

1 Einleitung

Die begrenzten Erdölressourcen und die bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen freigesetzten Treibhausgase sind Ursache für den Klimawandel. In Anbetracht der negativen Folgen des Klimawandels ist die Suche nach alternativen, erneuerbaren und CO₂-neutralen Kraftstoffen, insbesondere biogene Kraftstoffen, von großer Bedeutung. Deshalb ist es absehbar, dass es in Zukunft zu einer Vielfalt an neuen Kraftstoffen auf dem Kraftstoffmarkt kommen wird. Auf dem Markt spielen Biokraftstoffblends, Gemische aus fossilen Dieselkraftstoffen mit Biodiesel, bereits heute eine wichtige Rolle. Zudem sind neue Dieselkraftstoffe in Entwicklung, wie z. B. hydrierte Pflanzenöle (HVO) und Gas-to-Liquid-Kraftstoffe (GtL), die als reine Kraftstoffe oder als Teil eines Kraftstoffgemisches in den Markt eingeführt werden. Folglich ist das wirtschaftliche Interesse an biogenen Kraftstoffen aus pflanzlichen und tierischen Rohstoffen groß.

Da sich die unterschiedlichen Kraftstoffe in ihrem Brenn-, Alterungs- und Emissionsverhalten stark voneinander unterscheiden können, ist es notwendig, einen Kraftstoffsensor zu entwickeln, der dem Motorsteuerungssystem die Informationen über die aktuellen Kraftstoffgemische online liefern kann.

Gleichzeitig muss sichergestellt werden, dass Verbrennungsmotoren auch bei Verwendung biogener Kraftstoffe die strengen Abgasnormen erfüllen, keinen erhöhten Verschleiß zeigen und bezüglich ihres Kraftstoffverbrauchs optimiert sind. Dies stellt bei biogenen Kraftstoffen aufgrund der Vielzahl der verwendeten Rohstoffquellen und der natürlichen Schwankungen der Rohstoffe, bezüglich des Gehalts an Inhaltsstoffen, eine besondere Herausforderung dar. Zudem unterliegen auch die biogenen Kraftstoffe Schwankungen, was deren Eigenschaften und Güte betrifft.

Die verwendeten Kraftstoffe und deren Qualität haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Verbrennungscharakteristik moderner Verbrennungsmotoren im Hinblick auf Wirkungsgrad, Motorverschleiß und Schadstoffausstoß. Es ist deshalb von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung, die jeweiligen Kraftstoffgemische mittels eines Kraftstoffsensors zu identifizieren und den Verbrennungsprozess softwareseitig zu optimieren. Für Kraftstoffsensoren ist nicht nur die Messgenauigkeit, sondern auch die Messgeschwindigkeit von Bedeutung. Ferner muss zur Online-Überwachung ein solcher Sensor den Kraftstoff ohne Probenvorbereitung (z. B. Verdünung) analysieren können.

1.1 Zielsetzung

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, die Grundlagen für die Entwicklung eines Kraftstoffsensors auf Basis der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (ZLIF, engl. Time-Resolved Laser-induced Fluorescence Spectroscopy) zu legen. Die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie besitzt eine hohe Empfindlichkeit mit Nachweisgrenzen im ppm- und ppb-Bereich. Im Vergleich mit der statischen

Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht sie die Charakterisierung von Fluorophoren bezüglich ihrer spektralen Eigenschaften sowie des zeitlichen Fluoreszenzverlaufs (Frequenzdomäne und Zeitdomäne). Die Fluorophore, die in Kraftstoffgemischen existieren und durch deren zeitabhängige Fluoreszenzeigenschaft identifiziert werden können, können als Leitsubstanzen zur Identifizierung und Charakterisierung der Kraftstoffgemische verwendet werden.

In dieser Arbeit werden zuerst Dieselkraftstoffe und Biodieselkraftstoffgemische anhand ihrer Fluoreszenzeigenschaften charakterisiert und klassifiziert. Zweitens werden einzelne Fluorophore identifiziert, die maßgeblich für die Fluoreszenzeigenschaften der Kraftstoffe sind und die somit Rückschlüsse auf den Anteil der entsprechenden Kraftstoffkomponenten in Kraftstoffgemischen zulassen. Drittens wird der Zusammenhang von Fluoreszenzeigenschaften und Kraftstoffgüte erkannt.

Es wurde festgestellt, dass die oxidative Alterung von Dieselkraftstoff zu einer deutlichen Änderung der Dieselkraftstoffgüte führt (Terry et al., 2006; Krah et al., 2008; Fang und McCormick, 2006). Diese Änderungen der Kraftstoffeigenschaften werden vermutlich durch die Bildung von Oligomeren und die Zunahme der Säurezahl bei der thermischen und oxidierten Alterung verursacht. Mögliche Schäden und Probleme durch diesen gealterten Kraftstoff können z.B. an Kraftstoffpumpen, Einspritzsystemen, dem Motorölkreislauf und der Abgasnachbehandlung entstehen. Der stetige Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl wird durch Biodieselbeimengung zunehmend zum Problem. Während herkömmlicher fossiler Dieselkraftstoff aus dem Motoröl destilliert, verbleibt der Biodiesel aufgrund seiner höheren Siedelage im Öl. Auch hier kann der Biodiesel Oligomere bilden, welche zu Ablagerungen und Schäden führen. Ein verkürztes Ölwechselintervall ist die Folge. Gealterter Biodiesel kann aber auch in der Abgasnachbehandlung für Probleme sorgen. Die erhöhte Viskosität bei gealtertem Biodiesel führt zu einer schlechteren Zerstäubung beim Einspritzen, wodurch es zu einer Zunahme von Ruß bzw. unverbrannten Kraftstoff im Abgasnachbehandlungssystem kommen kann (National Biodiesel Board 2007). Ein wichtiges Ziel dieser Forschungsarbeit ist es, mittels der ZLIF und der statischen Fluoreszenzspektroskopie über die Messung von alterungsbedingten Oxidationsprodukten Aussagen über die Güte von Kraftstoffen und Kraftstoffgemischen treffen zu können. Ferner soll ein Kraftstoffsensorprototyp ausgelegt, aufgebaut und erprobt werden, der in Zukunft als Handgerät die Kraftstoffgüte im Feld ermitteln kann.

