenerative und fossile Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen mit der offenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.2) gealtert. Bei den gealterten Kraftstoffen wurde jeweils alle 24 h eine Kraftstoffpro-

be entnommen. In Tabelle 7.1 sind die verschiedenen Kraftstoffe und die dazugehörige Alterungszeit gezeigt. Es wurden insgesamt 19 verschiedene Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen gealtert mit jeweils einer Probe pro 24 Alterungszeit, also insgesamt 156 Proben.

Tabelle 7.1: Kraftstoffe und deren jeweilige Alterungszeit als verwendete Datenbasis.

Kraftstoff	Alterungszeit [h]	Kraftstoff	Alterungszeit [h]	Kraftstoff (Mischung in vol%)	Alterungszeit[h]
1-Butanol	0-144	2-Butanol	0-168	3:1 Solketal:OME 75-S-25-O	0-144
1-Pentanol	0-192	2-Pentanol	0-144	1:1 Solketal:OME 50-S-50-O	0-144
1-Hexanol	0-192	2-Hexanol	0-192	1:3 Solketal:OME 25-S-75-O	0-144
1-Heptanol	0-192	Solketal	0-144	3:1 1-Octanol:B0 75-Oc-25-B0	0-192
1-Octanol	0-192	OME	0-144	1:1 1-Octanol:B0 50-Oc-50-B0	0-192
1-Nonanol	0-192	B0 (Diesel)	0-192	1:3 1-Octanol:B0 25-Oc-75-B0	0-192
1-Decanol	0-192				
$\Sigma = 156$					

Bei allen 156 Proben wurden die Nahinfrarotspektren, die Säurezahl, die kinematische Viskosität und die Dichte gemessen (vgl. Kapitel 5.2.3-5.2.7). In Abb. 7.1.1 sind die Messungen der Säurezahl, der kinematischen Viskosität und der Dichte der verschiedenen Kraftstoffe in Abhängigkeit der Alterungszeit dargestellt. Man kann eine Zunahme der Säurezahl mit zunehmender Alterungszeit bei allen Kraftstoffen erkennen, gefolgt von einer erneuten Abnahme bei machen Kraftstoffen. Dies ist auf die Entstehung von Säuren und einer darauffolgenden Veresterung während der Alterung zurückzuführen. Die Veresterung ist, neben der Entstehung kurzkettiger Produkte, auch der Grund für die Abnahme der kinematischen Viskosität aller Kraftstoffe mit zunehmender Alterungszeit. Eine Ausnahme bildet hierbei Solketal und dessen Mischungen, da die durch die Hydrolyse bedingte Aufspaltung in die Edukte, aufgrund von Glycerin, zu einer Viskositätszunahme führte (vgl. Kapitel 6.2-6.1). Des Weiteren zeigt sich eine Zunahme der Dichte der verschiedenen Kraftstoffe mit steigender Alterungszeit, was durch die Änderung der molekularen Zusammensetzung der gealterten Kraftstoffe begründet werden kann.



Für eine Entwicklung eines Sensorkonzeptes ist der erste Schritt die „manuelle“ Analyse der NIR-Spektren anhand relevanter Banden. In Abb. 7.1.2 sind die NIR-Spektren einiger exemplarischer Kraftstoffe und deren dazugehörige Schwingungsbanden bei verschiedenen Alterungszeiten gezeigt. Als exemplarischer Vertreter der n-Alkohole ist 1-Octanol gezeigt und der Vertreter der iso-Alkohole ist 2-Hexanol. Der Vertreter der fossilen Kraftstoffe ist B0 (Dieselkraftstoff) und als Vertreter der Ether ist OME gezeigt. Man kann erkennen, dass die Intensität einiger Banden während der Alterung eine hohe Varianz

zeigt. Bei den Alkoholen (vgl. Abb. 7.1.2 oben) nimmt die Intensität der OH-Bande (bei $\lambda=1580$ nm und $\lambda=2100$ nm) während der Alterung ab, während die Intensität der Carbonyl (C=O)-Bande (bei $\lambda=1940$ nm und $\lambda=2150$ nm) zunimmt. Die Begründung hierfür ist die Abnahme der Alkoholkonzentration (OH-Bande) und die Entstehung von Aldehyden (bei 1-Octanol), Ketonen (2-Hexanol), Säuren und Estern während der Alterung. Besonders auffällig ist die Zunahme der Wasser-Bande bei $\lambda=1938$ nm aufgrund der Entstehung von Wasser während der Alterung (vgl. Kapitel 6.2). Zur Analyse der Spektren erweist sich diese als problematisch, da dadurch relevante Banden (Carbonyl-Bande und OH-Bande) überlagert werden.

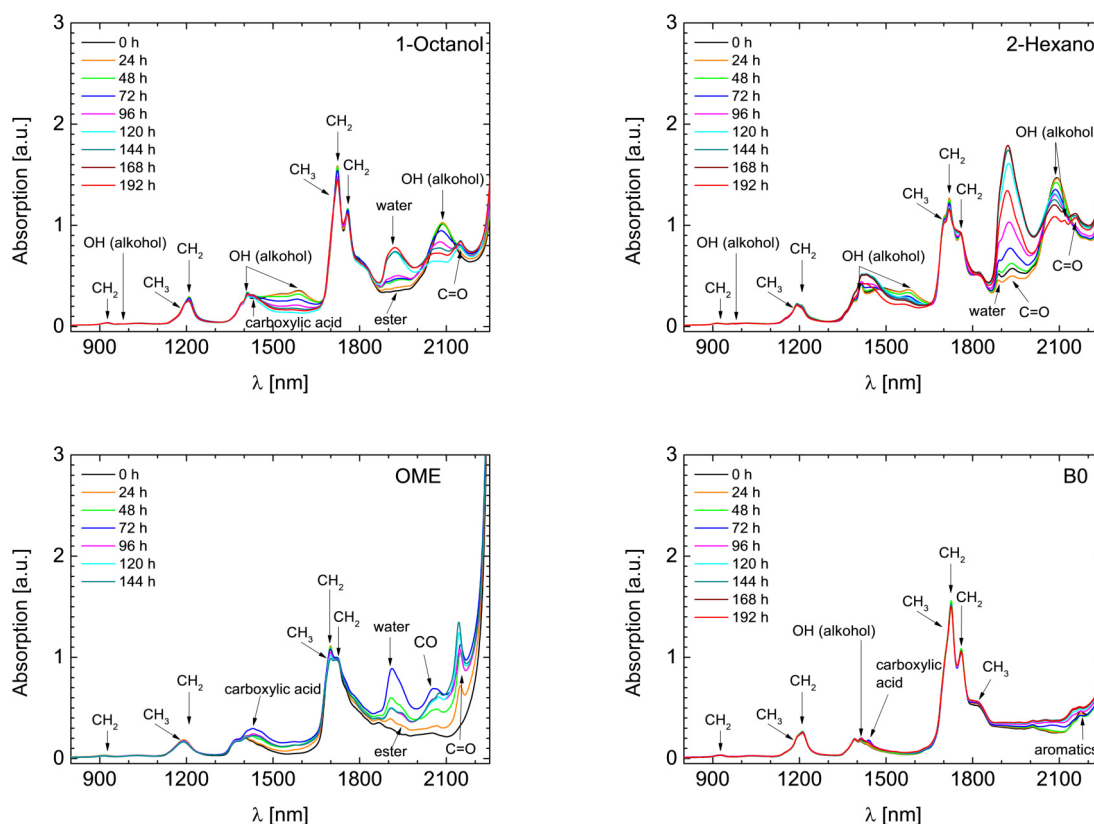


Abbildung 7.1.2: Nahinfrarotspektren verschiedener Kraftstoffe bei verschiedenen Alterungszeiten. Zusätzlich sind die Schwingungsbanden einiger spezifischen Molekülgruppen gezeigt.

Im Fall des Ethers OME (vgl. Abb. 7.1.2 unten links) zeigt, zusätzlich zur Carbonyl-Bande, aufgrund der Entstehung von Säuren und Estern und der Wasser-Bande, die CO-Bande (bei $\lambda=2050$ nm) eine höhere Varianz. Der Grund hierfür ist die Abnahme der längerketigen OME_n und die Zunahme der kurzketigen OME_n während der Alterung (vgl. Kapitel

6.1). Auch im Fall von OME erweist sich die Wasserbande aufgrund der Überlagerung anderer Banden als problematisch bei der Analyse. Beim fossilen Dieselkraftstoff B0 zeigt die Aromaten-Bande (bei $\lambda=2167$ nm) die größte Varianz während der Alterung, was auf eine Änderung des Aromatengehalts zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse der Analyse der Datenbasis zeigen, dass der Zusammenhang zwischen den Nahinfrarotspektren und den Parametern, die vorhergesagt werden sollen, viel zu komplex für einen klassischen Analyseansatz ist. Anhand einzelner NIR-Banden lässt sich kein Zusammenhang zwischen den Schwingungsbanden und den vorherzusagenden Parametern erschließen, was anhand von Abbildung 7.1.3 exemplarisch verdeutlicht wird. Es zeigt sich durch die Korrelation der Intensität der C=O-Bande und den beiden Parametern Säurezahl und kinematische Viskosität von 1-Octanol, 2-Hexanol, OME und B0 bei verschiedenen Alterungszeiten, dass kein funktionaler Zusammenhang (linear, exponentiell,...) zwischen Bande und Parameter besteht (vgl. Abb. 7.1.3). Es werden für eine Vorhersage deutlich mehr Parameter benötigt, was durch einen klassischen Analyseansatz nicht realisierbar ist.

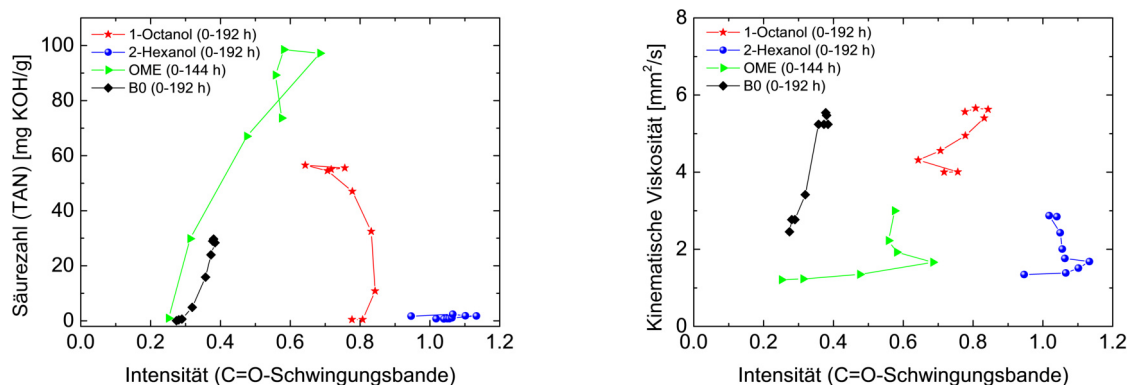


Abbildung 7.1.3: Links: Korrelation der Säurezahl verschiedener Kraftstoffe bei verschiedenen Alterungszeiten und der Intensität der C=O-Schwingungsbande ihrer jeweiligen Nahinfrarotspektren. Rechts: Korrelation der kinematischen Viskosität verschiedener Kraftstoffe bei verschiedenen Alterungszeiten und der Intensität der C=O-Schwingungsbande ihrer jeweiligen Nahinfrarotspektren.

Für die Vorhersage werden daher Machine Learning (ML)-Modelle bzw. eine künstliche Intelligenz benötigt, denn diese sind daten-getrieben, anstatt regelbasiert. Sie suchen sich also den Zusammenhang zwischen Eingabedaten (NIR-Spektren) und zu vorher-

sagenden Parametern (Bezeichnung, Alterungszeit, Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte) selbst, ohne ein notwendiges physikalisches oder chemisches Modell ^[168].

7.1.2 Verschiedene Auswertelgorithmen zur Vorhersage relevanter Parameter

Im Folgenden werden die Ergebnisse verschiedener Algorithmen zur Vorhersage der Bezeichnung, Alterungszeit, Säurezahl, kinematischen Viskosität und Dichte anhand der Nahinfrarotspektren der ungealterten und gealterten Kraftstoffe gezeigt und diskutiert, um auf Basis der besten Ergebnisse zu entscheiden, welcher Algorithmus für die Vorhersage des Alterungsgrades verschiedener Kraftstoffe geeignet ist. Zur Vorhersage wurde das in Kapitel 5.3 beschriebene Verfahren angewendet.

7.1.2.1 PLS-Algorithmus

Der PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus (vgl. Kapitel 4.4.2) ist eine seit vielen Jahren in der Chemometrie etablierte Methode zur Vorhersage von Konzentrationen aus NIR-Spektren ^[167]. Daher wurde als erstes der PLS-Algorithmus zur Vorhersage der Bezeichnung der Kraftstoffe, der Alterungszeit, der Säurezahl, der kinematischen Viskosität und der Dichte angewendet (vgl. Kapitel 5.3).

Durch die Anwendung des Algorithmus ergeben sich Werte für die Trainingsdaten und die Testdaten. Durch die Trainingsdaten wird der Optimierungsfortschritt des Modells aufgezeigt: Je besser die Vorhersage der Trainingsdaten, desto besser konnte das Modell von den Trainingsdaten lernen. Um die Qualität der Vorhersage eines Sensorkonzeptes zu beurteilen, ist jedoch in erster Linie die Vorhersage der Testdaten relevant. In Tabelle 8.8 (Anhang) sind die vorhergesagten Bezeichnungen für die Kraftstoffe und die vorhergesagten Werte für die jeweiligen Alterungszeiten für die Testdaten gezeigt, wobei „real“ hierfür für den jeweiligen realen Wert und „pred.“ für den vorhergesagten Wert steht. Für die Trainingsdaten befinden sich die vorhergesagten Werte in Tabelle 8.12-8.17 (Anhang). Für alle vorhergesagten Werte ist jeweils der absolute Fehler und der relative Fehler (mit Ausnahme der Alterungszeit von 0 h) als Maß für die Abweichung zwischen realen und vorhergesagten Werten angegeben. Zusätzlich wurde der Median (Md.) des relativen und absoluten Fehlers für die Testdaten und die Trainingsdaten berechnet, wobei der Median anstatt des arithmetischen Mittels gewählt wurde, da dadurch einzelne „Ausreißer“ in der Vorhersage weniger stark gewichtet wurden. Für die Vorhersage der Bezeichnung ist

anstatt des absoluten und relativen Fehlers die Genauigkeit (engl. accuracy) a :

$$a = \frac{\text{Anzahl korrekt vorhergesagter Parameter}}{\text{Anzahl aller Parameter}} \quad (7.1.1)$$

angegeben (vgl. Tab. 8.8 (Anhang)). Im Idealfall, wenn alle Bezeichnungen korrekt vorhergesagt wurden, ist $a=1$. Je kleiner a , desto schlechter die Vorhersage.

Im Folgenden werden alle Trainingsdaten mit TR bezeichnet und alle Testdaten mit TE . Die Ergebnisse zeigen, dass sich für die Vorhersage der Bezeichnungen ein a -Wert von $a=0,0480$ für TE und $a=0,159$ für TR ergab. Außerdem ergab sich bei der Vorhersage der Alterungszeit ein mittlerer relativer Fehler von $\tilde{\Delta}_{rel}=27\%$ für TE und von $\tilde{\Delta}_{rel}=29\%$ für TR . Der mittlere absolute Fehler beträgt $\tilde{\Delta}_{abs}=9\text{ h}$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{abs}=22\text{ h}$ (TR). In Tabelle 8.9 (Anhang) ist die Vorhersage der TE -Werte für die Säurezahl gezeigt, die entsprechenden Werte für TR befinden sich in Tabelle 8.18-8.21 (Anhang). Es ergaben sich für die Vorhersage mittlere relative Fehler von $\tilde{\Delta}_{rel}=82\%$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{rel}=53\%$ (TR), sowie mittlere absolute Fehler von $\tilde{\Delta}_{abs}=5,9\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ und $\tilde{\Delta}_{abs}=6,1\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$.

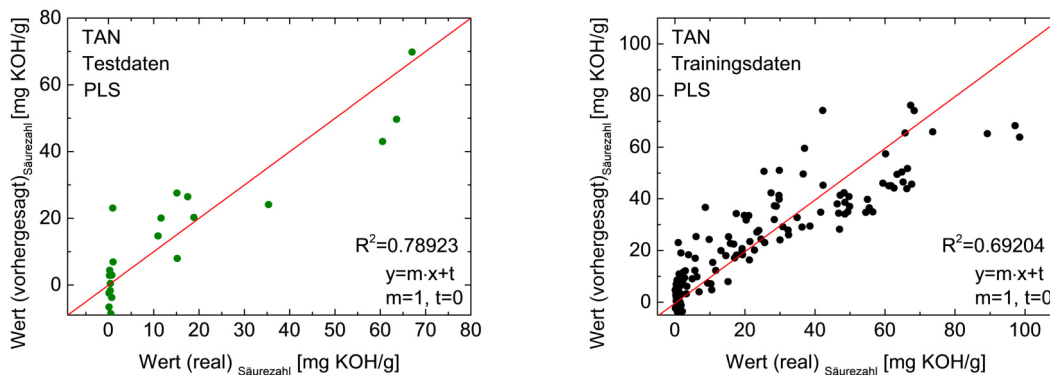


Abbildung 7.1.4: PLS-Algorithmus: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der Säurezahl (TAN).

Zur besseren Veranschaulichung wurden die jeweiligen realen und vorhergesagten Werte der Säurezahl gegeneinander aufgetragen (vgl. Abb. 7.1.4). Die Funktion $y=m \cdot x+t$ ($m=1, t=0$) dient als Referenz für eine perfekte Vorhersage. Je näher die Punkte an der Linie liegen, desto genauer ist die Vorhersage. Das Bestimmtheitsmaß R^2 dient zur Quantifizierung der Güte der Vorhersage. Ein hoher R^2 -Wert (im Idealfall $R^2=1$) zeigt, dass die Vorhersage gut ist.

Für die Vorhersage der Säurezahl ergaben sich jedoch Werte von $R^2=0,7892$ (TE) und $R^2=0,6920$ (TR). Die durch den PLS-Algorithmus vorhergesagten Werte für die kinemati-

sche Viskosität werden in Tabelle 8.10 (Anhang) (*TE*) bzw. in Tabelle 8.22-8.25 (Anhang) (*TR*) gezeigt. Es ergaben sich folgende Werte: Der mittlere relative Fehler der kinematischen Viskosität ist $\tilde{\Delta}_{rel}=17\%$, sowohl für *TE* als auch für *TR* und die beiden mittleren absoluten Fehler sind $\tilde{\Delta}_{abs}=0,6701\text{ mm}^2/\text{s}$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{abs}=0,6499\text{ mm}^2/\text{s}$ (*TR*). Es ergaben sich R^2 -Werte von $R^2=0,7575$ (*TE*) und $R^2=0,7058$ (*TR*) (vgl. Abb. 7.1.5).

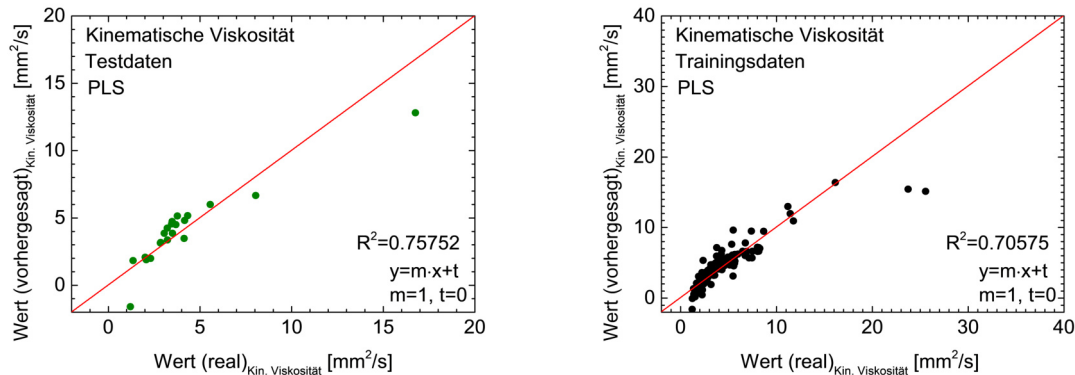


Abbildung 7.1.5: PLS-Algorithmus: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der kin. Viskosität.

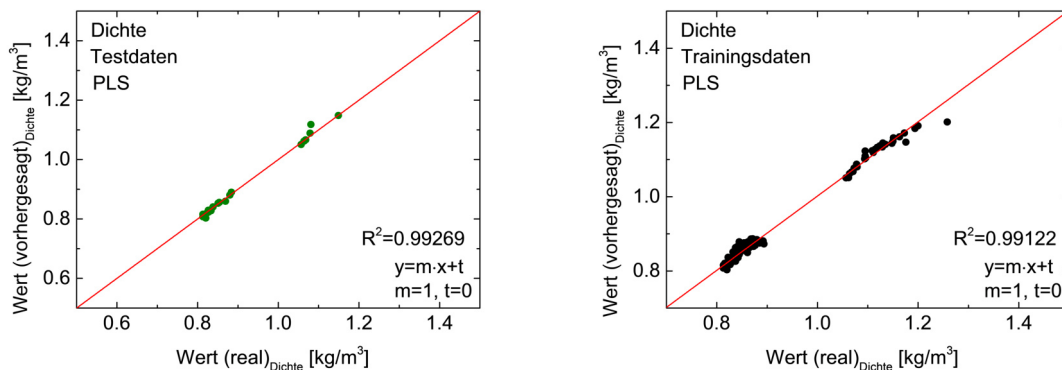


Abbildung 7.1.6: PLS-Algorithmus: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der Dichte.

In Tabelle 8.11 und Tabelle 8.26-8.29 (Anhang) sind die vorhergesagten Werte für die Dichte gezeigt. Der mittlere relative Fehler des vorhergesagten Wertes der Dichte ist $\tilde{\Delta}_{rel}=0,3\%$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{rel}=0,7\%$ (*TR*) und der mittlere absolute Fehler der vorhergesagten Dichte ist $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0025\text{ kg/m}^3$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0059\text{ kg/m}^3$ (*TR*). Die berechneten R^2 -Werte sind $R^2=0,9927$ (*TE*) und $R^2=0,9912$ (*TR*) (vgl. Abb. 7.1.6).

Die Ergebnisse zeigen, dass der PLS-Algorithmus zur Vorhersage der Bezeichnung, also

zur Unterscheidung der Kraftstoffe ungeeignet ist. Ebenso ist die Genauigkeit der Vorhersage für die Alterungszeit, die Säurezahl und die Viskosität nicht ausreichend. Lediglich die Vorhersage der Dichte mit dem PLS-Algorithmus lieferte gute Ergebnisse.

Obwohl der PLS-Algorithmus eine leistungsfähige Methode zur Modellierung von hochdimensionalen und korrelierten Daten (wie NIR-Spektren) ist, stößt er an seine Grenzen, wenn die zugrunde liegenden Beziehungen zwischen den Eingangsdaten und der zu vorhersagenden Parameter stark nichtlinear sind, denn die PLS beruht auf einer linearen Projektion der Eingangsdaten (vgl. Kapitel 4.4.2). Ein nichtlineares Lernverfahren, wie der Random Forest-Algorithmus könnte eine vielversprechende Alternative darstellen.

7.1.2.2 Random Forest - Algorithmus

Der Random Forest-Algorithmus (vgl. Kapitel 4.4.3) ist ein Ensemble-Lernverfahren, das durch die Kombination mehrerer Entscheidungsbäume robuste und flexible Modellierungen ermöglicht, ohne explizite Annahmen über die Art der Korrelation zwischen Eingangsdaten und zu vorhersagenden Parametern zu treffen ^[168].

Um zu testen, ob der Random Forest-Algorithmus zufriedenstellende Ergebnisse bei der Vorhersage der verschiedenen Parameter liefert, wurde dieser auf den Datensatz der NIR-Spektren angewendet (vgl. Kap. 5.3), wobei vor der Anwendung des Random Forest-Algorithmus eine PCA (Hauptkomponentenanalyse) (vgl. Kapitel 4.4.1) durchgeführt wurde. Durch die Anwendung des Algorithmus ergaben sich Werte für die Testdaten (*TE*) und die Trainingsdaten (*TR*). In Tabelle 8.30 und 8.34-8.39 (Anhang) ist die Vorhersage der Bezeichnungen und der Alterungszeit gezeigt. Für die Vorhersage der Bezeichnungen zeigte sich eine Genauigkeit von $a=0,905$ (*TE*) und $a=1,0$ (*TR*), was auf eine gute Vorhersage hindeutet. Bei der Alterungszeit ergaben sich mittlere relative Fehler (Median) von $\tilde{\Delta}_{rel}=18\%$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{rel}=7\%$ (*TR*) bzw. mittlere absolute Fehler von $\tilde{\Delta}_{abs}=2\text{ h}$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{abs}=8\text{ h}$ (*TR*). Die Ergebnisse der Vorhersage der Säurezahl befinden sich in Tabelle 8.31 bzw. in Tabelle 8.40-8.65 (Anhang). Es zeigt sich, dass die mittleren relativen Fehler bei $\tilde{\Delta}_{rel}=13\%$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{rel}=16\%$ (*TR*) und die mittleren absoluten Fehler bei $\tilde{\Delta}_{abs}=0,30\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{abs}=2,22\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ (*TR*) liegen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die jeweiligen realen und vorhergesagten Werte gegeneinander aufgetragen (vgl. Abb. 7.1.7) und die R^2 -Werte berechnet.

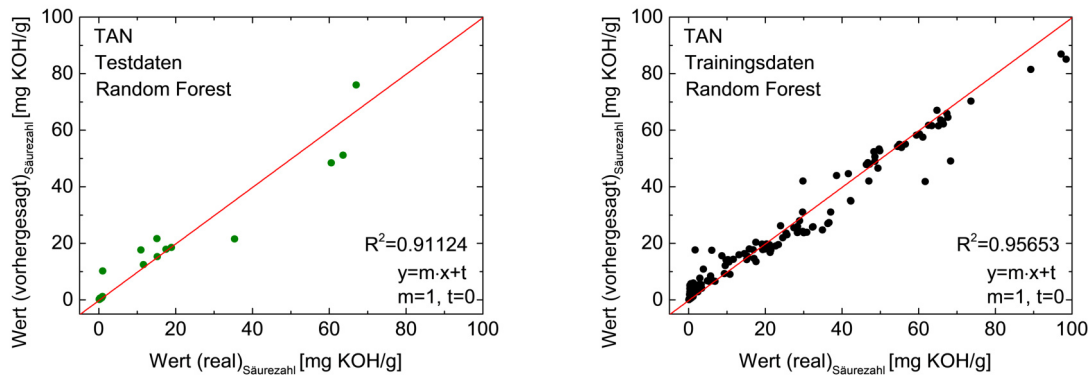


Abbildung 7.1.7: Random Forest: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der Säurezahl (TAN).

Dadurch ergaben sich folgende R^2 -Werte: Für TE ist $R^2=0,9112$ und für TR ist $R^2=0,9565$. In Tabelle 8.32 und in Tabelle 8.44-8.47 (Anhang) sind die Ergebnisse der Vorhersage der kinematischen Viskosität gezeigt. Die mittleren relativen Fehler ergaben sich zu $\tilde{\Delta}_{rel}=2\%$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{rel}=2\%$ (TR) und die mittleren absoluten Fehler zu $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0663\text{ mm}^2/\text{s}$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{abs}=0,1333\text{ mm}^2/\text{s}$ (TR). Es ergaben sich R^2 -Werte von $R^2=0,8400$ (TE) und $R^2=0,9474$ (TR) (vgl. Abb. 7.1.8).

Die vorhergesagten Werte der Dichte befinden sich in Tabelle 8.33 bzw. in Tabelle 8.48-8.51 (Anhang). Es ergaben sich folgende Werte: Der mittlere relative Fehler liegt bei $\tilde{\Delta}_{rel}=0,1\%$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{rel}=0,2\%$ (TR) und die mittleren absoluten Fehler bei $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0007\text{ kg/m}^3$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0020\text{ kg/m}^3$ (TR). Die berechneten R^2 -Werte sind $R^2=0,9899$ (TE) und $R^2=0,9884$ (TR) (vgl. Abb. 7.1.9).

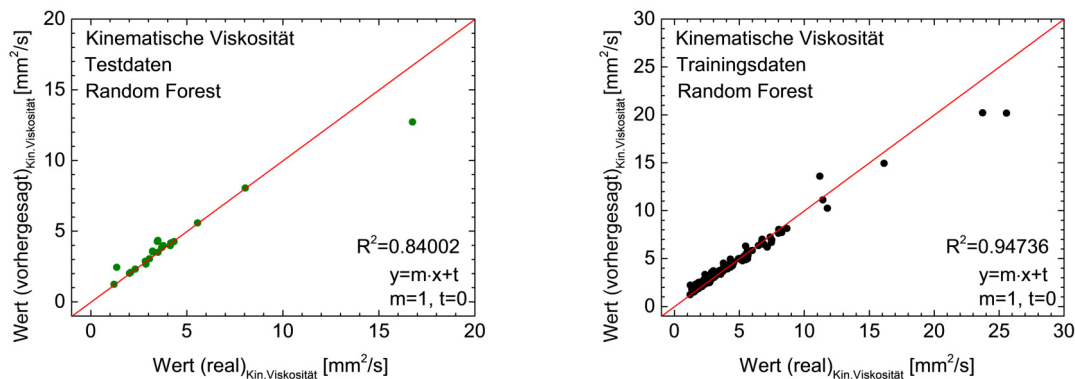


Abbildung 7.1.8: Random Forest: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der kin. Viskosität.

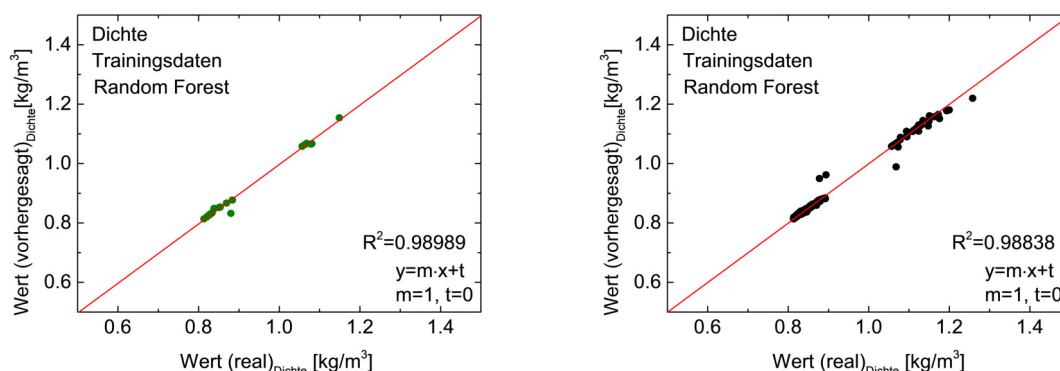


Abbildung 7.1.9: Random Forest: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der Dichte.

Es zeigt sich, dass die Vorhersage mit dem Random Forest-Algorithmus bessere Ergebnisse lieferte als mit dem PLS-Algorithmus, aber die Ergebnisse im Fall der Alterungszeit und der Säurezahl noch immer nicht ausreichend genau sind. Die Vorhersage der Bezeichnung des Kraftstoffes, der Viskosität und der Dichte lieferte jedoch gute Ergebnisse. Dennoch ist eine Verbesserung der Vorhersage der Alterungszeit und der Säurezahl wünschenswert.

Der Random Forest-Algorithmus kann auch nichtlineare Beziehungen zwischen den Eingangsdaten und den zu vorhersagenden Parametern erkennen, was ein deutlicher Vorteil gegenüber dem PLS-Algorithmus ist. Es bleibt dennoch die Herausforderung bestehen, noch komplexere, nichtlineare Zusammenhänge zwischen den NIR-Spektren und den Parametern zur Vorhersage zu erfassen. Da neuronale Netzwerke in der Lage sind, sehr komplexe Zusammenhänge zwischen verschiedenen Daten selbstständig zu lernen ^[168], wurde im nächsten Schritt untersucht, ob eine künstliche Intelligenz, also ein neuronales Netzwerk (ANN) eine noch präzisere Vorhersage ermöglichen kann.

7.1.2.3 Künstliche Intelligenz: Neuronales Netzwerk (ANN)

Ein neuronales Netzwerk (ANN) (vgl. Kapitel 4.4.4) ist eine künstliche Intelligenz (KI), welche eigenständig relevante Merkmale aus den NIR-Spektren lernen ^[168] und somit den Datensatz besser nutzen kann als der PLS- oder der Random Forest-Algorithmus. Es besteht aus mehreren Schichten aus Neuronen, in denen mathematische Operationen durchgeführt werden. Dadurch können auch feine Unterschiede in den Spektren erkannt werden, die andere Algorithmen übersehen.

Die KI, die auf die Daten angewendet wurde, ist das MLP (Multi-layer Perzeptron)-Modell

(vgl. Kapitel 5.3), wobei vor der Anwendung der KI eine PCA (vgl. Kapitel 4.4.1) an den Daten durchgeführt wurde. Die Vorhersage lieferte folgende Ergebnisse: Die Bezeichnungen der Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen konnten mit einer Genauigkeit von $a=1,00$ sowohl für die Testdaten (TE) als auch für die Trainingsdaten (TR) vorhergesagt werden (vgl. Tab. 8.52, 8.56 und 8.57 (Anhang)). Bei der Vorhersage der Alterungszeit zeigte sich ein mittlerer relativer Fehler von $\tilde{\Delta}_{rel}=4\%$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{rel}=0\%$ (TR) bzw. ein mittlerer absoluter Fehler von $\tilde{\Delta}_{abs}=1\text{ h}$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{abs}=0\text{ h}$ (TR) (vgl. Tab. 8.52 und 8.58-8.61 (Anhang)). Die Vorhersage der Säurezahl lieferte folgende Werte für den mittleren relativen und den mittleren absoluten Fehler: Der mittlere relative Fehler liegt bei $\tilde{\Delta}_{rel} = 3,2\%$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{rel} = 0,7\%$ (TR) und der mittlere absolute Fehler bei $\tilde{\Delta}_{abs} = 0,28\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{abs}=0,002\text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ (TR) (vgl. Tabelle 8.53 und 8.62-8.65 (Anhang)).

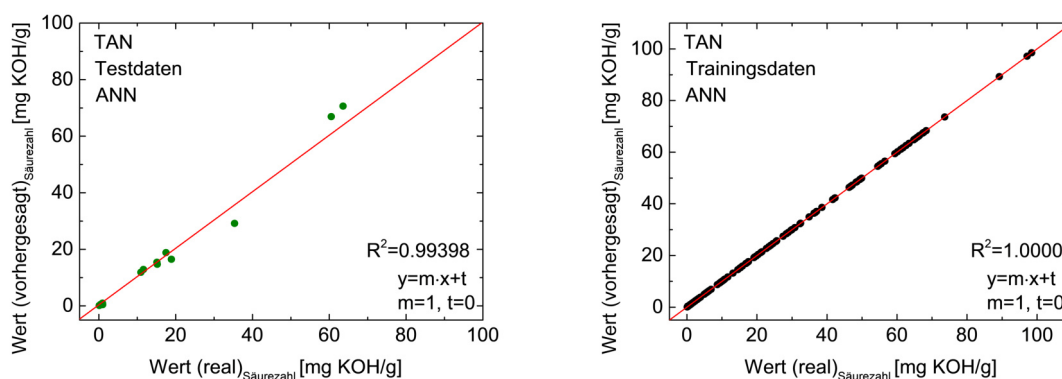


Abbildung 7.1.10: ANN: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der Säurezahl (TAN).

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die jeweiligen vorhergesagten und realen Werte gegeneinander aufgetragen und die R^2 -Werte berechnet (vgl. Abb. 7.1.10). Dadurch ergaben sich folgende R^2 -Werte: Für TE ist $R^2=0,9940$ und für TR ist $R^2=1,000$. In Tabelle 8.54 bzw. Tabelle 8.66-8.69 (Anhang) sind die Werte für die Vorhersage der kinematischen Viskosität gezeigt. Es ergaben sich mittlere relative Fehler von $\tilde{\Delta}_{rel}=0,09\%$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{rel}=0,02\%$ (TR) und mittlere absolute Fehler von $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0049\text{ mm}^2/\text{s}$ (TE) und $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0004\text{ mm}^2/\text{s}$ (TR). Außerdem ergaben sich R^2 -Werte von $R^2=0,9901$ (TE) und $R^2=1,000$ (TR) (vgl. Abb. 7.1.11).

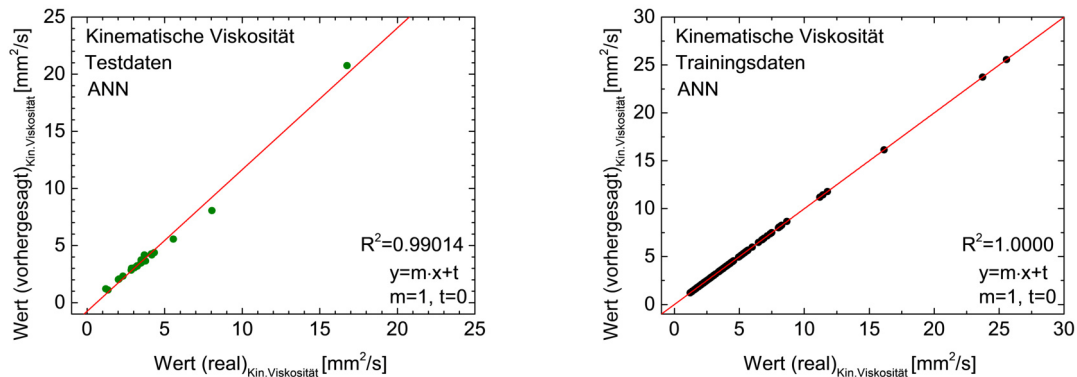


Abbildung 7.1.11: ANN: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der kin. Viskosität.

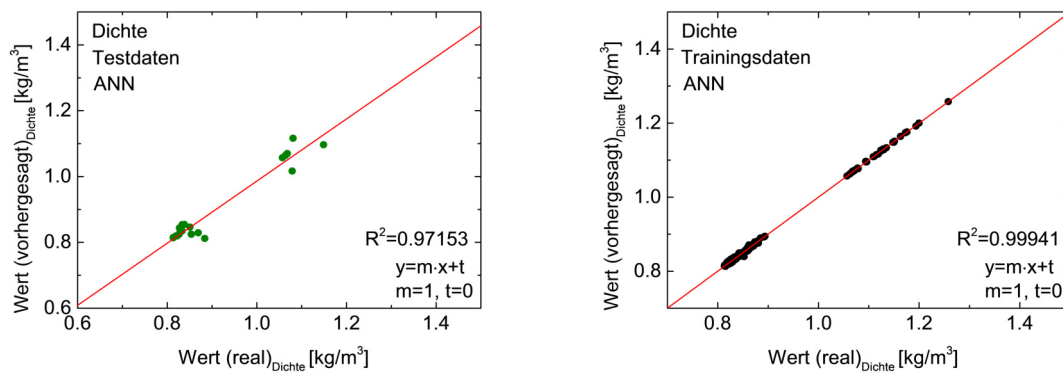


Abbildung 7.1.12: ANN: Realer Wert vs. vorhergesagter Wert der Dichte.

Bei den vorhergesagten Werten der Dichte (vgl. Tabelle 8.55 und 8.70-8.73 (Anhang)) ergaben sich mittlere relative Fehler von $\tilde{\Delta}_{rel}=0,5\%$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{rel}=0,2\%$ (*TR*) und mittlere absolute Fehler von $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0045 \text{ kg/m}^3$ (*TE*) und $\tilde{\Delta}_{abs}=0,0017 \text{ kg/m}^3$ (*TR*). Die berechneten R^2 -Werte sind $R^2=0,9715$ (*TE*) und $R^2=0,9994$ (*TR*) (vgl. Abb. 7.1.12).

Insgesamt zeigt sich, dass die Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk sehr gute Ergebnisse lieferte. Die Bezeichnungen wurden mit einer Genauigkeit von 100 % vorhergesagt und auch die Werte der Alterungszeit, der Säurezahl, der Viskosität und der Dichte konnten mit einer Genauigkeit $\geq 96\%$ vorhergesagt werden. Dadurch zeigt sich eine deutliche Verbesserung gegenüber dem PLS- und dem Random Forest-Algorithmus, denn mit einem ANN ist, im Gegensatz zu den anderen Modellen, auch eine Vorhersage der Säurezahl und der Viskosität mit einem relativen Fehler $<5\%$ möglich.

7.1.3 Vergleich der verschiedenen Algorithmen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Vorhersage verschiedener Parameter (Bezeichnung, Alterungszeit, Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte des Kraftstoffs) mit Hilfe verschiedener Algorithmen der multivariaten Datenanalyse (PLS-Algorithmus), des maschinellen Lernens (Random Forest-Algorithmus) und einer künstlichen Intelligenz (ANN) miteinander verglichen. Dadurch kann ein sinnvolles Sensorkonzept zur Charakterisierung und Vorhersage des Alterungsgrades verschiedener Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen erstellt werden. In Tabelle 7.2 sind verschiedene Parameter aufgezeigt, durch die die Genauigkeit der Vorhersage mit den drei verschiedenen Algorithmen charakterisiert werden kann. Hierbei ist sowohl die Vorhersage der Trainingsdaten (TR) als auch der Testdaten (TE) gezeigt.