Neben den auf dem Markt befindlichen Reinkraftstoffen und Kraftstoffblends sollten auch mögliche neue (Bio-)Kraftstoffgenerationen in die Betrachtung einbezogen werden. Auf diesem Hintergrund entstand eine Zusammenarbeit mit dem Projekt „Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation“ (Förderkennzeichen: 22004810) am Thünen-Institut für Agrartechnologie (TI) in Braunschweig (Schaper et al., 2014). Diese Zusammenarbeit ermöglichte die Einbeziehung neu entwickelter Kraftstoffe in das Konzept des Kraftstoffsensors. Unter Biokraftstoffen der 1,5. Generation werden hier Mischungen aus fossilen und biogenen Kraftstoffen mit Anteilen

von Fettsäuremethylestern (engl. Fatty Acid Methyl Ester, FAME) und hydriertem Pflanzenöl (engl. Hydrotreated Vegetable Oil, HVO) sowie Alkoholen verstanden.

1.2 Aufbau der Arbeit

Nach der Darstellung der Zielsetzung der hier vorliegenden Forschungsarbeit wird der Forschungsstand zur Bestimmung von Kraftstoffen mittels der Fluoreszenz-Methoden aufgezeigt (Kapitel 2). Kapitel 3 enthält die theoretischen Grundlagen für die Fluoreszenz und beschreibt die Eigenschaften aktueller Kraftstoffe. Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Kraftstoffe, Chemikalien, analytischen Geräte sowie chemometrischen Methoden zur Auswertung der Messdaten werden in Kapitel 4 und 5 beschrieben. Kapitel 6 stellt die Ergebnisse, die angewandten Mess- und Auswertungsmethoden zur Charakterisierung und zur Quantifizierung der Kraftstoffe sowie zur Bestimmung der Oxidationsstabilität der Kraftstoffe dar. Kapitel 7 erläutert die auf den in dieser Forschungsarbeit gewonnenen Erkenntnissen basierenden Grundlagen zur Auslegung eines Kraftstoffsensors. Anschließend werden in Kapitel 8 der Aufbau und die Anwendung eines im Rahmen der Forschungsarbeit entwickelten Kraftstoffsensors vorgestellt. Eine Zusammenfassung der Forschungsarbeit sowie ein Ausblick zur Weiterentwicklung des Kraftstoffsensors (Kapitel 9) runden die hier vorliegende Dissertation ab.



2 Stand der Forschung

In einem bereits erfolgreich abgeschlossenen Projekt der Hochschule Coburg und des Thünen-Instituts für Agrartechnologie wurde ein kommerzieller Biodiesel-Sensor entwickelt, der den Anteil von Biodiesel in Kraftstoffgemischen über die Dielektrizitätszahl, d. h. über einen globalen Parameter misst (Munack und Krah, 2003).

Die auf der Fluoreszenzspektroskopie basierenden Methoden zur Analyse von Fluorophoren sind einfach und können schnell genaue Messergebnisse liefern (Hengstermann und Reuter, 1980; Barbini et al., 1992; Camagni et al., 1992; Ralston et al., 1996; Patsayeva et al., 2000; Zawadzki et al., 2007; Kulkarni et al., 2008; Steffens et al., 2011; Scherer et al., 2011). Allerdings sind diese Verfahren nicht geeignet, um auf eine längere Distanz zu messen, da ein einstellbarer Laser erforderlich ist, der in der Regel zu schwache Intensitäten liefert (Quinn et al., 1994; Ryder et al., 2002).

Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) und die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (ZLIF) sind etablierte analytische Messmethoden. Sie werden beispielsweise verwendet, um die Verschmutzung von Luft, Wasser und Boden zu untersuchen (Bublitz et al., 1996; Schade und Bublitz, 1996; Lemke et al., 2005; Hawthorne et al., 2008; Hottle et al., 2009) oder um biologische Proben, klinische Proben oder Lebensmittel zu untersuchen (Kuckenberg et al., 2009; Noh und Lu, 2007). In der Kraftstoffforschung wurde die LIF verwendet, um im Verbrennungsprozess die räumliche Mischung von Kraftstoff und Luft zu analysieren (Schulz und Sick, 2005; Smith und Sick, 2007). Die genaue Kontrolle des Mischungsprozesses von Kraftstoff und Luft ist Voraussetzung für einen schadstoffarmen, sicheren und zuverlässigen Verbrennungsprozess. Eine weitere Anwendung der LIF bei Verbrennungsprozessen war die Messung der während des Verbrennungsprozesses entstehenden Stickoxide (Verbiezen et al., 2007). In der strukturellen Forschung zur Charakterisierung der Fluorophore in Gasölen und ihren entschwefelten Ölen wurden zuerst einzelne Fluorophore durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt und dann durch Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (GC-MS) identifiziert. Anschließend wurden ihre Fluoreszenzemissionsspektren mit denen von bekannten polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) verglichen (Ma et al., 1996).