Sowohl die Vorhersage der Bezeichnungen der verschiedenen Kraftstoffe als auch die Vorhersage der Alterungszeit mit dem PLS-Algorithmus lieferte unzureichende Ergebnisse. Der a -Wert ist viel zu gering, es konnten nur ~ 5 % der Bezeichnungen korrekt vorhergesagt werden. Der PLS-Algorithmus ist demnach hinsichtlich dieser Problemstellung nicht geeignet. Dies zeigt sich auch an der Vorhersage der Alterungszeit der TE : Ein mittlerer relativer Fehler von 27 % ist zu hoch für eine vernünftige Einschätzung, ob ein Kraftstoff gealtert ist oder nicht. Die Vorhersage der Säurezahl und der kinematischen Viskosität funktionierte mit dem PLS-Algorithmus ebenfalls unzureichend, denn die TE zeigten bei der Vorhersage einen mittleren relativen Fehler von 82 % (Säurezahl) bzw. 17 % (kinematische Viskosität). Lediglich die Vorhersage des Wertes der Dichte funktionierte mit einem mittleren relativen Fehler von 0,3 % (TE) sehr gut mit dem PLS-Algorithmus.

Die PLS ist grundsätzlich ein geeigneter Ansatz zur Datenreduktion, geht allerdings davon aus, dass die Beziehung zwischen den Eingangsdaten und den Parametern, die vorhergesagt werden sollen, überwiegend linear ist. Die unzureichenden Ergebnisse der Vorhersage deuten darauf hin, dass die Zusammenhänge zwischen den Eingangsdaten (NIR-Spektren) und den Parametern die vorhergesagt werden sollten, in hohem Maße nichtlinear waren. Die Dichte bildete hierbei eine Ausnahme: Die Ergebnisse der Vorhersage deuten auf eine Linearität hin.

Tabelle 7.2: Vergleich der Genauigkeit (accuracy a , mittlerer relativer Fehler $\tilde{\Delta}_{rel}$ (Median), mittlerer absoluter Fehler $\tilde{\Delta}_{abs}$ (Median) und Bestimmtheitsmaß R^2 der Vorhersage verschiedener Parameter mit Hilfe verschiedener Auswertelgorithmen: PLS (Partial Least Squares-Algorithmus), Random Forest-Algorithmus und ANN (neuronales Netzwerk, KI). Testdaten: (TE) und Trainingsdaten: (TR).

Parameter	Genauigkeit der Vorhersage	PLS	Random Forest	ANN
Bezeichnung	a	(TE): 0,048 (TR): 0,159	(TE): 0,905 (TR): 1,000	(TE): 1,000 (TR): 1,000
Alterungszeit	$\tilde{\Delta}_{rel}$ [%]	(TE): 27 (TR): 29	(TE): 18 (TR): 7	(TE): 4 (TR): 0
	$\tilde{\Delta}_{abs}$ [h]	(TE): 9 (TR): 22	(TE): 2 (TR): 8	(TE): 1 (TR): 0
	$\tilde{\Delta}_{rel}$ [%]	(TE): 82 (TR): 53	(TE): 13 (TR): 16	(TE): 3,2 (TR): 0,7
	$\tilde{\Delta}_{abs}$ [mg·KOH/g]	(TE): 5,9 (TR): 6,1	(TE): 0,3 (TR): 2,2	(TE): 0,28 (TR): 0,002
Säurezahl	R^2	(TE): 0,7892 (TR): 0,6920	(TE): 0,9112 (TR): 0,9565	(TE): 0,9940 (TR): 1,0000
kin. Viskosität	$\tilde{\Delta}_{rel}$ [%]	(TE): 17 (TR): 17	(TE): 2 (TR): 4	(TE): 0,09 (TR): 0,02
	$\tilde{\Delta}_{abs}$ [mm ² /s]	(TE): 0,6701 (TR): 0,6499	(TE): 0,0663 (TR): 0,1333	(TE): 0,0049 (TR): 0,0004
	R^2	(TE): 0,7575 (TR): 0,7058	(TE): 0,8400 (TR): 0,9474	(TE): 0,9901 (TR): 1,0000
Dichte	$\tilde{\Delta}_{rel}$ [%]	(TE): 0,3 (TR): 0,7	(TE): 0,1 (TR): 0,2	(TE): 0,5 (TR): 0,2
	$\tilde{\Delta}_{abs}$ [kg/m ³]	(TE): 0,0025 (TR): 0,0059	(TE): 0,0007 (TR): 0,0020	(TE): 0,0045 (TR): 0,0017
	R^2	(TE): 0,9927 (TR): 0,9912	(TE): 0,9899 (TR): 0,9884	(TE): 0,9715 (TR): 0,9994

Insgesamt ist die Alterung der Kraftstoffe jedoch ein hochkomplexer, nichtlinearer Prozess, bei dem verschiedene chemische Reaktionen unterschiedlich stark ausgeprägt sind (vgl. Kapitel 6.1 und 6.2). Aus diesem Grund zeigte die Vorhersage mit dem Random Forest-Algorithmus deutlich bessere Werte (vgl. Tab. 7.2), denn beim Random Forest handelt es sich um ein Ensemble-Lernverfahren, das aus einer großen Anzahl einzelner Entscheidungsbäume besteht, welche von Natur aus nichtlineare Modelle sind^[168]. Die Vorhersage der Bezeichnungen lieferte bei ~ 91 % korrekt vorhergesagter Bezeichnun-

gen deutlich bessere Ergebnisse. Die Vorhersage der Alterungszeit und der Säurezahl erwies sich jedoch mit mittleren relativen Fehlern von 18 % (Alterungszeit) bzw. 13 % (Säurezahl) noch immer als unzureichend genau. Dafür zeigte die Vorhersage der kinematischen Viskosität und der Dichte mit einer mittleren Genauigkeit von 98 % (Viskosität) und 99,9 % (Dichte) sehr gute Ergebnisse. Die Vorhersage der Ergebnisse wurde also durch den Random Forest-Algorithmus im Vergleich zur PLS deutlich verbessert, da dieser auch nichtlineare Beziehungen modellieren kann. Allerdings trifft er Entscheidungen basierend auf diskreten Schwellenwerten ^[168]. Es ist also möglich, dass die Abhängigkeiten zwischen den hochdimensionalen kontinuierlichen NIR-Spektren und den zu vorhersagenden Parametern zu komplex sind, um durch den Random Forest-Algorithmus optimal vorhergesagt werden zu können. Eine künstliche Intelligenz, also ein neuronales Netzwerk (ANN) lieferte (trotz der für ein ANN eher geringen Datenmenge) die besten Ergebnisse bei der Vorhersage. Die Bezeichnungen der verschiedenen Kraftstoffe konnten mit einer Genauigkeit von 100 % vorhergesagt werden. Die Alterungszeit konnte mit einem mittleren relativen Fehler von 4 % und die Säurezahl mit einem mittleren relativen Fehler von 3,2 % vorhergesagt werden. Bei der kinematischen Viskosität und der Dichte ergaben sich Fehler von 0,09 % und 0,5 %. Die Genauigkeit wurde durch das ANN im Gegensatz zu den anderen Modellen deutlich verbessert und die Vorhersage führte zu sehr guten Werten. Die ANN sind, im Gegensatz zu den anderen Modellen, in der Lage, selbstständig abstrakte Zusammenhänge aus den Daten zu lernen, indem sie mehrere Schichten von Neuronen durchlaufen ^[168]. Möglicherweise konnte das Modell dadurch selbstständig viel komplexere Zusammenhänge (wie beispielsweise eine Kombination von Wellenlängen, die für eine Vorhersage wichtig sind) erfassen und dadurch eine optimale Vorhersage der Parameter gewährleisten. Das Training eines neuronalen Netzwerks ist aufwändiger als das eines Random Forest-Algorithmus, allerdings zeigen die Ergebnisse, dass mit einem ANN die Vorhersage deutlich verbessert wurde.

Für ein Sensorkonzept zur Charakterisierung verschiedenster Kraftstoffe mit gleichzeitiger Erfassung des Alterungsgrades erweist sich ein Sensor, der nur auf der Nahinfrarotspektroskopie basiert, als äußerst zielführend. Als Auswertalgorithmus empfiehlt sich ein neuronales Netzwerk. Durch das Training dieses Netzwerks ist eine präzise Vorhersage verschiedenster Parameter, also die genaue Charakterisierung (Bezeichnung) des verwendeten Kraftstoffs, die Vorhersage der genauen Alterungszeit, der Säurezahl, der kinematischen Viskosität und der Dichte (mittlere relative Fehler der Werte stets <5 %)

möglich. Durch diese Parameter kann der genaue Alterungsgrad eines Kraftstoffes erfasst werden.

Es ist jedoch wichtig zu erwähnen, dass, um sicherzustellen, dass der Algorithmus auch weitere Kraftstoffe, wie beispielsweise fossiles Benzin, FAME oder HVO, zuverlässig vorhersagen kann, das Trainingsdatenset erweitert werden sollte. Des Weiteren bezieht sich die Alterungszeit, die vorhergesagt werden kann, auf die Zeit der beschleunigten Alterung im Labor, da der Algorithmus mit diesen Daten trainiert wurde. Um zu entscheiden, wie lange ein Kraftstoff tatsächlich in der Realität gealtert ist, wären Versuchsreihen nötig, um die reale Alterungszeit mit der Alterungszeit im Labor zu vergleichen. Dennoch bietet die Vorhersage der in verschiedenen Kraftstoffnormen (DIN EN 228 ^[15], DIN EN 590 ^[16] und DIN EN 14214 ^[17]) festgelegten Parameter Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte einen zuverlässigen Anhaltspunkt, ob ein Kraftstoff noch unproblematisch verwendet werden kann (vgl. Kapitel 4.1.3) und durch die genaue Kenntnis über den verwendeten Kraftstoff kann das Motormanagement auf den Kraftstoff eingestellt werden, um dadurch eine optimale Verbrennung zu gewährleisten.

8. Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und im Hinblick auf die gestellten Fragestellungen diskutiert.

Der Einsatz von regenerativen Kraftstoffe und insbesondere von E-Fuels, kann einen wichtigen Beitrag zur Erreichung der Pariser Klimaziele leisten. Allerdings stellt die Alterung dieser Kraftstoffe eine Herausforderung dar, da sie zu Veränderungen in der Zusammensetzung, den Verbrennungseigenschaften und der Kompatibilität mit anderen Kraftstoffen führen kann. Ebenso können die Alterungsprodukte zu einer Materialunverträglichkeit mit Leitungen oder Dichtungen führen, so dass diese beschädigt werden können. Das Ziel der vorliegenden Studie war deshalb, die thermo-oxidative Alterung ausgewählter, vielversprechender, regenerativer Kraftstoffe detailliert zu untersuchen, um zu bewerten, ob sich deren chemische Zusammensetzung oder die in den relevanten Kraftstoffnormen (DIN EN 228 ^[15], DIN EN 590 ^[16] und DIN EN 14214 ^[17]) definierten Parameter durch die Alterung verändern und dadurch die Einsatzfähigkeit der Kraftstoffe beeinträchtigt wird.

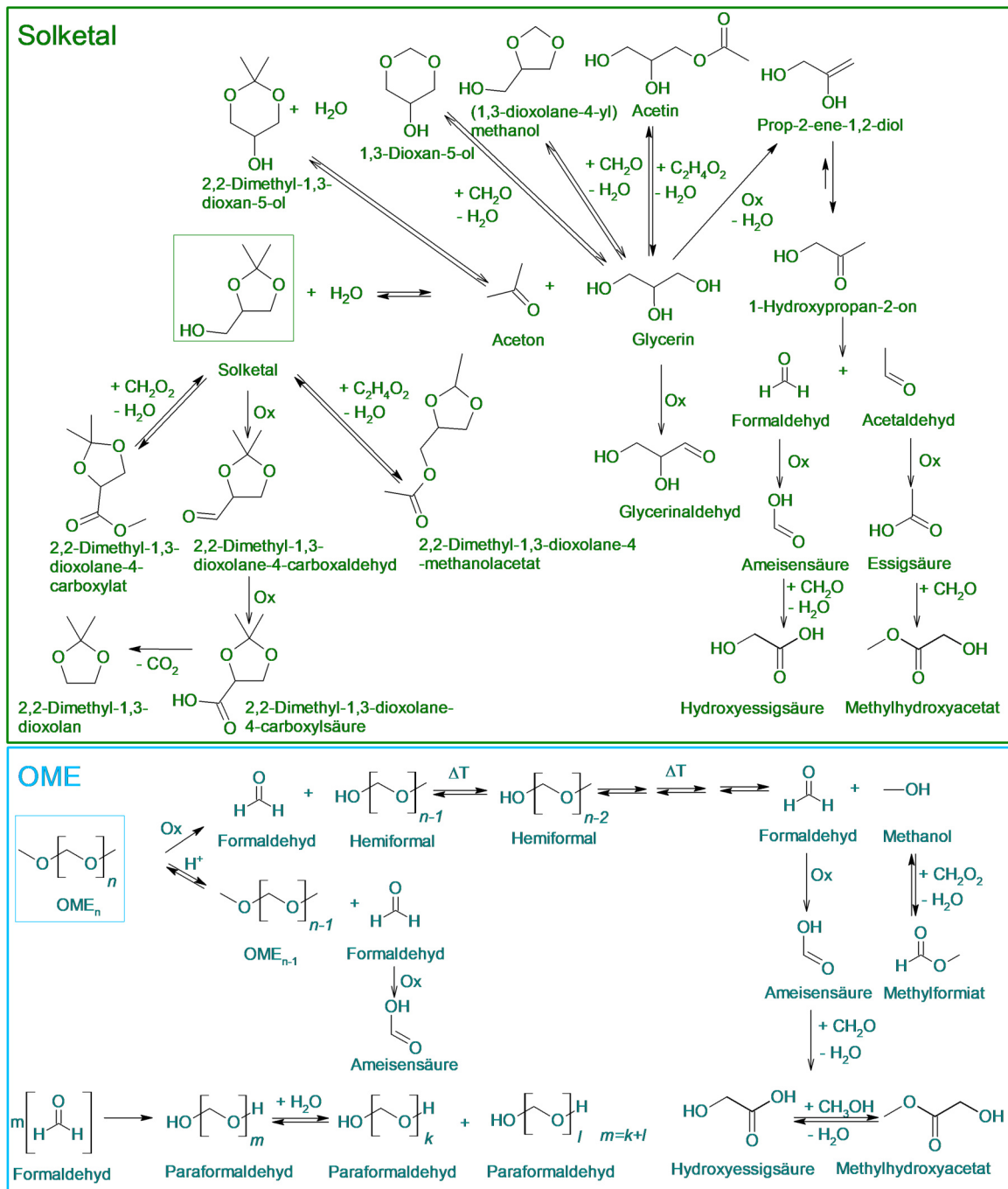
Des Weiteren sollte ein Sensorkonzept entwickelt werden, um verschiedene Kraftstoffe zu klassifizieren und deren Alterungsgrad zu bestimmen. Eine solche Sensorik könnte im Fahrzeug oder in Tanklagern eingesetzt werden, um zu detektieren, welcher Kraftstoff im Verbrennungsmotor zum Einsatz kommt und ob dieser bereits gealtert ist oder noch problemlos verwendet werden kann.

Zwei äußerst vielversprechende Kraftstoffkomponenten sind Solketal und OME (Oxymethylenether). Solketal weist aufgrund seines hohen Sauerstoffgehalts ein verringertes Potential zur Rußbildung sowie verbesserte Kaltfließ Eigenschaften auf, während der E-Fuel OME aufgrund des Fehlens von C–C-Bindungen (nahezu) rußfrei verbrennt. Allerdings erfüllen weder Solketal noch OME in reiner Form alle Parameter der Kraftstoffnorm DIN EN 590 ^[16], sodass geeignete Mischungen erforderlich sind. Um zu bewerten, ob

sich die Zusammensetzung der Kraftstoffkomponenten infolge der Alterung verändert und damit die Einsatzfähigkeit beeinträchtigt wird, wurde in dieser Arbeit die thermo-oxidative Alterung dieser beiden Kraftstoffkomponenten, sowohl in Reinform als auch in Mischungen mit unterschiedlichen Volumenverhältnissen (3:1, 1:1, 1:3) (vol%), detailliert untersucht. Die Untersuchung beinhaltete die Aufklärung der Reaktionspfade der Entstehung der Alterungsprodukte und kinetische Untersuchungen. Hierzu wurden die reinen Kraftstoffe und die Mischungen mit der offenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.2) bis zu 144 h gealtert und die Alterungsprodukte mit Hilfe von GCMS-Messungen (vgl. Kapitel 5.2.1) analysiert und zusätzlich Säurezahl-, Viskositäts- und Dichtemessungen (vgl. Kapitel 5.2.3 und 5.2.4) durchgeführt, um die Auswirkungen der Alterung auf die Kraftstoffe auch auf makroskopischer Ebene zu charakterisieren.

Die Ergebnisse zeigen, dass weder Solketal, noch OME stabil gegenüber thermo-oxidativer Alterung blieben und sich eine Vielzahl verschiedener Alterungsprodukte gebildet hat (vgl. Abb. 8.0.1). Durch eine Hydrolyse spaltete sich Solketal in dessen Synthese-Edukte Glycerin und Aceton, die wiederum, ebenso wie Solketal selbst, durch verschiedene Reaktionen wie Oxidation, oxidative C-C-Bindungsspaltung, Veresterung und Decarboxylierung zu Aldehyden (z.B. 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxaldehyd), Säuren (z.B. Ameisensäure oder Essigsäure), Estern (z.B. Acetin oder 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylat) und weiteren Verbindungen umgesetzt wurden. Die Alterung von OME führte aufgrund säurekatalysierter und oxidativer Zersetzung zu einer Abnahme der längerketigen OME (OME_{3-6}), einer Zunahme der kurzkettigen OME (OME_{1-2}) sowie zur Bildung von Methanol und Formaldehyd. Letzteres konnte weiter zu Ameisensäure oxidiert werden, die wiederum mit Methanol zu Methylformiat verestert wurde. Alternativ führte das während der Alterung entstandene Formaldehyd zu einer Entstehung des Feststoffs Paraformaldehyd infolge von Polymerisationsprozessen. Bei der Alterung der Mischungen sind die selben Produkte wie bei der Alterung der reinen Kraftstoffe entstanden, jedoch änderte sich der zeitliche Verlauf der jeweiligen Konzentrationen je nach Mischung.

Die während der Alterung auftretende Veränderung der molekularen Zusammensetzung der Kraftstoffe kann eine Veränderung ihrer Polarität bewirken und dadurch die Mischbarkeit mit Wasser beeinflussen. Darüber hinaus können sowohl Verluste an chemisch gebundener Energie als auch veränderte Wechselwirkungen mit kraftstoffführenden Materialien auftreten, was die Einsatzfähigkeit der Kraftstoffe erheblich beeinträchtigen kann.



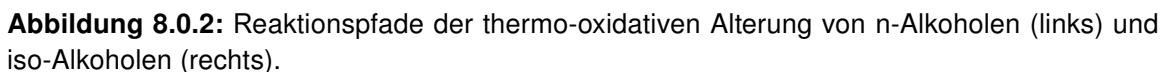
Die kinetischen Untersuchungen zeigten eine unterschiedlich starke Verringerung der Konzentration von Solketal um ~50-99 %, sowohl bei den Mischungen als auch bei der Alterung in reiner Form. Weiterhin zeigte sich eine Zunahme verschiedener Alterungspro-

dukte wie beispielsweise Glycerin, Aceton oder 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylat. Die Konzentration der OME₃₋₆ zeigte eine Abnahme um ~45-65 % während der Alterung, die Konzentration der OME₁₋₂ nahm während der Alterung um ~2-51 % zu. Hierbei wies die 3:1-Mischung eine deutlich höhere Stabilität auf als die anderen Mischungen oder das reine OME.

Des Weiteren zeigte sich bei der Alterung von reinem OME und bei allen Mischungen, mit Ausnahme der 3:1-Mischung, eine Bildung von Paraformaldehyd. Dieser als Präzipitat ausfallende Feststoff erweist sich als problematisch für den Einsatz, da das Präzipitat den Kraftstofffilter verstopfen und zu Schäden führen kann. Die zusätzlich durchgeführten Säurezahl-, Viskositäts- und Dichtemessungen (vgl. Kapitel 5.2.3 und 5.2.4) zeigten, sowohl bei der Alterung von reinem Solketal als auch bei der Alterung von reinem OME und allen Mischungen, eine Zunahme aller gemessenen Kraftstoffparameter. Jedoch zeigte sich, dass der Wert der Viskosität der 3:1- und der 2:1-Mischung bis zu einer Alterungszeit von 72 h innerhalb der in der Kraftstoffnorm DIN EN 590 ^[16] festgelegten Grenzwerte blieb.

Aufgrund der verbesserten Stabilität der 3:1-Mischung gegenüber thermo-oxidativer Alterung könnte diese eine vielversprechende Option für zukünftige Kraftstoffe darstellen. Darüber hinaus könnten auch ternäre Gemische aus OME, Solketal (3:1) und weiteren regenerativen Kraftstoffen eine vielversprechende Möglichkeit für nachhaltige Kraftstoffkonzepte sein.

Auch Alkohole sind vielversprechende Kraftstoffe oder Beimischkomponenten in Kraftstoffen, denn diese können regenerativ erzeugt werden und ihr Einsatz weist Vorteile bei der Verbrennung auf. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Alterung verschiedener Alkohole untersucht. Als Vertreter der linearen Alkohole wurden hierbei der kürzerkettige Alkohol 1-Hexanol und der längerkettige Alkohol 1-Octanol untersucht, der Vertreter der iso-Alkohole war 2-Hexanol. Das Ziel war die Stabilität der Alkohole in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge und Position der Hydroxygruppe zu bewerten. Hierfür wurden die Alkohole sowohl mit der offenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.2) bis zu 192 h gealtert, um kinetische Untersuchungen an der flüssigen Phase der gealterten Kraftstoffe durchzuführen als auch mit der geschlossenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.3), um die Kohlenstoff-Massenbilanzierung der flüssigen Phase und der Gasphase der bis 120 h gealterten Kraftstoffe zu schließen. Die entstandenen Alterungsprodukte wurden durch GC-MS-Messungen (vgl. Kapitel 5.2.1) detektiert und es wurden zusätzlich Viskositäts-



Bei der Alterung der n-Alkohole wurde eine Vielzahl an Alterungsprodukten gebildet (vgl. Abb. 8.0.2 links). Durch die Oxidation der n-Alkohole entstanden Aldehyde, die weiter zu Carbonsäuren oxidiert wurden und aus den entstandenen Säuren konnten durch oxidative C-C-Bindungsspaltung weitere Produkte entstehen: Kürzerkettige Carbonsäuren und kürzerkettige n-Alkohole. Letztere konnten ihrerseits zu Aldehyden und weiter zu Carbonsäuren oxidiert werden. Außerdem konnten aus den Säuren durch oxidative Decarboxy-

lierung kürzerkettige n-Alkohole entstehen. Sämtliche entstandene Säuren konnten mit den ursprünglich vorhandenen n-Alkoholen verestert werden, weshalb eine Vielzahl an Estern als Alterungsprodukte detektiert wurde.

Auch die hier infolge der Alterung auftretende Veränderung der molekularen Zusammensetzung der Alterung kann sich als problematisch erweisen. Die Entstehung der Ester bewirkt eine Verringerung der Polarität und führt zu einer Veränderung der Löslichkeit, was gerade in Kraftstoffmischungen problematisch sein kann.

Die kinetischen Untersuchungen der beiden n-Alkohole zeigen, dass sich die Konzentration von 1-Hexanol mit steigender Alterungszeit stetig verringert hat, bis zu einem Wert von ~65 % der Ausgangskonzentration nach 192 h Alterungszeit. Die Konzentrationen der entstandenen Aldehyde nahm mit steigender Alterungszeit bis zu einem Maximum zu und anschließend wieder ab, während die Konzentration sämtlicher entstandener Säuren mit steigender Alterungszeit zunahm. Das Selbe zeigte sich bei den Konzentrationen der Ester. Bei der Alterung von 1-Octanol zeigte sich, dass dessen Konzentration mit steigender Alterungszeit stetig abnahm bis zu einem Wert von ~27 % der ursprünglichen Konzentration. Die entstandenen Produkte zeigten einen ähnlichen Verlauf wie bei 1-Hexanol, allerdings entstanden durch die zusätzlichen zwei C-Atome des 1-Octanol-Moleküls mehr verschiedene Produkte.

Bei der Alterung des iso-Alkohols 2-Hexanol entstanden während der Alterung deutlich weniger Produkte als bei der Alterung der n-Alkohole. Durch die Oxidation des iso-Alkohols entstand ein Keton, welches zwar nicht weiter oxidiert werden, jedoch durch oxidative Bindungsspaltung der zum Keton benachbarten C-C Bindung in kürzerkettige n-Alkohole und kürzerkettige Carbonsäuren umgewandelt werden konnte. Die C-C Bindung wird durch die C=O-Bindung im Keton stärker polarisiert als durch eine C-OH-Bindung im Alkohol, wodurch die oxidative C-C-Bindungsspaltung begünstigt wird ^[191]. Die n-Alkohole konnten zu Aldehyden und weiter zu Säuren oxidiert werden und aus den Säuren konnten entweder durch oxidative Decarboxylierung kürzerkettige n-Alkohole oder durch Veresterung mit dem ursprünglich vorhandenem 2-Hexanol Ester gebildet werden (vgl. Abb. 8.0.2 rechts). Die oxidative C-C-Bindungsspaltung ist aufgrund der Bindungsenergien ($\Delta_D H_{(25^\circ C)} = 370 \text{ kJ/mol}$ ^[192]) deutlich unwahrscheinlicher als eine direkte Oxidation, die allerdings im Fall eines Ketons nicht möglich ist. Dadurch konnte die Entstehung von weniger Alterungsprodukten bei der Alterung der iso-Alkohole im Vergleich zu den n-Alkoholen erklärt werden. Die kinetischen Untersuchungen zeigten, dass sich die Konzentration von 2-Hexanol mit steigender Konzentration bis auf einen Wert von

~79 % der Anfangskonzentration verringert hat, während die Konzentration des Ketons, der Säuren und der Ester mit steigender Alterungszeit zunahmen.

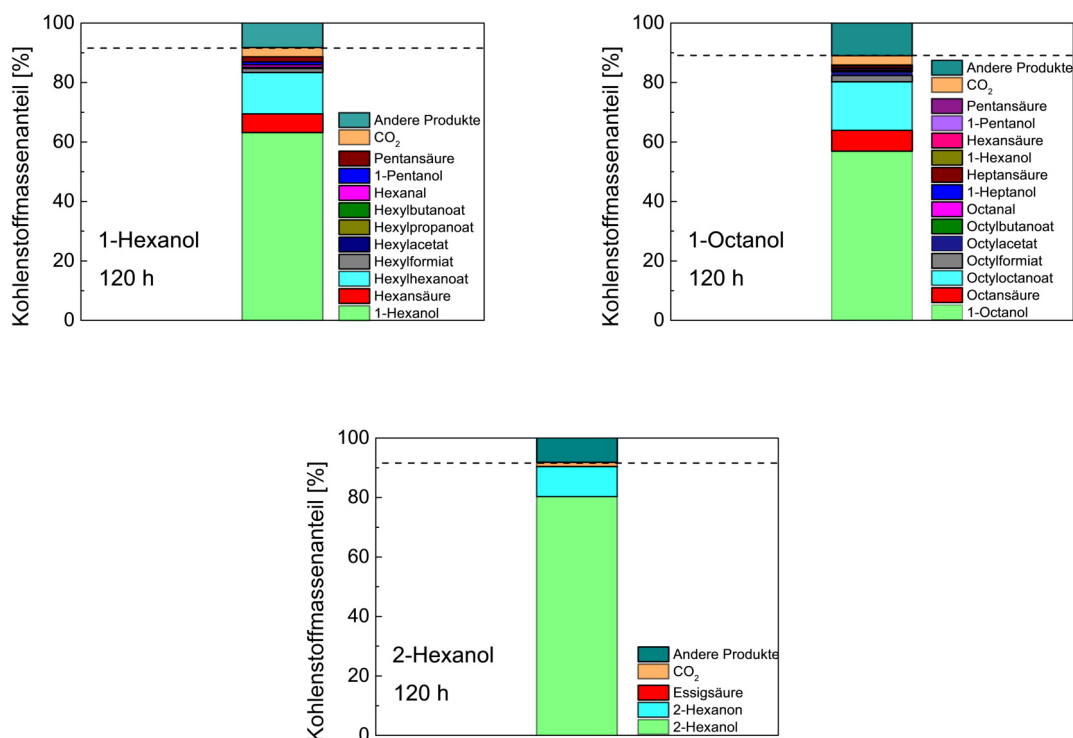


Abbildung 8.0.3: Kohlenstoffmassenbilanzierung der thermo-oxidativen Alterung (120 h) von 1-Hexanol (oben links), 1-Octanol (oben rechts) und 2-Hexanol (unten) [193].

Durch die Kohlenstoffmassenbilanzierung (vgl. Abb. 8.0.3) konnten die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung bestätigt und erweitert werden. Es zeigte sich bei der Alterung (in der geschlossenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.3)) von 1-Hexanol, dass nach 120 h Alterungszeit noch 63,21 m% von 1-Hexanol vorhanden waren. Weiterhin wurden 0,86 m% des Aldehyds Hexanal und 7,98 m% Säuren gebildet, wobei die Hexansäure hierbei den größten Anteil hatte. Außerdem wurden 0,92 m% 1-Pentanol und insgesamt 15,67 m% Ester gebildet. Der Ester aus 1-Hexanol und Hexansäure (Hexylhexanoat) war mit 13,93 m% das Hauptprodukt. Aufgrund der Decarboxylierung wurden 3,10 m% Kohlendioxid in der Gasphase gebildet, die restlichen 8,26 m% waren nicht quantifizierbare Produkte wie weitere Aldehyde, kürzerkettige Alkohole und Ester. Die Ergebnisse der Kohlenstoffmassenbilanzierung von 1-Octanol zeigen, dass nach einer Alterungszeit von

120 h noch 56,92 m% des Eduktes vorhanden waren. Des Weiteren entstanden 0,56 m% Octanal und insgesamt 8,02 m% Säuren, wobei 6,99 m% Octansäure gebildet wurde. Das gebildete Hauptprodukt war mit 16,32 m% der Ester Octyloctanoat (aus 1-Octanol und Octansäure). Weiterhin wurden 3,83 m% weitere Ester, 0,29 m% kürzerkettige n-Alkohole und 3,34 m% an CO₂ gebildet. Die nicht quantifizierbaren restlichen 11,00 m% waren weitere Ester, kürzerkettige n-Alkohole und Aldehyde. Die Ergebnisse der Kohlenstoffmassenbilanzierung von 2-Hexanol zeigen, dass noch 80,33 m% des Eduktes nach einer Alterungszeit von 120 h vorhanden waren. Weiterhin wurden 10,09 m% des Ketons 2-Hexanon, 0,03 m% Säuren und 1,40 m% an CO₂ gebildet. Die 8,15 m% an nicht quantifizierbaren Produkten waren z.B. Ester.

Ergänzend wurden Viskositäts- und Säurezahlmessungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Säurezahl der Alterungsprodukte von 2-Hexanol nach 192 h auf einen maximalen Wert von 67,61 mg·KOH/g anstieg. Die Alterungsprodukte von 1-Octanol zeigten einen Anstieg auf einen maximalen Wert von 56,52 mg·KOH/g und bei 2-Hexanol auf einen maximalen Wert von 2,41 mg·KOH/g. Der jeweilige Anstieg war auf eine Entstehung von freien Carbonsäuren während der Alterung zurückzuführen. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen zeigen, dass die kinematische Viskosität während der Alterung von 1-Hexanol um ~34 % nach 192 h verringert wurde. Des Weiteren zeigte sich eine Verringerung von ~28 % nach 192 h Alterungszeit von 1-Octanol und um ~53 % bei der Alterung von 2-Hexanol. Die jeweilige Abnahme der Viskosität ist auf die Entstehung von Estern und des Ketons 2-Hexanol, sowie auf die Entstehung kurzkettiger Produkte zurückzuführen.

Insgesamt zeigen die Experimente, dass der iso-Alkohol eine höhere Stabilität gegenüber thermo-oxidativer Alterung aufwies als die n-Alkohole und dass die Stabilität mit steigender Kettenlänge abnahm. Es lässt sich also folgende Stabilität ableiten:

$$Stabilität_{n-Alkohol(langkettig)} < Stabilität_{n-Alkohol(kürzerkettig)} < Stabilität_{iso-Alkohol}$$

was bedeutet, dass 1-Octanol eine geringere Stabilität gegenüber thermo-oxidativer Alterung zeigt als 1-Hexanol, während 2-Hexanol die höchste Stabilität aufweist.

Diese Ergebnisse liefern wertvolle Erkenntnisse für die Auswahl geeigneter Alkohole im Kontext nachhaltiger Kraftstoffanwendungen. Aufgrund ihrer erhöhten Stabilität gegenüber thermo-oxidativer Alterung stellen iso-Alkohole eine vielversprechende Alternative zu n-Alkoholen dar und sollten bevorzugt als regenerative Kraftstoffe oder in Kraftstoff-

mischungen eingesetzt werden.

In dieser Arbeit wurden die Alterungsprozesse regenerativer Kraftstoffe detailliert analysiert. Der Einsatz geeigneter Antioxidantien (vgl. Kapitel 4.2) kann diese Prozesse verlangsamen und so die Funktionsfähigkeit der Kraftstoffe länger sichern. Daher wurden Untersuchungen mit dem auf Benzophenoxazin basierenden Farbstoff Nilrot durchgeführt. Es wurden 50 ppm Nilrot zu den beiden n-Alkoholen 1-Hexanol und 1-Octanol zugegeben und die so markierten Alkohole mit der offenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.2) bis 192 h gealtert. Die entstandenen Alterungsprodukte wurden durch FT-IR-Messungen (vgl. Kapitel 5.2.5), Fluoreszenzmessungen (vgl. Kapitel 5.2.6) so wie Messungen der Säurezahl und der Viskosität (vgl. Kapitel 5.2.3 und 5.2.4) analysiert. Die Ergebnisse zeigen eine antioxidative Wirkung von Nilrot auf die Kraftstoffe. Durch die Zugabe von 55 ppm Nilrot wurde die Bildung von Säuren und Estern während der Alterung von 1-Hexanol und 1-Octanol unterdrückt bzw. stark verlangsamt. Des Weiteren zeigte sich, dass während der Alterung der markierten Alkohole kein Anstieg der Säurezahl und keine Veränderung der kinematischen Viskosität auftrat. Durch einen Vergleich mit dem Antioxidans BHT (Butylhydroxytoluol) konnte die antioxidative Wirkung von Nilrot bestätigt werden, da Nilrot den Verlauf der Alterung von 1-Octanol und fossilem Dieselmotor Kraftstoff (B0) in ähnlichem Maß beeinflusst hat, wie BHT.

Für den zukünftigen Einsatz erneuerbarer Kraftstoffe ist es außerdem von zentraler Bedeutung, sicherzustellen, dass in Verbrennungsmotoren tatsächlich ausschließlich diese eingesetzt werden. Eine Kraftstoffmarkierung mit einem geeigneten Fluoreszenzmarker und einer entsprechenden Sensorik kann hierzu einen entscheidenden Beitrag leisten. Auch hierfür eignet sich der Farbstoff Nilrot. Es wurden verschiedene fossile und regenerative Kraftstoffe mit 50 ppm des Farbstoffs markiert und die Fluoreszenzspektren (vgl. Kapitel 5.2.6) der Kraftstoffe im unmarkierten und markierten Zustand gemessen. Bei den Kraftstoffen handelte es sich um fossilen Dieselmotor Kraftstoff (B0 und B7), fossiles Benzin (E10), einen MtG (Methanol-to-Gasoline)-Kraftstoff, der als regenerativer Kraftstoff in Ottomotoren Anwendung finden könnte, OME, HVO (hydrierte Pflanzenöle), welche in Dieselmotoren eingesetzt werden können und die beiden Alkohole 1-Hexanol und 1-Octanol. Die Fluoreszenzmessungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex}=405$ nm durchgeführt, da bei dieser Wellenlänge in einem Sensor eine kostengünstige blaue Laserdiode verwendet werden könnte.

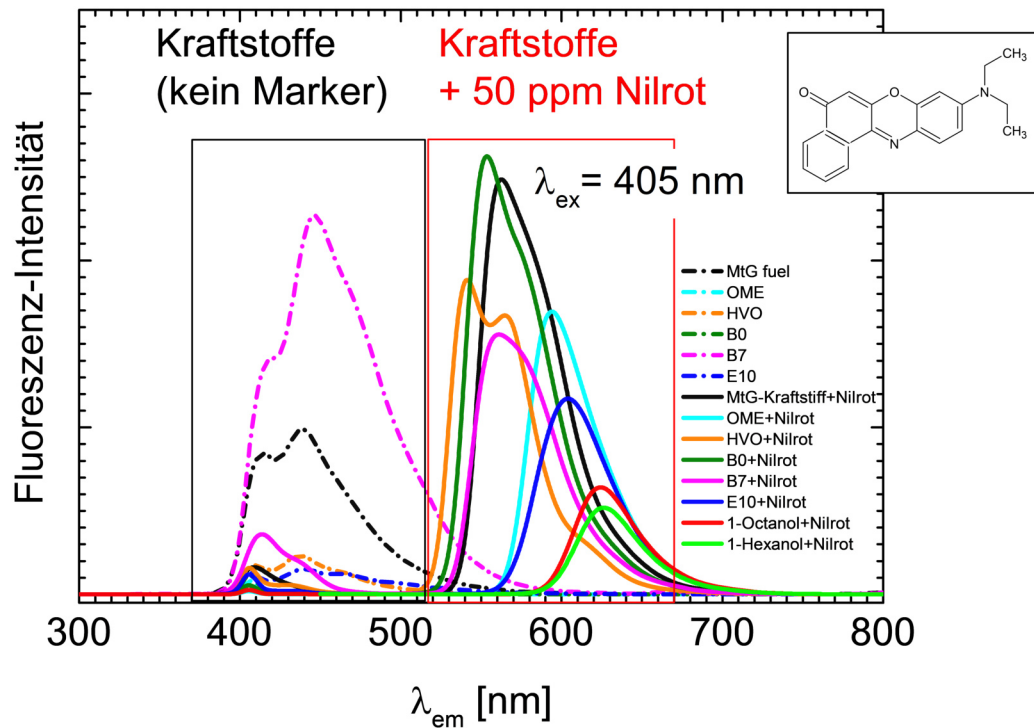


Abbildung 8.0.4: Fluoreszenzemissionsspektren verschiedener fossiler und regenerativer Kraftstoffe (unmarkiert und mit Nilrot markiert) bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{ex}=405$ nm [194].

Die Ergebnisse zeigen, dass die unmarkierten Kraftstoffe lediglich in einem Bereich von 400-550 nm fluoreszierten, während die markierten Kraftstoffe eine Fluoreszenzemission bei 550-650 nm zeigten (vgl. Abb. 8.0.4). Die jeweiligen Emissionsmaxima der Kraftstoffe im unmarkierten und markierten Zustand waren klar unterscheidbar, wodurch dieses Sensorkonzept für eine einfache Differenzierung der verschiedenen Kraftstoffe geeignet ist. Es könnte beispielsweise dafür eingesetzt werden, um in Zukunft klimaneutrale Kraftstoffe eindeutig von nicht klimaneutralen Kraftstoffen zu unterscheiden, wenn entweder die klimaneutralen oder die nicht klimaneutralen Kraftstoffe mit Nilrot markiert werden. Die Voraussetzung hierfür ist natürlich die vollständige Löslichkeit von Nilrot in dem jeweiligen Kraftstoff. Ein auf der Fluoreszenzspektroskopie basierender Sensor im Fahrzeug könnte dann anhand des Fluoreszenzspektrums des verwendeten Kraftstoffs eindeutig detektieren, ob besagtes Fahrzeug klimaneutral betrieben wird.

Obwohl sich ein Sensor, der auf der Fluoreszenzspektroskopie basiert, zur Klassifizierung verschiedener Kraftstoffe eignet, wird hierfür ein (kostenintensiver) Fluoreszenzmarker benötigt. Daher ist eine weitere Methode wünschenswert, um verschiedene Kraftstoffe zuverlässig zu charakterisieren und zusätzlich ihren Alterungsgrad zu bestimmen, um damit sicherzustellen, dass ein Kraftstoff noch unproblematisch verwendet werden kann. Eine kostengünstige Methode bietet eine auf der Nahinfrarotspektroskopie basierende Sensorik. Diese bietet außerdem den Vorteil, dass damit die Kraftstoffe selbst untersucht werden ohne einen Zusatzstoff (Fluoreszenzmarker), was auch die Fälschungssicherheit erhöht.

In dieser Arbeit wurde eine geeignete Methode entwickelt, um auf Basis von Nahinfrarotspektren sowohl die Bezeichnung des jeweiligen Kraftstoffs als auch verschiedene Parameter zur Bestimmung des Alterungsgrades vorherzusagen. Dazu zählt zum einen die genaue Alterungszeit des Kraftstoffs und zum anderen die in verschiedenen Kraftstoffnormen (DIN EN 228 ^[15], DIN EN 590 ^[16] und DIN EN 14214 ^[17]) festgelegten Parameter Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte.

Für die Entwicklung wurden 21 verschiedenen Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen (fossiler Dieselkraftstoff, verschiedene n- und iso-Alkohole, sowie OME, Solketal und deren Mischungen) mit Hilfe der offenen Alterungsapparatur (vgl. Kapitel 5.1.2) für bis zu 192 h gealtert, wobei alle 24 h eine gealterte Probe entnommen wurde. Die Nahinfrarotspektren (vgl. Kapitel 5.2.7) sowie die Säurezahl, die kinematische Viskosität und die Dichte (vgl. Kapitel 5.2.3 und 5.2.4) der insgesamt 156 Proben wurden gemessen und dienten als Datenbasis. Auf dieser Grundlage wurde die Vorhersage mit Hilfe verschiedener Auswertalgorithmen untersucht, wobei die Ergebnisse zeigten, dass der Zusammenhang zwischen den NIR-Spektren und den Parametern, die vorhergesagt werden sollten, viel zu komplex für einen klassischen Analyseansatz ist. Deshalb wurden verschiedene auf maschinellem Lernen und künstlicher Intelligenz basierende Algorithmen (PLS-Algorithmus, Random Forest-Algorithmus und ein neuronales Netzwerk) getestet.

Hierbei lieferte die Vorhersage mit einem neuronalen Netzwerk (ANN) die besten Ergebnisse, denn es zeigte sich sowohl die höchste Genauigkeit als auch die geringsten mittleren relativen Fehler der vorhergesagten Kraftstoffparameter (stets <5%) (vgl. Tab. 8.1).

Tabelle 8.1: Vergleich der Genauigkeit (accuracy a und mittlerer relativer Fehler $\tilde{\Delta}_{rel}$ (Median)) der Vorhersage verschiedener Kraftstoffparameter mit Hilfe verschiedener Auswertelgorithmen: PLS (Partial Least Squares-Algorithmus), Random Forest-Algorithmus und ANN (neuronales Netzwerk, KI).

Parameter	Genauigkeit der Vorhersage	PLS	Random Forest	ANN
Bezeichnung	a	(TE): 0,048	(TE): 0,905	(TE): 1,000
Alterungszeit	$\tilde{\Delta}_{rel}$ [%]	(TE): 27	(TE): 18	(TE): 4
Säurezahl	$\tilde{\Delta}_{rel}$ [%]	(TE): 82	(TE): 13	(TE): 3,2
kin. Viskosität	$\tilde{\Delta}_{rel}$ [%]	(TE): 17	(TE): 2	(TE): 0,09
Dichte	$\tilde{\Delta}_{rel}$ [%]	(TE): 0,3	(TE): 0,1	(TE): 0,5

Es zeigte sich also, dass ein auf der Nahinfrarotspektroskopie basierender Sensor sehr gut zur genauen Charakterisierung eines gemessenen Kraftstoffs sowie zur Bestimmung von dessen Alterungsgrad geeignet, wenn als Auswertelgorithmus ein neuronales Netzwerk verwendet wird. Dadurch ist eine präzise Vorhersage der genauen Bezeichnung des Kraftstoffs sowie die Vorhersage der genauen Alterungszeit, der Säurezahl, der kinematischen Viskosität und der Dichte möglich. Die vorhergesagte Alterungszeit bezieht sich jedoch auf die Zeit der beschleunigten Alterung im Labor. Um zu entscheiden, wie lange ein Kraftstoff tatsächlich in der Realität gealtert ist, wären Versuchsreihen nötig, um die reale Alterungszeit mit der Alterungszeit im Labor zu vergleichen. Dennoch bietet die Vorhersage der in verschiedenen Kraftstoffnormen (DIN EN 228 ^[15], DIN EN 590 ^[16] und DIN EN 14214 ^[17]) festgelegten Parameter Säurezahl, kinematische Viskosität und Dichte einen zuverlässigen Anhaltspunkt, ob ein Kraftstoff noch unproblematisch verwendet werden kann. Durch die genaue Kenntnis über den verwendeten Kraftstoff kann das Motormanagement auf den Kraftstoff eingestellt werden, um dadurch eine optimale Verbrennung zu gewährleisten. Um auch die zuverlässige Vorhersage weiterer Kraftstoffe, wie beispielsweise fossiles Benzin oder FAME, zu gewährleisten, sollte die Datenbasis für das neuronale Netzwerk erweitert werden.

Zusammenfassend tragen die durchgeführten Studien wesentlich zur technischen Realisierung des Einsatzes regenerativer Kraftstoffe, insbesondere E-Fuels, bei. Für deren zukünftige Nutzung ist ein fundiertes Verständnis der Lagerstabilität und der Alterungsprozesse unverzichtbar, da nur so ein sicherer und effizienter Einsatz gewährleistet werden kann.

den kann. Die entwickelte Sensorik ermöglicht hierbei eine zuverlässige Detektion des Alterungsgrades und stellt damit ein wichtiges Instrument zur Qualitätssicherung dar. Darüber hinaus liefern die detaillierten Alterungsuntersuchungen eine wertvolle Grundlage für die gezielte Auswahl geeigneter Kraftstoffe im Kontext nachhaltiger Kraftstoffanwendungen.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Pütz. European policy on future road mobility - technology neutrality right of way or headed in the wrong direction? *Mobility and Vehicle Mechanics*, 48(2):1–18, 2022.
- [2] N. Mac Dowell, P. S. Fennell, N. Shah, and G. C. Maitland. The role of co2 capture and utilization in mitigating climate change. *Nature Climate Change*, 7(4):243–249, 2017.
- [3] F. Ausfelder and K. Wagemann. Power-to-fuels: E-fuels as an important option for a climate-friendly mobility of the future. *Chemie Ingenieur Technik*, 92(1-2):21–30, 2020.
- [4] P. Runge, C. Sölch, J. Albert, P. Wasserscheid, G. Zöttl, and V. Grimm. Economic comparison of different electric fuels for energy scenarios in 2035. *Applied Energy*, 233-234:1078–1093, 2019.
- [5] D. Freire Ordóñez, T. Halfdanarson, C. Ganzer, N. Shah, N. Mac Dowell, and G. Guillén-Gosálbez. Evaluation of the potential use of e-fuels in the european aviation sector: a comprehensive economic and environmental assessment including externalities. *Sustainable energy & fuels*, 6(20):4749–4764, 2022.
- [6] Z. Allam, S. E. Bibri, and S. A. Sharpe. The rising impacts of the covid-19 pandemic and the russia-ukraine war: Energy transition, climate justice, global inequality, and supply chain disruption. *Resources*, 11(11):99, 2022.
- [7] F. Pradelle, S. L. Braga, Martins, A. R. F. A., F. Turkovics, and R. N. C. Pradelle. Gum formation in gasoline and its blends: A review. *Energy & Fuels*, 29(12):7753–7770, 2015.

- [8] R. C. C. Pereira and V. M. D. Pasa. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. *Fuel*, 85(12-13):1860–1865, 2006.
- [9] I. M. Rizwanul Fattah., H. H. Masjuki, M. A. Kalam, M. A. Hazrat, B. M. Masum, S. Imtenan, and A. M. Ashraful. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30:356–370, 2014.
- [10] E. Christensen and R. L. McCormick. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*, 128:339–348, 2014.
- [11] L. A. Doré. *Strategische Planung von Wertschöpfungsnetzwerken zur Produktion von synthetischen Kraftstoffen auf Basis erneuerbarer Energien: Ein Ansatz unter Berücksichtigung saisonaler Schwankungen der Inputs*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2021.
- [12] L. Witzke. *Alternative Kraftstoffe für die dieselmotorische Verbrennung aus kohlenhydrathaltigen Biomassen und basierend auf bio- und chemisch-katalytischen Herstellverfahren*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2017.
- [13] M. Hilgers. *Alternative Antriebe und Ergänzungen zum konventionellen Antrieb*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2016.
- [14] I. Blei. *Alternative Kraftstoffe im variablen Pkw-Dieselmotor*, volume 7 of *Fuels Joint Research Group*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 2014.
- [15] Din-en 228, 2017.
- [16] Din-en 590, 2017.
- [17] Din-en 14214, 2014.
- [18] M. Albrecht. *Einflüsse der Kraftstoffzusammensetzung sowie erneuerbarer Kraftstoffkomponenten auf die Verbrennung und Emissionen eines Ottomotors*, volume 28 of *Fuels Joint Research Group*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 2020.
- [19] A. Mork. *Brennverfahren mit Kompressionszündung für alternative Kraftstoffe*. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2011.

-
- [20] H. Bauer, K.-H. Dietsche, T. Jäger. *Bosch Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, 25 edition, 2003.
- [21] G. P. Merker, editor. *Grundlagen Verbrennungsmotoren: Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung : mit 31 Tabellen*. ATZ-MTZ Fachbuch. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 4., überarb. und aktualisierte aufl. edition, 2009.
- [22] H. Tschöke, K. Mollenhauer, and R. Maier. *Handbuch Dieselmotoren*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2018.
- [23] V. Pirouzfar, M. Narimani, A. Fayyazbakhsh, C.-H. Su, and M. Gharebaghi, editors. *Gasoline Additives*. De Gruyter, 2022.
- [24] K. Reif. *Gasoline Engine Management: Systems and Components*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2015.
- [25] S. Schemme. *Techno-ökonomische Bewertung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus H₂ und CO₂*, volume 511 of *Energie & Umwelt*. Schriften des Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2020.
- [26] F. Bär. *Entwicklung eines Kraftstoffs mit hohem Biogenitätsgehalt, hoher Oxidationsstabilität und geringen Stickoxidemissionen*, volume 24 of *Fuels Joint Research Group*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 2018.
- [27] S. P. Srivastava and J. Hancsok. *Fuels and Fuel-Additives*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.
- [28] T. Bierkandt, M. Severin, S. Ehrenberger, and M. Köhler. Klimaneutrale synthetische kraftstoffe im verkehr.
- [29] J. Adolf, H. Fehrenbach, U. Fritsche, and D. Liebig. Welche rolle können biokraftstoffe im verkehrssektor spielen? *Wirtschaftsdienst*, 93(2):124–131, 2013.
- [30] J. Krahel and A. Munack, P. Eilts, J. Bünger, editors. *Parametrisierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation*, volume 8 of *Fuels Joint Research Group*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 2013.
- [31] A. Pandey, T. Bhaskar, M. Stöcker, and R. K. Sukumaran. *Recent advances in thermochemical conversion of biomass*. Elsevier, Amsterdam, 2015.

- [32] H. Singh, C. Li, P. Cheng, X. Wang, and Q. Liu. A critical review of technologies, costs, and projects for production of carbon-neutral liquid e-fuels from hydrogen and captured CO_2 . *Energy Advances*, 1(9):580–605, 2022.
- [33] A. K. Agarwal and H. Valera. *Greener and Scalable E-fuels for Decarbonization of Transport*. Springer Singapore, Singapore, 2022.
- [34] F. Ma and M. A. Hanna. Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology*, (70):1–15, 1999.
- [35] G. F. Silva, F. L. Camargo, and A. L.O. Ferreira. Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol. *Fuel Processing Technology*, 92(3):407–413, 2011.
- [36] M. Eskiner. *Konzept zur Bestimmung der Kraftstoffqualität für den Betrieb in Plug-in Hybridfahrzeugen*. PhD thesis, Leuphana Universität Lüneburg, 2020.
- [37] U. Schuchardt, R. Sercheli, and R. M. Vargas. Transesterification of vegetable oils: A review. *J. Braz. Chem. Soc.*, (9):199–210, 1998.
- [38] G. Joshi, B. Y. Lamba, D. S. Rawat, S. Mallick, and K. S. R. Murthy. Evaluation of additive effects on oxidation stability of jatropha curcas biodiesel blends with conventional diesel sold at retail outlets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(22):7586–7592, 2013.
- [39] X. Lang, A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, M. J. Reaney, and P. B. Hertz. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, (80):53–62, 2001.
- [40] S. Kent Hoekman, Amber Broch, Curtis Robbins, Eric Cenicerros, and Mani Natarajan. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1):143–169, 2012.
- [41] S. Pinzi, P. Rounce, Herreros, J., M., A. Tsolakis, and M. Pilar D. The effect of biodiesel fatty acid composition on combustion and diesel engine exhaust emissions. *Fuel*, 104:170–182, 2013.
- [42] G. W. Huber, P. O'Connor, and A. Corma. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General*, 329:120–129, 2007.

-
- [43] M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, and Chunbao Xu. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56:1022–1031, 2016.
- [44] J. Türc̈k, A. Singer, A. Lichtinger, M. Almaddad, R. Türc̈k, M. Jakob, T. Garbe, W. Ruck, and J. Kraḧl. Solketal as a renewable fuel component in ternary blends with biodiesel and diesel fuel or hvo and the impact on physical and chemical properties. *Fuel*, 310:122463, 2022.
- [45] I. Zahid, M. Ayoub, B. B. Abdullah, M. H. Nazir, M. Ameen, Zulqarnain, Mohd H. M. Y., A. Inayat, and M. Danish. Production of fuel additive solketal via catalytic conversion of biodiesel-derived glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(48):20961–20978, 2020.
- [46] S. A. Steinmetz, J. S. Herrington, C. K. Winterrowd, W. L. Roberts, J. O.L. Wendt, and W. P. Linak. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(2):2749–2757, 2013.
- [47] K. Karimi, M. Tabatabaei, I. Sárvári H., and R. Kumar. Recent trends in acetone, butanol, and ethanol (abe) production. *Biofuel Research Journal*, 2(4):301–308, 2015.
- [48] R. Mayank, A. Ranjan, and V. S. Moholkar. Mathematical models of abe fermentation: review and analysis. *Critical reviews in biotechnology*, 33(4):419–447, 2013.
- [49] M. R. Nanda. *Catalytic Conversion of Glycerol to Value-Added Chemical Products*. Dissertation, Western University, Ontario, 2015.
- [50] A. L. Maksimov, A. I. Nekhaev, D. N. Ramazanov, Yu. A. Arinicheva, A. A. Dzyubenko, and S. N. Khadzhiev. Preparation of high-octane oxygenate fuel components from plant-derived polyols. *Petroleum Chemistry*, 51(1):61–69, 2011.
- [51] A. B. Foster and Randall, M. H., Webber, J. M. Aspects of stereochemistry: Reaction of 3-o.methyl-d-glucitol with acetone and benzaldehyde. *Chemistry Department, The University, Edgbaston, Birmingham 15*, pages 3388–3394, 1965.

- [52] M. R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, M.-A. Poirier, and C. C. Xu. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel*, 117:470–477, 2014.
- [53] L. Li, T. I. Korányi, B. F. Sels, and P. P. Pescarmona. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous lewis acid catalysts. *Green Chemistry*, 14(6):1611, 2012.
- [54] I. Fatimah, I. Sahroni, G. Fadillah, M. M. Musawwa, T. M. I. Mahlia, and O. Muraza. Glycerol to solketal for fuel additive: Recent progress in heterogeneous catalysts. *Energies*, 12(15):2872, 2019.
- [55] V. O. Samoilov, R. S. Borisov, T. I. Stolonogova, D. P. Zarezin, A. L. Maximov, M. V. Bermeshev, E. A. Chernysheva, and V. M. Kapustin. Glycerol to renewable fuel oxygenates. part ii: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with c3-c4 alkyl(idene) substituents. *Fuel*, 280:118585, 2020.
- [56] E. Alptekin and M. Canakci. Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine. *Applied Thermal Engineering*, 124:504–509, 2017.
- [57] J. A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, and J. Bustamante. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on en 14214 quality parameters. *Fuel*, 89(8):2011–2018, 2010.
- [58] C. J. A. Mota, C. X. A. Da Silva, N. Rosenbach, J. Costa, and F. Da Silva. Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy & Fuels*, 24(4):2733–2736, 2010.
- [59] H. Menrad and A. König. (*Innovative Energietechnik*) *Dipl.-Ing. Holger Menrad, Dr.-Ing. Axel König (auth.) - Alkoholkraftstoffe-Springer-Verlag Wien (1982)*. Innovative Energietechnik. Springer Wien New York, 1 edition, 1982.
- [60] H. Al-Kalbani, J. Xuan, S. García, and H. Wang. Comparative energetic assessment of methanol production from co₂: Chemical versus electrochemical process. *Applied Energy*, 165:1–13, 2016.
- [61] E. S. Van-Dal and C. Bouallou. Design and simulation of a methanol production plant from co₂ hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, 57:38–45, 2013.

-
- [62] R. J. Da Silva, A. F. Pimentel, R. S. Monteiro, and C. J. A. Mota. Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO_2 hydrogenation over Cu-ZnO supported on Al_2O_3 and Nb_2O_5 . *Journal of CO₂ Utilization*, 15:83–88, 2016.
- [63] K. Atsonios, K. D. Panopoulos, and E. Kakaras. Investigation of technical and economic aspects for methanol production through CO_2 hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4):2202–2214, 2016.
- [64] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, and J. B. Joshi. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11):2557–2567, 2014.
- [65] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, and A. Goeppert. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. *Journal of the American Chemical Society*, 133(33):12881–12898, 2011.
- [66] M. González-Castaño, B. Dorneanu, and H. Arellano-García. The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective. *Reaction Chemistry & Engineering*, 6(6):954–976, 2021.
- [67] I. M. Yusri, R. Mamat, G. Najafi, A. Razman, Omar I. Awad, W. H. Azmi, W.F.W. Ishak, and A.I.M. Shaiful. Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: A review on engine performance and exhaust emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77:169–181, 2017.
- [68] X. Zhen and Y. Wang. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52:477–493, 2015.
- [69] O. I. Awad, R. Mamat, O. M. Ali, N.A.C. Sidik, T. Yusaf, K. Kadirgama, and M. Kettner. Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pages 2586–2605, 2018.
- [70] S. Schemme, J. L. Breuer, R. C. Samsun, R. Peters, and D. Stolten. Promising catalytic synthesis pathways towards higher alcohols as suitable transport fuels based on H_2 and CO_2 . *Journal of CO₂ Utilization*, 27:223–237, 2018.
- [71] V. R. Surisetty, A. K. Dalai, and J. Kozinski. Alcohols as alternative fuels: An overview. *Applied Catalysis A: General*, 2011.

- [72] E. Gnansounou and A. Dauriat. Ethanol fuel from biomass: A review. *J SCI IND RES*, (64):809–821, 2005.
- [73] H.-J. Arpe K. Weissermel. *Industrial Organic Chemistry*. Wiley-VCH, 4 edition, 2003.
- [74] F. Müller-Langer, S. Majer, and S. O’Keeffe. Benchmarking biofuels—a comparison of technical, economic and environmental indicators. *Energy, Sustainability and Society*, (4), 2014.
- [75] N. Kosaric, D.C.M. Ng, I. Russell, and G. S. Stewart. Ethanol production by fermentation: An alternative liquid fuel. *Applied Microbiology*, (26):147–227, 1980.
- [76] M. Paluchowska. The prospects for the use of ethanol as a fuel component and its potential in the reduction of exhaust emissions. *Combustion Engines*, (158 (3)):80–92, 2014.
- [77] N. Jeuland, X. Montagne, and X. Gautrot. Potentiality of ethanol as a fuel for dedicated engine. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(6):559–570, 2004.
- [78] P. Iodice, A. Senatore, G. Langella, and A. Amoresano. Advantages of ethanol–gasoline blends as fuel substitute for last generation si engines. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(4):1173–1179, 2017.
- [79] J. Huang, Y. Wang, S. Li, A. P. Roskilly, H. Yu, and H. Li. Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol–diesel blends. *Applied Thermal Engineering*, 29(11-12):2484–2490, 2009.
- [80] J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, and D. Mayer. *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2005.
- [81] X. Chen, Y. Zheng, Q. Zhang, S.i Qiu, Q. Meng, X. Wu, and T. Wang. Control-ling transformation of sorbitol into 1-hexanol over ru-moo x /mo 2 c catalyst via aqueous-phase hydrodeoxygenation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(27):9033–9044, 2021.
- [82] C. Marques, R. Tarek, M. Sara, and S. K. Brar. Sorbitol production from biomass and its global market. In *Platform Chemical Biorefinery*, pages 217–227. Elsevier, 2016.

-
- [83] A. I. Fukuoka and P. L. Dhepe. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 45(31):5161–5163, 2006.
- [84] A. Anand, R. D. Kulkarni, and V. V. Gite. Preparation and properties of eco-friendly two pack pu coatings based on renewable source (sorbitol) and its property improvement by nano zno. *Progress in Organic Coatings*, 74(4):764–767, 2012.
- [85] M. Sherbi, M. Stuckart, and J. Albert. Selective catalytic hydrogenation of biomass derived furans to secondary alcohols using pt /polyoxometalate catalysts under mild reaction conditions. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 15(5):1431–1446, 2021.
- [86] Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, and J. A. Dumesic. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science (New York, N.Y.)*, 312(5782):1933–1937, 2006.
- [87] Y. L. Louie, J. Tang, A. M.L. Hell, and A. T. Bell. Kinetics of hydrogenation and hydrogenolysis of 2,5-dimethylfuran over noble metals catalysts under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202:557–568, 2017.
- [88] X. Yang, Y. Zhang, P. Sun, and C. Peng. A review on renewable energy: Conversion and utilization of biomass. *Smart Molecules*, 2(4), 2024.
- [89] J. G. Stevens, R. A. Bourne, M. V. Twigg, and M. Poliakoff. Real-time product switching using a twin catalyst system for the hydrogenation of furfural in supercritical co₂. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 49(47):8856–8859, 2010.
- [90] S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, E. Marceau, and S. Royer. How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical reviews*, 118(22):11023–11117, 2018.
- [91] T. Wang, K. Li, Q. Liu, Q. Zhang, S. Qiu, J. Long, L. Chen, L. Ma, and Qi. Zhang. Aviation fuel synthesis by catalytic conversion of biomass hydrolysate in aqueous phase. *Applied Energy*, 136:775–780, 2014.
- [92] M. Chatterjee, T. Ishizaka, and H. Kawanami. Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in supercritical carbon dioxide–water: a tunable approach to dimethylfuran selectivity. *Green Chemistry*, 16(3):1543, 2014.

- [93] D. G. Jones and A. W. C. Taylor. Some aspects of furan and pyran chemistry. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 4(2):195, 1950.
- [94] M. J. Gilkey, A. V. Mironenko, L. Yang, D. G. Vlachos, and B. Xu. Insights into the ring-opening of biomass-derived furanics over carbon-supported ruthenium. *ChemSusChem*, 9(21):3113–3121, 2016.
- [95] Y. Çelebi, M. Cengiz, A. Aydın, and H. Aydın. A comprehensive review of hexanol and its blends in diesel engines. *Energy Conversion and Management*, 321:119004, 2024.
- [96] M. V. Poures, A. P. Sathiyagnanam, D. Rana, B. Rajesh K., and S. Saravanan. 1-hexanol as a sustainable biofuel in di diesel engines and its effect on combustion and emissions under the influence of injection timing and exhaust gas recirculation (egr). *Applied Thermal Engineering*, 113:1505–1513, 2017.
- [97] J. Julis and W. Leitner. Synthesis of 1-octanol and 1,1-dioctyl ether from biomass-derived platform chemicals. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 51(34):8615–8619, 2012.
- [98] Q. Xia, Y. Xia, J. Xi, X. Liu, and Y. Wang. Energy-efficient production of 1-octanol from biomass-derived furfural-acetone in water. *Green Chemistry*, 17(8):4411–4417, 2015.
- [99] N. Drosos and B. Morandi. Bor-katalysierte regioselektive desoxygenierung von terminalen 1,2-diolen zu 2-alkanolen durch die strategische bildung eines cyclischen siloxan-intermediates. *Angewandte Chemie*, 127(30):8938–8942, 2015.
- [100] L. Konjević, M. Racar, P. Ilinčić, and F. Faraguna. A comprehensive study on application properties of diesel blends with propanol, butanol, isobutanol, pentanol, hexanol, octanol and dodecanol. *Energy*, 262:125430, 2023.
- [101] A. García, J. Monsalve-Serrano, D. Villalta, M. Zubel, and S. Pischinger. Potential of 1-octanol and di-n-butyl ether (dnbe) to improve the performance and reduce the emissions of a direct injected compression ignition diesel engine. *Energy Conversion and Management*, 177:563–571, 2018.
- [102] F. Spausta. *Treibstoffe für Verbrennungsmotoren: Flüssige Treibstoffe und ihre Herstellung*, volume 1. Springer, Wien, 1953.

-
- [103] C. Masters. The fischer-tropsch reaction. *Advances in Organometallic Chemistry*, (17):61–103, 1979.
- [104] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, and S. Fendt. Power-to-liquid via synthesis of methanol, dme or fischer–tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science*, 13(10):3207–3252, 2020.
- [105] M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, J. P. Hallett, H. J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G. C. Maitland, M. Matuszewski, I. S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D. M. Reiner, E. S. Rubin, S. A. Scott, N. Shah, B. Smit, J. P. M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, and N. Mac Dowell. Carbon capture and storage (ccs): the way forward. *Energy & Environmental Science*, 11(5):1062–1176, 2018.
- [106] N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah, and P. Fennell. An overview of co2 capture technologies. *Energy & Environmental Science*, 3(11):1645, 2010.
- [107] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernández, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao, and P. S. Fennell. Carbon capture and storage update. *Energy Environ. Sci.*, 7(1):130–189, 2014.
- [108] A. de Klerk. Fischer–tropsch fuels refinery design. *Energy & Environmental Science*, 4(4):1177, 2011.
- [109] J. van de Loosdrecht, F. G. Botes, I. M. Ciobica, A. Ferreira, P. Gibson, D. J. Moodley, A. M. Saib, J. L. Visagie, C. J. Weststrate, and J. W. Niemantsverdriet. Fischer–tropsch synthesis: Catalysts and chemistry. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, pages 525–557. Elsevier, 2013.
- [110] S. Abelló and D. Montané. Exploring iron-based multifunctional catalysts for fischer-tropsch synthesis: a review. *ChemSusChem*, 4(11):1538–1556, 2011.
- [111] P. J. Flory. Molecular size distribution in linear condensation polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, (58):1877–1885, 1936.

- [112] G. V. Schulz. Über die beziehung zwischen reaktionsgeschwindigkeit und zusammensetzung des reaktionsproduktes bei makropolymerisationsvorgängen. *Z. Phys. Chem. B*, (30):379–398, 1935.
- [113] D. Schröder. *Herstellung kurz- und mittelkettiger Olefine durch Fischer-Tropsch-Synthese*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2022.
- [114] F. J. Keil. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials*, (29):49–66, 1999.
- [115] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, and K. P. Lillerud. Umwandlung von methanol in kohlenwasserstoffe: Wie zeolith-hohlräume und porengröße die produktselektivität bestimmen. *Angewandte Chemie*, 124(24):5910–5933, 2012.
- [116] D. Oestreich. *Prozessentwicklung zur Gewinnung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol und Formaldehyd*. Dissertation, Karlsruhe, 2017.
- [117] A. D. Gelner. *OME als Wegbereiter klimaneutraler und schadstofffreier Dieselmotoren*. Dissertation, Technische Universität München, München, 2022.
- [118] I. Bogatykh, T. Osterland, H. Stein, and T. Wilharm. Investigation of the oxidative degradation of the synthetic fuel oxymethylene dimethyl ether. *Energy & Fuels*, 34(3):3357–3366, 2020.
- [119] H. Staudinger, R. Signer, Johner, H. Lüthy, M., W. Kern, D. Russidis, and O. Schweitzer. Über hochpolymere verbindungen. über die konstitution der polyoxymethylene. *Justus-Liebigs Annalen der Chemie*, (1):145–275, 1929.
- [120] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, and A. Hilt. Formaldehyde. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [121] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, and H. Hasse. Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts. *Fuel*, 89(11):3315–3319, 2010.
- [122] J. Burger, E. Ströfer, and H. Hasse. Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly(oxymethylene) dimethyl

- ethers from methylal and trioxane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(39):12751–12761, 2012.
- [123] J. Burger, E. Ströfer, and H. Hasse. Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(12):2648–2662, 2013.
- [124] N. Schmitz, E. Ströfer, J. Burger, and H. Hasse. Conceptual design of a novel process for the production of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from formaldehyde and methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(40):11519–11530, 2017.
- [125] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, and X. Wang. Combustion and emissions of a di diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends. *Fuel*, 87(12):2691–2697, 2008.
- [126] C. Stan. *Alternative Antriebe für Automobile*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [127] Y. Gauthier. *Einspritzdruck bei modernen PKW-Dieselmotoren: Einfluss auf die Rußemission*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [128] C. Baumgarten. *Mixture Formation in Internal Combustion Engines-Springer (2006)*, volume Heat and Mass Transfer. Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [129] D. W. Green, R. H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook-McGraw-Hill Professional*. McGraw-Hill Professional, New York, 8 edition, 2007.
- [130] K. Schaper. *Entwicklung von Multikomponentenblends für Dieselmotoren mit hohem regenerativen Anteil bei Verwendung von 1-Alkoholen und Tributylcitrat nach Maßgabe der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590*, volume 21 of *Fuels Joint Research Group*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 2017.
- [131] C. Song, C. S. Hsu, and I. Mochida. *Chemistry of Diesel Fuels*. Applied Energy Technology Series. Taylor & Francis, New York, 2000.
- [132] S. Hemdal, I. Denbratt, and P. Dahlender. Stratified cold start sprays of gasoline-ethanol blends. *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, (2):683–696, 2009.

- [133] V. Semiao, A. Pedro, and M. Da Greca Carvalho. Spray characterization: numerical prediction of sauter mean diameter and droplet size distribution. *Fuel*, (75):1707–1714, 1996.
- [134] B. Elvers and A. Schütze. *Handbook of Fuels: Energy Sources for Transportation*. Wiley-VCH, Weinheim, 2 edition, 2022.
- [135] D. Gruden. *Umweltschutz in der Automobilindustrie: Motor, Kraftstoffe, Recycling ; mit 16 Tabellen*. Kraftfahrzeugtechnik. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 1 edition, 2008.
- [136] M. R. Riazi. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. West Conshohocken, 1 edition, 2005.
- [137] R. Matissek, G. Steiner, and M. Fischer. *Lebensmittelanalytik*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [138] E. Remmele. *Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff - Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten*. Dissertation, Technische Universität München, 2002.
- [139] M. Eskiner, F. Ammer, D. Then, J. Staufienbiel, M. Rossner, O. Schröder, and J. Krahle. Novel concepts for onboard determination of fuel quality in plug-in hybrid cars. *Fuel*, 209:224–231, 2017.
- [140] B. D. Batts and A. Zuhdan Fathoni. A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil. *Energy & Fuels*, (5):2–21, 1991.
- [141] S. Jain and M. P. Sharma. Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2):667–678, 2010.
- [142] J. Hermanns B. Schmidt. *Grundlagen der Organischen Chemie: Begründet von Joachim Buddrus*. Walter de Gruyter GmbH, Berlin, 6 edition, 2022.
- [143] M. R. Jakeria, M. A. Fazal, and A.S.M.A. Haseeb. Influence of different factors on the stability of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30:154–163, 2014.

-
- [144] R. A. Sheldon. *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds: Mechanistic Principles and Synthetic Methodology Including Biochemical Processes*. Elsevier, New York London Toronto Sydney San Francisco, 1981.
- [145] Gardner and H. W. Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids. *Free Radical Biology & Medicine*, (7):65–86, 1989.
- [146] I. Ernest. *Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*. Springer Wien New York, 1972.
- [147] J. Lee, Y. Lee, and E. Choe. Temperature dependence of the autoxidation and antioxidants of soybean, sunflower, and olive oil. *European Food Research and Technology*, (226):239–246, 2007.
- [148] E. Breitmaier and G. Jung. *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur ; zahlreiche Formeln, Tabellen*. Thieme, Stuttgart, 5., überarb. aufl. edition, 2005.
- [149] A. Gansäuer. *Radicals in Synthesis I*, volume 263. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [150] K. P. C Vollhardt and N. Schore. *Organic Chemistry: Structure and Function*. W. H. Freeman and Company, New York, 2018.
- [151] D. A. Robaugh and S. E. Stein. Stabilities of highly conjugated radicals from bond homolysis rates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986(108):3224–3229.
- [152] I. Hermans, T. L. Nguyen, P. A. Jacobs, and J. Peeters. Autoxidation of cyclohexane: conventional views challenged by theory and experiment. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 6(4):637–645, 2005.
- [153] I. Hermans, J. Peeters, L. Vereecken, and P. A. Jacobs. Mechanism of thermal toluene autoxidation. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 8(18):2678–2688, 2007.
- [154] M. S. Stark, J. J. Wilkinson, J. R. L. Smith, A. Alfadhli., and B. A. P. Autoxidation of branched alkanes in the liquid phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(2):817–823, 2011.

- [155] H.-D. Belitz, W. Grosch, and P. Schieberle. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 6 edition, 2008.
- [156] H. P. Latscha and H. A. Klein. *Anorganische Chemie: Chemie-Basiswissen I*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [157] R. van Basshuysen and F. Schäfer. *Handbuch Verbrennungsmotor*. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2015.
- [158] H. Tuner and M. Korkmaz. Radiostability of butylated hydroxytoluene (bht): An esr study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 258(2):388–394, 2007.
- [159] Mahoney and L. R. Antioxidantien. *Angewandte Chemie*, 81(15):555–563, 1969.
- [160] T. Kurechi and T. Kato. Studies on the antioxidants: Xi. oxidation products of concomitantly used butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. *JAOCS*, (220-223), 1980.
- [161] G. El Diwani, S. El Rafie, and S. Hawash. Protection of biodiesel and oil from degradation by natural antioxidants of egyptian jatropha. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6(3):369–378, 2009.
- [162] ATC. Fuel additives: Use and benefits, 2013.
- [163] A. Kamal-Eldin and L.-A. Appelqvist. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 11(7), 1996.
- [164] J. Orzel, M. Daszykowski, I. Grabowski, G. Zaleszczyk, M. Sznajder, and B. Walczak. Simultaneous determination of solvent yellow 124 and solvent red 19 in diesel oil using fluorescence spectroscopy and chemometrics. *Talanta*, 101:78–84, 2012.
- [165] J. Orzel and M. Daszykowski. Recent trends in the use of liquid fuel taggants and their analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 87:98–111, 2017.
- [166] J. Orzel, B. Krakowska, I. Stanimirova, and M. Daszykowski. Detecting chemical markers to uncover counterfeit rebated excise duty diesel oil. *Talanta*, 204:229–237, 2019.

-
- [167] W. Kessler. *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio-und Prozessanalytik: Ein Lehrbuch*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [168] P. Wilmott. *Grundkurs Machine Learning*. Rheinwerk Verlag, Bonn, 1 edition, 2020.
- [169] Y. Miyashita, T. Itozawa, H. Katsumi, and S.-I. Sasaki. Comments on the nipals algorithm. *Journal of Chemometrics*, 4:97–100, 1990.
- [170] S. Tangirala. Evaluating the impact of gini index and information gain on classification using decision tree classifier algorithm. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 11(2):612–619, 2020.
- [171] M Xu, P. Watanachaturaporn, P. K. Varshney, and M. K. Arora. Decision tree regression for soft classification of remote sensing data. *Remote Sensing of Environment*, 97(3):322–336, 2005.
- [172] E. Pekel. Estimation of soil moisture using decision tree regression. *Theoretical and Applied Climatology*, 139(3-4):1111–1119, 2020.
- [173] V. Lakshmanan, M. Görner, and R. Gillard. *Practical machine learning for computer vision: End-to-end machine learning for images*. O'Reilly, Beijing China and Boston MA, first edition edition, 2021.
- [174] Din en 14112, 2019.
- [175] Din en 15751, 2008.
- [176] F. Bär, M. Knorr, O. Schröder, H. Hopf, T. Garbe, and J. Krah. Rancimat vs. rapid small scale oxidation test (rssot) correlation analysis, based on a comprehensive study of literature. *Fuel*, 291:120160, 2021.
- [177] D. J. Beale, F. R. Pinu, K. A. Kouremenos, M. M. Poojary, V. K. Narayana, B. A. Boughton, K. Kanojia, S. Dayalan, O. A. H. Jones, and D. A. Dias. Review of recent developments in gc-ms approaches to metabolomics-based research. *Metabolomics : Official journal of the Metabolomic Society*, 14(11):152, 2018.
- [178] Din en iso 12643, 2018.
- [179] H. Günzler and Gremlich H.-U-. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, Weinheim, 4 edition, 2003.

- [180] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, and T. Fox. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 8 edition, 2012.
- [181] Z. Fan. *Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors*. Dissertaion, Technische Universität Carolo-Wilhemina, Braunschweig, 2016.
- [182] J. Workman and L. Weyer. *Practical guide and spectral atlas for interpretive Near-Infrared-Spectroscopy*. Taylor & Francis, London, 2 edition, 2012.
- [183] D. Sun. *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*. Elsevier, Burlington, 1 edition, 2009.
- [184] R. Garreta. *Learning scikit-learn: Machine learning in Python*. Packt Publishing, Birmingham, online-ausg edition, 2013.
- [185] F. Hutter, L. Kotthoff, and J. Vanschoren. *Automated Machine Learning*. Springer International Publishing, Cham, 2019.
- [186] A. C. B. Figueira, K. T. de Oliveira, and O. A. Serra. New porphyrins tailored as biodiesel fluorescent markers. *Dyes and Pigments*, 91(3):383–388, 2011.
- [187] S. Puangmalee, A. Petsom, and P. Thamyongkit. A porphyrin derivative from cardanol as a diesel fluorescent marker. *Dyes and Pigments*, 82(1):26–30, 2009.
- [188] C. M. Murphy, H. Ravner, and N. L. Smith. Mode of action of phenothiazine- typ e antioxidants. *Industrial and Engineering Chemistry*, 42(12):2479–2489, 1950.
- [189] J. Staufenbiel, A. Singer, O. Schroeder, S. Kestel, T. Köster, M. Jakob, and M. Rossner. Fuels sensor for detection of fuel condition: Final report: Project no. 1204.
- [190] A. Lichtinger, M. J. Poller, O. Schröder, J. Türck, T. Garbe, J. Krah, M. Jakob, and J. Albert. Revealing the aging mechanisms of solketal, oxymethylene ether, and mixtures thereof as promising e-fuels. *Fuel*, 390:134738, 2025.
- [191] J. March. *Advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure*. Wiley, New York, 4 edition, 1992.

-
- [192] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghändler, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwertlick, E. Seiler, and G. Zeppenfeld. *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*. Wiley-VCH, Weinheim, 21 edition, 2000.
- [193] A. Lichtinger, M. J. Poller, O. Schröder, J. Türck, T. Garbe, J. Krah, M. Jakob, and J. Albert. Thermo-oxidative aging of linear and branched alcohols as stability criterion for their use as e-fuels. *Sustainable Energy & Fuels*, 8(15):3329–3340, 2024.
- [194] A. Lichtinger, M. J. Poller, J. Türck, O. Schröder, T. Garbe, J. Krah, A. Singer, M. Jakob, and J. Albert. Nile red as a fluorescence marker and antioxidant for regenerative fuels. *Energy Technology*, 11(11), 2023.
- [195] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Gestis-stoffdatenbank: Gefahrstoffinformationssystem der deutschen gesetzlichen unfallversicherung.

Anhang

Gefahrstoffliste

Tabelle 8.2: Liste der gefährlichen Stoffe, gemäß dem global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) ^[195].

Substanz	GHS-Symbol	H- und P- Sätze
1-Butanol		H226, H302, H315, H318, H335, H336, P210, P233, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P305+P351+P338
1-Decanol		H319, H412, P264, P273, P280, P305+P351+P338, P337+P313, P501
1-Heptanol		H319, P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
1-Hexanol		H226, H302+H312, H319, P210, P280, P301+P312+P330, P302+P352+P312, P305+P351+P338
1-Nonanol		H319, H412, P264, P273, P280, P305+P351+P338, P337+P313
1-Octanol		H319, H412, P264, P273, P280, P305+P351+P338, P337+P313, P501
1-Pentanol		H226, H315, H318, H332, H335, P210, P233, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P312, P305+P351+P338
2-Butanol		H226, H319, H335, H336, P210, P233, P240, P241, P242, P305+P351+P338
2-Hexanol		H226, H315, H319, H335, P210, P280, P304+P340, P312
2-Hexanon		H226, H336, H361, H372, P201, P202, P210, P233, P240, P308+P313

Tabelle 8.3: Liste der gefährlichen Stoffe, gemäß dem global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) ^[195].

Substanz	GHS-Symbol	H- und P- Sätze
2-Pentanol		H226, H332, H315, H319, H335, P210, P233, P240, P303+P361+P353, P304+P340+P312, P305+P351+P338 EUH066
2-Propanol		H225, H319, H336, P210, P233, P240, P241, P242, P305+P351+P338
Aceton		H225, H319, H336, P210, P233, P240, P241, P242, P305+P351+P338, EUH066
Acetonitril		H225, H302+H312+H332, H319, P210, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340+P312, P305+P351+P338
Buttersäure		H302, H314, P270, P280, P301+P330+P331, P312, P303+P361+P353, P305+P351+P338
Butylhydroxytoluol		H410, P273, P391, P501
Cyclohexan		H225, H304, H315, H336, H410, P210, P233, P273, P301+P310, P303+P361+P353, P331
Ethanol		H225, H319, P210, P233, P240, P241, P242, P305+P351+P338
Essigsäure		H226, H314, P210, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310
Heptansäure		H314, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P310
Hexanal		H226, H315, H319, P210, P303+P361+P353, P332+P313, P305+P351+P338, P337+P313, P280
Hexansäure		H314, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310
Hexylacetat		H226, P210

Tabelle 8.4: Liste der gefährlichen Stoffe, gemäß dem global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) ^[195].