Bei der Fluoreszenzspektroskopie handelt es sich um eine sehr empfindliche, aber im Allgemeinen wenig spezifische Messmethode. So erzeugen Fluorophore mit einer sehr ähnlichen chemischen Struktur Fluoreszenzspektren mit nur geringen Unterschieden. Um strukturell ähnliche Fluorophore unterscheiden und Gemische von Fluorophoren im Hinblick auf einzelne Komponenten untersuchen zu können, wurden deshalb verschiedene Messtechniken und Auswertemethoden entwickelt:

Die Variation der Anregungswellenlänge ermöglicht anhand ihrer Anregungs-Emissions-Matrix (engl. Excitation-Emission-Matrix, EEM) eine Unterscheidung von einzelnen



Fluorophoren (Theriault et al., 1992). Die Aufnahme von Fluoreszenzspektren nach verschiedenen Zeitfenstern ermöglicht die Unterscheidung von einzelnen Komponenten eines Gemisches aufgrund ihrer unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauer (Bünting, 1999).

Eine Möglichkeit, Stoffgemische mit sehr ähnlichen Fluoreszenzspektren unterscheiden zu können, ist die Interpretation der Spektren mit Hilfe neuronaler Netzwerke. Eine solche Spektrenauswertung wurde bei Kraftstoffgemischen und Ölen durchgeführt, um diese aufgrund ihrer statischen Fluoreszenzspektren von einzelnen Komponenten zu unterscheiden (Andrews und Lieberman, 1994). Um Gemische von Fluorophoren mittels zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz bezüglich einzelner Komponenten analysieren zu können, wurde von Steinborn et al. ein Erwartungs-Maximierungs-Algorithmus entwickelt (Steinborn et al., 2008).

Alternativ gibt es die Möglichkeit, einzelne Produkte durch Fluoreszenzmarker spezifisch zu markieren und über laserinduzierte Fluoreszenz zu identifizieren (Luther, 2008, Nilsson et al., 1997).

Für Erdöle erwies sich die Fluoreszenzlebensdauer als sehr abhängig von der Dichte, die nach der Messmethode des American Petroleum Institute (API) gemessen wurde (Quinn et al., 1988; Falla Sotelo et al., 2008). Die ZLIF wurde zur Charakterisierung und Klassifizierung der verschiedenen Erdöle angewendet (Hegazi et al., 2001; Hegazi und Hamdan, 2002; Hegazi et al., 2005; Holmes-Smith et al., 2012). Ebenso wurde die ZLIF-Methode zur Identifizierung der Erdöl-Gruppe, z. B. Kerosin, Benzin und Diesel eingesetzt (Saitoh und Takeuchi, 2006).

Die auf statischen Fluoreszenzspektroskopie basierende Methode kann zur Quantifizierung des Biodieselanteils in den Biodieselbelnds, unabhängig von den raffinierten Pflanzenölen, verwendet werden (Caires et al., 2012). Meira et al. berichteten, dass die Oxidationsstabilität von Sojaöl und Sojaölmethylester mittels der Spektrofluorimeter bestimmt werden kann (Meira et al., 2011).

Eigene Vorarbeiten umfassen die Entwicklung zeitaufgelöster fluoreszenzspektroskopischer Messmethoden zur Charakterisierung von Dieselkraftstoffen mittels ihrer unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern (Fan et al., 2013; Fan et al., 2015b).



3 Theoretische Grundlagen

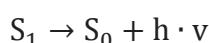
3.1 Fluoreszenz

Fluoreszenz

Die spontane Emission von Lichtquanten aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand bezeichnet man allgemein als Lumineszenz. Lumineszenz wird in Phosphoreszenz und Fluoreszenz unterschieden.

Phosphoreszenz ist eine Lichtemission, die aus Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität ($\Delta S \neq 0$) resultiert. Ausgehend von einem angeregten Triplett-Zustand fällt das Elektron unter Spinumkehr in den Grundzustand zurück. Ein solcher Übergang ist eigentlich nicht zulässig und deswegen zeitlich verzögert. Die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes liegt bei $\tau > 10^{-4}$ s und kann bis zu mehreren Stunden bzw. Tagen betragen (Hauptmann, 1991).

Eine Fluoreszenzstrahlung tritt dann auf, wenn Elektronen aus dem Singulett-Grundzustand S_0 zunächst durch Absorption von Photonen in einen angeregten Zustand S_i ($i = 1, 2, 3$ usw.) mit den Schwingungsniveaus 1, 2 usw. übergehen und zunächst strahlungslos durch Schwingungsrelaxation (engl. Vibrational Relaxation, VR) von diesen einzelnen Niveaus auf die Schwingungsebene 0 von S_i zurückkehren. Durch innere Umwandlung (engl. Internal Conversion, IC) findet dann ebenso strahlungslos der Übergang vom niedrigsten Schwingungsniveau eines höheren elektronischen Zustandes in ein Schwingungsniveau des nächst niederen Elektronenzustandes statt. Ist das Schwingungsniveau 0 von S_1 erreicht, gehen die Elektronen unter Aussendung von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand S_0 über. Der Elektronenspin ändert sich dabei nicht ($\Delta S = 0$). Die Energiedifferenz wird als Licht emittiert (Jabłoński, 1933; Wolfbeis, 1993; Szmacinski et al., 1995).