Substanz	GHS-Symbol	H- und P- Sätze
Hexylformiat		H226, P210
Methanol	  	H225, H301+H311+H331, H370, P210, P233, P280, P301+P310, P303+P361+P353, P304+P340+P311
Octanal	  	H226, H315, H319, H411, P210, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P362
Octansäure		H314, H412, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P310, P303+P361+P353
Octylformiat		H315, H319, H335, P261, P264, P271, P280, P302+P352, P305+P351+P338
Pentanal	 	H225, H332, H317, H319, H335, P210, P233, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P312, P305+P351+P338
Pentansäure		H314, H412, P273, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P363
Solketal		H319, P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
Tetrahydrofuran	  	H225, H302, H319, H335, H336, H351, P210, P280, P301+P312+P330, P305+P351+P338, P370+P378, P403+P235, EUH019
Toluol	  	H225, H315, H361d, H336, H373, H304, H412, P202, P210, P273, P301+P310, P303+P361+P353, P331
Wasserstoffperoxid (30%-Lösung)	  	H272, H302+H332, H315, H318, H335, P220, P261, P280, P305+P351+P338



ASG
Analytik-Service

ASG Analytik-Service AG
Trentiner Ring 30 • 86356 Neusäss • Germany

Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg
Friedrich-Streib-Straße 2
96450 Coburg

Ihr Zeichen : Anne Lichtinger
Ihr Auftrag : E-Mail
Ihr Auftrag vom : 27.01.2021
Probenahme : ASG
Prüfbericht vom : 05.02.2021
Seite : 1 von 1

Prüfbericht: 2900573

Prüfmuster : 5 L OME-Mix 3-5 unadditiviert
ASG-ID : 2900573_001

Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
OME 1	ASG 2506 GC-FID	0,05	%
OME 2		0,06	%
OME 3		45,39	%
OME 3-Derivat		5,11	%
OME 4		25,39	%
OME 4-Derivat		2,23	%
OME 5		11,22	%
OME 6		4,57	%

Ing. Jozef Borovský (Chemieingenieur)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums auszugsweise vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts. Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de.

ASG Analytik-Service AG
Trentiner Ring 30
86356 Neusäss • Germany

phone +49 (0) 821 450423-0
fax +49 (0) 821 450423-17
e-mail info@asg-analytik.de

Chairmen:
Dr. Th. Wilharm, J. Bernath
Amtsgericht Augsburg HRB 35618

Kraftstoffnormen

DIN EN 228

Tabelle 8.5: Mindestanforderungen für Ottokraftstoffe nach DIN EN 228:2017 (Auszug) ^[15].

Eigenschaft	Einheit	Mindestwert	Maximalwert	Testmethode
Oktanzahl (ROZ)		95,0		EN ISO 5164
Dichte (bei 15°C)	kg/m ³	720,0	775,0	EN ISO 3675
				EN ISO 12185
Dampfdruck (im Sommer)	kPa	45,0	60,0	EN 13016-1
Dampfdruck (im Winter)	kPa	60,0	90,0	EN 13016-1
Siedeverlauf				EN ISO 3405
verdampft bei 70°C	vol%	20,0	48,0	EN ISO 3405
verdampft bei 100°C	vol%	46,0	72,0	EN ISO 3405
verdampft bei 150°C	vol%	75,0		EN ISO 3405
Siedeendpunkt	°C		210	EN ISO 3405
Bleigehalt	mg/l		5,0	EN 237
Schwefelgehalt	mg/kg		10,0	EN ISO 13032
				EN ISO 20846
				EN ISO 20884
Gehalt an Olefinen	% (vol%)		18,0	EN 15553
				EN ISO 22854
Gehalt an Aromaten	% (vol%)		35,0	EN 15553
				EN ISO 22854
Benzolgehalt	% (vol%)			EN 237
				EN 12177
				EN ISO 22854
Oxidationsstabilität	min			EN ISO 7536

DIN EN 590

Tabelle 8.6: Mindestanforderungen für Dieselkraftstoffe nach EN 590:2019 (Auszug) ^[16].

Eigenschaft	Einheit	Mindestwert	Maximalwert	Testmethode
Cetanzahl		51,0		EN ISO 5165 EN ISO 15195 EN ISO 16144
Dichte (bei 15°C)	kg/m ³	820,0	845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskosität (bei 40°C)	mm ² /s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	55		EN ISO 2719
Schmierfähigkeit (Lubricity wsd 1,4) (bei 60°C)	µm		460	ISO 12156-1
Aschegehalt	% (m%)		0,01	EN ISO 6245
Schwefelgehalt	mg/kg		10,0	EN ISO 13032 EN ISO 20846 EN ISO 20884
Wassergehalt	mg/kg		200	EN ISO 12937
Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	% (m%)		8,00	EN 12916
Gehalt an Fettsäuremethylester (FAME)	% (vol%)		7,0	EN 14078
Säurezahl	mg g/m ³		0,20 KOH/g	DIN 51558-1
Oxidationsstabilität	h	20,0	25	EN ISO 12205 EN 15751

DIN EN 14214

Tabelle 8.7: Mindestanforderungen für Biodiesel nach EN 14214:2014 (Auszug) ^[17].

Eigenschaft	Einheit	Mindestwert	Maximalwert	Testmethode
Cetanzahl		51,0		EN ISO 5165
Dichte (bei 15°C)	kg/m ³	860,0	900,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskosität (bei 40°C)	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	> 101		EN ISO 2719 EN ISO 3679
Wassergehalt	mg/kg		500	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg		24	EN 12662
Gehalt an Fettsäuremethylester (FAME)	m%	96,5		EN 14103
Säurezahl	mg		0,20 KOH/g	DIN 51558-1
Oxidationsstabilität	h	8,0		EN 14112 EN 15751
Linolensäuremethylester	m%		12,0	EN 14103
Gehalt an FAME mit ≥ 4 Doppelbindungen	m%		1,00	EN 15779

Supporting Information der Veröffentlichungen (ESI)

ESI der ersten Veröffentlichung (P1)

Supporting Information for

Revealing the aging mechanisms of Solketal, Oxymethylene ether, and mixtures thereof as promising e-fuels

Anne Lichtinger¹, Maximilian J. Poller¹, Olaf Schröder², Julian Türck^{3,4}, Thomas Garbe⁵, Jürgen Krahel^{6,7}, Markus Jakob², Jakob Albert^{1}*

¹ University of Hamburg, Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Bundesstrasse 45, 20146 Hamburg, Germany

² Coburg University of Applied Sciences and Arts, Friedrich-Streib-Strasse 2, 96450 Coburg, Germany

³ Leuphana University, Universitaetsallee 1, 21335 Lüneburg, Germany

⁴ TECOSOL GmbH, Jahnstrasse 2, 97199 Ochsenfurt, Germany

⁵ Volkswagen AG, Berliner Ring 2, 38440 Wolfsburg, Germany

⁶ OWL University of Applied Sciences and Arts, Campusallee 12, 32657 Lemgo, Germany

⁷ FUELS JOINT RESEARCH GROUP, www.fuels-jrg.de, Germany

E-Mail: jakob.albert@uni-hamburg.de

1. OME-derivatives

The OME₃-derivate and the OME₄-derivative according to the datasheet ^[1] are shown in figure S1.

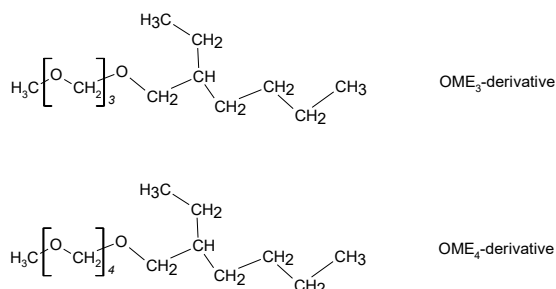


Fig. S1: Composition of the OME-derivatives according to the datasheet [1].

2. Setup for thermo-oxidative aging according to the Rancimat method

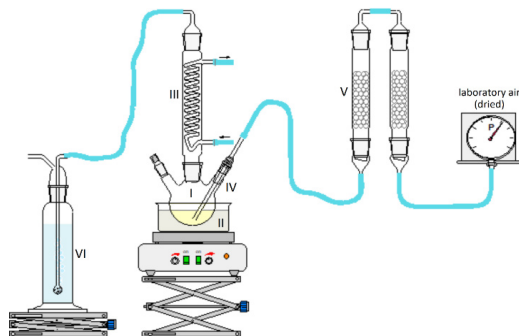


Fig. S2: Aging setup for accelerated thermo-oxidative aging.

3. Determination of the concentration of OME_n

A calibration series for the GC-MS measurements was carried out to determine the concentrations of OME₁, OME₃, OME₄, OME₅ and OME₆. The respective response factor of the OME_n ($n = 1, 3, 4, 5, 6$) was determined and the respective concentration calculated. A linear relationship was found between the response factors of the OME_n as a function of n . Therefore the response factor of the OME₂ could be determined by a linear interpolation of the response factors of the OME_n and the concentration of the OME₂ could be calculated.

4. Identification of paraformaldehyde at the thermo-oxidative aging

From 72 h aging time (100-O) and from 120 h aging time (25-S-75-O and 50-S-50-O), a precipitate forms during thermo-oxidative aging. This precipitate was purified and measured using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (cf. chapter 2.3.2, Paper). Figure S1 shows the FT-IR spectrum of the precipitate. In addition, the spectra of pure paraformaldehyde (chain length $n=8-100$) and 1,3,5-trioxane (from [2]) are shown.

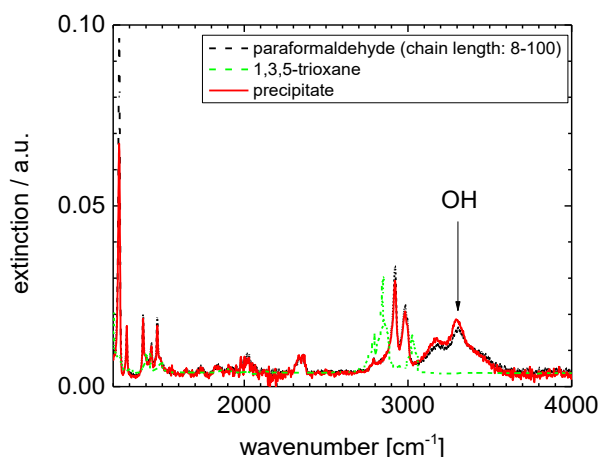


Figure S3: Fourier transform infrared spectroscopy measurements (extinction as a function of wavenumber) of paraformaldehyde (chain length $n=8-100$), 1,3,5-trioxane [2] and the precipitate formed during thermo-oxidative aging.

The comparison of the spectra of paraformaldehyde and 1,3,5-trioxane with the spectrum of the precipitate shows that the spectrum of the precipitate is similar to the spectrum of pure paraformaldehyde (chain length $n=8-100$); only the intensity of the OH-vibration band is higher for the precipitate than for paraformaldehyde (chain length $n=8-100$). This suggests that the precipitate is not 1,3,5-trioxane, but paraformaldehyde. However, the chain length n of the precipitate is less than $n=8-100$ recognizable by the stronger intensity of the OH-vibration band.

5. Aging products of the thermo-oxidative aging of blends of solketal and OME

The following table shows the aging products and the corresponding aging time of blends of solketal and oxymethylene ether (OME).

Table S1: Aging products of the thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and oxymethylene ether (OME). 100-S: pure solketal, 100-O: pure OME₁₋₆, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) solketal:OME (vol%).

aging product	aging time
solketal + 2,2-dimethyl-1,3-dioxan-5-ol	0 h - 144 h (100-S) 0 h - 144 h (75-S-25-O) 0 h - 144 h (50-S-50-O) 0 h - 144 h (25-S-75-O)
glycerol	24 h - 144 h (100-S) 24 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O) 24 h - 144 h (25-S-75-O)
acetone	24 h - 144 h (100-S) 24 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O) 24 h - 144 h (25-S-75-O)
2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxaldehyde	24 h - 144 h (100-S) 24 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O) 24 h - 48 h (25-S-75-O)
glyceraldehyde	24 h - 144 h (100-S) 48 h - 144 h (75-S-25-O) 48 h - 144 h (50-S-50-O) 72 h - 144 h (25-S-75-O)
acetic acid	24 h - 144 h (100-S) 48 h - 144 h (75-S-25-O) 48 h - 144 h (50-S-50-O) 72 h - 144 h (25-S-75-O)
2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylate	24 h - 144 h (100-S) 24 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O) 24 h - 144 h (25-S-75-O)

2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol acetate	24 h - 144 h (100-S) 48 h - 144 h (75-S-25-O) 48 h - 144 h (50-S-50-O) 72 h - 144 h (25-S-75-O)
acetine	48 h - 144 h (100-S) 72 h - 144 h (75-S-25-O) 72 h - 144 h (50-S-50-O) 96 h - 144 h (25-S-75-O)
2,2-dimethyl-1,3-dioxolane	24 h - 144 h (100-S) 24 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O) 24 h - 144 h (25-S-75-O)
(1,3-dioxolane-4-yl)methanol + 1,3-dioxan-5-ol	96 h - 144 h (100-S) 48 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O) 48 h - 144 h (25-S-75-O)
hydroxy acetic acid	96 h - 144 h (100-S) 72 h - 144 h (75-S-25-O) 48 h - 144 h (50-S-50-O) 48 h - 144 h (25-S-75-O) 48 h - 144 h (100-O)
methyl hydroxy acetate	96 h - 144 h (100-S) 72 h - 144 h (75-S-25-O) 48 h - 144 h (50-S-50-O) 48 h - 144 h (25-S-75-O) 48 h - 144 h (100-O)
formic acid	24 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O) 24 h - 144 h (25-S-75-O) 24 h - 144 h (100-O)
methyl formate	48 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O)

	24 h - 144 h (25-S-75-O) 24 h - 144 h (100-O)
OME ₁	120 h - 144 h (50-S-50-O) 0 h - 144 h (25-S-75-O) 0 h - 144 h (100-O)
OME ₂	96 h - 144 h (75-S-25-O) 24 h - 144 h (50-S-50-O) 0 h - 144 h (25-S-75-O) 0 h - 144 h (100-O)
OME ₃	0 h - 144 h (75-S-25-O) 0 h - 144 h (50-S-50-O) 0 h - 144 h (25-S-75-O) 0 h - 144 h (100-O)
OME ₄	0 h - 144 h (75-S-25-O) 0 h - 144 h (50-S-50-O) 0 h - 144 h (25-S-75-O) 0 h - 144 h (100-O)
OME ₅	0 h - 144 h (75-S-25-O) 0 h - 144 h (50-S-50-O) 0 h - 144 h (25-S-75-O) 0 h - 144 h (100-O)
OME ₆	0 h - 144 h (75-S-25-O) 0 h - 144 h (50-S-50-O) 0 h - 144 h (25-S-75-O) 0 h - 144 h (100-O)
paraformaldehyde	120 h - 144 h (50-S-50-O) 120 h - 144 h (25-S-75-O) 72 h - 144 h (100-O)

6. Fuel specific parameters of blends of solketal and OME

The following table shows the fuel specific parameters as function of the aging time of blends of solketal and oxymethylene ether (OME).

Table S2: Fuel specific parameters of the thermo-oxidative aging of mixtures of solketal and oxymethylene ether (OME). 100-S: pure Solketal, 100-O: pure OME₁₋₆, mixtures of 3:1 (75-S-25-O), 1:1 (50-S-50-O) and 1:3 (25-S-75-O) Solketal:OME (vol%).

blend	total acid number [mg KOH/g]	kin. viscosity [T=40°C] [mm ² /s]	density [T=15°C] [kg/m ³]	aging time [h]
100-S	0.340	5.02	1.07	0
100-S	9.57	5.66	1.08	24
100-S	10.5	6.76	1.09	48
100-S	11.7	8.67	1.11	72
100-S	13.2	11.8	1.13	96
100-S	15.1	16.8	1.15	120
100-S	17.5	25.6	1.17	144
75-S-25-O	0.560	3.05	1.07	0
75-S-25-O	15.2	3.46	1.08	24
75-S-25-O	21.3	4.25	1.10	48
75-S-25-O	24.6	5.34	1.12	72
75-S-25-O	28.4	7.38	1.14	96
75-S-25-O	27.5	11.4	1.16	120
75-S-25-O	25.4	23.7	1.20	144
50-S-50-O	0.790	2.02	1.06	0
50-S-50-O	22.8	2.26	1.08	24
50-S-50-O	27.6	2.82	1.10	48
50-S-50-O	29.8	3.78	1.12	72
50-S-50-O	36.6	5.49	1.15	96
50-S-50-O	37.0	11.2	1.19	120
50-S-50-O	42.2	16.1	1.26	144
25-S-75-O	1.19	1.51	1.06	0
25-S-75-O	38.6	1.60	1.07	24
25-S-75-O	42.3	1.87	1.10	48
25-S-75-O	60.2	2.35	1.12	72
25-S-75-O	65.8	3.76	1.13	96
25-S-75-O	67.4	4.30	1.15	120

25-S-75-O	68.4	8.16	1.18	144
100-O	0.980	1.21	1.06	0
100-O	29.8	1.23	1.07	24
100-O	67.0	1.35	1.08	48
100-O	97.2	1.67	1.10	72
100-O	98.5	1.92	1.11	96
100-O	89.3	2.23	1.12	120
100-O	73.6	2.99	1.15	144

References

- 1 ASG Analytik-Service AG (2021) Prüfbericht 2900573: ASG-ID 2900573_001.
- 2 Aldridge, H.K., Liz, X., Lin, M.C. (1991) Thermal unimolecular decomposition of 1,3,5-trioxane: Comparison of theory and experiment. *International Journal of Chemical Kinetics* (23), 947–956.

ESI der zweiten Veröffentlichung (P2)

Electronic Supplementary Material (ESI) for Sustainable Energy & Fuels.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2024

ARTICLE

Thermo-oxidative aging of linear and branched alcohols as stability criterion for their use as e-fuels

Supplementary Information

Received 00th March 20xx,
Accepted 00th March 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

Anne Lichtinger,^a Maximilian J. Poller,^a  Olaf Schröder,^b Julian Türck,^{c,d} Thomas Garbe,^{e,g} Jürgen Krah,^{f,g} Markus Jakob^b and Jakob Albert^{*a}

Keywords: e-fuels, regenerative fuels, alcohols, carbon mass balancing, aging reaction mechanism, oxidation

1. Carbon mass fraction

Table S1: Carbon mass fraction after 120 h aging of 1-hexanol, 1-octanol and 2-hexanol.

aging product	carbon mass fraction (after 120 h) [m%]	aging educt
1-hexanol	63.21	1-hexanol
hexanal	0.859	1-hexanol
hexanoic acid	6.25	1-hexanol
hexyl hexanoate	13.93	1-hexanol
hexyl formate	1.34	1-hexanol
hexyl acetate	0.135	1-hexanol
hexyl propanoate	0.0445	1-hexanol
hexyl butanoate	0.221	1-hexanol
1-pentanol	0.917	1-hexanol
pentanoic acid	1.73	1-hexanol
carbon dioxide	3.10	1-hexanol
other products	8.26	1-hexanol
1-octanol	56.92	1-octanol
octanal	0.56	1-octanol

octanoic acid	6.99	1-octanol
octyl octanoate	16.32	1-octanol
octyl formate	2.18	1-octanol
octyl acetate	1.26	1-octanol
octyl butanoate	0.39	1-octanol
1-heptanol	0.26	1-octanol
heptanoic acid	0.76	1-octanol
1-hexanol	0.013	1-octanol
hexanoic acid	0.092	1-octanol
1-pentanol	0.011	1-octanol
pentanoic acid	0.17	1-octanol
carbon dioxide	3.07	1-octanol
other products	11.00	1-octanol
2-hexanol	80.33	2-hexanol
2-hexanone	10.09	2-hexanol
acetic acid	0.032	2-hexanol
carbon dioxide	1.40	2-hexanol

^a Hamburg University, Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Bundesstrasse 45, 20146 Hamburg, Germany

^b Coburg University of Applied Sciences and Arts, Friedrich-Streib-Strasse 2, 96450 Coburg, Germany

^c Leuphana University, Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg, Germany.

^d TECOSOL GmbH, Jahnstrasse 2, 97199 Ochsenfurt, Germany

^e Volkswagen AG, Berliner Ring 2, 38440 Wolfsburg, Germany

^f OWL University of Applied Sciences and Arts, Campusallee 12, 32657 Lemgo, Germany

^g FUELS JOINT RESEARCH GROUP, www.fuels-jrg.de, Germany

* E-Mail: jakob.albert@uni-hamburg.de

ESI der dritten Veröffentlichung (P3)

Supplementary Information

Nile red as a fluorescence marker and antioxidant for regenerative fuels

Anne Lichtinger,^a Maximilian J. Poller,^a Julian Türck,^{b,c} Olaf Schröder,^d Thomas Garbe,^e Jürgen Krahel,^{f,g} Markus Jakob,^d Jakob Albert^a

^a: Hamburg University, Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Bundesstraße 45, 20146 Hamburg, Germany

^b: Leuphana University, Universitätsallee 1, 21335 Lüneburg, Germany

^c: TECOSOL GmbH, Jahnstraße 2, 97199 Ochsenfurt

^d: Coburg University of Applied Sciences and Arts, Friedrich-Streib-Strasse 2, 96450 Coburg, Germany

^e: Volkswagen AG, Berliner Ring 2, 38440 Wolfsburg, Germany

^f: OWL University of Applied Sciences and Arts, Campusallee 12, 32657 Lemgo, Germany

^g: FUELS JOINT RESEARCH GROUP, www.fuels-jrg.de, Germany

Contents

1. General experimental information
 - a. Materials
 - b. Experimental setup & work procedure of fuel aging
 - c. Analytical methods
2. Experimental data
3. References

General experimental Information

Materials

All fuels and chemicals were used without further purification.

The unadditivated HVO (hydrotreated vegetable oil) was purchased from Neste and contains the middle distillate fraction of iso- and n-paraffinic hydrocarbons. According to the data sheet, the aromatics content is a maximum of 1 wt%. The OME (oxymethylene ether) was purchased from ASG and according to the data sheet (determination by ASG 2506 GC-FID) contains 0.05 wt% OME-1, 0.06 wt% OME-2, 45.39 wt% OME-3, 25.39 wt% OME-4, 11.22 wt% OME-5, 4.57 wt% OME-6, and derivatives of OME-3 and OME-4. The unadditivated diesel fuel B0 was purchased from ASG and contains 0.1 wt% fatty acid methyl ester and 5.7 wt% polyaromatic hydrocarbons, according to the data sheet. The two fuels B7 (diesel fuel with 7 v% fatty acid methyl ester) and E10 (gasoline with 10 v% bioethanol) are commercial gas station fuels and were purchased from a Shell gas station. The methanol-to-gasoline fuel (MtG fuel) was produced using the MtG process as part of the C3 Mobility project.¹ According to the data sheet, the composition (determined by GC) is 55.85 v% n- and iso-paraffins, 2.56 v% n- and iso-olefins, 3.19 v% cyclic olefins, 9.01 v% naphthenes, 0.02 v% polynaphthenes, and 29.37 v% aromatics. The dye Nile red was purchased from Carl Roth with a purity of >99%. The alcohols 1-octanol and 1-hexanol were also purchased from Carl Roth with a purity of >99% (1-octanol) and >98% (1-hexanol).

Experimental setup & work procedure of fuel aging

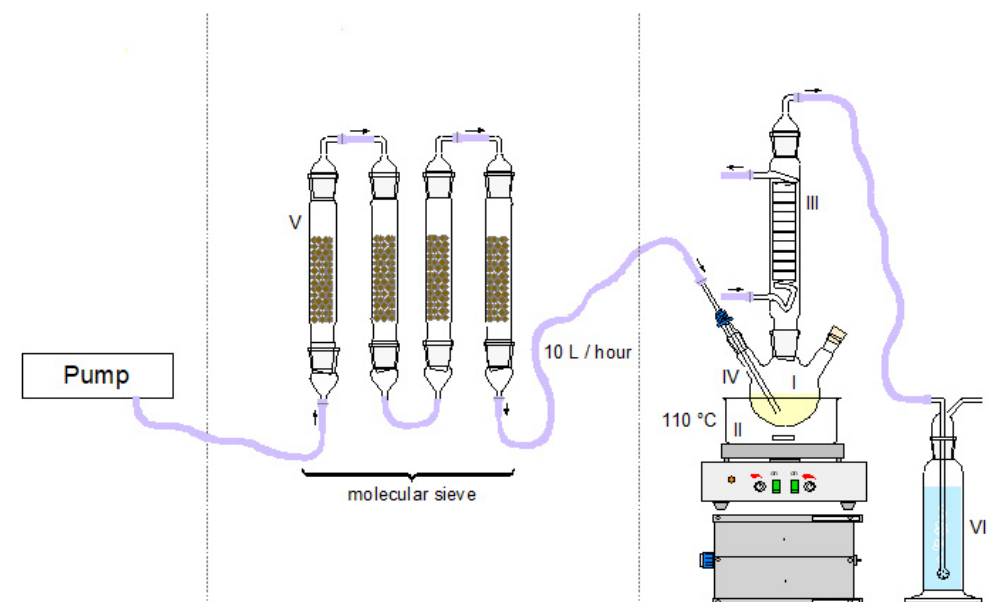


Figure S1: Aging setup.

For the accelerated thermo-oxidative aging of the various fuels, an aging setup was developed which is based on the Rancimat aging method (DIN EN 14112 and DIN EN 15751).² A 250 mL three-neck round bottom flask was filled with 250 mL (at the start of aging) of the fuel to be aged (cf. Fig. S1, I). The flask was then placed in an oil bath (cf. Fig. S1, II), which was tempered to a temperature of $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ with

the aid of a heating plate. In order to reduce the discharge of volatile aging products, a Dimroth reflux condenser (cf. Fig. S1, III) which was cooled to a constant temperature of $T = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ by means of a recirculating chiller (F series from Julabo) was located above the flask. During the aging process, condensation was only observed in the lower third of the reflux condenser. To oxidize the fuel, dried laboratory compressed air was blown into the fuel at a constant flow rate of 10 L/h by means of a gas introduction tube attached to the three-necked flask (cf. Fig. S1, IV). The dried laboratory compressed air was additionally dried (humidity after drying: 0.07 %) with the help of molecular sieve (4 Å), which was located in four coupled glass tubes (inner diameter: 30 mm, length: 400 mm) (cf. Fig. S1, V). The air flow was adjusted to a constant value of 10 L/h using a flowmeter (Agilent Flow Tracker 1000). This aging setup was an open aging system. The air flowing into the fuel was directed through the reflux condenser into a wash bottle filled with deionized water (cf. Fig. S1, VI). To perform fuel aging, the reflux condenser and oil bath were first tempered to the correct temperature and the correct air flow was set. Then, the gas inlet tube and the reflux condenser were attached to the three-neck flask filled with 250 mL of fuel and the flask is immersed in the temperature-controlled oil bath. This point was defined as start of the experiment ($t = 0\text{ h}$). In order to investigate the aging products as a function of aging time, a fuel sample of 25 mL was taken from the flask every 24 h. For this purpose, the stopper located on the flask (cf. Fig. S1, VII) was briefly opened, and 25 mL of the aged fuel was taken with the aid of a glass pipette. This procedure was repeated up to a total aging time of 192 h, after which the air flow and the heating plate for the oil bath were switched off. The remaining fuel was removed after a cooling phase, during which the remaining condensate located at the reflux condenser could also flow back into the flask. Both the unaged fuel (0 h) and the aged fuel samples (24 h - 192 h) were analyzed.

Analytical Methods

The fluorescence spectra of the unaged and aged fuels were measured using a Hitachi F-4500 fluorescence spectrometer with PMT detector. The excitation wavelength range and the emission wavelength range of the spectrometer is 200 nm - 900 nm. The measurements were performed with an excitation wavelength of 405 nm and an emission wavelength range of 280 nm - 800 nm in 5 nm steps. The apertures were set to a slit width of the two monochromators of $\pm 5\text{ nm}$. 10 mm cuvettes made of PMMA were used for the measurement. FT-IR measurements of the unaged and aged fuels were performed using a Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR spectrometer. The instrument has a diamond ATR (attenuated total reflectance) unit for sample acquisition. The single-bounce ATR unit has a wavelength cutoff of 650 cm^{-1} through a ZnSe lens and an angle of incidence of 42° . The penetration depth of the 1.5 mm diamond is $2.03\text{ }\mu\text{m}$ at 1000 cm^{-1} . For measurement, a drop of the sample was placed on the ATR crystal using a pipette. The spectrometer has a DTGS (deuterated triglycine sulfate) detector and an XT-KBrTM beam splitter (extended KBr range). Integration of the measured peaks of the vibrational bands was performed using Thermo Scientific's Omnic software. The total acid number of the unaged and aged fuels was measured by potentiometric titration according to DIN EN 12634. A 888 Titrando and a 801 Stirrer from Metrohm were used for this purpose. The measurement was carried out using a glass electrode suitable for non-aqueous media. Potassium hydroxide solution (0.1 mol/L) dissolved in 2-Propanol was used as the measuring solution. The solvent used consisted of 50 % toluene, 49.5 % 2-Propanol and 0.5 % deionized water (60 mL per sample). The sample weight varied between 0.505 g and 10.007 g depending on the expected acid number and was detected by the voltage drop across the electrode during continuous stirring. The total acid number indicates the amount of base (expressed in mg KOH/g) required to neutralize the acids present in the sample. The viscosity of the unaged and aged fuels was determined using a Stabinger viscosimeter from Anton Paar. For this purpose, 3 mL of sample was injected into the instrument using a syringe.

The measurement was performed at a temperature of 40 °C, and the samples were tempered in the instrument for three minutes before each measurement. Anton Paar's Rheoplus software was used for data processing of the measurements.

Experimental Data

Table S1: Maximum emission wavelength $\lambda_{em, max}$ and relative fluorescence intensity at an excitation wavelength $\lambda_{ex} = 405$ nm for several unmarked and marked fuels (unaged and aged).

Fuel	$\lambda_{em, max}$ ($\lambda_{ex}=405$ nm)	Rel. fluorescence intensity	Marking	Aging time
MtG fuel	439 nm	1971	not marked	0 h
OME	-----	-----	not marked	0 h
HVO	438 nm	463	not marked	0 h
B0	-----	-----	not marked	0 h
B7	447 nm	4547	not marked	0 h
E10	441 nm	300	not marked	0 h
1-hexanol	-----	-----	not marked	0 h
1-octanol	-----	-----	not marked	0 h
MtG fuel	562 nm	4989	+ 50 ppm Nile red	0 h
OME	594 nm	3414	+ 50 ppm Nile red	0 h
HVO	545 nm	3711	+ 50 ppm Nile red	0 h
B0	555 nm	5294	+ 50 ppm Nile red	0 h
B7	561 nm	3116	+ 50 ppm Nile red	0 h
E10	602 nm	2363	+ 50 ppm Nile red	0 h
1-hexanol	628 nm	1283	+ 50 ppm Nile red	0 h
1-hexanol	628 nm	1258	+ 50 ppm Nile red	24 h
1-hexanol	628 nm	1257	+ 50 ppm Nile red	48 h
1-hexanol	628 nm	1243	+ 50 ppm Nile red	72 h
1-hexanol	628 nm	1244	+ 50 ppm Nile red	96 h
1-hexanol	628 nm	1240	+ 50 ppm Nile red	120 h
1-hexanol	628 nm	1249	+ 50 ppm Nile red	144 h
1-hexanol	628 nm	1244	+ 50 ppm Nile red	168 h
1-hexanol	628 nm	1258	+ 50 ppm Nile red	192 h
1-octanol	625 nm	1308	+ 50 ppm Nile red	0 h
1-octanol	625 nm	1307	+ 50 ppm Nile red	24 h
1-octanol	625 nm	1273	+ 50 ppm Nile red	48 h
1-octanol	625 nm	1301	+ 50 ppm Nile red	72 h
1-octanol	625 nm	1326	+ 50 ppm Nile red	96 h
1-octanol	625 nm	1324	+ 50 ppm Nile red	120 h
1-octanol	625 nm	1355	+ 50 ppm Nile red	144 h
1-octanol	624 nm	1347	+ 50 ppm Nile red	168 h
1-octanol	615 nm	577	+ 50 ppm Nile red	192 h

Table S1 shows the different maximum fluorescence emission wavelengths $\lambda_{em, max}$ at an excitation wavelength $\lambda_{ex} = 405$ nm for different unlabeled and with 50 ppm Nile red labeled fuels. Additionally, the excitation wavelengths for different aging times are shown for the two fuels 1-hexanol and 1-octanol.

References

- 1 <http://www.c3-mobility.de> .
- 2 F. Baer, M. Knorr, O. Schroeder, H. Hopf, T. Garbe, J. Krah, *Fuel*, 2021, **291**, 120160

Supporting Information des unveröffentlichten Teils der Dissertation

Nahinfrarotspektren verschiedener Kraftstoffe

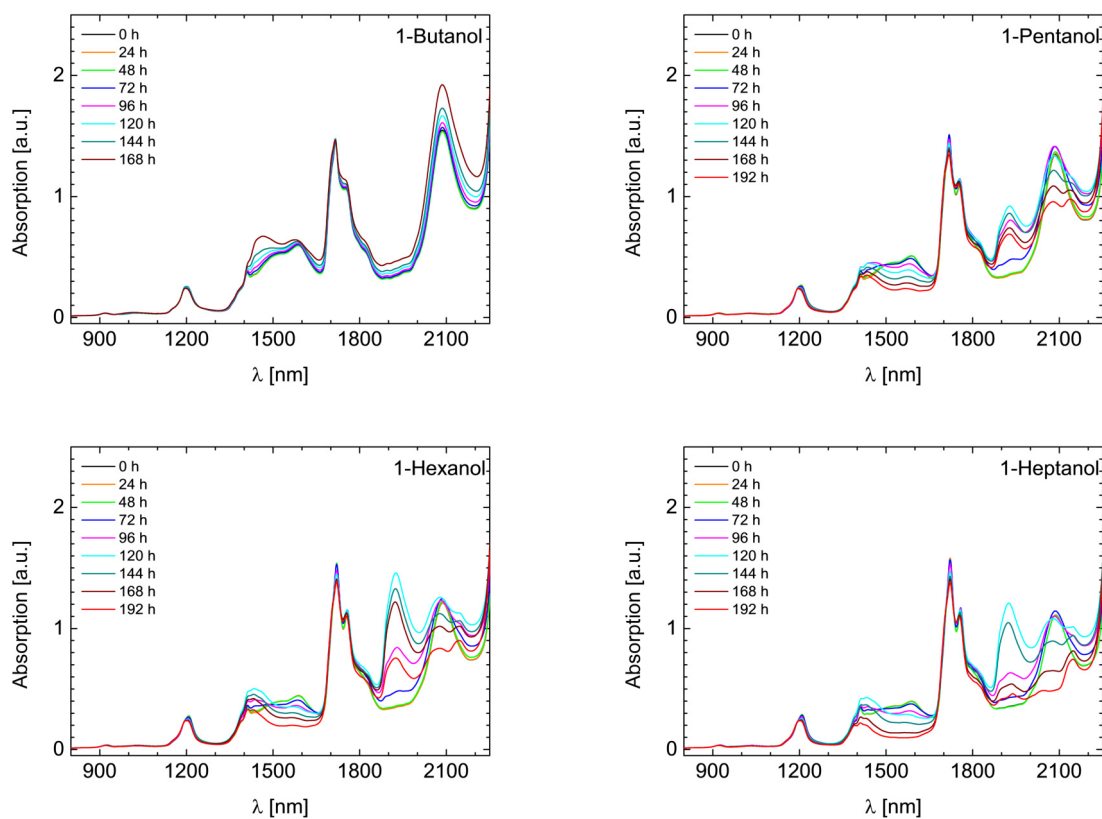


Abbildung 8.0.5: Nahinfrarotspektren verschiedener Kraftstoffe bei verschiedenen Alterungszeiten.

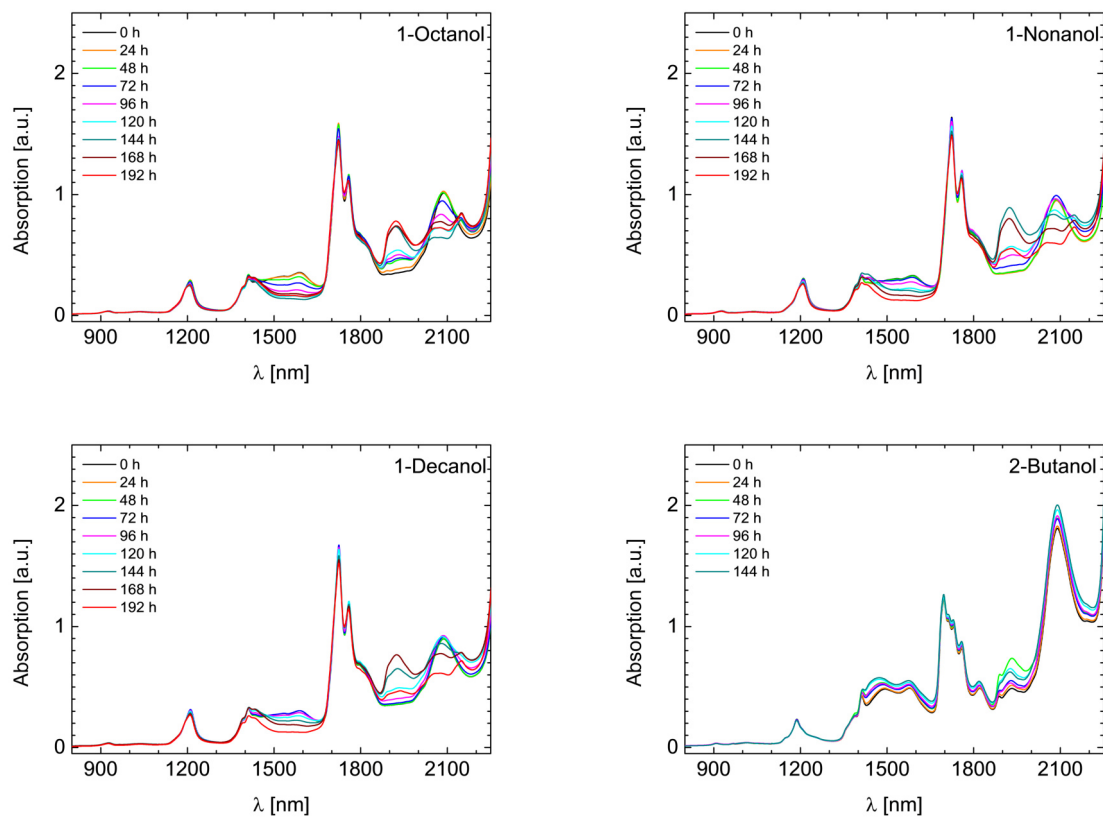


Abbildung 8.0.6: Nahinfrarotspektren verschiedener Kraftstoffe bei verschiedenen Alterungszeiten.

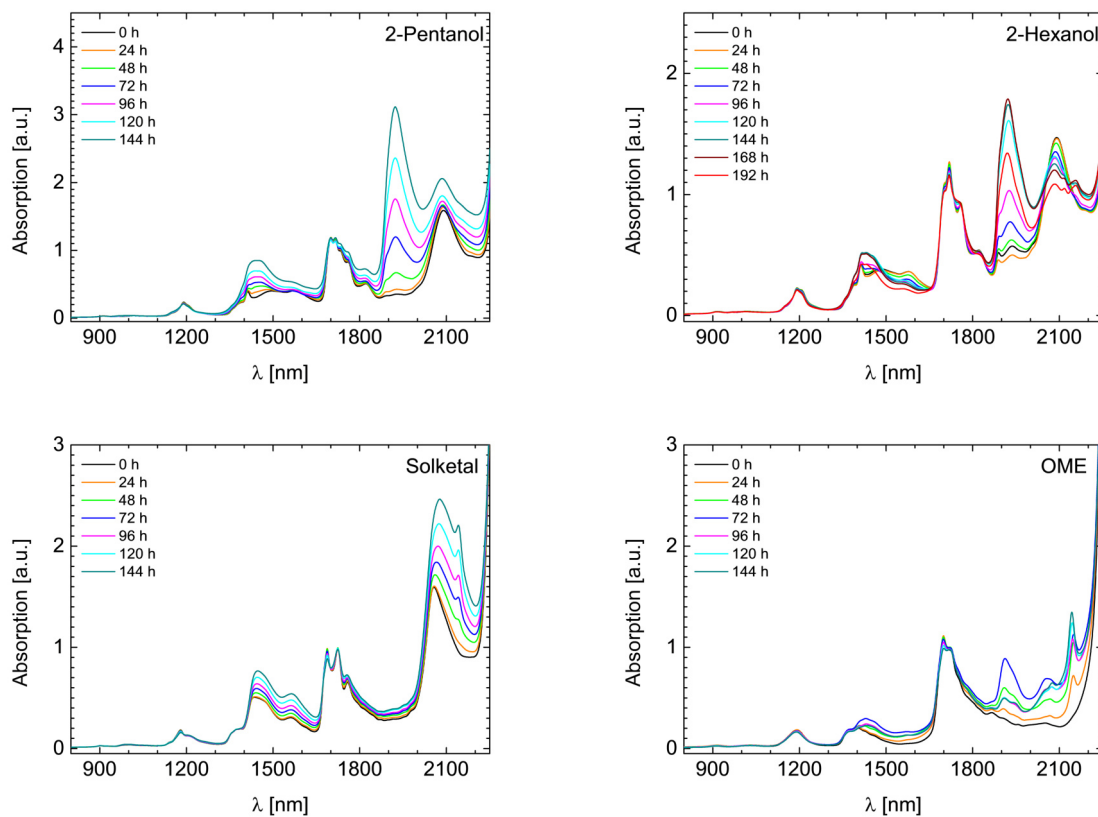


Abbildung 8.0.7: Nahinfrarotspektren verschiedener Kraftstoffe bei verschiedenen Alterungszeiten.

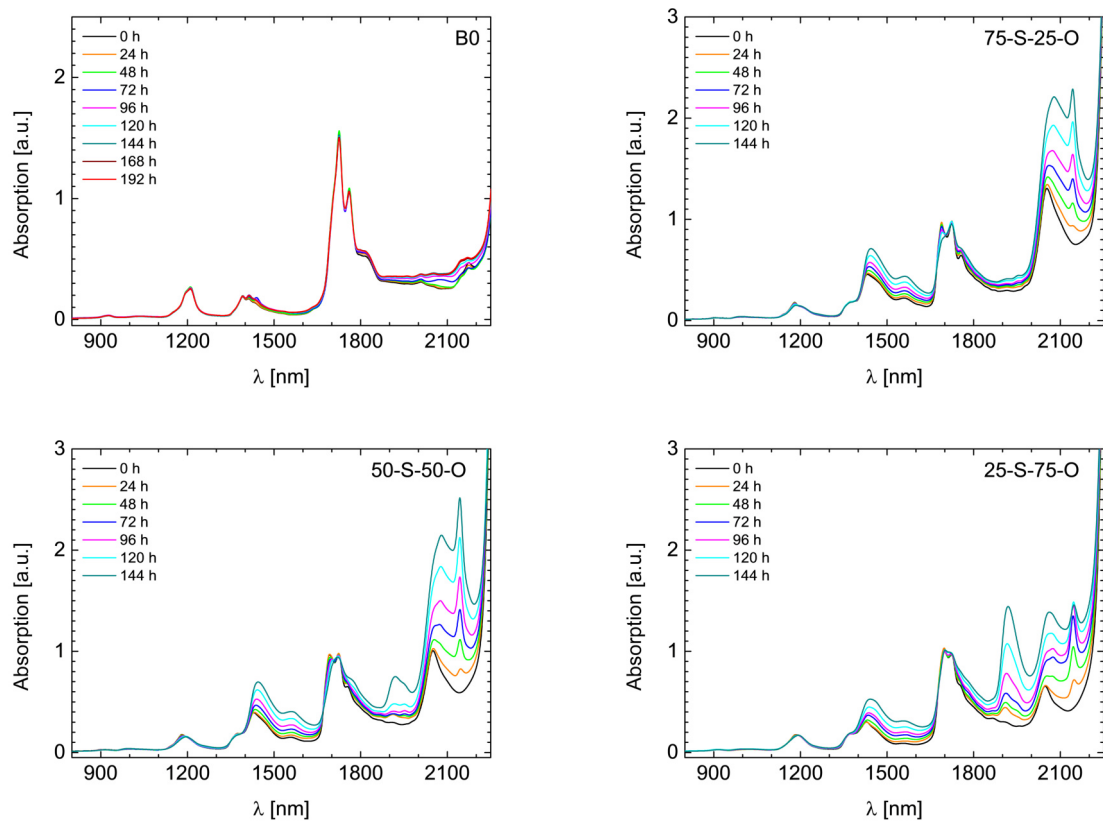


Abbildung 8.0.8: Nahinfrarotspektren verschiedener Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen bei verschiedenen Alterungszeiten.

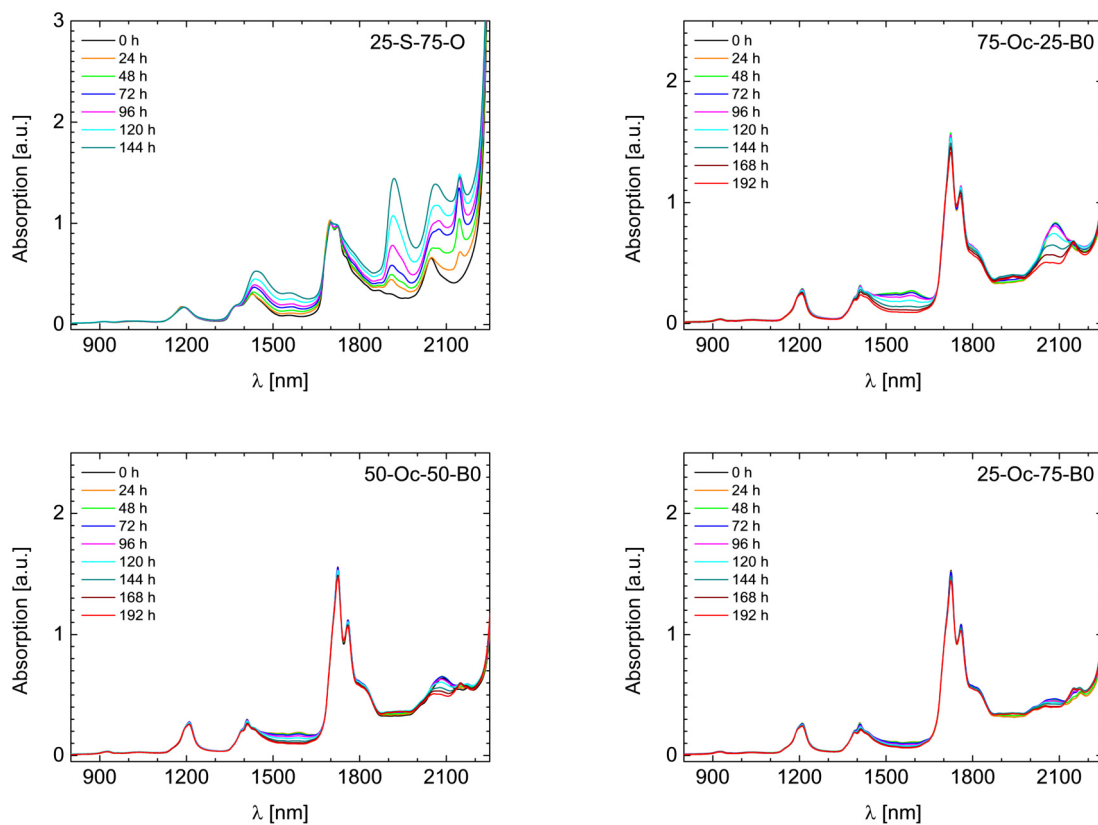


Abbildung 8.0.9: Nahinfrarotspektren verschiedener Kraftstoffe und Kraftstoffmischungen bei verschiedenen Alterungszeiten.

Vorhersage mit dem PLS - Algorithmus

Tabelle 8.8: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Testdaten der Nahinfrarotspektren. Die Parameter, die vorhergesagt wurden sind die Bezeichnung des Kraftstoffs (oben) und die Alterungszeit des Kraftstoffs (unten).

Alterungs-zeit [h]	Bezeichnung (real)	Bezeichnung (pred.)	Bezeichnung (real)	Bezeichnung (pred.)	Alterungs-zeit [h]
0	1-Decanol	1-Octanol	25-Oct-75-B0	25-Oct-75-B0	120
168	1-Heptanol	1-Octanol	25-Oct-75-B0	50-Oct-50-B0	72
0	1-Hexanol	1-Heptanol	50-Oct-50-B0	75-Oct-25-B0	144
120	1-Hexanol	1-Octanol	50-Oct-50-B0	2-Hexanol	72
0	1-Octanol	1-Pentanol	50-S-50-O	25-S-75-O	0
0	OME	2-Butanol	75-Oct-25-B0	2-Hexanol	0
48	OME	2-Butanol	75-Oct-25-B0	OME	192
120	Solketal	50-Oct-50-B0	75-Oct-25-B0	B0	48
0	2-Butanol	2-Pentanol	75-S-25-O	2-Pentanol	0
0	2-Hexanol	2-Pentanol	75-S-25-O	2-Pentanol	24
0	2-Pentanol	2-Hexanol			
Testdaten $a = 0.0480$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.12 und 8.13) $a = 0.159$			
Bezeichnung	Alterungs-zeit [h] (real)	Alterungs-zeit [h] (pred.)	Abs. Fehler $\Delta_{abs.}[h]$	Rel. Fehler $\Delta_{rel.} [\%]$	
1-Decanol	0	15	15	--	
1-Heptanol	168	131	37	22	
1-Hexanol	0	19	19	--	
1-Hexanol	120	152	32	27	
1-Octanol	0	25	25	--	
OME	0	4	4	--	
OME	48	93	45	94	
Solketal	120	108	12	10	
2-Butanol	0	10	10	--	
2-Hexanol	0	36	36	--	
2-Pentanol	0	34	34	--	
25-Oct-75-B0	120	171	51	43	
25-Oct-75-B0	72	111	39	54	
50-Oct-50-B0	144	145	1	1	
50-Oct-50-B0	72	81	9	13	
50-S-50-O	0	4	4	--	
75-Oct-25-B0	0	3	3	--	
75-Oct-25-B0	192	127	65	34	
75-Oct-25-B0	48	15	33	69	
75-S-25-O	0	-5	5	--	
75-S-25-O	24	22	2	8	
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 27\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 9h$			Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.14 - 8.17) $Md.(\Delta_{rel.}) = 29\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 22h$		

Tabelle 8.9: Vorhersage der Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	TAN (real) [mg KOH/g]	TAN (pred.) [mg KOH/g]	Abs. Fehler Δ_{abs} [mg KOH/g]	Rel. Fehler Δ_{rel} [%]
1-Decanol (0h)	0.27	2.85	2.58	955.6
1-Heptanol (168)	63.60	49.64	13.96	21.9
1-Hexanol (0h)	0.29	4.41	4.12	1420.7
1-Hexanol (120h)	60.51	43.01	17.5	28.9
1-Octanol (0h)	0.43	0.46	0.03	7.0
OME (0h)	0.98	23.06	22.08	2253.1
OME (48h)	67.01	69.78	2.77	4.1
Solketal (120h)	15.12	27.53	12.41	82.1
2-Butanol (0h)	0.13	-6.62	6.75	5192.3
2-Hexanol (0h)	0.73	-3.75	4.48	613.7
2-Pentanol (0h)	0.14	-2.44	2.58	1842.9
25-Oct-75-B0 (120h)	17.51	26.47	8.96	51.2
25-Oct-75-B0 (72h)	11.64	20.05	8.41	72.3
50-Oct-50-B0 (144h)	18.89	20.27	1.38	7.3
50-Oct-50-B0 (72h)	10.96	14.69	3.73	34.0
50-S-50-O (0h)	0.79	2.93	2.14	270.9
75-Oct-25-B0 (0h)	0.41	-1.69	2.1	512.2
75-Oct-25-B0 (192 h)	35.35	24.10	11.25	31.8
75-Oct-25-B0 (48h)	1.03	6.91	5.88	570.9
75-S-25-O (0h)	0.56	-8.63	9.19	1641.1
75-S-25-O (24h)	15.22	7.95	7.27	47.8
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 82\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 5.9 \text{ mg KOH/g}$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.18 - 8.21) $Md.(\Delta_{rel.}) = 53\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 6.1 \text{ mg KOH/g}$		

Tabelle 8.10: Vorhersage der kinematischen Viskosität des Kraftstoffs mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	Viskosität [mm^2/s] (real)	Viskosität [mm^2/s] (pred.)	Abs. Fehler Δ_{abs} [mm^2/s]	Rel. Fehler Δ_{rel} [%]
1-Decanol (0h)	8.0442	6.6637	1.3805	17.2
1-Heptanol (168)	3.2306	3.3639	0.1333	4.1
1-Hexanol (0h)	3.5042	3.8642	0.3600	10.3
1-Hexanol (120h)	2.8645	3.1764	0.3119	10.9
1-Octanol (0h)	5.5643	5.9920	0.4277	7.7
OME (0h)	1.2094	-1.5967	2.8061	232.0
OME (48h)	1.3501	1.8308	0.4807	35.6
Solketal (120h)	16.7570	12.8107	3.9463	23.6
2-Butanol (0h)	2.0675	1.8970	0.1705	8.3
2-Hexanol (0h)	2.8462	3.1381	0.2919	10.3
2-Pentanol (0h)	2.3129	1.9916	0.3213	13.9
25-Oct-75-B0 (120h)	3.6910	4.5039	0.8129	22.0
25-Oct-75-B0 (72h)	3.2211	4.2455	1.0244	31.8
50-Oct-50-B0 (144h)	3.7718	5.1471	1.3753	36.5
50-Oct-50-B0 (72h)	3.4870	4.7308	1.2438	35.7
50-S-50-O (0h)	2.0173	2.0809	0.0636	3.2
75-Oct-25-B0 (0h)	4.1688	4.8045	0.6357	15.3
75-Oct-25-B0 (192 h)	4.1413	3.4712	0.6701	16.2
75-Oct-25-B0 (48h)	4.3290	5.1693	0.8403	19.4
75-S-25-O (0h)	3.0521	3.8590	0.8069	26.4
75-S-25-O (24h)	3.4627	4.5507	1.0880	31.4
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 17\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.6701mm^2/s$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.22 - 8.25) $Md.(\Delta_{rel.}) = 17\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.6499mm^2/s$		

Tabelle 8.11: Vorhersage der Dichte des Kraftstoffs mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	Dichte (real) [kg/m ³]	Dichte (pred.) [kg/m ³]	Abs. Fehler Δ_{abs} [kg/m ³]	Rel. Fehler Δ_{rel} [%]
1-Decanol (0h)	0.8332	0.8276	0.0056	0.7
1-Heptanol (168)	0.8838	0.8901	0.0063	0.7
1-Hexanol (0h)	0.8223	0.8190	0.0033	0.4
1-Hexanol (120h)	0.8691	0.8595	0.0096	1.1
1-Octanol (0h)	0.8287	0.8264	0.0023	0.3
OME (0h)	1.0570	1.0505	0.0065	0.6
OME (48h)	1.0810	1.1183	0.0373	3.5
Solketal (120h)	1.1490	1.1481	0.0009	0.1
2-Butanol (0h)	0.8134	0.8155	0.0021	0.3
2-Hexanol (0h)	0.8203	0.8029	0.0174	2.1
2-Pentanol (0h)	0.8134	0.8073	0.0061	0.8
25-Oct-75-B0 (120h)	0.8539	0.8557	0.0018	0.2
25-Oct-75-B0 (72h)	0.8385	0.8405	0.0020	0.2
50-Oct-50-B0 (144h)	0.8508	0.8526	0.0018	0.2
50-Oct-50-B0 (72h)	0.8336	0.8313	0.0023	0.3
50-S-50-O (0h)	1.0640	1.0617	0.0023	0.2
75-Oct-25-B0 (0h)	0.8267	0.8292	0.0025	0.3
75-Oct-25-B0 (192 h)	0.8802	0.8803	0.0001	0.0
75-Oct-25-B0 (48h)	0.8274	0.8228	0.0046	0.6
75-S-25-O (0h)	1.0680	1.0662	0.0018	0.2
75-S-25-O (24h)	1.0790	1.0885	0.0095	0.9
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.3\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0025\text{kg/m}^3$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.26 - 8.29) $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.7\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0059\text{kg/m}^3$		

Tabelle 8.12: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Bezeichnung des Kraftstoffs.

Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)	Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)
1-Butanol	0	1-Heptanol	1-Nonanol	192	1-Octanol
1-Butanol	120	1-Heptanol	1-Nonanol	24	1-Nonanol
1-Butanol	144	1-Heptanol	1-Nonanol	48	1-Octanol
1-Butanol	24	1-Heptanol	1-Nonanol	72	1-Hexanol
1-Butanol	48	1-Hexanol	1-Nonanol	96	1-Nonanol
1-Butanol	72	1-Heptanol	1-Octanol	0	1-Pentanol
1-Butanol	96	1-Butanol	1-Octanol	120	B0
1-Decanol	0	1-Octanol	1-Octanol	144	OME
1-Decanol	120	1-Nonanol	1-Octanol	168	OME
1-Decanol	144	1-Nonanol	1-Octanol	192	1-Pentanol
1-Decanol	168	1-Nonanol	1-Octanol	24	1-Octanol
1-Decanol	192	1-Octanol	1-Octanol	48	1-Pentanol
1-Decanol	24	1-Pentanol	1-Octanol	72	1-Pentanol
1-Decanol	48	1-Nonanol	1-Octanol	96	OME
1-Decanol	72	1-Nonanol	1-Pentanol	0	1-Heptanol
1-Decanol	96	1-Nonanol	1-Pentanol	120	1-Nonanol
1-Heptanol	0	1-Nonanol	1-Pentanol	144	1-Nonanol
1-Heptanol	120	1-Octanol	1-Pentanol	168	1-Octanol
1-Heptanol	144	1-Nonanol	1-Pentanol	192	1-Pentanol
1-Heptanol	192	1-Heptanol	1-Pentanol	24	1-Hexanol
1-Heptanol	24	1-Hexanol	1-Pentanol	48	1-Heptanol
1-Heptanol	48	1-Heptanol	1-Pentanol	72	1-Hexanol
1-Heptanol	72	1-Hexanol	1-Pentanol	96	1-Nonanol
1-Heptanol	96	1-Nonanol	B0	0	2-Butanol
1-Hexanol	0	1-Heptanol	B0	120	25-S-75-O
1-Hexanol	144	1-Nonanol	B0	144	Solketal
1-Hexanol	168	1-Pentanol	B0	168	B0
1-Hexanol	192	1-Octanol	B0	192	1-Heptanol
1-Hexanol	24	1-Heptanol	B0	24	2-Hexanol
1-Hexanol	48	1-Hexanol	B0	48	OME
1-Hexanol	72	1-Hexanol	B0	72	25-S-75-O
1-Hexanol	96	1-Nonanol	B0	96	25-Oc-75-B0
1-Nonanol	0	1-Nonanol	OME	0	2-Butanol
1-Nonanol	120	1-Octanol	OME	120	2-Butanol
1-Nonanol	144	1-Nonanol	OME	144	2-Hexanol
1-Nonanol	168	1-Octanol	OME	24	2-Butanol

Tabelle 8.13: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Bezeichnung des Kraftstoffs.

Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)	Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)
OME	72	2-Butanol	25-Oc-75-B0	48	25-Oc-75-B0
OME	96	2-Hexanol	25-Oc-75-B0	96	50-S-50-O
Solketal	0	2-Hexanol	25-S-75-O	0	25-Oc-75-B0
Solketal	144	50-S-50-O	25-S-75-O	120	25-Oc-75-B0
Solketal	24	2-Butanol	25-S-75-O	144	25-Oc-75-B0
Solketal	48	2-Pentanol	25-S-75-O	24	2-Hexanol
Solketal	72	25-O-75-B0	25-S-75-O	48	25-Oc-75-B0
Solketal	96	25-Oc-75-B0	25-S-75-O	72	50-S-50-O
2-Butanol	0	2-Pentanol	25-S-75-O	96	25-S-75-O
2-Butanol	120	2-Butanol	50-Oc-50-B0	0	25-Oc-75-B0
2-Butanol	144	Solketal	50-Oc-50-B0	120	50-Oc-50-B0
2-Butanol	168	Solketal	50-Oc-50-B0	168	50-Oc-50-B0
2-Butanol	24	2-Pentanol	50-Oc-50-B0	192	50-S-50-O
2-Butanol	48	2-Hexanol	50-Oc-50-B0	24	2-Butanol
2-Butanol	72	Solketal	50-Oc-50-B0	48	2-Hexanol
2-Butanol	96	2-Pentanol	50-Oc-50-B0	96	2-Hexanol
2-Hexanol	0	2-Pentanol	50-S-50-O	0	25-S-75-O
2-Hexanol	120	2-Pentanol	50-S-50-O	120	75-S-25-O
2-Hexanol	144	2-Pentanol	50-S-50-O	144	75-S-25-O
2-Hexanol	168	2-Hexanol	50-S-50-O	24	2-Pentanol
2-Hexanol	192	2-Hexanol	50-S-50-O	48	50-Oct-50-B0
2-Hexanol	24	2-Pentanol	50-S-50-O	72	75-Oc-25-B0
2-Hexanol	48	2-Pentanol	50-S-50-O	96	75-S-25-O
2-Hexanol	72	25-Oc-75-B0	75-Oc-25-B0	0	2-Hexanol
2-Hexanol	96	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	120	2-Hexanol
2-Pentanol	0	2-Hexanol	75-Oc-25-B0	144	25-S-75-OME
2-Pentanol	120	OME	75-Oc-25-B0	168	2-Pentanol
2-Pentanol	144	1-Nonanol	75-Oc-25-B0	24	2-Hexanol
2-Pentanol	24	25-Oc-75-B0	75-Oc-25-B0	72	B0
2-Pentanol	48	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	96	Solketal
2-Pentanol	72	2-Hexanol	75-S-25-O	0	2-Pentanol
2-Pentanol	96	2-Butanol	75-S-25-O	120	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	0	2-Pentanol	75-S-25-O	144	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	144	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	48	25-S-75-O
25-Oc-75-B0	168	2-Hexanol	75-S-25-O	72	25-S-75-O
25-Oc-75-B0	192	2-Butanol	75-S-25-O	96	50-Oc-50-B0
25-Oc-75-B0	24	2-Hexanol			

Tabelle 8.14: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	23	23	--
1-Butanol	120	65	55	46
1-Butanol	144	85	59	41
1-Butanol	24	26	2	8
1-Butanol	48	20	28	58
1-Butanol	72	39	33	46
1-Butanol	96	59	37	39
1-Decanol	0	15	15	--
1-Decanol	120	85	35	29
1-Decanol	144	91	53	37
1-Decanol	168	109	59	35
1-Decanol	192	107	85	44
1-Decanol	24	14	10	42
1-Decanol	48	14	34	71
1-Decanol	72	26	46	64
1-Decanol	96	59	37	39
1-Heptanol	0	22	22	--
1-Heptanol	120	142	22	18
1-Heptanol	144	141	3	2
1-Heptanol	192	124	68	35
1-Heptanol	24	23	1	4
1-Heptanol	48	26	22	46
1-Heptanol	72	73	1	1
1-Heptanol	96	118	22	23
1-Hexanol	0	19	19	--
1-Hexanol	144	142	2	1
1-Hexanol	168	146	22	13
1-Hexanol	192	135	57	30
1-Hexanol	24	24	0	0
1-Hexanol	48	34	14	29
1-Hexanol	72	88	16	22
1-Hexanol	96	129	33	34
1-Nonanol	0	16	16	--
1-Nonanol	120	107	13	11
1-Nonanol	144	116	28	19
1-Nonanol	168	115	53	32

Tabelle 8.15: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	112	80	42
1-Nonanol	24	14	10	42
1-Nonanol	48	14	34	71
1-Nonanol	72	60	12	17
1-Nonanol	96	98	2	2
1-Octanol	0	25	25	--
1-Octanol	120	114	6	5
1-Octanol	144	115	29	20
1-Octanol	168	121	47	28
1-Octanol	192	116	76	40
1-Octanol	24	34	10	42
1-Octanol	48	61	13	27
1-Octanol	72	82	10	14
1-Octanol	96	96	0	0
1-Pentanol	0	14	14	--
1-Pentanol	120	150	30	25
1-Pentanol	144	150	6	4
1-Pentanol	168	151	17	10
1-Pentanol	192	131	61	32
1-Pentanol	24	23	1	4
1-Pentanol	48	31	17	35
1-Pentanol	72	86	14	19
1-Pentanol	96	128	32	33
B0	0	2	2	--
B0	120	174	54	45
B0	144	190	46	32
B0	168	183	15	9
B0	192	157	35	18
B0	24	7	17	71
B0	48	32	16	33
B0	72	87	15	21
B0	96	146	50	52
OME	0	4	4	--
OME	120	107	13	11
OME	144	110	34	24
OME	24	29	5	21

Tabelle 8.16: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
OME	72	119	47	65
OME	96	90	6	6
Solketal	0	-9	9	--
Solketal	144	138	6	4
Solketal	24	9	15	63
Solketal	48	35	13	27
Solketal	72	57	15	21
Solketal	96	74	22	23
2-Butanol	0	10	10	--
2-Butanol	120	61	59	49
2-Butanol	144	68	76	53
2-Butanol	168	72	96	57
2-Butanol	24	20	4	17
2-Butanol	48	31	17	35
2-Butanol	72	37	35	49
2-Butanol	96	47	49	51
2-Hexanol	0	36	36	--
2-Hexanol	120	82	38	32
2-Hexanol	144	89	55	38
2-Hexanol	168	105	63	38
2-Hexanol	192	104	88	46
2-Hexanol	24	31	7	29
2-Hexanol	48	38	10	21
2-Hexanol	72	55	17	24
2-Hexanol	96	64	32	33
2-Pentanol	0	34	34	--
2-Pentanol	120	152	32	27
2-Pentanol	144	207	63	44
2-Pentanol	24	52	28	117
2-Pentanol	48	79	31	65
2-Pentanol	72	98	26	36
2-Pentanol	96	126	30	31
25-Oc-75-B0	0	6	6	--
25-Oc-75-B0	144	196	52	36
25-Oc-75-B0	168	205	37	22
25-Oc-75-B0	192	219	27	14

Tabelle 8.17: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	24	0	0
25-Oc-75-B0	48	64	16	33
25-Oc-75-B0	96	131	35	36
25-S-75-O	0	-2	2	--
25-S-75-O	120	148	28	23
25-S-75-O	144	172	28	19
25-S-75-O	24	36	12	50
25-S-75-O	48	67	19	40
25-S-75-O	72	101	29	40
25-S-75-O	96	120	24	25
50-Oc-50-B0	0	2	2	--
50-Oc-50-B0	120	120	0	0
50-Oc-50-B0	168	150	18	11
50-Oc-50-B0	192	158	34	18
50-Oc-50-B0	24	14	10	42
50-Oc-50-B0	48	61	13	27
50-Oc-50-B0	96	95	1	1
50-S-50-O	0	4	4	--
50-S-50-O	120	164	44	37
50-S-50-O	144	219	75	52
50-S-50-O	24	39	15	63
50-S-50-O	48	61	13	27
50-S-50-O	72	86	14	19
50-S-50-O	96	124	28	29
75-Oc-25-B0	0	3	3	--
75-Oc-25-B0	120	102	18	15
75-Oc-25-B0	144	115	29	20
75-Oc-25-B0	168	113	55	33
75-Oc-25-B0	24	-0	24	100
75-Oc-25-B0	72	55	17	24
75-Oc-25-B0	96	84	12	13
75-S-25-O	0	-5	5	--
75-S-25-O	120	132	12	10
75-S-25-O	144	167	23	16
75-S-25-O	48	49	1	2
75-S-25-O	72	76	4	6
75-S-25-O	96	91	5	5

Tabelle 8.18: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	0.35	3.29	2.94	840.0
1-Butanol	120	5.8	16.96	11.16	192.4
1-Butanol	144	9.8	24.26	14.46	147.6
1-Butanol	24	0.35	2.49	2.14	611.4
1-Butanol	48	0.51	3.04	2.53	496.1
1-Butanol	72	1.44	6.26	4.82	334.7
1-Butanol	96	2.96	12.15	9.19	310.5
1-Decanol	0	0.27	2.85	2.58	955.6
1-Decanol	120	30.82	29.16	1.66	5.4
1-Decanol	144	41.66	34.80	6.86	16.5
1-Decanol	168	46.77	34.41	12.36	26.4
1-Decanol	192	49.4	34.98	14.42	29.2
1-Decanol	24	0.26	4.51	4.25	1634.6
1-Decanol	48	0.36	1.88	1.52	422.2
1-Decanol	72	3.42	6.12	2.7	78.9
1-Decanol	96	17.04	17.12	0.08	0.5
1-Heptanol	0	0.35	4.21	3.86	1102.9
1-Heptanol	120	61.1	45.00	16.1	26.4
1-Heptanol	144	65.16	46.51	18.65	28.6
1-Heptanol	192	61.7	45.06	16.64	27.0
1-Heptanol	24	0.34	4.09	3.75	1102.9
1-Heptanol	48	0.97	3.53	2.56	263.9
1-Heptanol	72	21.44	23.40	1.96	9.1
1-Heptanol	96	47.2	41.41	5.79	12.3
1-Hexanol	0	0.29	4.41	4.12	1420.7
1-Hexanol	144	66.22	43.93	22.29	33.7
1-Hexanol	168	67.61	45.67	21.94	32.5
1-Hexanol	192	62.57	44.16	18.41	29.4
1-Hexanol	24	0.59	4.77	4.18	708.5
1-Hexanol	48	15.18	7.95	7.23	47.6
1-Hexanol	72	36.32	29.07	7.25	20.0
1-Hexanol	96	49.69	40.87	8.82	17.8
1-Nonanol	0	0.34	3.04	2.7	794.1
1-Nonanol	120	46.34	38.05	8.29	17.9
1-Nonanol	144	49.89	37.04	12.85	25.8
1-Nonanol	168	48.58	34.11	14.47	29.8

Tabelle 8.19: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	48.58	38.62	9.96	20.5
1-Nonanol	24	0.79	2.34	1.55	196.2
1-Nonanol	48	1.21	5.87	4.66	385.1
1-Nonanol	72	17.59	18.21	0.62	3.5
1-Nonanol	96	34.93	32.75	2.18	6.2
1-Octanol	0	0.43	0.46	0.03	7.0
1-Octanol	120	54.53	34.74	19.79	36.3
1-Octanol	144	56.52	34.95	21.57	38.2
1-Octanol	168	55.52	36.49	19.03	34.3
1-Octanol	192	55.00	39.79	15.21	27.7
1-Octanol	24	0.45	6.60	6.15	1366.7
1-Octanol	48	10.81	15.38	4.57	42.3
1-Octanol	72	32.47	26.04	6.43	19.8
1-Octanol	96	47.01	28.22	18.79	40.0
1-Pentanol	0	0.33	5.19	4.86	1472.7
1-Pentanol	120	63.44	49.49	13.95	22.0
1-Pentanol	144	66.44	51.69	14.75	22.2
1-Pentanol	168	64.78	50.36	14.42	22.3
1-Pentanol	192	59.43	46.02	13.41	22.6
1-Pentanol	24	0.37	3.93	3.56	962.2
1-Pentanol	48	2.73	9.43	6.7	245.4
1-Pentanol	72	23.43	27.13	3.7	15.8
1-Pentanol	96	48.34	42.37	5.97	12.4
B0	0	0.070	4.67	4.6	6571.4
B0	120	23.97	27.78	3.81	15.9
B0	144	28.42	37.35	8.93	31.4
B0	168	28.94	37.11	8.17	28.2
B0	192	29.74	41.33	11.59	39.0
B0	24	0.40	6.97	6.57	1642.5
B0	48	0.62	8.49	7.87	1269.4
B0	72	4.93	9.01	4.08	82.8
B0	96	15.84	22.70	6.86	43.3
OME	0	0.98	23.06	22.08	2253.1
OME	120	89.26	65.24	24.02	26.9
OME	144	73.62	65.92	7.7	10.5
OME	24	29.83	51.01	21.18	71.0

Tabelle 8.20: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
OME	72	97.16	68.31	28.85	29.7
OME	96	98.47	63.84	34.63	35.2
Solketal	0	0.34	-16.11	16.45	4838.2
Solketal	144	17.54	34.25	16.71	95.3
Solketal	24	9.57	-7.89	17.46	182.4
Solketal	48	10.52	4.77	5.75	54.7
Solketal	72	11.68	12.23	0.55	4.7
Solketal	96	13.16	19.92	6.76	51.4
2-Butanol	0	0.13	-6.62	6.75	5192.3
2-Butanol	120	6.89	3.97	2.92	42.4
2-Butanol	144	9.34	7.33	2.01	21.5
2-Butanol	168	2.13	7.72	5.59	262.4
2-Butanol	24	1.22	-7.60	8.82	723.0
2-Butanol	48	5.34	-7.46	12.8	239.7
2-Butanol	72	2.12	-3.59	5.71	269.3
2-Butanol	96	3.28	3.19	0.09	2.7
2-Hexanol	0	0.73	-3.75	4.48	613.7
2-Hexanol	120	1.77	-1.19	2.96	167.2
2-Hexanol	144	1.86	2.95	1.09	58.6
2-Hexanol	168	2.41	8.78	6.37	264.3
2-Hexanol	192	1.72	19.01	17.29	1005.2
2-Hexanol	24	0.74	-1.73	2.47	333.8
2-Hexanol	48	0.74	-0.55	1.29	174.3
2-Hexanol	72	0.76	-0.82	1.58	207.9
2-Hexanol	96	1.09	-1.28	2.37	217.4
2-Pentanol	0	0.14	-2.44	2.58	1842.9
2-Pentanol	120	6.05	25.36	19.31	319.2
2-Pentanol	144	8.69	36.69	28	322.2
2-Pentanol	24	1.04	4.48	3.44	330.8
2-Pentanol	48	1.03	8.14	7.11	690.3
2-Pentanol	72	2.46	11.67	9.21	374.4
2-Pentanol	96	3.88	18.33	14.45	372.4
25-Oc-75-B0	0	0.73	-0.84	1.57	215.1
25-Oc-75-B0	144	19.84	33.60	13.76	69.4
25-Oc-75-B0	168	20.37	31.78	11.41	56.0
25-Oc-75-B0	192	21.10	33.52	12.42	58.9

Tabelle 8.21: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	1.29	6.42	5.13	397.7
25-Oc-75-B0	48	5.73	12.27	6.54	114.1
25-Oc-75-B0	96	15.31	25.30	9.99	65.3
25-S-75-O	0	1.19	10.86	9.67	812.6
25-S-75-O	120	67.35	76.18	8.83	13.1
25-S-75-O	144	68.35	74.15	5.8	8.5
25-S-75-O	24	38.59	29.47	9.12	23.6
25-S-75-O	48	42.31	45.30	2.99	7.1
25-S-75-O	72	60.20	57.41	2.79	4.6
25-S-75-O	96	65.75	65.48	0.27	0.4
50-Oc-50-B0	0	0.37	0.40	0.03	8.1
50-Oc-50-B0	120	16.83	22.43	5.6	33.3
50-Oc-50-B0	168	19.16	19.58	0.42	2.2
50-Oc-50-B0	192	19.22	20.71	1.49	7.8
50-Oc-50-B0	24	1.50	-0.04	1.54	102.7
50-Oc-50-B0	48	6.30	9.77	3.47	55.1
50-Oc-50-B0	96	14.54	18.00	3.46	23.8
50-S-50-O	0	0.79	2.93	2.14	270.9
50-S-50-O	120	37.04	59.52	22.48	60.7
50-S-50-O	144	42.22	74.18	31.96	75.7
50-S-50-O	24	22.74	20.16	2.58	11.3
50-S-50-O	48	27.59	29.94	2.35	8.5
50-S-50-O	72	29.76	39.85	10.09	33.9
50-S-50-O	96	36.63	49.57	12.94	35.3
75-Oc-25-B0	0	0.41	-1.69	2.1	512.2
75-Oc-25-B0	120	25.67	23.02	2.65	10.3
75-Oc-25-B0	144	30.03	24.08	5.95	19.8
75-Oc-25-B0	168	32.31	27.92	4.39	13.6
75-Oc-25-B0	24	0.69	-0.73	1.42	205.8
75-Oc-25-B0	72	10.26	7.09	3.17	30.9
75-Oc-25-B0	96	19.33	18.29	1.04	5.4
75-S-25-O	0	0.56	-8.63	9.19	1641.1
75-S-25-O	120	27.45	42.30	14.85	54.1
75-S-25-O	144	25.44	50.64	25.2	99.1
75-S-25-O	48	21.28	16.32	4.96	23.3
75-S-25-O	72	24.58	24.42	0.16	0.7
75-S-25-O	96	28.38	31.94	3.56	12.5

Tabelle 8.22: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	2.3384	1.9145	0.4239	18.13
1-Butanol	120	2.3139	2.5265	0.2126	9.19
1-Butanol	144	2.3620	3.0539	0.6919	29.29
1-Butanol	24	2.2083	1.6899	0.5184	23.48
1-Butanol	48	2.2313	2.0345	0.1968	8.82
1-Butanol	72	2.2630	1.9641	0.2989	13.21
1-Butanol	96	2.2881	1.1730	1.1151	48.73
1-Decanol	0	8.0442	6.6637	1.3805	17.16
1-Decanol	120	8.0093	7.1955	0.8138	10.16
1-Decanol	144	7.4920	6.6314	0.8606	11.49
1-Decanol	168	7.4638	5.6915	1.7723	23.75
1-Decanol	192	7.1420	5.7006	1.4414	20.18
1-Decanol	24	8.1192	6.8631	1.2561	15.47
1-Decanol	48	8.0275	6.6137	1.4138	17.61
1-Decanol	72	8.1589	6.6268	1.5321	18.78
1-Decanol	96	8.2611	7.0408	1.2203	14.77
1-Heptanol	0	4.5511	4.8291	0.2780	6.11
1-Heptanol	120	3.7407	4.1248	0.3841	10.27
1-Heptanol	144	3.5553	3.2477	0.3076	8.65
1-Heptanol	192	3.1804	1.9054	1.2750	40.09
1-Heptanol	24	4.4618	4.7245	0.2627	5.89
1-Heptanol	48	4.5282	4.8037	0.2755	6.08
1-Heptanol	72	4.5046	5.4167	0.9121	20.25
1-Heptanol	96	4.0740	5.4284	1.3544	33.24
1-Hexanol	0	3.5042	3.8642	0.3600	10.27
1-Hexanol	144	2.7515	2.7511	0.0004	0.01
1-Hexanol	168	2.7001	2.4671	0.2330	8.63
1-Hexanol	192	2.3226	2.4677	0.1451	6.25
1-Hexanol	24	3.4937	3.9317	0.4380	12.54
1-Hexanol	48	3.4683	4.0464	0.5781	16.67
1-Hexanol	72	3.1544	4.7264	1.5720	49.84
1-Hexanol	96	3.0511	4.1573	1.1062	36.26
1-Nonanol	0	6.7367	6.0121	0.7246	10.76
1-Nonanol	120	5.9894	6.2465	0.2571	4.29
1-Nonanol	144	5.6741	5.2517	0.4224	7.44
1-Nonanol	168	5.6334	4.9379	0.6955	12.35

Tabelle 8.23: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	5.1451	4.6725	0.4726	9.19
1-Nonanol	24	6.7466	6.1944	0.5522	8.18
1-Nonanol	48	6.8128	6.3529	0.4599	6.75
1-Nonanol	72	6.9023	6.6126	0.2897	4.20
1-Nonanol	96	6.4700	6.6371	0.1671	2.58
1-Octanol	0	5.5643	5.9920	0.4277	7.69
1-Octanol	120	4.5578	4.5829	0.0251	0.55
1-Octanol	144	4.3159	4.0234	0.2925	6.78
1-Octanol	168	4.0031	4.9226	0.9195	22.97
1-Octanol	192	3.9985	4.1101	0.1116	2.79
1-Octanol	24	5.6601	5.9429	0.2828	5.00
1-Octanol	48	5.6257	6.1026	0.4769	8.48
1-Octanol	72	5.4012	6.0954	0.6942	12.85
1-Octanol	96	4.9475	5.8107	0.8632	17.45
1-Pentanol	0	2.8651	2.9555	0.0904	3.16
1-Pentanol	120	2.4690	3.5193	1.0503	42.54
1-Pentanol	144	2.2299	2.7935	0.5636	25.27
1-Pentanol	168	2.0187	2.4046	0.3859	19.12
1-Pentanol	192	1.8722	1.9912	0.1190	6.36
1-Pentanol	24	2.8640	3.0889	0.2249	7.85
1-Pentanol	48	2.8644	3.1734	0.3090	10.79
1-Pentanol	72	2.8384	3.9186	1.0802	38.06
1-Pentanol	96	2.5739	3.6392	1.0653	41.39
B0	0	2.4520	2.0625	0.3895	15.88
B0	120	5.2410	5.1462	0.0948	1.81
B0	144	5.2410	4.8286	0.4124	7.87
B0	168	5.5426	4.5499	0.9927	17.91
B0	192	5.4745	3.1195	2.3550	43.02
B0	24	2.7705	2.3380	0.4325	15.61
B0	48	2.7705	2.7581	0.0124	0.45
B0	72	3.4156	3.9995	0.5839	17.10
B0	96	5.2410	4.7904	0.4506	8.60
OME	0	1.2094	-1.5967	2.8061	232.02
OME	120	2.2268	3.6176	1.3908	62.46
OME	144	2.9978	3.8827	0.8849	29.52
OME	24	1.2301	-0.0714	1.3015	105.80