Gl. 3-1

h : Plancksches Wirkungsquantum

v : Frequenz

Die bei diesem Vorgang emittierte Energie ist aufgrund des Energieverlustes durch die Schwingungsrelaxation und die innere Umwandlung geringer als die absorbierte Energie. Daher sind die Fluoreszenzspektren zu längeren Wellenlängen hin verschoben (Stokes-Verschiebung). Die charakteristische Zeitkonstante, die Zeitspanne vom Auftreten bis zum Verschwinden der Fluoreszenz, liegt zwischen $\tau \approx 10^{-10}$ und 10^{-6} s.

Wenn angeregte Elektronen einen Übergang von S_1 in den Triplettzustand T_1 unter Spinumkehr bevorzugen und von dort unter Abgabe von Energie in den Grundzustand S_0 zurückfallen, kommt es zur Phosphoreszenzstrahlung.

Das Jablonski-Diagramm (Abbildung 3-1) stellt sich diese Vorgänge im Überblick dar. Die geschwungenen Pfeile stellen strahlungslose, die geraden Pfeile strahlungsbehaftete Übergänge dar.

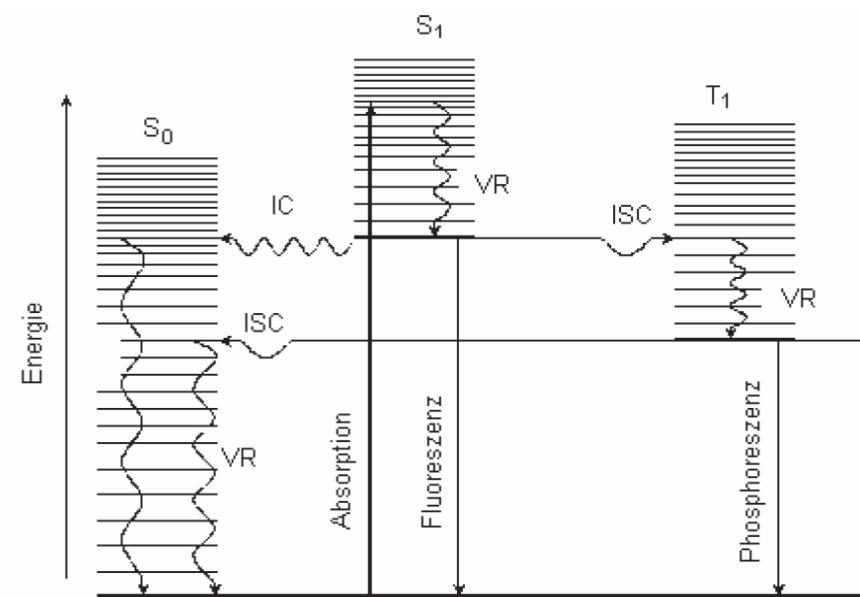


Abbildung 3-1: Jablonski-Diagramm der unterschiedlichen Deaktivierungsprozesse vom angeregten Schwingungszustand S_1 zum Grundzustand S_0 (Jabłoński, 1933)

Voraussetzung für Fluoreszenz ist, dass das eingestrahlte Licht von Molekülen absorbiert werden kann und dadurch Elektronenübergänge induziert werden. Derartige Moleküle besitzen im Allgemeinen delokalisierte Elektronen in so genannten bindenden π -Orbitalen, die auch in aromatischen Ringstrukturen zu finden sind. Schon bei dem einfachsten Vertreter der Verbindungsklasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe (AK), dem Benzol, ist der fluoreszenzspektroskopische Nachweis möglich (Dumke und Teschner, 1988; Khorasani, 1987; Huang und Otten, 2001).

Bei AK oder PAK sind die π -Elektronen über das gesamte Molekül verteilt. Aufgrund der starren Struktur dieser Verbindungen sind diese weitgehend an Schwingungs- und Rotationsrelaxationen gehindert und neigen dazu, überschüssige Energie in Form von Licht (Fluoreszenz) wieder abzugeben (Khorasani, 1987; Huang und Otten, 2001).

Fluoreszenzlebensdauer

Im Idealfall¹ ist die lineare Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenzintensität bei einer vorgegebenen Anregungs-/Emissionswellenlänge ($\lambda_{\text{Ex}}, \lambda_{\text{Em}}$) und der Analytenkonzentration analog dem Lambert-Beerschen Gesetz (Bouguer, 1729; Lambert, 1760; Beer, 1852; Wedler, 1987) gegeben:

¹ Auftreten von nur einem Fluorophor in geringer Konzentration in homogener Lösung mit vernachlässigbarem Lösemitteleinfluss unter konstanten Versuchsbedingungen (konstante Temperatur, Druck, pH-Wert usw.)

$$I(\lambda_{\text{Ex}}, \lambda_{\text{Em}}) = k \cdot \epsilon(\lambda_{\text{Ex}}) \cdot \Phi_F(\lambda_{\text{Em}}) \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 3-2}$$

- I: Fluoreszenzintensität
- λ_{Ex} : Anregungswellenlänge
- λ_{Em} : Emissionswellenlänge
- k: Fluoreszenz-Konstante
- $\epsilon(\lambda_{\text{Ex}})$: Extinktionskoeffizient
- $\Phi_F(\lambda_{\text{Em}})$: Fluoreszenzquantenausbeute
- c: Analytenkonzentration
- d: Schichtdicke des Analyten in der Küvette

Bei einer pulsartigen Anregung besitzt jede Fluoreszenz ein zeitliches Abklingverhalten. Dieses Abklingverhalten wird im Idealfall mit exponentieller Funktion nach der Anregung beobachtet (Lampert et al., 1983; Lakowicz et al., 1991):

$$I(t) = I_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Die Zeit, in der die Intensität auf $1/e$ (36,8 %) des ursprünglichen Wertes I_0 abgefallen ist, wird als Lebensdauer τ bezeichnet. Gibt es mehrere Fluorophore in der Probe, dann ist $I(t)$ die Summe der Exponentialfunktionen. Der Laserpuls muss sehr kurz sein, damit dieser keinen Einfluss auf die Lebensdauerbestimmungen hat.

Wenn die Pulsdauer des Anregungslasers mit der Fluoreszenzlebensdauer vergleichbar ist, stellt das gemessene Fluoreszenzsignal $R(t)$ eine Faltung aus der Gerätefunktion (engl. Instrument Response Function, IRF) $P(t)$ von Laserpuls und der realen Fluoreszenz-Exponentialfunktion $I(t)$ dar (Ramirez, 1985, Terzic et al., 2008):

$$R(t) = I(t) \otimes P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\Gamma) \cdot P(t - \Gamma) d\Gamma \quad \text{Gl. 3-4}$$

Zur Umkehrung der Faltung (Entfaltung) kann hier die schnelle Fourier-Transformation (engl. Fast Fourier Transform, FFT) genutzt werden. Die schnelle Fourier-Transformation von einer Funktion x wird wie folgt definiert:

$$\text{FFT}(x(\omega)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{Gl. 3-5}$$

Für die Transformierten gilt der Faltungssatz (Ramirez, 1985):

$$R(t) = I(t) \otimes P(t) \Leftrightarrow \text{FFT}(R) = \text{FFT}(I) \cdot \text{FFT}(P) \quad \text{Gl. 3-6}$$

Sind die Signale $R(t)$ und $P(t)$ bekannt, so kann $I(t)$ mit Hilfe der inversen Fourier-Transformation (Rücktransformation, iFFT) durch

$$I(t) = \text{iFFT} \left(\frac{\text{FFT}(R)}{\text{FFT}(P)} \right) \quad \text{Gl. 3-7}$$

berechnet werden. $I(t)$ wird dann in Gl. 3-3 eingesetzt, und anschließend kann die reale Lebensdauer τ bestimmt werden.

Fluoreszenzlösung (Quenching)

Bei der Fluoreszenz-Messung kann die Fluoreszenzquantenausbeute durch in der Lösung diffundierende Moleküle stark vermindert werden. Der Vorgang der Abnahme in der Fluoreszenzintensität wird als statische Fluoreszenzlösung (engl. static Quenching) bezeichnet. Um die Energie vom angeregten Fluorophor aufnehmen zu können, müssen Fluorophor und Löscher-Moleküle (Quencher) in Kontakt miteinander kommen (Winter und Noll, 1998). Das Fluoreszenzlösungsverhalten kann durch die Stern-Volmer-Gleichung und das lineare Mischungsmodell wie folgt beschrieben werden (Stern und Volmer, 1919; Lakowicz und Weber, 1973; Winter und Noll, 1998; Moon et al., 1965):

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\sum_{i=1}^n k_i \cdot [F_i]}{1 + K_s \cdot [Q]} \quad \text{Gl. 3-8}$$

I_0 : Fluoreszenzintensität des Fluorophors ohne Quencher

I : Fluoreszenzintensität des Fluorophors mit Quencher

k_i : Kontante vom Fluorophor i (die Fluoreszenzintensität vom reinen Fluorophor i)

K_s : Stern-Volmer-Konstante für statische Fluoreszenzlösung

$[F_i]$: Konzentration von Fluorophor i

N : Anzahl der Fluorophore

$[Q]$: Quencher-Konzentration

Durch Gl. 3-8 wird gezeigt, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen I_0/I und Quencher-Konzentration besteht, wenn die statische Fluoreszenzlösung dem Stern-Volmer-Modell folgt.

Bei der dynamischen Fluoreszenzlösung, bei der die Abnahme in der Fluoreszenzlebensdauer auftritt, gilt das Verhältnis wie folgt (Stern und Volmer 1919; Winter und Noll, 1998):

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_d \cdot [Q] \quad \text{Gl. 3-9}$$

τ_0 : Fluoreszenzlebensdauer des Fluorophors ohne Quencher

τ : Fluoreszenzlebensdauer des Fluorophors mit Quencher

K_d : Stern-Volmer-Konstante für dynamische Fluoreszenzlösung

Es ist zu sehen, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen τ_0/τ und Quencher-Konzentration besteht, wenn der dynamische Fluoreszenzlösungseffekt durch die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben werden kann.