Tabelle 8.24: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
OME	72	1.6650	2.1069	0.4419	26.54
OME	96	1.9228	2.9610	1.0382	53.99
Solketal	0	5.0164	5.4881	0.4717	9.40
Solketal	144	25.5650	15.1199	10.4451	40.86
Solketal	24	5.6628	6.1937	0.5309	9.38
Solketal	48	6.7557	7.8163	1.0606	15.70
Solketal	72	8.6660	9.4791	0.8131	9.38
Solketal	96	11.7755	10.9313	0.8442	7.17
2-Butanol	0	2.0675	1.8970	0.1705	8.25
2-Butanol	120	2.2260	2.8696	0.6436	28.91
2-Butanol	144	2.2428	2.9082	0.6654	29.67
2-Butanol	168	2.0750	2.5024	0.4274	20.60
2-Butanol	24	2.0963	2.0514	0.0449	2.14
2-Butanol	48	2.1823	1.7402	0.4421	20.26
2-Butanol	72	2.1879	2.0462	0.1417	6.48
2-Butanol	96	2.1829	2.9633	0.7804	35.75
2-Hexanol	0	2.8462	3.1381	0.2919	10.26
2-Hexanol	120	1.6809	0.9862	0.6947	41.33
2-Hexanol	144	1.5116	0.6351	0.8765	57.98
2-Hexanol	168	1.3861	0.5390	0.8471	61.11
2-Hexanol	192	1.3431	1.3292	0.0139	1.03
2-Hexanol	24	2.8717	3.2893	0.4176	14.54
2-Hexanol	48	2.4255	3.0868	0.6613	27.26
2-Hexanol	72	2.0028	2.7125	0.7097	35.44
2-Hexanol	96	1.7631	2.0082	0.2451	13.90
2-Pentanol	0	2.3129	1.9916	0.3213	13.89
2-Pentanol	120	1.9639	0.8460	1.1179	56.92
2-Pentanol	144	2.2530	0.4637	1.7893	79.42
2-Pentanol	24	2.1287	2.6408	0.5121	24.06
2-Pentanol	48	1.9959	2.4204	0.4245	21.27
2-Pentanol	72	1.8449	1.8306	0.0143	0.78
2-Pentanol	96	1.8698	1.2174	0.6524	34.89
25-Oc-75-B0	0	2.7364	2.4370	0.2994	10.94
25-Oc-75-B0	144	4.0114	4.6760	0.6646	16.57
25-Oc-75-B0	168	4.2482	4.8905	0.6423	15.12
25-Oc-75-B0	192	4.4758	4.5302	0.0544	1.22

Tabelle 8.25: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	2.8752	3.1190	0.2438	8.48
25-Oc-75-B0	48	2.9743	3.6998	0.7255	24.39
25-Oc-75-B0	96	3.4112	4.7715	1.3603	39.88
25-S-75-O	0	1.5072	0.1679	1.3393	88.86
25-S-75-O	120	4.3035	6.7635	2.4600	57.16
25-S-75-O	144	8.1556	7.1522	1.0034	12.30
25-S-75-O	24	1.6009	0.9534	0.6475	40.45
25-S-75-O	48	1.8693	3.0698	1.2005	64.22
25-S-75-O	72	2.3537	5.3385	2.9848	126.81
25-S-75-O	96	3.7590	5.9519	2.1929	58.34
50-Oc-50-B0	0	3.3890	3.8589	0.4699	13.87
50-Oc-50-B0	120	3.6816	5.0117	1.3301	36.13
50-Oc-50-B0	168	3.7714	4.5556	0.7842	20.79
50-Oc-50-B0	192	3.8686	4.6173	0.7487	19.35
50-Oc-50-B0	24	3.4634	3.2044	0.2590	7.48
50-Oc-50-B0	48	3.4921	4.4703	0.9782	28.01
50-Oc-50-B0	96	3.6542	4.5116	0.8574	23.46
50-S-50-O	0	2.0173	2.0809	0.0636	3.15
50-S-50-O	120	11.1920	12.9825	1.7905	16.00
50-S-50-O	144	16.1430	16.3742	0.2312	1.43
50-S-50-O	24	2.2639	2.9357	0.6718	29.67
50-S-50-O	48	2.8226	5.0452	2.2226	78.74
50-S-50-O	72	3.7807	7.1507	3.3700	89.14
50-S-50-O	96	5.4924	9.6428	4.1504	75.57
75-Oc-25-B0	0	4.1688	4.8045	0.6357	15.25
75-Oc-25-B0	120	4.0639	5.5232	1.4593	35.91
75-Oc-25-B0	144	4.0199	5.1604	1.1405	28.37
75-Oc-25-B0	168	3.9739	4.5109	0.5370	13.51
75-Oc-25-B0	24	4.3054	4.8780	0.5726	13.30
75-Oc-25-B0	72	4.3798	5.3363	0.9565	21.84
75-Oc-25-B0	96	4.3220	5.6323	1.3103	30.32
75-S-25-O	0	3.0521	3.8590	0.8069	26.44
75-S-25-O	120	11.4315	11.9681	0.5366	4.69
75-S-25-O	144	23.7360	15.4397	8.2963	34.95
75-S-25-O	48	4.2516	6.2693	2.0177	47.46
75-S-25-O	72	5.3350	7.6358	2.3008	43.13
75-S-25-O	96	7.3803	9.4837	2.1034	28.50

Tabelle 8.26: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	0.8141	0.8098	0.0043	0.53
1-Butanol	120	0.8335	0.8401	0.0066	0.79
1-Butanol	144	0.8462	0.8607	0.0145	1.71
1-Butanol	24	0.8136	0.8147	0.0011	0.14
1-Butanol	48	0.8152	0.8159	0.0007	0.09
1-Butanol	72	0.8190	0.8192	0.0002	0.02
1-Butanol	96	0.8250	0.8357	0.0107	1.30
1-Decanol	0	0.8332	0.8276	0.0056	0.67
1-Decanol	120	0.8524	0.8625	0.0101	1.18
1-Decanol	144	0.8631	0.8701	0.0070	0.81
1-Decanol	168	0.8738	0.8690	0.0048	0.55
1-Decanol	192	0.8798	0.8843	0.0045	0.51
1-Decanol	24	0.8331	0.8308	0.0023	0.28
1-Decanol	48	0.8335	0.8280	0.0055	0.66
1-Decanol	72	0.8365	0.8287	0.0078	0.93
1-Decanol	96	0.8433	0.8515	0.0082	0.97
1-Heptanol	0	0.8255	0.8207	0.0048	0.58
1-Heptanol	120	0.8715	0.8700	0.0015	0.17
1-Heptanol	144	0.8792	0.8748	0.0044	0.50
1-Heptanol	192	0.8922	0.8807	0.0115	1.29
1-Heptanol	24	0.8258	0.8231	0.0027	0.33
1-Heptanol	48	0.8271	0.8245	0.0026	0.31
1-Heptanol	72	0.8391	0.8502	0.0111	1.32
1-Heptanol	96	0.8545	0.8759	0.0214	2.50
1-Hexanol	0	0.8223	0.8190	0.0033	0.40
1-Hexanol	144	0.8730	0.8660	0.0070	0.80
1-Hexanol	168	0.8760	0.8685	0.0075	0.86
1-Hexanol	192	0.8752	0.8810	0.0058	0.66
1-Hexanol	24	0.8223	0.8175	0.0048	0.58
1-Hexanol	48	0.8260	0.8261	0.0001	0.01
1-Hexanol	72	0.8408	0.8565	0.0157	1.87
1-Hexanol	96	0.8559	0.8718	0.0159	1.86
1-Nonanol	0	0.8311	0.8244	0.0067	0.81
1-Nonanol	120	0.8621	0.8772	0.0151	1.75
1-Nonanol	144	0.8719	0.8700	0.0019	0.22
1-Nonanol	168	0.8774	0.8749	0.0025	0.28

Tabelle 8.27: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	0.8809	0.8775	0.0034	0.39
1-Nonanol	24	0.8311	0.8274	0.0037	0.45
1-Nonanol	48	0.8326	0.8309	0.0017	0.20
1-Nonanol	72	0.8422	0.8517	0.0095	1.13
1-Nonanol	96	0.8532	0.8654	0.0122	1.43
1-Octanol	0	0.8287	0.8264	0.0023	0.28
1-Octanol	120	0.8734	0.8726	0.0008	0.09
1-Octanol	144	0.8774	0.8736	0.0038	0.43
1-Octanol	168	0.8851	0.8748	0.0103	1.16
1-Octanol	192	0.8918	0.8750	0.0168	1.88
1-Octanol	24	0.8293	0.8304	0.0011	0.13
1-Octanol	48	0.8363	0.8410	0.0047	0.56
1-Octanol	72	0.8486	0.8569	0.0083	0.98
1-Octanol	96	0.8596	0.8715	0.0119	1.38
1-Pentanol	0	0.8182	0.8142	0.0040	0.49
1-Pentanol	120	0.8622	0.8786	0.0164	1.90
1-Pentanol	144	0.8680	0.8863	0.0183	2.11
1-Pentanol	168	0.8714	0.8866	0.0152	1.74
1-Pentanol	192	0.8741	0.8848	0.0107	1.22
1-Pentanol	24	0.8186	0.8160	0.0026	0.32
1-Pentanol	48	0.8227	0.8234	0.0007	0.09
1-Pentanol	72	0.8376	0.8533	0.0157	1.87
1-Pentanol	96	0.8539	0.8714	0.0175	2.05
B0	0	0.8227	0.8368	0.0141	1.71
B0	120	0.8536	0.8599	0.0063	0.74
B0	144	0.8596	0.8586	0.0010	0.12
B0	168	0.8597	0.8562	0.0035	0.41
B0	192	0.8611	0.8493	0.0118	1.37
B0	24	0.8206	0.8230	0.0024	0.29
B0	48	0.8206	0.8148	0.0058	0.71
B0	72	0.8310	0.8319	0.0009	0.11
B0	96	0.8446	0.8442	0.0004	0.05
OME	0	1.0570	1.0505	0.0065	0.61
OME	120	1.1240	1.1369	0.0129	1.15
OME	144	1.1480	1.1435	0.0045	0.39
OME	24	1.0680	1.0662	0.0018	0.17

Tabelle 8.28: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
OME	72	1.0950	1.1231	0.0281	2.57
OME	96	1.1090	1.1237	0.0147	1.33
Solketal	0	1.0710	1.0677	0.0033	0.31
Solketal	144	1.1730	1.1713	0.0017	0.14
Solketal	24	1.0790	1.0800	0.0010	0.09
Solketal	48	1.0940	1.1019	0.0079	0.72
Solketal	72	1.1110	1.1188	0.0078	0.70
Solketal	96	1.1290	1.1339	0.0049	0.43
2-Butanol	0	0.8134	0.8155	0.0021	0.26
2-Butanol	120	0.8372	0.8625	0.0253	3.02
2-Butanol	144	0.8408	0.8652	0.0244	2.90
2-Butanol	168	0.8393	0.8589	0.0196	2.34
2-Butanol	24	0.8159	0.8204	0.0045	0.55
2-Butanol	48	0.8193	0.8187	0.0006	0.07
2-Butanol	72	0.8259	0.8327	0.0068	0.82
2-Butanol	96	0.8324	0.8510	0.0186	2.23
2-Hexanol	0	0.8203	0.8029	0.0174	2.12
2-Hexanol	120	0.8375	0.8257	0.0118	1.41
2-Hexanol	144	0.8424	0.8357	0.0067	0.80
2-Hexanol	168	0.8458	0.8484	0.0026	0.31
2-Hexanol	192	0.8448	0.8785	0.0337	3.99
2-Hexanol	24	0.8197	0.8059	0.0138	1.68
2-Hexanol	48	0.8214	0.8130	0.0084	1.02
2-Hexanol	72	0.8254	0.8247	0.0007	0.08
2-Hexanol	96	0.8295	0.8300	0.0005	0.06
2-Pentanol	0	0.8134	0.8073	0.0061	0.75
2-Pentanol	120	0.8777	0.8721	0.0056	0.64
2-Pentanol	144	0.8937	0.8726	0.0211	2.36
2-Pentanol	24	0.8246	0.8316	0.0070	0.85
2-Pentanol	48	0.8404	0.8517	0.0113	1.34
2-Pentanol	72	0.8525	0.8592	0.0067	0.79
2-Pentanol	96	0.8651	0.8626	0.0025	0.29
25-Oc-75-B0	0	0.8236	0.8197	0.0039	0.47
25-Oc-75-B0	144	0.8622	0.8718	0.0096	1.11
25-Oc-75-B0	168	0.8671	0.8670	0.0001	0.01
25-Oc-75-B0	192	0.8707	0.8711	0.0004	0.05

Tabelle 8.29: Vorhersage mit dem PLS (Partial Least Squares)-Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	0.8253	0.8180	0.0073	0.88
25-Oc-75-B0	48	0.8306	0.8268	0.0038	0.46
25-Oc-75-B0	96	0.8461	0.8518	0.0057	0.67
25-S-75-O	0	1.0620	1.0511	0.0109	1.03
25-S-75-O	120	1.1500	1.1490	0.0010	0.09
25-S-75-O	144	1.1760	1.1468	0.0292	2.48
25-S-75-O	24	1.0730	1.0767	0.0037	0.34
25-S-75-O	48	1.0950	1.1093	0.0143	1.31
25-S-75-O	72	1.1190	1.1326	0.0136	1.22
25-S-75-O	96	1.1300	1.1444	0.0144	1.27
50-Oc-50-B0	0	0.8251	0.8249	0.0002	0.02
50-Oc-50-B0	120	0.8435	0.8426	0.0009	0.11
50-Oc-50-B0	168	0.8563	0.8544	0.0019	0.22
50-Oc-50-B0	192	0.8605	0.8536	0.0069	0.80
50-Oc-50-B0	24	0.8265	0.8170	0.0095	1.15
50-Oc-50-B0	48	0.8299	0.8262	0.0037	0.45
50-Oc-50-B0	96	0.8383	0.8405	0.0022	0.26
50-S-50-O	0	1.0640	1.0617	0.0023	0.22
50-S-50-O	120	1.1940	1.1838	0.0102	0.85
50-S-50-O	144	1.2580	1.2012	0.0568	4.52
50-S-50-O	24	1.0780	1.0876	0.0096	0.89
50-S-50-O	48	1.1000	1.1178	0.0178	1.62
50-S-50-O	72	1.1240	1.1367	0.0127	1.13
50-S-50-O	96	1.1510	1.1583	0.0073	0.63
75-Oc-25-B0	0	0.8267	0.8292	0.0025	0.30
75-Oc-25-B0	120	0.8477	0.8555	0.0078	0.92
75-Oc-25-B0	144	0.8594	0.8655	0.0061	0.71
75-Oc-25-B0	168	0.8704	0.8671	0.0033	0.38
75-Oc-25-B0	24	0.8267	0.8289	0.0022	0.27
75-Oc-25-B0	72	0.8323	0.8364	0.0041	0.49
75-Oc-25-B0	96	0.8386	0.8425	0.0039	0.47
75-S-25-O	0	1.0680	1.0662	0.0018	0.17
75-S-25-O	120	1.1630	1.1610	0.0020	0.17
75-S-25-O	144	1.2000	1.1909	0.0091	0.76
75-S-25-O	48	1.0960	1.1046	0.0086	0.78
75-S-25-O	72	1.1150	1.1277	0.0127	1.14
75-S-25-O	96	1.1350	1.1407	0.0057	0.50

Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus

Tabelle 8.30: Vorhersage mit dem Random Forest-Algorithmus für die Testdaten der Nahinfrarotspektren. Die Parameter, die vorhergesagt wurden sind die Bezeichnung (oben) und die Alterungszeit des Kraftstoffs (unten).

Alterungszeit [h]	Bezeichnung (real)	Bezeichnung (pred.)	Bezeichnung (real)	Bezeichnung (pred.)	Alterungszeit [h]
0	1-Decanol	1-Decanol	25-Oct-75-B0	25-Oct-75-B0	120
168	1-Heptanol	1-Heptanol	25-Oct-75-B0	25-Oct-75-B0	72
0	1-Hexanol	1-Hexanol	50-Oct-50-B0	50-Oct-50-B0	144
120	1-Hexanol	1-Hexanol	50-Oct-50-B0	50-Oct-50-B0	72
0	1-Octanol	1-Octanol	50-S-50-O	50-S-50-O	0
0	OME	OME	75-Oct-25-B0	75-Oct-25-B0	0
48	OME	OME	75-Oct-25-B0	75-Oct-25-B0	192
120	Solketal	1-Butanol	75-Oct-25-B0	1-Nonanol	48
0	2-Butanol	2-Butanol	75-S-25-O	75-S-25-O	0
0	2-Hexanol	2-Hexanol	75-S-25-O	75-S-25-O	24
0	2-Pentanol	2-Pentanol			
Testdaten $a = 0.905$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.34 und 8.35) $a = 1.000$			
Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (pred.)	Abs. Fehler $\Delta_{abs.}[h]$	Rel. Fehler $\Delta_{rel.} [\%]$	
1-Decanol	0	0	0	--	
1-Heptanol	168	162	6	4	
1-Hexanol	0	0	0	--	
1-Hexanol	120	119	1	1	
1-Octanol	0	0	0	--	
OME	0	2	2	--	
OME	48	89	41	86	
Solketal	120	111	9	7	
2-Butanol	0	1	1	--	
2-Hexanol	0	0	0	--	
2-Pentanol	0	0	0	--	
25-Oct-75-B0	120	124	4	3	
25-Oct-75-B0	72	111	39	54	
50-Oct-50-B0	144	126	18	12	
50-Oct-50-B0	72	59	13	18	
50-S-50-O	0	0	0	--	
75-Oct-25-B0	0	0	0	--	
75-Oct-25-B0	192	84	108	56	
75-Oct-25-B0	48	39	9	19	
75-S-25-O	0	0	0	--	
75-S-25-O	24	53	29	120	
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 18\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 2h$			Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.36 - 8.39) $Md.(\Delta_{rel.}) = 7\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 8h$		

Tabelle 8.31: Vorhersage der Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs mit dem Random Forest-Algorithmus für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	TAN (real) [mg KOH/g]	TAN (pred.) [mg KOH/g]	Abs. Fehler Δ_{abs} [mg KOH/g]	Rel. Fehler $\Delta_{rel}[\%]$
1-Decanol (0h)	0.27	0.27	0.00	1.8
1-Heptanol (168)	63.60	51.13	12.47	19.6
1-Hexanol (0h)	0.29	0.59	0.30	103.6
1-Hexanol (120h)	60.51	48.47	12.04	19.9
1-Octanol (0h)	0.43	0.42	0.01	2.8
OME (0h)	0.98	1.21	0.23	23.6
OME (48h)	67.01	76.00	8.99	13.4
Solketal (120h)	15.12	21.69	6.57	43.5
2-Butanol (0h)	0.13	0.23	0.10	75.0
2-Hexanol (0h)	0.73	0.94	0.21	28.1
2-Pentanol (0h)	0.14	0.14	0.00	0.5
25-Oct-75-B0 (120h)	17.51	17.88	0.37	2.1
25-Oct-75-B0 (72h)	11.64	12.45	0.81	7.0
50-Oct-50-B0 (144h)	18.89	18.55	0.34	1.8
50-Oct-50-B0 (72h)	10.96	17.64	6.68	60.9
50-S-50-O (0h)	0.79	0.79	0.00	0.0
75-Oct-25-B0 (0h)	0.41	0.41	0.00	0.5
75-Oct-25-B0 (192 h)	35.35	21.56	13.79	39.0
75-Oct-25-B0 (48h)	1.03	10.23	9.20	893.4
75-S-25-O (0h)	0.56	0.56	0.00	0.0
75-S-25-O (24h)	15.22	15.30	0.08	0.5
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 13\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.30 \text{ mg KOH/g}$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.40 - 8.43) $Md.(\Delta_{rel.}) = 16\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 2.22 \text{ mg KOH/g}$		

Tabelle 8.32: Vorhersage der kinematischen Viskosität des Kraftstoffs mit dem Random Forest-Algorithmus für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	Viskosität [mm^2/s] (real)	Viskosität [mm^2/s] (pred.)	Abs. Fehler Δ_{abs} [mm^2/s]	Rel. Fehler Δ_{rel} [%]
1-Decanol (0h)	8.0442	8.0441	0.0000	0.0
1-Heptanol (168)	3.2306	3.5315	0.3009	9.3
1-Hexanol (0h)	3.5042	3.5039	0.0004	0.0
1-Hexanol (120h)	2.8645	2.6670	0.1975	6.9
1-Octanol (0h)	5.5643	5.5797	0.0154	0.3
OME (0h)	1.2094	1.2375	0.0281	2.3
OME (48h)	1.3501	2.4487	1.0986	81.4
Solketal (120h)	16.7570	12.7199	4.0371	24.1
2-Butanol (0h)	2.0675	2.0773	0.0098	0.5
2-Hexanol (0h)	2.8462	2.8740	0.0278	1.0
2-Pentanol (0h)	2.3129	2.3117	0.0012	0.1
25-Oct-75-B0 (120h)	3.6910	3.8328	0.1418	3.8
25-Oct-75-B0 (72h)	3.2211	3.5851	0.3640	11.3
50-Oct-50-B0 (144h)	3.7718	3.9782	0.2064	5.5
50-Oct-50-B0 (72h)	3.4870	4.3455	0.8585	24.6
50-S-50-O (0h)	2.0173	2.0172	0.0000	0.0
75-Oct-25-B0 (0h)	4.1688	4.1688	0.0000	0.0
75-Oct-25-B0 (192 h)	4.1413	3.9836	0.1577	3.8
75-Oct-25-B0 (48h)	4.3290	4.2627	0.0663	1.5
75-S-25-O (0h)	3.0521	3.0521	0.0000	0.0
75-S-25-O (24h)	3.4627	4.2775	0.8148	23.5
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 2\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0663mm^2/s$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.44 - 8.47) $Md.(\Delta_{rel.}) = 4\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.1333mm^2/s$		

Tabelle 8.33: Vorhersage der Dichte des Kraftstoffs mit dem Random Forest-Algorithmus für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	Dichte (real) [kg/m ³]	Dichte (pred.) [kg/m ³]	Abs. Fehler Δ_{abs} [kg/m ³]	Rel. Fehler Δ_{rel} [%]
1-Decanol (0h)	0.8332	0.8332	0.0000	0.0
1-Heptanol (168)	0.8838	0.8770	0.0068	0.8
1-Hexanol (0h)	0.8223	0.8223	0.0000	0.0
1-Hexanol (120h)	0.8692	0.8668	0.0023	0.3
1-Octanol (0h)	0.8287	0.8287	0.0000	0.0
OME (0h)	1.0570	1.0577	0.0007	0.1
OME (48h)	1.0810	1.0669	0.0141	1.3
Solketal (120h)	1.1490	1.1539	0.0049	0.4
2-Butanol (0h)	0.8134	0.8136	0.0002	0.0
2-Hexanol (0h)	0.8203	0.8204	0.0001	0.0
2-Pentanol (0h)	0.8134	0.8134	0.0000	0.0
25-Oct-75-B0 (120h)	0.8539	0.8531	0.0008	0.1
25-Oct-75-B0 (72h)	0.8385	0.8488	0.0103	1.2
50-Oct-50-B0 (144h)	0.8508	0.8515	0.0007	0.1
50-Oct-50-B0 (72h)	0.8336	0.8343	0.0007	0.1
50-S-50-O (0h)	1.0640	1.0640	0.0000	0.0
75-Oct-25-B0 (0h)	0.8267	0.8267	0.0000	0.0
75-Oct-25-B0 (192 h)	0.8802	0.8321	0.0481	5.5
75-Oct-25-B0 (48h)	0.8274	0.8285	0.0011	0.1
75-S-25-O (0h)	1.0680	1.0680	0.0000	0.0
75-S-25-O (24h)	1.0790	1.0654	0.0136	1.3
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.1\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0007 \text{ kg/m}^3$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.48 - 8.51) $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.2\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0020 \text{ kg/m}^3$		

Tabelle 8.34: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Bezeichnung des Kraftstoffs.

Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)	Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)
1-Butanol	0	1-Butanol	1-Nonanol	192	1-Nonanol
1-Butanol	120	1-Butanol	1-Nonanol	24	1-Nonanol
1-Butanol	144	1-Butanol	1-Nonanol	48	1-Nonanol
1-Butanol	24	1-Butanol	1-Nonanol	72	1-Nonanol
1-Butanol	48	1-Butanol	1-Nonanol	96	1-Nonanol
1-Butanol	72	1-Butanol	1-Octanol	0	1-Octanol
1-Butanol	96	1-Butanol	1-Octanol	120	1-Octanol
1-Decanol	0	1-Decanol	1-Octanol	144	1-Octanol
1-Decanol	120	1-Decanol	1-Octanol	168	1-Octanol
1-Decanol	144	1-Decanol	1-Octanol	192	1-Octanol
1-Decanol	168	1-Decanol	1-Octanol	24	1-Octanol
1-Decanol	192	1-Decanol	1-Octanol	48	1-Octanol
1-Decanol	24	1-Decanol	1-Octanol	72	1-Octanol
1-Decanol	48	1-Decanol	1-Octanol	96	1-Octanol
1-Decanol	72	1-Decanol	1-Pentanol	0	1-Pentanol
1-Decanol	96	1-Decanol	1-Pentanol	120	1-Pentanol
1-Heptanol	0	1-Heptanol	1-Pentanol	144	1-Pentanol
1-Heptanol	120	1-Heptanol	1-Pentanol	168	1-Pentanol
1-Heptanol	144	1-Heptanol	1-Pentanol	192	1-Pentanol
1-Heptanol	192	1-Heptanol	1-Pentanol	24	1-Pentanol
1-Heptanol	24	1-Heptanol	1-Pentanol	48	1-Pentanol
1-Heptanol	48	1-Heptanol	1-Pentanol	72	1-Pentanol
1-Heptanol	72	1-Heptanol	1-Pentanol	96	1-Pentanol
1-Heptanol	96	1-Heptanol	B0	0	B0
1-Hexanol	0	1-Hexanol	B0	120	B0
1-Hexanol	144	1-Hexanol	B0	144	B0
1-Hexanol	168	1-Hexanol	B0	168	B0
1-Hexanol	192	1-Hexanol	B0	192	B0
1-Hexanol	24	1-Hexanol	B0	24	B0
1-Hexanol	48	1-Hexanol	B0	48	B0
1-Hexanol	72	1-Hexanol	B0	72	B0
1-Hexanol	96	1-Hexanol	B0	96	B0
1-Nonanol	0	1-Nonanol	OME	0	OME
1-Nonanol	120	1-Nonanol	OME	120	OME
1-Nonanol	144	1-Nonanol	OME	144	OME
1-Nonanol	168	1-Nonanol	OME	24	OME

Tabelle 8.35: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Bezeichnung des Kraftstoffs.

Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)	Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)
OME	72	OME	25-Oc-75-B0	48	25-Oc-75-B0
OME	96	OME	25-Oc-75-B0	96	25-Oc-75-B0
Solketal	0	Solketal	25-S-75-O	0	25-S-75-O
Solketal	144	Solketal	25-S-75-O	120	25-S-75-O
Solketal	24	Solketal	25-S-75-O	144	25-S-75-O
Solketal	48	Solketal	25-S-75-O	24	25-S-75-O
Solketal	72	Solketal	25-S-75-O	48	25-S-75-O
Solketal	96	Solketal	25-S-75-O	72	25-S-75-O
2-Butanol	0	2-Butanol	25-S-75-O	96	25-S-75-O
2-Butanol	120	2-Butanol	50-Oc-50-B0	0	50-Oc-50-B0
2-Butanol	144	2-Butanol	50-Oc-50-B0	120	50-Oc-50-B0
2-Butanol	168	2-Butanol	50-Oc-50-B0	168	50-Oc-50-B0
2-Butanol	24	2-Butanol	50-Oc-50-B0	192	50-Oc-50-B0
2-Butanol	48	2-Butanol	50-Oc-50-B0	24	50-Oc-50-B0
2-Butanol	72	2-Butanol	50-Oc-50-B0	48	50-Oc-50-B0
2-Butanol	96	2-Butanol	50-Oc-50-B0	96	50-Oc-50-B0
2-Hexanol	0	2-Hexanol	50-S-50-O	0	50-S-50-O
2-Hexanol	120	2-Hexanol	50-S-50-O	120	50-S-50-O
2-Hexanol	144	2-Hexanol	50-S-50-O	144	50-S-50-O
2-Hexanol	168	2-Hexanol	50-S-50-O	24	50-S-50-O
2-Hexanol	192	2-Hexanol	50-S-50-O	48	50-S-50-O
2-Hexanol	24	2-Hexanol	50-S-50-O	72	50-S-50-O
2-Hexanol	48	2-Hexanol	50-S-50-O	96	50-S-50-O
2-Hexanol	72	2-Hexanol	75-Oc-25-B0	0	75-Oc-25-B0
2-Hexanol	96	2-Hexanol	75-Oc-25-B0	120	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	0	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	144	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	120	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	168	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	144	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	24	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	24	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	72	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	48	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	96	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	72	2-Pentanol	75-S-25-O	0	75-S-25-O
2-Pentanol	96	2-Pentanol	75-S-25-O	120	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	0	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	144	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	144	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	48	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	168	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	72	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	192	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	96	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	24	25-Oc-75-B0			

Tabelle 8.36: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	0	0	--
1-Butanol	120	95	25	21
1-Butanol	144	111	33	23
1-Butanol	24	50	26	108
1-Butanol	48	46	2	3
1-Butanol	72	67	5	7
1-Butanol	96	88	8	9
1-Decanol	0	0	0	--
1-Decanol	120	117	3	3
1-Decanol	144	137	7	5
1-Decanol	168	163	5	3
1-Decanol	192	177	15	8
1-Decanol	24	25	1	3
1-Decanol	48	39	9	19
1-Decanol	72	57	15	21
1-Decanol	96	80	16	16
1-Heptanol	0	0	0	--
1-Heptanol	120	125	5	4
1-Heptanol	144	138	6	4
1-Heptanol	192	168	24	13
1-Heptanol	24	27	3	12
1-Heptanol	48	45	3	6
1-Heptanol	72	61	11	15
1-Heptanol	96	107	11	11
1-Hexanol	0	0	0	--
1-Hexanol	144	139	5	3
1-Hexanol	168	158	10	6
1-Hexanol	192	178	14	7
1-Hexanol	24	28	4	17
1-Hexanol	48	47	1	2
1-Hexanol	72	68	4	6
1-Hexanol	96	109	13	13
1-Nonanol	0	0	0	--
1-Nonanol	120	128	8	6
1-Nonanol	144	143	1	1
1-Nonanol	168	157	11	7

Tabelle 8.37: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	181	11	6
1-Nonanol	24	26	2	7
1-Nonanol	48	44	4	9
1-Nonanol	72	70	2	3
1-Nonanol	96	103	7	8
1-Octanol	0	0	0	--
1-Octanol	120	128	8	7
1-Octanol	144	149	5	4
1-Octanol	168	164	4	3
1-Octanol	192	173	19	10
1-Octanol	24	33	9	39
1-Octanol	48	44	4	9
1-Octanol	72	80	8	11
1-Octanol	96	112	16	17
1-Pentanol	0	0	0	--
1-Pentanol	120	122	2	2
1-Pentanol	144	138	6	4
1-Pentanol	168	158	10	6
1-Pentanol	192	166	26	13
1-Pentanol	24	33	9	39
1-Pentanol	48	45	3	6
1-Pentanol	72	66	6	9
1-Pentanol	96	107	11	11
B0	0	0	0	--
B0	120	118	2	2
B0	144	143	1	1
B0	168	164	4	2
B0	192	174	18	9
B0	24	41	17	72
B0	48	53	5	10
B0	72	87	15	21
B0	96	95	1	1
OME	0	2	2	--
OME	120	110	10	8
OME	144	117	27	19
OME	24	39	15	63

Tabelle 8.38: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
OME	72	79	7	10
OME	96	86	10	10
Solketal	0	0	0	--
Solketal	144	125	19	13
Solketal	24	39	15	63
Solketal	48	45	3	7
Solketal	72	71	1	1
Solketal	96	90	6	6
2-Butanol	0	1	1	--
2-Butanol	120	92	28	24
2-Butanol	144	112	32	22
2-Butanol	168	140	28	17
2-Butanol	24	41	17	70
2-Butanol	48	58	10	20
2-Butanol	72	72	0	0
2-Butanol	96	85	11	11
2-Hexanol	0	0	0	--
2-Hexanol	120	118	2	1
2-Hexanol	144	142	2	2
2-Hexanol	168	158	10	6
2-Hexanol	192	167	25	13
2-Hexanol	24	39	15	62
2-Hexanol	48	47	1	3
2-Hexanol	72	80	8	12
2-Hexanol	96	107	11	11
2-Pentanol	0	0	0	--
2-Pentanol	120	120	0	0
2-Pentanol	144	132	12	8
2-Pentanol	24	34	10	43
2-Pentanol	48	45	3	6
2-Pentanol	72	93	21	29
2-Pentanol	96	116	20	21
25-Oc-75-B0	0	0	0	--
25-Oc-75-B0	144	144	0	0
25-Oc-75-B0	168	159	9	5
25-Oc-75-B0	192	170	22	11

Tabelle 8.39: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	54	30	126
25-Oc-75-B0	48	71	23	48
25-Oc-75-B0	96	104	8	8
25-S-75-O	0	0	0	--
25-S-75-O	120	122	2	2
25-S-75-O	144	136	8	6
25-S-75-O	24	60	36	151
25-S-75-O	48	71	23	48
25-S-75-O	72	75	3	4
25-S-75-O	96	103	7	8
50-Oc-50-B0	0	0	0	--
50-Oc-50-B0	120	117	3	3
50-Oc-50-B0	168	148	20	12
50-Oc-50-B0	192	171	21	11
50-Oc-50-B0	24	35	11	46
50-Oc-50-B0	48	44	4	8
50-Oc-50-B0	96	88	8	8
50-S-50-O	0	0	0	--
50-S-50-O	120	105	15	13
50-S-50-O	144	127	17	12
50-S-50-O	24	28	4	15
50-S-50-O	48	44	4	8
50-S-50-O	72	58	14	19
50-S-50-O	96	72	24	26
75-Oc-25-B0	0	0	0	--
75-Oc-25-B0	120	97	23	19
75-Oc-25-B0	144	141	3	2
75-Oc-25-B0	168	152	16	10
75-Oc-25-B0	24	25	1	6
75-Oc-25-B0	72	76	4	6
75-Oc-25-B0	96	80	16	16
75-S-25-O	0	0	0	--
75-S-25-O	120	101	19	16
75-S-25-O	144	128	16	11
75-S-25-O	48	46	2	5
75-S-25-O	72	73	1	2
75-S-25-O	96	80	16	17

Tabelle 8.40: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	0.35	0.35	0.00	0.0
1-Butanol	120	5.8	7.63	1.83	31.5
1-Butanol	144	9.8	14.10	4.30	43.9
1-Butanol	24	0.35	5.12	4.77	1363.9
1-Butanol	48	0.51	3.98	3.47	681.2
1-Butanol	72	1.44	3.52	2.08	144.4
1-Butanol	96	2.96	7.70	4.74	160.2
1-Decanol	0	0.27	0.27	0.00	1.8
1-Decanol	120	30.82	23.88	6.94	22.5
1-Decanol	144	41.66	44.61	2.95	7.1
1-Decanol	168	46.77	48.52	1.75	3.8
1-Decanol	192	49.4	46.56	2.84	5.8
1-Decanol	24	0.26	1.93	1.67	643.2
1-Decanol	48	0.36	2.83	2.47	685.0
1-Decanol	72	3.42	4.10	0.68	20.0
1-Decanol	96	17.04	14.62	2.42	14.2
1-Heptanol	0	0.35	0.35	0.00	0.7
1-Heptanol	120	61.1	57.55	3.55	5.8
1-Heptanol	144	65.16	61.56	3.60	5.5
1-Heptanol	192	61.7	41.82	19.88	32.2
1-Heptanol	24	0.34	1.93	1.59	466.9
1-Heptanol	48	0.97	2.88	1.91	197.4
1-Heptanol	72	21.44	17.62	3.82	17.8
1-Heptanol	96	47.2	47.99	0.79	1.7
1-Hexanol	0	0.29	0.59	0.30	103.6
1-Hexanol	144	66.22	63.05	3.17	4.8
1-Hexanol	168	67.61	64.56	3.05	4.5
1-Hexanol	192	62.57	61.73	0.84	1.4
1-Hexanol	24	0.59	2.95	2.36	399.2
1-Hexanol	48	15.18	14.24	0.94	6.2
1-Hexanol	72	36.32	26.99	9.33	25.7
1-Hexanol	96	49.69	53.33	3.64	7.3
1-Nonanol	0	0.34	0.34	0.00	0.0
1-Nonanol	120	46.34	47.87	1.53	3.3
1-Nonanol	144	49.89	52.68	2.79	5.6
1-Nonanol	168	48.58	50.62	2.04	4.2

Tabelle 8.41: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	48.58	49.00	0.42	0.9
1-Nonanol	24	0.79	2.91	2.12	268.4
1-Nonanol	48	1.21	3.95	2.74	226.2
1-Nonanol	72	17.59	13.52	4.07	23.2
1-Nonanol	96	34.93	24.73	10.20	29.2
1-Octanol	0	0.43	0.42	0.01	2.8
1-Octanol	120	54.53	54.24	0.29	0.5
1-Octanol	144	56.52	55.08	1.44	2.5
1-Octanol	168	55.52	53.87	1.65	3.0
1-Octanol	192	55	55.02	0.02	0.0
1-Octanol	24	0.45	1.27	0.82	181.2
1-Octanol	48	10.81	9.04	1.77	16.4
1-Octanol	72	32.47	25.85	6.62	20.4
1-Octanol	96	47.01	41.99	5.02	10.7
1-Pentanol	0	0.33	0.34	0.01	2.4
1-Pentanol	120	63.44	61.60	1.84	2.9
1-Pentanol	144	66.44	62.16	4.28	6.5
1-Pentanol	168	64.78	67.02	2.24	3.5
1-Pentanol	192	59.43	58.26	1.17	2.0
1-Pentanol	24	0.37	3.99	3.62	979.5
1-Pentanol	48	2.73	5.41	2.68	98.0
1-Pentanol	72	23.43	19.52	3.91	16.7
1-Pentanol	96	48.34	52.41	4.07	8.4
B0	0	0.07	0.07	0.00	0.0
B0	120	23.97	26.20	2.23	9.3
B0	144	28.42	25.99	2.43	8.6
B0	168	28.94	28.00	0.94	3.2
B0	192	29.74	31.06	1.32	4.4
B0	24	0.4	4.62	4.22	1054.0
B0	48	0.62	5.71	5.09	820.2
B0	72	4.93	6.72	1.79	36.3
B0	96	15.84	18.03	2.19	13.8
OME	0	0.98	1.21	0.23	23.6
OME	120	89.26	81.46	7.80	8.7
OME	144	73.62	70.28	3.34	4.5
OME	24	29.83	42.04	12.21	40.9

Tabelle 8.42: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
OME	72	97.16	86.89	10.27	10.6
OME	96	98.47	85.07	13.40	13.6
Solketal	0	0.34	0.34	0.00	0.0
Solketal	144	17.54	20.34	2.81	16.0
Solketal	24	9.57	12.13	2.56	26.8
Solketal	48	10.52	13.43	2.91	27.7
Solketal	72	11.68	14.32	2.64	22.6
Solketal	96	13.16	15.95	2.78	21.1
2-Butanol	0	0.13	0.23	0.10	75.0
2-Butanol	120	6.89	6.58	0.31	4.5
2-Butanol	144	9.34	9.26	0.08	0.9
2-Butanol	168	2.13	4.01	1.88	88.3
2-Butanol	24	1.22	5.96	4.74	388.6
2-Butanol	48	5.34	6.54	1.20	22.6
2-Butanol	72	2.12	4.56	2.44	115.1
2-Butanol	96	3.28	5.41	2.13	64.9
2-Hexanol	0	0.73	0.94	0.21	28.1
2-Hexanol	120	1.77	3.64	1.87	105.6
2-Hexanol	144	1.86	3.55	1.69	90.8
2-Hexanol	168	2.41	2.87	0.46	19.2
2-Hexanol	192	1.72	17.63	15.91	924.7
2-Hexanol	24	0.74	2.94	2.20	297.2
2-Hexanol	48	0.74	4.45	3.71	500.8
2-Hexanol	72	0.76	3.39	2.63	345.8
2-Hexanol	96	1.09	3.99	2.90	265.8
2-Pentanol	0	0.14	0.14	0.00	0.0
2-Pentanol	120	6.05	17.52	11.47	189.6
2-Pentanol	144	8.69	15.56	6.87	79.0
2-Pentanol	24	1.04	3.93	2.89	276.3
2-Pentanol	48	1.03	3.33	2.30	223.6
2-Pentanol	72	2.46	4.45	2.00	81.4
2-Pentanol	96	3.88	10.84	6.96	179.6
25-Oc-75-B0	0	0.73	0.73	0.00	0.0
25-Oc-75-B0	144	19.84	17.95	1.89	9.5
25-Oc-75-B0	168	20.37	19.80	0.57	2.8
25-Oc-75-B0	192	21.1	19.50	1.60	7.6