Treten dynamische und statische Fluoreszenzlösung gleichzeitig auf, soll die Stern-Volmer-Gleichung der kombinierten Lösung verwendet werden (Moon et al., 1965):

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_d \cdot [Q]) \cdot (1 + K_s \cdot [Q]) = \frac{\tau_0}{\tau} \cdot (1 + K_s \cdot [Q]) \quad \text{Gl. 3-10}$$

Hier repräsentiert K_s die statische Fluoreszenzlösungskonstante. Im vorliegenden Fall wird zuerst K_d nach Gl. 3-9 bestimmt, danach kann K_s durch Gl. 3-10 berechnet werden.

3.2 Kraftstoffe

Die Kraftstoffe, die in dieser Forschungsarbeit untersucht wurden, umfassten sowohl fossile als auch biogene Dieselkraftstoffe sowie deren Gemische mit Additiven.

Fossiler Dieselkraftstoff ist ein komplexes Gemisch aus Paraffinen, zyklischen Paraffinen, aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen (mit etwa 9 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Molekül) und Additiven. Insgesamt sind in Dieselkraftstoff rund 300 verschiedene Kohlenwasserstoffe zu finden, bei denen es sich in erster Linie um das Mitteldestillat der Rohölraffination handelt. Der Siedebereich dieses Gemisches beginnt bei ca. 180 °C und endet bei 360 °C (Mollenhauer und Tschöke, 2007).

Biodiesel wird als Oberbegriff für Fettsäuremethylester (engl. Fatty Acid Methyl Ester, FAME) verwendet, die durch Umesterung von Pflanzenölen (z. B. Raps-, Soja-, Palm- oder Kokosöl) hergestellt werden. Die Hauptinhaltsstoffe im Biodiesel sind gesättigte und ungesättigte Fettsäuremethylester, deren Konzentrationen in verschiedenen Biodieselkraftstoffsorten (Sojaölmethylester SME, Palmölmethylester PME, Leinölmethylester LME, Rapsölmethylester RME, Jatrophaölmethylester JME und Kokosnussölmethylester KME) je nach Herkunft schwanken (Abbildung 3-2) (Bamgboye und Hansen, 2008; Akbar et al., 2009; Dauqan et al., 2011).

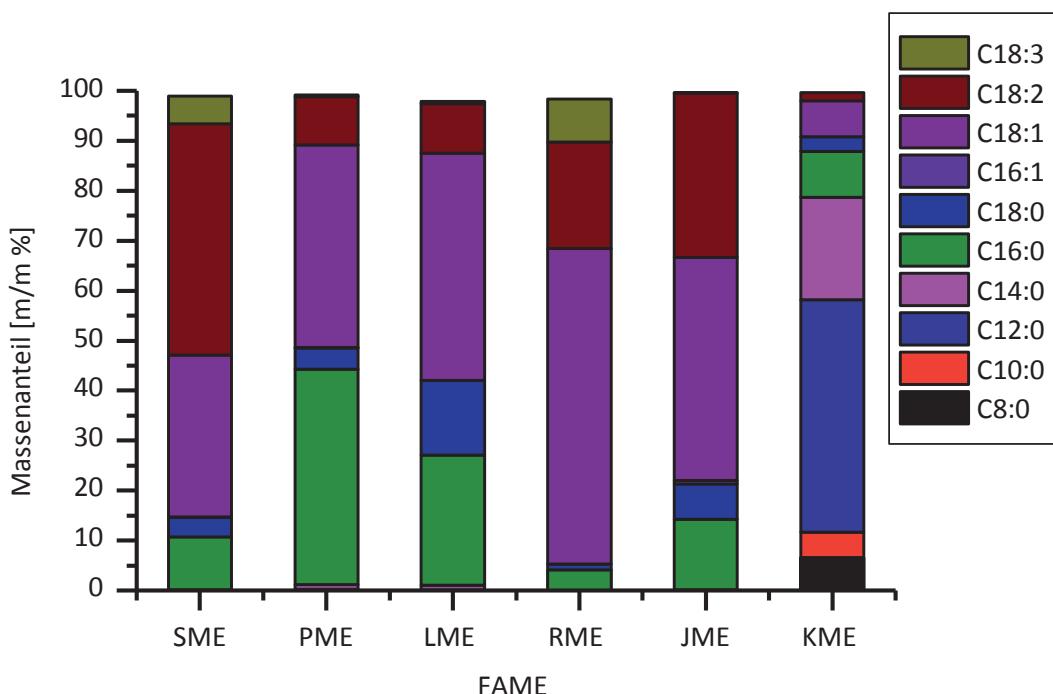


Abbildung 3-2 Zusammensetzungen von verschiedenen Biodieselkraftstoffen



Ebenfalls kommen Spuren von aromatischen Kohlenwasserstoffderivaten, wie z. B. Vitamin E, Chlorophylle (Chlorophyll a und b) und von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen wie z. B. Carotinoide (β -Carotin, Astaxanthin, Zeaxanthin, Luteine usw.) im Öl vor (Strukturen siehe Anhang A1) (Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2005; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Franke et al., 2010; Kleinegris et al., 2010; Cert et al., 2000; Kongbonga et al., 2011; Yang et al., 2013).

Die Umesterung der Pflanzenöle ist notwendig, um die physikalischen Eigenschaften wie Viskosität und Siedeverhalten des Kraftstoffs denen des konventionellen Dieselkraftstoffs anzugelichen. Die Umesterungsreaktion mit Methanol startet bereits bei Temperaturen von ca. 50 °C und wird üblicherweise mit Natriummethanolat katalysiert. Seltener wird die Umesterung analog mit Ethanol durchgeführt. Abbildung 3-3 zeigt die Reaktion der Umesterung von Pflanzöl (Schuchardt et al., 1998).

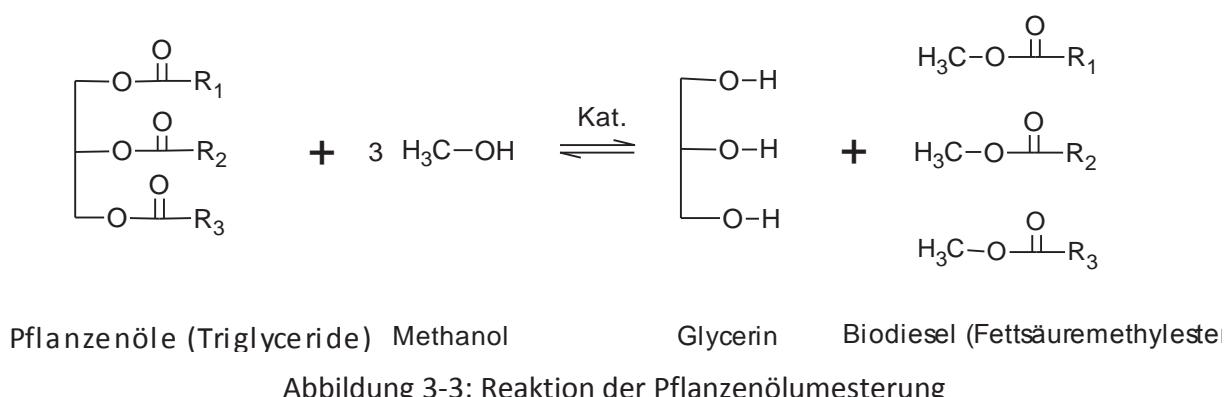


Abbildung 3-3: Reaktion der Pflanzenölumesterung

Nebenreaktionen wie Verseifungen können durch wasserfreies Arbeiten, vor allem bei der Alkoholatherstellung, vermieden werden. Um die angestrebte Biodieselqualität zu erreichen, sind jedoch noch weitere Verfeinerungsprozesse nötig. Hierzu werden nach der Umesterung noch ein Reinigungsprozess und letztendlich eine Destillation durchgeführt. Reste von Glycerin, Wasser aber auch hauptsächliche natürliche, im Rohstoff enthaltene Antioxidantien werden dadurch entfernt. Für die Qualitätsanforderungen von Biodiesel existieren weltweit viele Normen. In Europa ist die europäischen Norm EN 14214 (Ausgabe Juni 2014) ausschlaggebend.

Auf dem deutschen Markt werden zurzeit mehrere Sorten von Dieselkraftstoffen für Kraftfahrzeuge angeboten. Die Dieselkraftstoffe müssen gemäß § 4 der 10. BImSchV die Anforderungen der DIN EN 590 (Ausgabe April 2014) erfüllen und können normalerweise in zwei Gruppen klassifiziert werden: „Standard“-Dieselkraftstoffe und „Premium“-Dieselkraftstoffe (Hochleistungsdieselkraftstoffe), die meist GtL-Beimischungen, eine erhöhte Cetanzahl sowie spezielle Additive aufweisen. „Standard“-Dieselkraftstoffe sind Dieselkraftstoffgemische, in der nach Anpassung der DIN EN 590 an die Anforderungen der EG-Richtlinie 98/70/EG (einschließlich der Änderungen 2003/17/EG, 2009/30/EG und 2011/63/EU) zur Erfüllung der Biokraftstoffquote eine FAME-Zumischung von bis zu 7 Vol-% („B7-Dieselkraftstoff“) erlaubt ist.

3.2.1 Kraftstoffalterung

Die Autooxidation und die thermische Zersetzung spielen die wichtigste Rolle bei der Alterung fossiler Diesekraftstoffe und FAME (Bartz, 1994; Frixel 2002; Sayago et al. 2004; Fang und McCormick, 2006; Laguerre et al., 2007; Kongbonga et al., 2011; Jakeria et al., 2014).

3.2.1.1 Autooxidation

Die Autooxidation kann normalerweise in drei Schritten wie folgt dargestellt werden (Jain und Sharma, 2010; Jakeria et al., 2014):

1) Kettenstart

Zu Beginn wird ein Radikal R^\bullet durch thermische Belastung, Licht, lichtsensibilisierenden Pigmente, Metallionen oder mechanische Belastung gebildet, die als Initiatoren wirken.



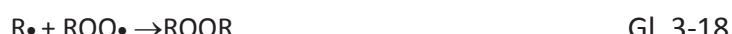
2) Kettenfortpflanzung unter Bildung von Peroxidkälen und Kettenverzweigung

Das gebildete Radikal R^\bullet kann dann mit Sauerstoff zu einem Peroxidradikal ROO^\bullet reagieren, dieses weiter reagieren und Hydroperoxid $ROOH$ sowie ein weiteres Radikal bilden kann. Aufgrund der schwachen O-O-Bindung kann Hydroperoxid zu einem Alkoxy- und Hydroxylradikal zerfallen (Gl. 3-14). Die so gebildeten Radikale können mit Alkylketten reagieren und weitere Radikale, Alkohole und Wasser bilden (Gl. 3-15 und Gl. 3-16).