Tabelle 8.43: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	1.29	3.68	2.39	185.4
25-Oc-75-B0	48	5.73	8.42	2.69	46.9
25-Oc-75-B0	96	15.31	15.47	0.16	1.1
25-S-75-O	0	1.19	1.18	0.01	0.7
25-S-75-O	120	67.35	65.92	1.43	2.1
25-S-75-O	144	68.35	49.12	19.23	28.1
25-S-75-O	24	38.59	43.96	5.37	13.9
25-S-75-O	48	42.31	34.96	7.35	17.4
25-S-75-O	72	60.2	58.66	1.54	2.5
25-S-75-O	96	65.75	63.61	2.14	3.3
50-Oc-50-B0	0	0.37	0.36	0.01	1.8
50-Oc-50-B0	120	16.83	17.69	0.86	5.1
50-Oc-50-B0	168	19.16	19.74	0.58	3.0
50-Oc-50-B0	192	19.22	19.57	0.35	1.8
50-Oc-50-B0	24	1.5	2.90	1.40	93.2
50-Oc-50-B0	48	6.3	6.74	0.44	6.9
50-Oc-50-B0	96	14.54	16.34	1.80	12.4
50-S-50-O	0	0.79	0.79	0.00	0.0
50-S-50-O	120	37.04	31.02	6.02	16.2
50-S-50-O	144	42.22	35.10	7.12	16.9
50-S-50-O	24	22.74	19.04	3.70	16.3
50-S-50-O	48	27.59	23.62	3.97	14.4
50-S-50-O	72	29.76	24.18	5.58	18.7
50-S-50-O	96	36.63	27.31	9.32	25.4
75-Oc-25-B0	0	0.41	0.41	0.00	0.0
75-Oc-25-B0	120	25.67	23.03	2.64	10.3
75-Oc-25-B0	144	30.03	23.70	6.33	21.1
75-Oc-25-B0	168	32.31	25.76	6.55	20.3
75-Oc-25-B0	24	0.69	2.38	1.69	245.5
75-Oc-25-B0	72	10.26	14.23	3.97	38.7
75-Oc-25-B0	96	19.33	17.78	1.55	8.0
75-S-25-O	0	0.56	0.56	0.00	0.0
75-S-25-O	120	27.45	25.51	1.94	7.1
75-S-25-O	144	25.44	23.61	1.83	7.2
75-S-25-O	48	21.28	16.75	4.53	21.3
75-S-25-O	72	24.58	21.96	2.62	10.7
75-S-25-O	96	28.38	23.77	4.61	16.3

Tabelle 8.44: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	2.3384	2.3383	0.0000	0.00
1-Butanol	120	2.3139	2.3163	0.0024	0.10
1-Butanol	144	2.3620	2.3443	0.0177	0.75
1-Butanol	24	2.2083	2.2885	0.0801	3.63
1-Butanol	48	2.2312	2.3213	0.0900	4.04
1-Butanol	72	2.2630	2.2732	0.0102	0.45
1-Butanol	96	2.2881	2.3274	0.0393	1.72
1-Decanol	0	8.0442	8.0441	0.0000	0.00
1-Decanol	120	8.0094	7.6303	0.3791	4.73
1-Decanol	144	7.4920	6.9409	0.5511	7.36
1-Decanol	168	7.4638	6.6813	0.7825	10.48
1-Decanol	192	7.1420	6.1875	0.9545	13.36
1-Decanol	24	8.1192	7.7239	0.3953	4.87
1-Decanol	48	8.0274	7.6576	0.3699	4.61
1-Decanol	72	8.1589	7.9370	0.2219	2.72
1-Decanol	96	8.2610	7.7164	0.5446	6.59
1-Heptanol	0	4.5510	4.5454	0.0057	0.12
1-Heptanol	120	3.7407	3.6604	0.0803	2.15
1-Heptanol	144	3.5554	3.3481	0.2073	5.83
1-Heptanol	192	3.1804	3.5812	0.4008	12.60
1-Heptanol	24	4.4618	4.4744	0.0126	0.28
1-Heptanol	48	4.5282	4.5420	0.0138	0.30
1-Heptanol	72	4.5046	4.6108	0.1062	2.36
1-Heptanol	96	4.0740	3.9072	0.1668	4.09
1-Hexanol	0	3.5042	3.5039	0.0004	0.01
1-Hexanol	144	2.7514	2.6116	0.1399	5.08
1-Hexanol	168	2.7002	2.4767	0.2235	8.28
1-Hexanol	192	2.3226	2.6947	0.3721	16.02
1-Hexanol	24	3.4937	3.4826	0.0111	0.32
1-Hexanol	48	3.4683	3.5528	0.0845	2.44
1-Hexanol	72	3.1544	3.1527	0.0017	0.06
1-Hexanol	96	3.0511	3.0314	0.0198	0.65
1-Nonanol	0	6.7367	6.7367	0.0000	0.00
1-Nonanol	120	5.9894	5.8510	0.1384	2.31
1-Nonanol	144	5.6741	5.5555	0.1186	2.09
1-Nonanol	168	5.6334	4.9715	0.6620	11.75

Tabelle 8.45: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	5.1450	4.8509	0.2942	5.72
1-Nonanol	24	6.7466	6.8587	0.1121	1.66
1-Nonanol	48	6.8128	6.5525	0.2603	3.82
1-Nonanol	72	6.9023	6.4786	0.4237	6.14
1-Nonanol	96	6.4700	6.3497	0.1203	1.86
1-Octanol	0	5.5643	5.5797	0.0154	0.28
1-Octanol	120	4.5578	4.6442	0.0864	1.90
1-Octanol	144	4.3158	4.0966	0.2192	5.08
1-Octanol	168	4.0032	4.2312	0.2281	5.70
1-Octanol	192	3.9986	4.0381	0.0395	0.99
1-Octanol	24	5.6600	5.7521	0.0920	1.63
1-Octanol	48	5.6256	5.8472	0.2216	3.94
1-Octanol	72	5.4012	5.2845	0.1167	2.16
1-Octanol	96	4.9476	4.9992	0.0516	1.04
1-Pentanol	0	2.8652	2.8651	0.0000	0.00
1-Pentanol	120	2.4690	2.4145	0.0544	2.21
1-Pentanol	144	2.2299	2.3061	0.0762	3.42
1-Pentanol	168	2.0188	2.1452	0.1265	6.27
1-Pentanol	192	1.8722	2.1063	0.2341	12.51
1-Pentanol	24	2.8641	2.9084	0.0443	1.55
1-Pentanol	48	2.8644	2.9961	0.1317	4.60
1-Pentanol	72	2.8384	2.9159	0.0775	2.73
1-Pentanol	96	2.5739	2.5453	0.0286	1.11
B0	0	2.4520	2.4520	0.0000	0.00
B0	120	5.2410	4.8971	0.3439	6.56
B0	144	5.2410	4.9927	0.2483	4.74
B0	168	5.5426	5.2468	0.2958	5.34
B0	192	5.4745	4.8751	0.5994	10.95
B0	24	2.7705	2.9411	0.1706	6.16
B0	48	2.7705	2.8905	0.1200	4.33
B0	72	3.4156	3.5229	0.1073	3.14
B0	96	5.2410	4.7612	0.4798	9.16
OME	0	1.2094	1.2375	0.0281	2.32
OME	120	2.2268	2.5717	0.3449	15.49
OME	144	2.9978	3.7182	0.7204	24.03
OME	24	1.2300	2.2205	0.9905	80.52

Tabelle 8.46: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
OME	72	1.6650	2.3459	0.6808	40.89
OME	96	1.9228	2.2862	0.3634	18.90
Solketal	0	5.0164	5.0163	0.0000	0.00
Solketal	144	25.5650	20.1713	5.3937	21.10
Solketal	24	5.6628	5.3224	0.3403	6.01
Solketal	48	6.7556	7.0126	0.2570	3.80
Solketal	72	8.6660	8.1393	0.5267	6.08
Solketal	96	11.7755	10.2480	1.5275	12.97
2-Butanol	0	2.0675	2.0773	0.0098	0.48
2-Butanol	120	2.2260	2.2438	0.0178	0.80
2-Butanol	144	2.2428	2.7398	0.4970	22.16
2-Butanol	168	2.0750	2.2675	0.1925	9.28
2-Butanol	24	2.0963	2.2934	0.1971	9.40
2-Butanol	48	2.1823	2.1614	0.0209	0.96
2-Butanol	72	2.1879	2.1649	0.0230	1.05
2-Butanol	96	2.1829	2.2205	0.0376	1.72
2-Hexanol	0	2.8462	2.8740	0.0278	0.98
2-Hexanol	120	1.6809	1.7240	0.0431	2.57
2-Hexanol	144	1.5116	1.6197	0.1081	7.15
2-Hexanol	168	1.3861	1.5735	0.1874	13.52
2-Hexanol	192	1.3431	1.7945	0.4514	33.61
2-Hexanol	24	2.8717	3.5552	0.6835	23.80
2-Hexanol	48	2.4255	2.7863	0.3608	14.88
2-Hexanol	72	2.0028	2.1780	0.1752	8.75
2-Hexanol	96	1.7631	1.9020	0.1389	7.88
2-Pentanol	0	2.3129	2.3117	0.0012	0.05
2-Pentanol	120	1.9639	2.0920	0.1281	6.52
2-Pentanol	144	2.2530	2.7250	0.4720	20.95
2-Pentanol	24	2.1287	2.0856	0.0431	2.02
2-Pentanol	48	1.9959	2.0620	0.0661	3.31
2-Pentanol	72	1.8449	1.8518	0.0069	0.37
2-Pentanol	96	1.8698	1.9816	0.1118	5.98
25-Oc-75-B0	0	2.7364	2.7364	0.0000	0.00
25-Oc-75-B0	144	4.0114	4.0971	0.0857	2.14
25-Oc-75-B0	168	4.2482	4.3443	0.0961	2.26
25-Oc-75-B0	192	4.4758	4.2631	0.2127	4.75

Tabelle 8.47: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	2.8752	2.9533	0.0781	2.72
25-Oc-75-B0	48	2.9743	3.3406	0.3663	12.32
25-Oc-75-B0	96	3.4112	3.5223	0.1111	3.26
25-S-75-O	0	1.5072	1.5123	0.0051	0.34
25-S-75-O	120	4.3036	4.9418	0.6383	14.83
25-S-75-O	144	8.1556	7.9674	0.1882	2.31
25-S-75-O	24	1.6009	1.8537	0.2528	15.79
25-S-75-O	48	1.8692	2.5252	0.6560	35.09
25-S-75-O	72	2.3536	3.3436	0.9900	42.06
25-S-75-O	96	3.7590	4.0555	0.2965	7.89
50-Oc-50-B0	0	3.3890	3.3890	0.0000	0.00
50-Oc-50-B0	120	3.6816	3.7274	0.0458	1.25
50-Oc-50-B0	168	3.7714	3.9583	0.1869	4.96
50-Oc-50-B0	192	3.8686	3.9593	0.0907	2.35
50-Oc-50-B0	24	3.4634	3.7362	0.2728	7.88
50-Oc-50-B0	48	3.4921	3.6527	0.1606	4.60
50-Oc-50-B0	96	3.6542	3.6966	0.0424	1.16
50-S-50-O	0	2.0173	2.0172	0.0000	0.00
50-S-50-O	120	11.1920	13.5915	2.3995	21.44
50-S-50-O	144	16.1430	14.9350	1.2080	7.48
50-S-50-O	24	2.2638	2.3401	0.0762	3.37
50-S-50-O	48	2.8226	3.7561	0.9335	33.07
50-S-50-O	72	3.7807	4.5251	0.7444	19.69
50-S-50-O	96	5.4924	6.2975	0.8050	14.66
75-Oc-25-B0	0	4.1688	4.1688	0.0000	0.00
75-Oc-25-B0	120	4.0639	4.2639	0.2000	4.92
75-Oc-25-B0	144	4.0199	4.1434	0.1235	3.07
75-Oc-25-B0	168	3.9739	3.9623	0.0116	0.29
75-Oc-25-B0	24	4.3054	4.4509	0.1455	3.38
75-Oc-25-B0	72	4.3798	4.1977	0.1821	4.16
75-Oc-25-B0	96	4.3220	4.5541	0.2321	5.37
75-S-25-O	0	3.0521	3.0521	0.0000	0.00
75-S-25-O	120	11.4315	11.1239	0.3076	2.69
75-S-25-O	144	23.7360	20.2182	3.5178	14.82
75-S-25-O	48	4.2516	4.3170	0.0654	1.54
75-S-25-O	72	5.3350	5.2000	0.1350	2.53
75-S-25-O	96	7.3803	7.2357	0.1446	1.96

Tabelle 8.48: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	0.8141	0.8141	0.0000	0.00
1-Butanol	120	0.8335	0.8290	0.0045	0.54
1-Butanol	144	0.8462	0.8373	0.0089	1.05
1-Butanol	24	0.8136	0.8189	0.0053	0.65
1-Butanol	48	0.8152	0.8180	0.0028	0.34
1-Butanol	72	0.8190	0.8200	0.0010	0.12
1-Butanol	96	0.8250	0.8252	0.0002	0.02
1-Decanol	0	0.8332	0.8332	0.0000	0.00
1-Decanol	120	0.8524	0.8549	0.0025	0.29
1-Decanol	144	0.8631	0.8640	0.0009	0.10
1-Decanol	168	0.8738	0.8721	0.0017	0.19
1-Decanol	192	0.8798	0.8770	0.0028	0.32
1-Decanol	24	0.8331	0.8328	0.0003	0.04
1-Decanol	48	0.8335	0.8340	0.0005	0.06
1-Decanol	72	0.8365	0.8361	0.0004	0.05
1-Decanol	96	0.8433	0.8416	0.0017	0.21
1-Heptanol	0	0.8255	0.8255	0.0000	0.00
1-Heptanol	120	0.8715	0.8685	0.0030	0.34
1-Heptanol	144	0.8792	0.8725	0.0067	0.77
1-Heptanol	192	0.8922	0.8815	0.0107	1.20
1-Heptanol	24	0.8258	0.8264	0.0006	0.07
1-Heptanol	48	0.8271	0.8278	0.0007	0.08
1-Heptanol	72	0.8391	0.8378	0.0013	0.16
1-Heptanol	96	0.8545	0.8578	0.0033	0.38
1-Hexanol	0	0.8223	0.8223	0.0000	0.00
1-Hexanol	144	0.8730	0.8714	0.0016	0.19
1-Hexanol	168	0.8760	0.8723	0.0037	0.43
1-Hexanol	192	0.8752	0.8751	0.0001	0.02
1-Hexanol	24	0.8223	0.8252	0.0029	0.35
1-Hexanol	48	0.8260	0.8266	0.0006	0.07
1-Hexanol	72	0.8408	0.8382	0.0026	0.31
1-Hexanol	96	0.8559	0.8579	0.0020	0.23
1-Nonanol	0	0.8311	0.8311	0.0000	0.00
1-Nonanol	120	0.8621	0.8625	0.0004	0.04
1-Nonanol	144	0.8719	0.8693	0.0026	0.30
1-Nonanol	168	0.8774	0.8772	0.0002	0.02

Tabelle 8.49: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	0.8809	0.8794	0.0015	0.17
1-Nonanol	24	0.8311	0.8308	0.0003	0.04
1-Nonanol	48	0.8326	0.8328	0.0002	0.02
1-Nonanol	72	0.8422	0.8390	0.0032	0.38
1-Nonanol	96	0.8532	0.8542	0.0010	0.11
1-Octanol	0	0.8287	0.8287	0.0000	0.00
1-Octanol	120	0.8734	0.8711	0.0023	0.26
1-Octanol	144	0.8774	0.8777	0.0003	0.03
1-Octanol	168	0.8851	0.8817	0.0034	0.38
1-Octanol	192	0.8918	0.8840	0.0078	0.88
1-Octanol	24	0.8292	0.8306	0.0013	0.16
1-Octanol	48	0.8363	0.8355	0.0008	0.10
1-Octanol	72	0.8486	0.8473	0.0013	0.15
1-Octanol	96	0.8596	0.8627	0.0031	0.36
1-Pentanol	0	0.8182	0.8182	0.0000	0.00
1-Pentanol	120	0.8622	0.8620	0.0002	0.03
1-Pentanol	144	0.8680	0.8666	0.0014	0.16
1-Pentanol	168	0.8714	0.8720	0.0006	0.07
1-Pentanol	192	0.8741	0.8745	0.0004	0.04
1-Pentanol	24	0.8186	0.8199	0.0013	0.15
1-Pentanol	48	0.8227	0.8226	0.0001	0.01
1-Pentanol	72	0.8376	0.8345	0.0031	0.37
1-Pentanol	96	0.8539	0.8563	0.0024	0.28
B0	0	0.8227	0.8227	0.0000	0.00
B0	120	0.8536	0.8549	0.0013	0.16
B0	144	0.8596	0.8593	0.0003	0.03
B0	168	0.8597	0.8589	0.0008	0.10
B0	192	0.8611	0.8583	0.0028	0.32
B0	24	0.8206	0.8274	0.0068	0.82
B0	48	0.8206	0.8273	0.0067	0.82
B0	72	0.8310	0.8394	0.0084	1.01
B0	96	0.8446	0.8481	0.0035	0.42
OME	0	1.0570	1.0577	0.0007	0.06
OME	120	1.1240	1.1092	0.0148	1.31
OME	144	1.1480	1.1264	0.0216	1.89
OME	24	1.0680	0.9888	0.0792	7.41

Tabelle 8.50: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
OME	72	1.0950	1.0898	0.0052	0.48
OME	96	1.1090	1.1078	0.0012	0.11
Solketal	0	1.0710	1.0710	0.0000	0.00
Solketal	144	1.1730	1.1654	0.0076	0.64
Solketal	24	1.0790	1.0880	0.0090	0.83
Solketal	48	1.0940	1.1086	0.0146	1.33
Solketal	72	1.1110	1.1114	0.0004	0.04
Solketal	96	1.1290	1.1314	0.0024	0.22
2-Butanol	0	0.8134	0.8136	0.0002	0.02
2-Butanol	120	0.8372	0.8343	0.0029	0.35
2-Butanol	144	0.8408	0.8373	0.0035	0.42
2-Butanol	168	0.8393	0.8412	0.0019	0.23
2-Butanol	24	0.8159	0.8206	0.0047	0.58
2-Butanol	48	0.8193	0.8234	0.0041	0.49
2-Butanol	72	0.8259	0.8268	0.0009	0.11
2-Butanol	96	0.8324	0.8308	0.0016	0.19
2-Hexanol	0	0.8203	0.8204	0.0001	0.01
2-Hexanol	120	0.8375	0.8427	0.0052	0.61
2-Hexanol	144	0.8424	0.8436	0.0012	0.14
2-Hexanol	168	0.8458	0.8444	0.0014	0.16
2-Hexanol	192	0.8448	0.8459	0.0011	0.13
2-Hexanol	24	0.8197	0.8223	0.0026	0.32
2-Hexanol	48	0.8214	0.8239	0.0025	0.31
2-Hexanol	72	0.8254	0.8316	0.0062	0.75
2-Hexanol	96	0.8295	0.8353	0.0058	0.70
2-Pentanol	0	0.8134	0.8134	0.0000	0.00
2-Pentanol	120	0.8777	0.9493	0.0716	8.15
2-Pentanol	144	0.8937	0.9616	0.0679	7.59
2-Pentanol	24	0.8246	0.8252	0.0006	0.07
2-Pentanol	48	0.8404	0.8344	0.0060	0.72
2-Pentanol	72	0.8525	0.8490	0.0035	0.41
2-Pentanol	96	0.8651	0.8643	0.0008	0.09
25-Oc-75-B0	0	0.8236	0.8236	0.0000	0.00
25-Oc-75-B0	144	0.8622	0.8589	0.0033	0.38
25-Oc-75-B0	168	0.8671	0.8644	0.0027	0.31
25-Oc-75-B0	192	0.8707	0.8628	0.0079	0.90

Tabelle 8.51: Vorhersage mit dem Random Forest - Algorithmus für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	0.8253	0.8327	0.0074	0.89
25-Oc-75-B0	48	0.8306	0.8387	0.0081	0.98
25-Oc-75-B0	96	0.8461	0.8474	0.0013	0.15
25-S-75-O	0	1.0620	1.0622	0.0002	0.02
25-S-75-O	120	1.1500	1.1431	0.0069	0.60
25-S-75-O	144	1.1760	1.1512	0.0248	2.11
25-S-75-O	24	1.0730	1.0557	0.0173	1.61
25-S-75-O	48	1.0950	1.0926	0.0024	0.22
25-S-75-O	72	1.1190	1.1198	0.0008	0.07
25-S-75-O	96	1.1300	1.1287	0.0013	0.11
50-Oc-50-B0	0	0.8251	0.8251	0.0000	0.00
50-Oc-50-B0	120	0.8435	0.8455	0.0020	0.24
50-Oc-50-B0	168	0.8563	0.8519	0.0044	0.51
50-Oc-50-B0	192	0.8605	0.8564	0.0041	0.47
50-Oc-50-B0	24	0.8265	0.8286	0.0021	0.26
50-Oc-50-B0	48	0.8299	0.8313	0.0014	0.17
50-Oc-50-B0	96	0.8383	0.8341	0.0042	0.51
50-S-50-O	0	1.0640	1.0640	0.0000	0.00
50-S-50-O	120	1.1940	1.1778	0.0162	1.36
50-S-50-O	144	1.2580	1.2197	0.0383	3.04
50-S-50-O	24	1.0780	1.0804	0.0024	0.23
50-S-50-O	48	1.1000	1.1056	0.0056	0.51
50-S-50-O	72	1.1240	1.1296	0.0056	0.50
50-S-50-O	96	1.1510	1.1608	0.0098	0.85
75-Oc-25-B0	0	0.8267	0.8267	0.0000	0.00
75-Oc-25-B0	120	0.8477	0.8419	0.0058	0.69
75-Oc-25-B0	144	0.8594	0.8605	0.0011	0.13
75-Oc-25-B0	168	0.8704	0.8593	0.0111	1.28
75-Oc-25-B0	24	0.8267	0.8277	0.0010	0.12
75-Oc-25-B0	72	0.8323	0.8328	0.0005	0.06
75-Oc-25-B0	96	0.8386	0.8370	0.0016	0.19
75-S-25-O	0	1.0680	1.0680	0.0000	0.00
75-S-25-O	120	1.1630	1.1578	0.0052	0.44
75-S-25-O	144	1.2000	1.1802	0.0198	1.65
75-S-25-O	48	1.0960	1.1023	0.0063	0.57
75-S-25-O	72	1.1150	1.1145	0.0005	0.04
75-S-25-O	96	1.1350	1.1450	0.0100	0.88

Vorhersage mit einem neuronalen Netzwerk

Tabelle 8.52: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Testdaten der Nahinfrarotspektren. Die Parameter, die vorhergesagt wurden sind die Bezeichnung des Kraftstoffs (oben) und die Alterungszeit des Kraftstoffs (unten).

Alterungszeit [h]	Bezeichnung (real)	Bezeichnung (pred.)	Bezeichnung (real)	Bezeichnung (pred.)	Alterungszeit [h]
0	1-Decanol	1-Decanol	25-Oct-75-B0	25-Oct-75-B0	120
168	1-Heptanol	1-Heptanol	25-Oct-75-B0	25-Oct-75-B0	72
0	1-Hexanol	1-Hexanol	50-Oct-50-B0	50-Oct-50-B0	144
120	1-Hexanol	1-Hexanol	50-Oct-50-B0	50-Oct-50-B0	72
0	1-Octanol	1-Octanol	50-S-50-O	50-S-50-O	0
0	OME	OME	75-Oct-25-B0	75-Oct-25-B0	0
48	OME	OME	75-Oct-25-B0	75-Oct-25-B0	192
120	Solketal	Solketal	75-Oct-25-B0	75-Oct-25-B0	48
0	2-Butanol	2-Butanol	75-S-25-O	75-S-25-O	0
0	2-Hexanol	2-Hexanol	75-S-25-O	75-S-25-O	24
0	2-Pentanol	2-Pentanol			
Testdaten $a = 1.000$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.56 und 8.57) $a = 1.000$			
Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (pred.)	Abs. Fehler $\Delta_{abs.}[h]$	Rel. Fehler $\Delta_{rel.}[\%]$	
1-Decanol	0	0	0	--	
1-Heptanol	168	173	5	3	
1-Hexanol	0	0	0	--	
1-Hexanol	120	121	1	1	
1-Octanol	0	0	0	--	
OME	0	0	0	--	
OME	48	92	44	92	
Solketal	120	123	3	3	
2-Butanol	0	0	0	--	
2-Hexanol	0	0	0	--	
2-Pentanol	0	0	0	--	
25-Oct-75-B0	120	109	11	9	
25-Oct-75-B0	72	69	3	4	
50-Oct-50-B0	144	141	3	2	
50-Oct-50-B0	72	77	5	7	
50-S-50-O	0	0	0	--	
75-Oct-25-B0	0	0	0	--	
75-Oct-25-B0	192	190	2	1	
75-Oct-25-B0	48	13	35	73	
75-S-25-O	0	0	0	--	
75-S-25-O	24	27	3	14	
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 4\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 1h$			Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.58 - 8.61) $Md.(\Delta_{rel.}) = 0\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0h$		

Tabelle 8.53: Vorhersage der Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	TAN (real) [mg KOH/g]	TAN (pred.) [mg KOH/g]	Abs. Fehler Δ_{abs} [mg KOH/g]	Rel. Fehler $\Delta_{rel}[\%]$
1-Decanol (0h)	0.27	0.25	0.02	6.50
1-Heptanol (168)	63.60	70.65	7.05	11.10
1-Hexanol (0h)	0.29	0.30	0.01	2.20
1-Hexanol (120h)	60.51	66.88	6.37	10.50
1-Octanol (0h)	0.43	0.44	0.01	2.00
OME (0h)	0.98	0.98	0.00	0.00
OME (48h)	67.01	119.32	52.31	78.10
Solketal (120h)	15.12	15.40	0.28	1.80
2-Butanol (0h)	0.13	0.13	0.00	0.40
2-Hexanol (0h)	0.73	0.73	0.00	0.10
2-Pentanol (0h)	0.14	0.14	0.00	0.20
25-Oct-75-B0 (120h)	17.51	18.85	1.34	7.60
25-Oct-75-B0 (72h)	11.64	12.90	1.26	10.80
50-Oct-50-B0 (144h)	18.89	16.46	2.43	12.90
50-Oct-50-B0 (72h)	10.96	11.88	0.92	8.40
50-S-50-O (0h)	0.79	0.79	0.00	0.00
75-Oct-25-B0 (0h)	0.41	0.41	0.00	1.10
75-Oct-25-B0 (192 h)	35.35	29.13	6.22	17.60
75-Oct-25-B0 (48h)	1.03	0.40	0.63	61.60
75-S-25-O (0h)	0.56	0.56	0.00	0.00
75-S-25-O (24h)	15.22	14.73	0.49	3.20
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 3.2\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.28mg\ KOH/g$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.62 - 8.65) $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.7\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.002mg\ KOH/g$		

Tabelle 8.54: Vorhersage der kinematischen Viskosität des Kraftstoffs mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	Viskosität [mm^2/s] (real)	Viskosität [mm^2/s] (pred.)	Abs. Fehler Δ_{abs} [mm^2/s]	Rel. Fehler Δ_{rel} [%]
1-Decanol (0h)	8.0442	8.0501	0.0060	0.07
1-Heptanol (168)	3.2306	3.1923	0.0383	1.19
1-Hexanol (0h)	3.5042	3.5036	0.0006	0.02
1-Hexanol (120h)	2.8645	2.9983	0.1338	4.67
1-Octanol (0h)	5.5643	5.5644	0.0001	0.00
OME (0h)	1.2094	1.2095	0.0001	0.01
OME (48h)	1.3501	1.1095	0.2406	17.82
Solketal (120h)	16.7570	20.7519	3.9949	23.84
2-Butanol (0h)	2.0675	2.0679	0.0004	0.02
2-Hexanol (0h)	2.8462	2.8464	0.0002	0.01
2-Pentanol (0h)	2.3129	2.3127	0.0002	0.01
25-Oct-75-B0 (120h)	3.6910	4.1690	0.4780	12.95
25-Oct-75-B0 (72h)	3.2211	3.2181	0.0030	0.09
50-Oct-50-B0 (144h)	3.7718	3.6484	0.1234	3.27
50-Oct-50-B0 (72h)	3.4870	3.7385	0.2515	7.21
50-S-50-O (0h)	2.0173	2.0171	0.0002	0.01
75-Oct-25-B0 (0h)	4.1688	4.1680	0.0008	0.02
75-Oct-25-B0 (192 h)	4.1413	4.2533	0.1120	2.70
75-Oct-25-B0 (48h)	4.3290	4.3693	0.0403	0.93
75-S-25-O (0h)	3.0521	3.0522	0.0001	0.00
75-S-25-O (24h)	3.4627	3.4578	0.0049	0.14
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.09\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0049mm^2/s$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.66 - 8.69) $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.02\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0004mm^2/s$		

Tabelle 8.55: Vorhersage der Dichte des Kraftstoffs mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Testdaten der Nahinfrarotspektren.

Bezeichnung	Dichte (real) [kg/m ³]	Dichte (pred.) [kg/m ³]	Abs. Fehler Δ_{abs} [kg/m ³]	Rel. Fehler Δ_{rel} [%]
1-Decanol (0h)	0.8332	0.8344	0.0012	0.15
1-Heptanol (168)	0.8838	0.8121	0.0717	8.11
1-Hexanol (0h)	0.8223	0.8192	0.0031	0.38
1-Hexanol (120h)	0.8692	0.8291	0.0401	4.61
1-Octanol (0h)	0.8287	0.8302	0.0015	0.18
OME (0h)	1.0570	1.0570	0.0000	0.00
OME (48h)	1.0810	1.1160	0.0350	3.24
Solketal (120h)	1.1490	1.0967	0.0523	4.55
2-Butanol (0h)	0.8134	0.8137	0.0003	0.04
2-Hexanol (0h)	0.8203	0.8198	0.0005	0.06
2-Pentanol (0h)	0.8134	0.8147	0.0013	0.17
25-Oct-75-B0 (120h)	0.8539	0.8245	0.0294	3.45
25-Oct-75-B0 (72h)	0.8385	0.8543	0.0158	1.89
50-Oct-50-B0 (144h)	0.8508	0.8463	0.0045	0.53
50-Oct-50-B0 (72h)	0.8336	0.8537	0.0201	2.41
50-S-50-O (0h)	1.0640	1.0642	0.0002	0.02
75-Oct-25-B0 (0h)	0.8267	0.8244	0.0023	0.28
75-Oct-25-B0 (192 h)	0.8802	0.5444	0.3358	38.15
75-Oct-25-B0 (48h)	0.8274	0.8437	0.0163	1.97
75-S-25-O (0h)	1.0680	1.0699	0.0019	0.18
75-S-25-O (24h)	1.0790	1.0168	0.0622	5.77
Testdaten: $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.5\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0045 \text{ kg/m}^3$		Trainingsdaten (siehe Tabelle 8.70 - 8.73) $Md.(\Delta_{rel.}) = 0.2\%$, $Md.(\Delta_{abs.}) = 0.0017 \text{ kg/m}^3$		

Tabelle 8.56: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Bezeichnung des Kraftstoffs.

Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)	Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)
1-Butanol	0	1-Butanol	1-Nonanol	192	1-Nonanol
1-Butanol	120	1-Butanol	1-Nonanol	24	1-Nonanol
1-Butanol	144	1-Butanol	1-Nonanol	48	1-Nonanol
1-Butanol	24	1-Butanol	1-Nonanol	72	1-Nonanol
1-Butanol	48	1-Butanol	1-Nonanol	96	1-Nonanol
1-Butanol	72	1-Butanol	1-Octanol	0	1-Octanol
1-Butanol	96	1-Butanol	1-Octanol	120	1-Octanol
1-Decanol	0	1-Decanol	1-Octanol	144	1-Octanol
1-Decanol	120	1-Decanol	1-Octanol	168	1-Octanol
1-Decanol	144	1-Decanol	1-Octanol	192	1-Octanol
1-Decanol	168	1-Decanol	1-Octanol	24	1-Octanol
1-Decanol	192	1-Decanol	1-Octanol	48	1-Octanol
1-Decanol	24	1-Decanol	1-Octanol	72	1-Octanol
1-Decanol	48	1-Decanol	1-Octanol	96	1-Octanol
1-Decanol	72	1-Decanol	1-Pentanol	0	1-Pentanol
1-Decanol	96	1-Decanol	1-Pentanol	120	1-Pentanol
1-Heptanol	0	1-Heptanol	1-Pentanol	144	1-Pentanol
1-Heptanol	120	1-Heptanol	1-Pentanol	168	1-Pentanol
1-Heptanol	144	1-Heptanol	1-Pentanol	192	1-Pentanol
1-Heptanol	192	1-Heptanol	1-Pentanol	24	1-Pentanol
1-Heptanol	24	1-Heptanol	1-Pentanol	48	1-Pentanol
1-Heptanol	48	1-Heptanol	1-Pentanol	72	1-Pentanol
1-Heptanol	72	1-Heptanol	1-Pentanol	96	1-Pentanol
1-Heptanol	96	1-Heptanol	B0	0	B0
1-Hexanol	0	1-Hexanol	B0	120	B0
1-Hexanol	144	1-Hexanol	B0	144	B0
1-Hexanol	168	1-Hexanol	B0	168	B0
1-Hexanol	192	1-Hexanol	B0	192	B0
1-Hexanol	24	1-Hexanol	B0	24	B0
1-Hexanol	48	1-Hexanol	B0	48	B0
1-Hexanol	72	1-Hexanol	B0	72	B0
1-Hexanol	96	1-Hexanol	B0	96	B0
1-Nonanol	0	1-Nonanol	OME	0	OME
1-Nonanol	120	1-Nonanol	OME	120	OME
1-Nonanol	144	1-Nonanol	OME	144	OME
1-Nonanol	168	1-Nonanol	OME	24	OME

Tabelle 8.57: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Bezeichnung des Kraftstoffs.

Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)	Bezeichnung (real)	Alterungs- zeit [h]	Bezeichnung (Vorhersage)
OME	72	OME	25-Oc-75-B0	48	25-Oc-75-B0
OME	96	OME	25-Oc-75-B0	96	25-Oc-75-B0
Solketal	0	Solketal	25-S-75-O	0	25-S-75-O
Solketal	144	Solketal	25-S-75-O	120	25-S-75-O
Solketal	24	Solketal	25-S-75-O	144	25-S-75-O
Solketal	48	Solketal	25-S-75-O	24	25-S-75-O
Solketal	72	Solketal	25-S-75-O	48	25-S-75-O
Solketal	96	Solketal	25-S-75-O	72	25-S-75-O
2-Butanol	0	2-Butanol	25-S-75-O	96	25-S-75-O
2-Butanol	120	2-Butanol	50-Oc-50-B0	0	50-Oc-50-B0
2-Butanol	144	2-Butanol	50-Oc-50-B0	120	50-Oc-50-B0
2-Butanol	168	2-Butanol	50-Oc-50-B0	168	50-Oc-50-B0
2-Butanol	24	2-Butanol	50-Oc-50-B0	192	50-Oc-50-B0
2-Butanol	48	2-Butanol	50-Oc-50-B0	24	50-Oc-50-B0
2-Butanol	72	2-Butanol	50-Oc-50-B0	48	50-Oc-50-B0
2-Butanol	96	2-Butanol	50-Oc-50-B0	96	50-Oc-50-B0
2-Hexanol	0	2-Hexanol	50-S-50-O	0	50-S-50-O
2-Hexanol	120	2-Hexanol	50-S-50-O	120	50-S-50-O
2-Hexanol	144	2-Hexanol	50-S-50-O	144	50-S-50-O
2-Hexanol	168	2-Hexanol	50-S-50-O	24	50-S-50-O
2-Hexanol	192	2-Hexanol	50-S-50-O	48	50-S-50-O
2-Hexanol	24	2-Hexanol	50-S-50-O	72	50-S-50-O
2-Hexanol	48	2-Hexanol	50-S-50-O	96	50-S-50-O
2-Hexanol	72	2-Hexanol	75-Oc-25-B0	0	75-Oc-25-B0
2-Hexanol	96	2-Hexanol	75-Oc-25-B0	120	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	0	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	144	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	120	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	168	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	144	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	24	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	24	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	72	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	48	2-Pentanol	75-Oc-25-B0	96	75-Oc-25-B0
2-Pentanol	72	2-Pentanol	75-S-25-O	0	75-S-25-O
2-Pentanol	96	2-Pentanol	75-S-25-O	120	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	0	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	144	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	144	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	48	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	168	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	72	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	192	25-Oc-75-B0	75-S-25-O	96	75-S-25-O
25-Oc-75-B0	24	25-Oc-75-B0			

Tabelle 8.58: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	0	0	--
1-Butanol	120	120	0	0
1-Butanol	144	144	0	0
1-Butanol	24	24	0	0
1-Butanol	48	48	0	0
1-Butanol	72	72	0	0
1-Butanol	96	96	0	0
1-Decanol	0	0	0	--
1-Decanol	120	120	0	0
1-Decanol	144	144	0	0
1-Decanol	168	168	0	0
1-Decanol	192	192	0	0
1-Decanol	24	24	0	0
1-Decanol	48	48	0	0
1-Decanol	72	72	0	0
1-Decanol	96	96	0	0
1-Heptanol	0	0	0	--
1-Heptanol	120	120	0	0
1-Heptanol	144	144	0	0
1-Heptanol	192	192	0	0
1-Heptanol	24	24	0	0
1-Heptanol	48	48	0	0
1-Heptanol	72	72	0	0
1-Heptanol	96	96	0	0
1-Hexanol	0	0	0	--
1-Hexanol	144	144	0	0
1-Hexanol	168	168	0	0
1-Hexanol	192	192	0	0
1-Hexanol	24	24	0	0
1-Hexanol	48	48	0	0
1-Hexanol	72	72	0	0
1-Hexanol	96	96	0	0
1-Nonanol	0	0	0	--
1-Nonanol	120	120	0	0
1-Nonanol	144	144	0	0
1-Nonanol	168	168	0	0

Tabelle 8.59: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	192	0	0
1-Nonanol	24	24	0	0
1-Nonanol	48	48	0	0
1-Nonanol	72	72	0	0
1-Nonanol	96	96	0	0
1-Octanol	0	0	0	--
1-Octanol	120	120	0	0
1-Octanol	144	144	0	0
1-Octanol	168	168	0	0
1-Octanol	192	192	0	0
1-Octanol	24	24	0	0
1-Octanol	48	48	0	0
1-Octanol	72	72	0	0
1-Octanol	96	96	0	0
1-Pentanol	0	0	0	--
1-Pentanol	120	120	0	0
1-Pentanol	144	144	0	0
1-Pentanol	168	168	0	0
1-Pentanol	192	192	0	0
1-Pentanol	24	24	0	0
1-Pentanol	48	48	0	0
1-Pentanol	72	72	0	0
1-Pentanol	96	96	0	0
B0	0	0	0	--
B0	120	120	0	0
B0	144	144	0	0
B0	168	168	0	0
B0	192	192	0	0
B0	24	24	0	0
B0	48	48	0	0
B0	72	72	0	0
B0	96	96	0	0
OME	0	0	0	--
OME	120	120	0	0
OME	144	144	0	0
OME	24	24	0	0

Tabelle 8.60: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
OME	72	72	0	0
OME	96	96	0	0
Solketal	0	0	0	--
Solketal	144	144	0	0
Solketal	24	24	0	0
Solketal	48	48	0	0
Solketal	72	72	0	0
Solketal	96	96	0	0
2-Butanol	0	0	0	--
2-Butanol	120	120	0	0
2-Butanol	144	144	0	0
2-Butanol	168	168	0	0
2-Butanol	24	24	0	0
2-Butanol	48	48	0	0
2-Butanol	72	72	0	0
2-Butanol	96	96	0	0
2-Hexanol	0	0	0	--
2-Hexanol	120	120	0	0
2-Hexanol	144	144	0	0
2-Hexanol	168	168	0	0
2-Hexanol	192	192	0	0
2-Hexanol	24	24	0	0
2-Hexanol	48	48	0	0
2-Hexanol	72	72	0	0
2-Hexanol	96	96	0	0
2-Pentanol	0	0	0	--
2-Pentanol	120	120	0	0
2-Pentanol	144	144	0	0
2-Pentanol	24	24	0	0
2-Pentanol	48	48	0	0
2-Pentanol	72	72	0	0
2-Pentanol	96	96	0	0
25-Oc-75-B0	0	0	0	--
25-Oc-75-B0	144	144	0	0
25-Oc-75-B0	168	168	0	0
25-Oc-75-B0	192	192	0	0

Tabelle 8.61: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Alterungszeit des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h] (real)	Alterungszeit [h] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [h]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	24	0	0
25-Oc-75-B0	48	48	0	0
25-Oc-75-B0	96	96	0	0
25-S-75-O	0	0	0	--
25-S-75-O	120	120	0	0
25-S-75-O	144	144	0	0
25-S-75-O	24	24	0	0
25-S-75-O	48	48	0	0
25-S-75-O	72	72	0	0
25-S-75-O	96	96	0	0
50-Oc-50-B0	0	0	0	--
50-Oc-50-B0	120	120	0	0
50-Oc-50-B0	168	168	0	0
50-Oc-50-B0	192	192	0	0
50-Oc-50-B0	24	24	0	0
50-Oc-50-B0	48	48	0	0
50-Oc-50-B0	96	96	0	0
50-S-50-O	0	0	0	--
50-S-50-O	120	120	0	0
50-S-50-O	144	144	0	0
50-S-50-O	24	24	0	0
50-S-50-O	48	48	0	0
50-S-50-O	72	72	0	0
50-S-50-O	96	96	0	0
75-Oc-25-B0	0	0	0	--
75-Oc-25-B0	120	120	0	0
75-Oc-25-B0	144	144	0	0
75-Oc-25-B0	168	168	0	0
75-Oc-25-B0	24	24	0	0
75-Oc-25-B0	72	72	0	0
75-Oc-25-B0	96	96	0	0
75-S-25-O	0	0	0	--
75-S-25-O	120	120	0	0
75-S-25-O	144	144	0	0
75-S-25-O	48	48	0	0
75-S-25-O	72	72	0	0
75-S-25-O	96	96	0	0

Tabelle 8.62: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	0.35	0.35	0.00	0.3
1-Butanol	120	5.80	5.80	0.00	0.0
1-Butanol	144	9.80	9.80	0.00	0.0
1-Butanol	24	0.35	0.35	0.00	0.2
1-Butanol	48	0.51	0.50	0.01	2.2
1-Butanol	72	1.44	1.44	0.00	0.3
1-Butanol	96	2.96	2.96	0.00	0.1
1-Decanol	0	0.27	0.25	0.02	6.5
1-Decanol	120	30.82	30.82	0.00	0.0
1-Decanol	144	41.66	41.66	0.00	0.0
1-Decanol	168	46.77	46.77	0.00	0.0
1-Decanol	192	49.40	49.40	0.00	0.0
1-Decanol	24	0.26	0.38	0.12	46.6
1-Decanol	48	0.36	0.38	0.02	6.8
1-Decanol	72	3.42	3.42	0.00	0.1
1-Decanol	96	17.04	17.04	0.00	0.0
1-Heptanol	0	0.35	0.35	0.00	0.7
1-Heptanol	120	61.10	61.10	0.00	0.0
1-Heptanol	144	65.16	65.16	0.00	0.0
1-Heptanol	192	61.70	61.70	0.00	0.0
1-Heptanol	24	0.34	0.34	0.00	0.6
1-Heptanol	48	0.97	0.97	0.00	0.2
1-Heptanol	72	21.44	21.44	0.00	0.0
1-Heptanol	96	47.20	47.20	0.00	0.0
1-Hexanol	0	0.29	0.30	0.01	2.2
1-Hexanol	144	66.22	66.22	0.00	0.0
1-Hexanol	168	67.61	67.61	0.00	0.0
1-Hexanol	192	62.57	62.57	0.00	0.0
1-Hexanol	24	0.59	0.58	0.01	1.9
1-Hexanol	48	15.18	15.18	0.00	0.0
1-Hexanol	72	36.32	36.32	0.00	0.0
1-Hexanol	96	49.69	49.69	0.00	0.0
1-Nonanol	0	0.34	0.34	0.00	1.0
1-Nonanol	120	46.34	46.34	0.00	0.0
1-Nonanol	144	49.89	49.89	0.00	0.0
1-Nonanol	168	48.58	48.58	0.00	0.0

Tabelle 8.63: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	48.58	48.58	0.00	0.0
1-Nonanol	24	0.79	0.73	0.06	7.3
1-Nonanol	48	1.21	1.14	0.07	5.5
1-Nonanol	72	17.59	17.59	0.00	0.0
1-Nonanol	96	34.93	34.93	0.00	0.0
1-Octanol	0	0.43	0.44	0.01	2.0
1-Octanol	120	54.53	54.53	0.00	0.0
1-Octanol	144	56.52	56.52	0.00	0.0
1-Octanol	168	55.52	55.52	0.00	0.0
1-Octanol	192	55.00	55.00	0.00	0.0
1-Octanol	24	0.45	0.45	0.00	0.0
1-Octanol	48	10.81	10.81	0.00	0.0
1-Octanol	72	32.47	32.47	0.00	0.0
1-Octanol	96	47.01	47.01	0.00	0.0
1-Pentanol	0	0.33	0.33	0.00	0.1
1-Pentanol	120	63.44	63.44	0.00	0.0
1-Pentanol	144	66.44	66.44	0.00	0.0
1-Pentanol	168	64.78	64.78	0.00	0.0
1-Pentanol	192	59.43	59.43	0.00	0.0
1-Pentanol	24	0.37	0.38	0.01	1.6
1-Pentanol	48	2.73	2.73	0.00	0.1
1-Pentanol	72	23.43	23.43	0.00	0.0
1-Pentanol	96	48.34	48.34	0.00	0.0
B0	0	0.07	0.07	0.00	1.6
B0	120	23.97	23.97	0.00	0.0
B0	144	28.42	28.42	0.00	0.0
B0	168	28.94	28.94	0.00	0.0
B0	192	29.74	29.74	0.00	0.0
B0	24	0.40	0.40	0.00	0.2
B0	48	0.62	0.62	0.00	0.5
B0	72	4.93	4.93	0.00	0.0
B0	96	15.84	15.84	0.00	0.0
OME	0	0.98	0.98	0.00	0.0
OME	120	89.26	89.26	0.00	0.0
OME	144	73.62	73.62	0.00	0.0
OME	24	29.83	29.83	0.00	0.0

Tabelle 8.64: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
OME	72	97.16	97.16	0.00	0.0
OME	96	98.47	98.47	0.00	0.0
Solketal	0	0.34	0.34	0.00	0.2
Solketal	144	17.54	17.54	0.00	0.0
Solketal	24	9.57	9.56	0.00	0.0
Solketal	48	10.52	10.52	0.00	0.0
Solketal	72	11.68	11.69	0.00	0.0
Solketal	96	13.16	13.16	0.00	0.0
2-Butanol	0	0.13	0.13	0.00	0.4
2-Butanol	120	6.89	6.89	0.00	0.0
2-Butanol	144	9.34	9.34	0.00	0.0
2-Butanol	168	2.13	2.13	0.00	0.0
2-Butanol	24	1.22	1.22	0.00	0.2
2-Butanol	48	5.34	5.34	0.00	0.0
2-Butanol	72	2.12	2.12	0.00	0.2
2-Butanol	96	3.28	3.28	0.00	0.1
2-Hexanol	0	0.73	0.73	0.00	0.1
2-Hexanol	120	1.77	1.77	0.00	0.0
2-Hexanol	144	1.86	1.86	0.00	0.2
2-Hexanol	168	2.41	2.41	0.00	0.0
2-Hexanol	192	1.72	1.72	0.00	0.0
2-Hexanol	24	0.74	0.74	0.00	0.2
2-Hexanol	48	0.74	0.74	0.00	0.0
2-Hexanol	72	0.76	0.76	0.00	0.1
2-Hexanol	96	1.09	1.09	0.00	0.4
2-Pentanol	0	0.14	0.14	0.00	0.2
2-Pentanol	120	6.05	6.05	0.00	0.0
2-Pentanol	144	8.69	8.69	0.00	0.0
2-Pentanol	24	1.04	1.05	0.00	0.1
2-Pentanol	48	1.03	1.03	0.00	0.1
2-Pentanol	72	2.46	2.46	0.00	0.0
2-Pentanol	96	3.88	3.88	0.00	0.1
25-Oc-75-B0	0	0.73	0.73	0.00	0.2
25-Oc-75-B0	144	19.84	19.84	0.00	0.0
25-Oc-75-B0	168	20.37	20.37	0.00	0.0
25-Oc-75-B0	192	21.10	21.10	0.00	0.0

Tabelle 8.65: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Säurezahl (TAN) des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	TAN [mg KOH/g] (real)	TAN [mg KOH/g] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mg KOH/g]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	1.29	1.29	0.00	0.1
25-Oc-75-B0	48	5.73	5.73	0.00	0.0
25-Oc-75-B0	96	15.31	15.31	0.00	0.0
25-S-75-O	0	1.19	1.19	0.00	0.0
25-S-75-O	120	67.35	67.35	0.00	0.0
25-S-75-O	144	68.35	68.35	0.00	0.0
25-S-75-O	24	38.59	38.59	0.00	0.0
25-S-75-O	48	42.31	42.31	0.00	0.0
25-S-75-O	72	60.20	60.20	0.00	0.0
25-S-75-O	96	65.75	65.75	0.00	0.0
50-Oc-50-B0	0	0.37	0.37	0.00	0.1
50-Oc-50-B0	120	16.83	16.83	0.00	0.0
50-Oc-50-B0	168	19.16	19.16	0.00	0.0
50-Oc-50-B0	192	19.22	19.22	0.00	0.0
50-Oc-50-B0	24	1.50	1.51	0.01	0.4
50-Oc-50-B0	48	6.30	6.30	0.00	0.0
50-Oc-50-B0	96	14.54	14.54	0.00	0.0
50-S-50-O	0	0.79	0.79	0.00	0.0
50-S-50-O	120	37.04	37.04	0.00	0.0
50-S-50-O	144	42.22	42.22	0.00	0.0
50-S-50-O	24	22.74	22.74	0.00	0.0
50-S-50-O	48	27.59	27.59	0.00	0.0
50-S-50-O	72	29.76	29.76	0.00	0.0
50-S-50-O	96	36.63	36.63	0.00	0.0
75-Oc-25-B0	0	0.41	0.41	0.00	1.1
75-Oc-25-B0	120	25.67	25.67	0.00	0.0
75-Oc-25-B0	144	30.03	30.03	0.00	0.0
75-Oc-25-B0	168	32.31	32.31	0.00	0.0
75-Oc-25-B0	24	0.69	0.66	0.03	3.9
75-Oc-25-B0	72	10.26	10.26	0.00	0.0
75-Oc-25-B0	96	19.33	19.33	0.00	0.0
75-S-25-O	0	0.56	0.56	0.00	0.0
75-S-25-O	120	27.45	27.45	0.00	0.0
75-S-25-O	144	25.44	25.44	0.00	0.0
75-S-25-O	48	21.28	21.28	0.00	0.0
75-S-25-O	72	24.58	24.58	0.00	0.0
75-S-25-O	96	28.38	28.38	0.00	0.0

Tabelle 8.66: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	2.3384	2.3382	0.0002	0.01
1-Butanol	120	2.3139	2.3126	0.0013	0.06
1-Butanol	144	2.3620	2.3620	0.0001	0.00
1-Butanol	24	2.2083	2.2073	0.0010	0.05
1-Butanol	48	2.2312	2.2272	0.0040	0.18
1-Butanol	72	2.2630	2.2666	0.0036	0.16
1-Butanol	96	2.2881	2.2885	0.0004	0.02
1-Decanol	0	8.0442	8.0501	0.0060	0.07
1-Decanol	120	8.0094	8.0079	0.0014	0.02
1-Decanol	144	7.4920	7.4919	0.0001	0.00
1-Decanol	168	7.4638	7.4639	0.0001	0.00
1-Decanol	192	7.1420	7.1433	0.0013	0.02
1-Decanol	24	8.1192	8.1057	0.0136	0.17
1-Decanol	48	8.0274	8.0248	0.0027	0.03
1-Decanol	72	8.1589	8.1472	0.0117	0.14
1-Decanol	96	8.2610	8.2635	0.0024	0.03
1-Heptanol	0	4.5510	4.5510	0.0001	0.00
1-Heptanol	120	3.7407	3.7406	0.0001	0.00
1-Heptanol	144	3.5554	3.5547	0.0007	0.02
1-Heptanol	192	3.1804	3.1784	0.0020	0.06
1-Heptanol	24	4.4618	4.4615	0.0003	0.01
1-Heptanol	48	4.5282	4.5259	0.0023	0.05
1-Heptanol	72	4.5046	4.5041	0.0005	0.01
1-Heptanol	96	4.0740	4.0746	0.0006	0.02
1-Hexanol	0	3.5042	3.5036	0.0006	0.02
1-Hexanol	144	2.7514	2.7506	0.0008	0.03
1-Hexanol	168	2.7002	2.6999	0.0003	0.01
1-Hexanol	192	2.3226	2.3231	0.0005	0.02
1-Hexanol	24	3.4937	3.4932	0.0005	0.01
1-Hexanol	48	3.4683	3.4722	0.0039	0.11
1-Hexanol	72	3.1544	3.1538	0.0006	0.02
1-Hexanol	96	3.0511	3.0488	0.0024	0.08
1-Nonanol	0	6.7367	6.7366	0.0001	0.00
1-Nonanol	120	5.9894	5.9910	0.0016	0.03
1-Nonanol	144	5.6741	5.6740	0.0001	0.00
1-Nonanol	168	5.6334	5.6341	0.0006	0.01

Tabelle 8.67: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	5.1450	5.1449	0.0001	0.00
1-Nonanol	24	6.7466	6.7533	0.0067	0.10
1-Nonanol	48	6.8128	6.8089	0.0039	0.06
1-Nonanol	72	6.9023	6.9032	0.0009	0.01
1-Nonanol	96	6.4700	6.4735	0.0035	0.05
1-Octanol	0	5.5643	5.5644	0.0001	0.00
1-Octanol	120	4.5578	4.5564	0.0014	0.03
1-Octanol	144	4.3158	4.3167	0.0008	0.02
1-Octanol	168	4.0032	4.0026	0.0006	0.01
1-Octanol	192	3.9986	3.9982	0.0004	0.01
1-Octanol	24	5.6600	5.6593	0.0008	0.01
1-Octanol	48	5.6256	5.6256	0.0001	0.00
1-Octanol	72	5.4012	5.3993	0.0019	0.03
1-Octanol	96	4.9476	4.9462	0.0014	0.03
1-Pentanol	0	2.8652	2.8650	0.0001	0.00
1-Pentanol	120	2.4690	2.4688	0.0001	0.01
1-Pentanol	144	2.2299	2.2299	0.0000	0.00
1-Pentanol	168	2.0188	2.0187	0.0000	0.00
1-Pentanol	192	1.8722	1.8720	0.0002	0.01
1-Pentanol	24	2.8641	2.8721	0.0080	0.28
1-Pentanol	48	2.8644	2.8590	0.0054	0.19
1-Pentanol	72	2.8384	2.8384	0.0000	0.00
1-Pentanol	96	2.5739	2.5742	0.0003	0.01
B0	0	2.4520	2.4521	0.0001	0.01
B0	120	5.2410	5.2395	0.0015	0.03
B0	144	5.2410	5.2431	0.0021	0.04
B0	168	5.5426	5.5427	0.0001	0.00
B0	192	5.4745	5.4743	0.0002	0.00
B0	24	2.7705	2.7709	0.0004	0.02
B0	48	2.7705	2.7719	0.0014	0.05
B0	72	3.4156	3.4163	0.0007	0.02
B0	96	5.2410	5.2400	0.0010	0.02
OME	0	1.2094	1.2095	0.0001	0.01
OME	120	2.2268	2.2264	0.0003	0.01
OME	144	2.9978	2.9979	0.0001	0.00
OME	24	1.2300	1.2315	0.0015	0.12

Tabelle 8.68: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
OME	72	1.6650	1.6650	0.0001	0.00
OME	96	1.9228	1.9207	0.0021	0.11
Solketal	0	5.0164	5.0166	0.0002	0.00
Solketal	144	25.5650	25.5650	0.0000	0.00
Solketal	24	5.6628	5.6626	0.0001	0.00
Solketal	48	6.7556	6.7573	0.0017	0.02
Solketal	72	8.6660	8.6661	0.0001	0.00
Solketal	96	11.7755	11.7750	0.0005	0.00
2-Butanol	0	2.0675	2.0679	0.0004	0.02
2-Butanol	120	2.2260	2.2251	0.0009	0.04
2-Butanol	144	2.2428	2.2432	0.0004	0.02
2-Butanol	168	2.0750	2.0754	0.0004	0.02
2-Butanol	24	2.0963	2.0960	0.0003	0.02
2-Butanol	48	2.1823	2.1838	0.0015	0.07
2-Butanol	72	2.1879	2.1877	0.0002	0.01
2-Butanol	96	2.1829	2.1825	0.0004	0.02
2-Hexanol	0	2.8462	2.8464	0.0002	0.01
2-Hexanol	120	1.6809	1.6807	0.0002	0.01
2-Hexanol	144	1.5116	1.5118	0.0002	0.01
2-Hexanol	168	1.3861	1.3856	0.0005	0.04
2-Hexanol	192	1.3431	1.3424	0.0007	0.05
2-Hexanol	24	2.8717	2.8721	0.0004	0.01
2-Hexanol	48	2.4255	2.4285	0.0030	0.12
2-Hexanol	72	2.0028	2.0020	0.0008	0.04
2-Hexanol	96	1.7631	1.7641	0.0010	0.06
2-Pentanol	0	2.3129	2.3127	0.0002	0.01
2-Pentanol	120	1.9639	1.9635	0.0004	0.02
2-Pentanol	144	2.2530	2.2528	0.0002	0.01
2-Pentanol	24	2.1287	2.1279	0.0008	0.04
2-Pentanol	48	1.9959	1.9953	0.0006	0.03
2-Pentanol	72	1.8449	1.8466	0.0017	0.09
2-Pentanol	96	1.8698	1.8696	0.0002	0.01
25-Oc-75-B0	0	2.7364	2.7366	0.0002	0.01
25-Oc-75-B0	144	4.0114	4.0115	0.0001	0.00
25-Oc-75-B0	168	4.2482	4.2481	0.0001	0.00
25-Oc-75-B0	192	4.4758	4.4755	0.0003	0.01

Tabelle 8.69: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die kinematische Viskosität des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	kin. Viskosität [mm^2/s] (real)	kin. Viskosität [mm^2/s] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [mm^2/s]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	2.8752	2.8730	0.0022	0.08
25-Oc-75-B0	48	2.9743	2.9733	0.0010	0.03
25-Oc-75-B0	96	3.4112	3.4112	0.0000	0.00
25-S-75-O	0	1.5072	1.5069	0.0003	0.02
25-S-75-O	120	4.3036	4.3043	0.0008	0.02
25-S-75-O	144	8.1556	8.1555	0.0001	0.00
25-S-75-O	24	1.6009	1.6013	0.0004	0.03
25-S-75-O	48	1.8692	1.8695	0.0002	0.01
25-S-75-O	72	2.3536	2.3539	0.0003	0.01
25-S-75-O	96	3.7590	3.7589	0.0001	0.00
50-Oc-50-B0	0	3.3890	3.3897	0.0007	0.02
50-Oc-50-B0	120	3.6816	3.6825	0.0009	0.02
50-Oc-50-B0	168	3.7714	3.7696	0.0018	0.05
50-Oc-50-B0	192	3.8686	3.8682	0.0004	0.01
50-Oc-50-B0	24	3.4634	3.4643	0.0009	0.03
50-Oc-50-B0	48	3.4921	3.4910	0.0011	0.03
50-Oc-50-B0	96	3.6542	3.6537	0.0005	0.01
50-S-50-O	0	2.0173	2.0171	0.0002	0.01
50-S-50-O	120	11.1920	11.1920	0.0000	0.00
50-S-50-O	144	16.1430	16.1429	0.0001	0.00
50-S-50-O	24	2.2638	2.2648	0.0010	0.04
50-S-50-O	48	2.8226	2.8233	0.0006	0.02
50-S-50-O	72	3.7807	3.7806	0.0001	0.00
50-S-50-O	96	5.4924	5.4922	0.0003	0.00
75-Oc-25-B0	0	4.1688	4.1680	0.0008	0.02
75-Oc-25-B0	120	4.0639	4.0636	0.0003	0.01
75-Oc-25-B0	144	4.0199	4.0199	0.0000	0.00
75-Oc-25-B0	168	3.9739	3.9743	0.0004	0.01
75-Oc-25-B0	24	4.3054	4.3079	0.0025	0.06
75-Oc-25-B0	72	4.3798	4.3796	0.0002	0.01
75-Oc-25-B0	96	4.3220	4.3211	0.0009	0.02
75-S-25-O	0	3.0521	3.0522	0.0001	0.00
75-S-25-O	120	11.4315	11.4315	0.0000	0.00
75-S-25-O	144	23.7360	23.7363	0.0003	0.00
75-S-25-O	48	4.2516	4.2507	0.0009	0.02
75-S-25-O	72	5.3350	5.3363	0.0013	0.02
75-S-25-O	96	7.3803	7.3794	0.0009	0.01

Tabelle 8.70: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
1-Butanol	0	0.8141	0.8136	0.0005	0.07
1-Butanol	120	0.8335	0.8300	0.0035	0.42
1-Butanol	144	0.8462	0.8495	0.0033	0.40
1-Butanol	24	0.8136	0.8165	0.0029	0.35
1-Butanol	48	0.8152	0.8129	0.0023	0.28
1-Butanol	72	0.8190	0.8196	0.0006	0.07
1-Butanol	96	0.8250	0.8252	0.0002	0.02
1-Decanol	0	0.8332	0.8344	0.0012	0.15
1-Decanol	120	0.8524	0.8393	0.0131	1.54
1-Decanol	144	0.8631	0.8663	0.0032	0.38
1-Decanol	168	0.8738	0.8749	0.0011	0.12
1-Decanol	192	0.8798	0.8819	0.0021	0.23
1-Decanol	24	0.8331	0.8355	0.0024	0.29
1-Decanol	48	0.8335	0.8383	0.0048	0.57
1-Decanol	72	0.8365	0.8324	0.0041	0.49
1-Decanol	96	0.8433	0.8399	0.0034	0.40
1-Heptanol	0	0.8255	0.8256	0.0001	0.02
1-Heptanol	120	0.8715	0.8689	0.0026	0.30
1-Heptanol	144	0.8792	0.8771	0.0021	0.24
1-Heptanol	192	0.8922	0.8923	0.0001	0.01
1-Heptanol	24	0.8258	0.8218	0.0040	0.48
1-Heptanol	48	0.8271	0.8302	0.0031	0.38
1-Heptanol	72	0.8391	0.8412	0.0021	0.25
1-Heptanol	96	0.8545	0.8537	0.0008	0.09
1-Hexanol	0	0.8223	0.8192	0.0031	0.38
1-Hexanol	144	0.8730	0.8732	0.0002	0.02
1-Hexanol	168	0.8760	0.8764	0.0004	0.05
1-Hexanol	192	0.8752	0.8753	0.0001	0.02
1-Hexanol	24	0.8223	0.8287	0.0064	0.78
1-Hexanol	48	0.8260	0.8240	0.0020	0.24
1-Hexanol	72	0.8408	0.8443	0.0035	0.41
1-Hexanol	96	0.8559	0.8538	0.0021	0.25
1-Nonanol	0	0.8311	0.8306	0.0005	0.06
1-Nonanol	120	0.8621	0.8707	0.0086	0.99
1-Nonanol	144	0.8719	0.8704	0.0015	0.18
1-Nonanol	168	0.8774	0.8769	0.0005	0.06

Tabelle 8.71: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungs- zeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
1-Nonanol	192	0.8809	0.8759	0.0050	0.57
1-Nonanol	24	0.8311	0.8333	0.0022	0.26
1-Nonanol	48	0.8326	0.8295	0.0031	0.37
1-Nonanol	72	0.8422	0.8490	0.0068	0.80
1-Nonanol	96	0.8532	0.8543	0.0011	0.13
1-Octanol	0	0.8287	0.8302	0.0015	0.18
1-Octanol	120	0.8734	0.8787	0.0053	0.60
1-Octanol	144	0.8774	0.8753	0.0021	0.24
1-Octanol	168	0.8851	0.8895	0.0044	0.49
1-Octanol	192	0.8918	0.8923	0.0005	0.05
1-Octanol	24	0.8292	0.8247	0.0045	0.54
1-Octanol	48	0.8363	0.8352	0.0011	0.13
1-Octanol	72	0.8486	0.8482	0.0004	0.05
1-Octanol	96	0.8596	0.8549	0.0047	0.55
1-Pentanol	0	0.8182	0.8173	0.0009	0.11
1-Pentanol	120	0.8622	0.8629	0.0007	0.08
1-Pentanol	144	0.8680	0.8693	0.0013	0.15
1-Pentanol	168	0.8714	0.8681	0.0033	0.38
1-Pentanol	192	0.8741	0.8722	0.0019	0.22
1-Pentanol	24	0.8186	0.8245	0.0059	0.72
1-Pentanol	48	0.8227	0.8210	0.0017	0.20
1-Pentanol	72	0.8376	0.8381	0.0005	0.06
1-Pentanol	96	0.8539	0.8530	0.0009	0.11
B0	0	0.8227	0.8217	0.0010	0.12
B0	120	0.8536	0.8533	0.0003	0.04
B0	144	0.8596	0.8648	0.0052	0.60
B0	168	0.8597	0.8572	0.0025	0.29
B0	192	0.8611	0.8623	0.0012	0.14
B0	24	0.8206	0.8247	0.0041	0.50
B0	48	0.8206	0.8225	0.0019	0.23
B0	72	0.8310	0.8287	0.0023	0.28
B0	96	0.8446	0.8446	0.0000	0.00
OME	0	1.0570	1.0570	0.0000	0.00
OME	120	1.1240	1.1267	0.0027	0.24
OME	144	1.1480	1.1480	0.0000	0.00
OME	24	1.0680	1.0681	0.0001	0.01

Tabelle 8.72: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
OME	72	1.0950	1.0948	0.0002	0.02
OME	96	1.1090	1.1090	0.0000	0.00
Solketal	0	1.0710	1.0709	0.0001	0.01
Solketal	144	1.1730	1.1738	0.0008	0.07
Solketal	24	1.0790	1.0766	0.0024	0.22
Solketal	48	1.0940	1.0963	0.0023	0.21
Solketal	72	1.1110	1.1097	0.0013	0.12
Solketal	96	1.1290	1.1303	0.0013	0.12
2-Butanol	0	0.8134	0.8137	0.0003	0.04
2-Butanol	120	0.8372	0.8371	0.0001	0.01
2-Butanol	144	0.8408	0.8433	0.0025	0.29
2-Butanol	168	0.8393	0.8398	0.0005	0.06
2-Butanol	24	0.8159	0.8180	0.0021	0.26
2-Butanol	48	0.8193	0.8175	0.0018	0.21
2-Butanol	72	0.8259	0.8232	0.0027	0.33
2-Butanol	96	0.8324	0.8324	0.0000	0.00
2-Hexanol	0	0.8203	0.8198	0.0005	0.06
2-Hexanol	120	0.8375	0.8343	0.0032	0.38
2-Hexanol	144	0.8424	0.8478	0.0054	0.64
2-Hexanol	168	0.8458	0.8465	0.0007	0.09
2-Hexanol	192	0.8448	0.8451	0.0003	0.04
2-Hexanol	24	0.8197	0.8213	0.0016	0.19
2-Hexanol	48	0.8214	0.8239	0.0025	0.30
2-Hexanol	72	0.8254	0.8223	0.0031	0.38
2-Hexanol	96	0.8295	0.8296	0.0001	0.02
2-Pentanol	0	0.8134	0.8147	0.0013	0.17
2-Pentanol	120	0.8777	0.8763	0.0014	0.16
2-Pentanol	144	0.8937	0.8942	0.0005	0.06
2-Pentanol	24	0.8246	0.8242	0.0004	0.04
2-Pentanol	48	0.8404	0.8388	0.0016	0.19
2-Pentanol	72	0.8525	0.8504	0.0021	0.25
2-Pentanol	96	0.8651	0.8677	0.0026	0.30
25-Oc-75-B0	0	0.8236	0.8231	0.0005	0.06
25-Oc-75-B0	144	0.8622	0.8583	0.0039	0.45
25-Oc-75-B0	168	0.8671	0.8644	0.0027	0.31
25-Oc-75-B0	192	0.8707	0.8734	0.0027	0.31

Tabelle 8.73: Vorhersage mit dem neuronalen Netzwerk (ANN) für die Trainingsdaten der Nahinfrarotspektren. Der Parameter, der vorhergesagt wurde ist die Dichte des Kraftstoffs.

Bezeichnung	Alterungszeit [h]	Dichte [kg/m ³] (real)	Dichte [kg/m ³] (Vorhersage)	Absoluter Fehler [kg/m ³]	Relativer Fehler [%]
25-Oc-75-B0	24	0.8253	0.8210	0.0043	0.52
25-Oc-75-B0	48	0.8306	0.8358	0.0052	0.63
25-Oc-75-B0	96	0.8461	0.8435	0.0026	0.31
25-S-75-O	0	1.0620	1.0616	0.0004	0.04
25-S-75-O	120	1.1500	1.1479	0.0021	0.18
25-S-75-O	144	1.1760	1.1758	0.0002	0.02
25-S-75-O	24	1.0730	1.0737	0.0007	0.07
25-S-75-O	48	1.0950	1.0964	0.0014	0.13
25-S-75-O	72	1.1190	1.1162	0.0028	0.25
25-S-75-O	96	1.1300	1.1280	0.0020	0.18
50-Oc-50-B0	0	0.8251	0.8249	0.0002	0.02
50-Oc-50-B0	120	0.8435	0.8451	0.0016	0.19
50-Oc-50-B0	168	0.8563	0.8587	0.0024	0.28
50-Oc-50-B0	192	0.8605	0.8609	0.0004	0.04
50-Oc-50-B0	24	0.8265	0.8291	0.0026	0.32
50-Oc-50-B0	48	0.8299	0.8308	0.0009	0.11
50-Oc-50-B0	96	0.8383	0.8392	0.0009	0.10
50-S-50-O	0	1.0640	1.0642	0.0002	0.02
50-S-50-O	120	1.1940	1.1918	0.0022	0.19
50-S-50-O	144	1.2580	1.2578	0.0002	0.02
50-S-50-O	24	1.0780	1.0783	0.0003	0.03
50-S-50-O	48	1.1000	1.0999	0.0001	0.01
50-S-50-O	72	1.1240	1.1236	0.0004	0.04
50-S-50-O	96	1.1510	1.1506	0.0004	0.03
75-Oc-25-B0	0	0.8267	0.8244	0.0023	0.28
75-Oc-25-B0	120	0.8477	0.8420	0.0057	0.67
75-Oc-25-B0	144	0.8594	0.8541	0.0053	0.62
75-Oc-25-B0	168	0.8704	0.8720	0.0016	0.18
75-Oc-25-B0	24	0.8267	0.8332	0.0065	0.79
75-Oc-25-B0	72	0.8323	0.8323	0.0000	0.00
75-Oc-25-B0	96	0.8386	0.8417	0.0031	0.37
75-S-25-O	0	1.0680	1.0699	0.0019	0.18
75-S-25-O	120	1.1630	1.1639	0.0009	0.07
75-S-25-O	144	1.2000	1.1998	0.0002	0.02
75-S-25-O	48	1.0960	1.0950	0.0010	0.09
75-S-25-O	72	1.1150	1.1146	0.0004	0.04
75-S-25-O	96	1.1350	1.1332	0.0018	0.16

Quellcode (Python) für die Vorhersage mit Hilfe verschiedener Algorithmen

```
import pathlib
import pandas as pd
from sklearn.preprocessing import LabelEncoder
from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn.decomposition import PCA
from sklearn.ensemble import RandomForestClassifier, RandomForestRegressor
from prettytable import PrettyTable
from sklearn.neural_network import MLPClassifier
from sklearn.neural_network import MLPRegressor
import numpy as np
from sklearn.base import BaseEstimator, ClassifierMixin
from sklearn.cross_decomposition import PLSRegression
from sklearn.pipeline import make_pipeline
from sklearn.metrics import accuracy_score

class PLSClassifier(BaseEstimator, ClassifierMixin):
    def __init__(self, n_components=2):
        self.n_components = n_components
        self.model = PLSRegression(n_components=n_components)
        self.classes_ = None # To store unique class labels

    def fit(self, X, y):
        self.classes_ = np.unique(y)
        self.model.fit(X, y)
        return self

    def predict(self, X):
        y_pred = self.model.predict(X)
        y_pred_classes = np.round(y_pred).astype(int)
        return np.clip(y_pred_classes, self.classes_.min(), self.classes_.max())

    def score(self, X, y):
```

```
        y_pred = self.predict(X)
        return accuracy_score(y, y_pred)
PATH_FEATURES = pathlib.Path("./data/NIR/")
PATH_TARGETS = pathlib.Path("./data/Target_NIR.csv")
FEATURE_NAMES = [(wavelength_num + 1) * 0.5 + 400 for wavelength_num in range(4200)]

def findClosestWavelength(featureNames, maxFeature):
    wavelengths = np.array(featureNames)
    wavelengths.sort()
    closestValueIndex = (np.abs(wavelengths - maxFeature)).argmin()
    return closestValueIndex

def filterWavelength(features, featureRanges):
    new_feature_indices = np.array([], dtype=np.int32)
    if len(featureRanges) > 0:
        for left_feature, right_feature in featureRanges:
            max_feature_idx = findClosestWavelength(FEATURE_NAMES, right_feature)
            min_feature_idx = findClosestWavelength(FEATURE_NAMES, left_feature)
            new_feature_indices = np.concatenate((new_feature_indices,
            range(min_feature_idx, max_feature_idx)))

        new_feature_indices = np.sort(np.unique(new_feature_indices))
        feature_names = features.iloc[:, new_feature_indices]

    return feature_names
else:
    return features

def readInData(trainPath):
    trainPath = pathlib.Path(trainPath)
    nirData = {}
    waveLength = None
```

```

nir_files = list(trainPath.glob("**/*/*.dat"))
for filePath in nir_files:
    if filePath.is_file():
        data = np.loadtxt(filePath)
        fileName = filePath.stem
        waveLength, intensity = data.T[0], data.T[1]
        nirData[fileName] = intensity
    if waveLength is not None and len(nirData) != 0:
        return pd.DataFrame.from_dict(nirData, orient='index', columns=[str(w) for w in waveLength])

def get_training_data(target_name):
    feature_data = readInData(PATH_FEATURES)
    feature_data = filterWavelength(feature_data, [(0, 2300), ])
    targets = pd.read_csv(PATH_TARGETS, sep=";")
    data_df = feature_data.merge(targets, left_index=True, right_on="Filename", how="inner")

    df_duplicate = data_df.loc[data_df['Aging time'] == 0]
    for _ in range(5):
        data_df = pd.concat([data_df, df_duplicate], axis=0, ignore_index=True)

    fuel_name_encoder = LabelEncoder().fit(data_df["FuelName"])
    data_df["FuelName"] = fuel_name_encoder.transform(data_df["FuelName"])

    data_df.sort_values(by='Filename', ascending=False, inplace=True)
    data_df = data_df.dropna()
    file_names = data_df["Filename"]
    important_columns = list(feature_data.columns)
    important_columns.append(target_name)
    data_df = data_df[important_columns]

    return data_df[feature_data.columns], data_df[target_name], fuel_name_encoder, file_names

```

```
def classification_metric(file_names, true_targets, predicted_targets, kind, precision=0,
percentage_precision=0):

    table = PrettyTable(["file name", "true target", "predicted target", "is predicted class"])

    rows_df = pd.DataFrame([(filename, true_target, predicted_target) for filename, true_target,
predicted_target in zip(file_names, true_targets, predicted_targets)], columns=["file_name", "true",
"predicted"])

    rows_df.drop_duplicates(["file_name"],inplace=True)

    rows = [(row.file_name, row.true, row.predicted) for _, row in rows_df.iterrows()]

    for filename, true_target, predicted_target in rows:

        table.add_row(

            [filename, true_target, predicted_target, true_target == predicted_target])

    table.sortby = "is predicted class"

    table.reversesort = True


    temp= []

    results = pd.DataFrame(rows, columns=["file_name", "true",
"predicted"]).sort_values("file_name")

    results["correct_predicted"] = results["true"] == results["predicted"]

    results.to_csv(f"prediction_{kind}.csv", index=False)

    for _,true_target, predicted_target in rows:

        if true_target == predicted_target:

            temp.append(True)

    acc = len(temp)/len(rows)

    print("acc", f"{acc:.2f}")


def _validate_fuel_name_classification(trained_model, file_names, features, true_targets, pca,
fuel_name_encoder, kind="test"):

    features = pca.transform(features)
```

```

predicted_targets = trained_model.predict(features)

true_targets = fuel_name_encoder.inverse_transform(true_targets)
predicted_targets = fuel_name_encoder.inverse_transform(predicted_targets)

return classification_metric(file_names, true_targets, predicted_targets, kind)

def regression_metric(file_names, true_targets, predicted_targets, kind, precision=2,
percentage_precision=1):
    rows_df = pd.DataFrame([(filename, true_target, predicted_target) for filename, true_target,
predicted_target in
        zip(file_names, true_targets, predicted_targets)],
        columns=["file_name", "true", "predicted"])
    rows_df.drop_duplicates(["file_name"],inplace=True)
    rows = [(row.file_name, row.true, row.predicted) for _, row in rows_df.iterrows()]
    try:
        mapes = [abs(true-pred)/true for _, true, pred in rows if true > 0]
    except Exception:
        pass
    abs_errors = [abs(true-pred)for _, true, pred in rows]

    table = PrettyTable(["file name", "true target", "predicted target", "abs error"])
    rows.sort()

    results = pd.DataFrame(rows, columns=["file_name", "true",
"predicted"]).sort_values("file_name")
    results["abs_error"] = abs(results["true"] - results["predicted"])
    results['relative_error'] = results.apply(lambda row: 100*abs(row['true'] - row['predicted']) /
row['true']if row['true'] != 0 else None, axis=1)
    results = results.round(precision)
    results['true'] = results["true"].apply(lambda x: "{:.{}}".format(x, precision))
    results['predicted'] = results["predicted"].apply(lambda x: "{:.{}}".format(x, precision))
    results['abs_error'] = results["abs_error"].apply(lambda x: "{:.{}}".format(x, precision))
    results['relative_error'] = results["relative_error"].apply(lambda x: "{:.{}}".format(x,
percentage_precision))

```

```
results.to_csv(f"prediction_{kind}.csv", index=False)

for filename, true_target, predicted_target in rows:
    table.add_row(
        [filename, true_target, predicted_target, abs(true_target - predicted_target)])
table.sortby = "abs error"
table.reversesort = True

return {"mape": f"{np.median(mapes):.2f}", "median_abs_errors": f"{np.median(abs_errors):.2f}"}
```



```
def _validate_fuel_name_regression(trained_model, file_names, features, true_targets, pca,
kind="test"):

    features = pca.transform(features)

    predicted_targets = trained_model.predict(features)

    return regression_metric(file_names, true_targets, predicted_targets, kind)
```



```
def start_training_classification_for(model, target_name):

    random_state_split = 42

    train_data, train_target, fuel_name_encoder, file_names = get_training_data(target_name)

    x_train, x_test, y_train, y_test = train_test_split(train_data, train_target, train_size=0.7,
random_state=random_state_split)

    pca = PCA(10)
    x_train_t = pca.fit_transform(x_train)
    model.fit(x_train_t, y_train)

    print("--- Test on train data ---")

    print(_validate_fuel_name_classification(model, file_names, x_train, y_train, pca,
fuel_name_encoder, kind="train"))

    print("--- Test on test data ---")
```

```
    print(_validate_fuel_name_classification(model, file_names, x_test, y_test, pca,
fuel_name_encoder, kind="test"))

    return model, pca, fuel_name_encoder

def start_training_regression_for(model, target_name):

    random_state_split = 42

    train_data, train_target, fuel_name_encoder, file_names = get_training_data(target_name)

    x_train, x_test, y_train, y_test = train_test_split(train_data, train_target, train_size=0.7,
random_state=random_state_split)

    pca = PCA(10)
    x_train_t = pca.fit_transform(x_train)
    model.fit(x_train_t, y_train)

    print("--- Test on train data ---")
    print(_validate_fuel_name_regression(model, file_names, x_train, y_train, pca, kind="train"))

    print("--- Test on test data ---")
    print(_validate_fuel_name_regression(model, file_names, x_test, y_test, pca, kind="test"))
    return model, pca, fuel_name_encoder

if __name__ == "__main__":

    random_forest_regressor_config = {"max_depth":10, "random_state":15}

    pls_regression_config= {"n_components": 6}

    mlp_regressor_config= {'solver': 'lbfgs', 'max_iter': 5000, 'learning_rate_init': 0.01, 'learning_rate':
'invscaled',
                            'hidden_layer_sizes': (100, 100), 'early_stopping': True, 'batch_size': 8, 'alpha': 0.0001,
                            'activation': 'relu', "random_state": 6}
```

```
for model in [PLSRegression(**pls_regression_config), MLPRegressor(**mlp_regressor_config),
RandomForestRegressor(**random_forest_regressor_config)]:

    for target in ["Aging time", "TAN", "Viscosity", "Density"]:

        print(f"train with {target}, {model.__class__}")

        start_training_regression_for(model, target)

        print()


pls_classifier_config= {"n_components": 6}
random_forest_classifier_config= {'max_depth': 10, "random_state": 15}
mlp_classifier_config= {'solver': 'lbfgs', 'max_iter': 500, 'learning_rate_init': 0.01, 'learning_rate':
'invscaling',
                        'hidden_layer_sizes': (100, 100), 'early_stopping': True, 'batch_size': 8, 'alpha': 0.1,
                        'activation': 'relu',
                        "random_state": 6}


for model in [PLSClassifier(**pls_classifier_config), MLPClassifier(**mlp_regressor_config),
RandomForestClassifier(**random_forest_regressor_config)]:

    for target in ["Fuelname"]:

        print(f"train with {target}, {model.__class__}")

        start_training_classification_for(model, target)

        print()
```


Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. habil. Jakob Albert für die Betreuung und die Möglichkeit, meine Promotion an der Universität Hamburg durchführen zu dürfen. Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Friedrich Wirz für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Dissertation bedanken.

Außerdem danke ich Prof. Dr. habil. Markus Fischer für die Übernahme der Aufgaben des Zweitprüfers und Prof. Dr. Mehtap Özaslan für die Übernahme der Aufgaben der Drittprüferin bei meiner Disputation.

Weiterhin bedanke ich mich ganz herzlich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Albert für die freundliche Aufnahme während meiner Zeit in Hamburg. Ein ganz besonderer Dank gilt Dr. Maximilian Poller für den wertvollen wissenschaftlichen Input zu meinem Forschungsthema. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe der Kraftstoffforschung der Hochschule Coburg bedanken, insbesondere bei Prof. Dr. Thomas Garbe und Dr. Olaf Schröder.

Abschließend danke ich meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere meinem Freund, für deren stetige Unterstützung während der gesamten Zeit.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere außerdem, dass ich die Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Unterschrift:



Anne Lichtinger

Datum: 10.10.2025