3) Kettenabbruch

Die radikalische Kettenreaktion kann durch eine Rekombination von Radikalen abgebrochen werden, bei der stabile Endprodukte entstehen.



Nach den obigen beschriebenen Reaktionen sind die Anwesenheit der ungesättigten Estermoleküle und oxygenierte Einheiten die wesentliche Ursache für die Autoxidation (Jakeria et al., 2014).

Während der Autoxidation von ungesättigten Verbindungen in FAME können sich energetisch günstigere, konjugierte Verbindungen (Radikale) bilden. Die neu gebildeten Radikale können mit Sauerstoff zu Peroxiden (primäre Oxidationsprodukte) reagieren und anschließend Aldehyde, Alkohole, kurzkettige Carbonsäuren sowie Dimere bis hin zu Oligomeren (sekundäre Oxidationsprodukte) durch die Reaktion zweier Alkyl- oder Peroxyradikale bilden (Fang und McCormick, 2006; McCormick et al., 2007; Pullen und Saeed, 2012).

In Abbildung 3-4 ist der zeitliche Verlauf einer Oxidation von FAME dargestellt. Hier fällt auf, dass nach der Induktionszeit mit der Sauerstoffsufnahme Peroxide, Polymere sowie leichtflüchtige Abbauprodukte in Reihenfolge gebildet werden. Hier ist es besonders, dass Peroxide mit zunehmender Alterungszeit wieder umgesetzt werden.

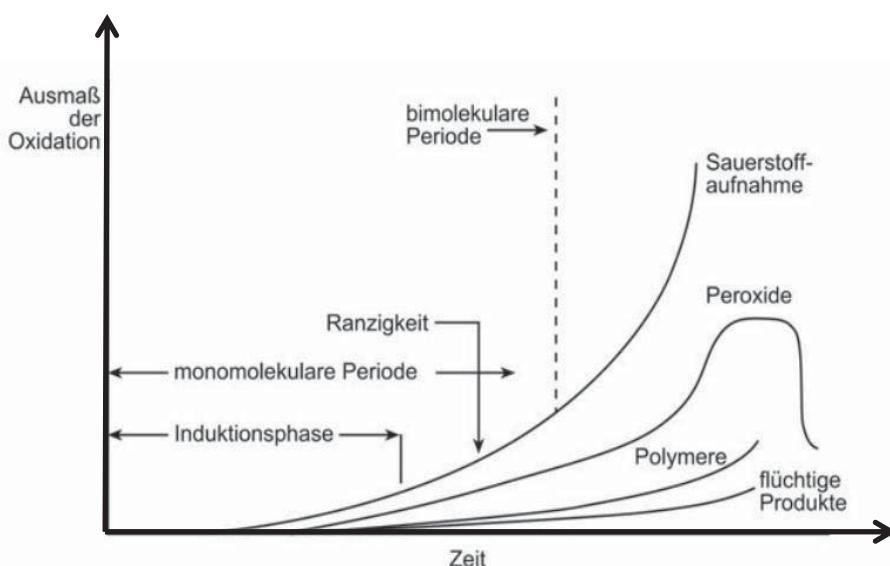


Abbildung 3-4: Zeitlicher Verlauf der Oxidation von Fettsäuremethylestern (Baltes und Matissek, 2011)

Natürliche und synthetisierte Antioxidantien spielen eine wichtige Rolle zur Vermeidung der Oxidationsprozesse. In der folgenden Reaktion wird ein grundlegender Mechanismus zur Beseitigung der Peroxyradikale gezeigt (Laguerre et al., 2007):



Hier repräsentiert AH die Antioxidantien. Dabei bildet sich ein stabiles Radikal A[.]

Die hier vorliegende Forschungsarbeit fokussiert sich auf die Messung und die Analyse der Fluorophore, die an der Alterung der Kraftstoffe beteiligt sind oder dabei gebildet werden und mit der Fluoreszenz-Methode gemessen werden können.

In vielen Literaturstellen wurde gezeigt, dass natürlichen Spurenelemente (z. B. Vitamin E, Carotinoide und Chlorophylle) für die Fluoreszenz der Biodiesel verantwortlich sind (Niewiadomski et al., 1965; Paavoh und Sandro, 1973; Cort et al., 1983; Ramos-Lledó et al., 2001; Riel et al., 1983; Bondarev et al., 2000; Gazdaru und Iorga, 2001; Sikorska et al., 2003; Sikorska et al., 2005; Kleinegris et al., 2010; Hammond, 1998; Syväoja et al., 1986; Cert et al., 2000). Für die Fluoreszenz der fossilen Dieselkraftstoffe sind Aromaten und PAK verantwortlich (Ma et al., 1996; Saitoh und Takeuchi, 2006; Fan et al., 2013).

In gealtertem FAME werden weitere fluoresziende Substanzen gefunden. Die Oxidation der ungesättigten FAME kann die konjugierten Doppelbindungen bilden, welche die Fluoreszenz der gealterten Biodiesel begründen (Sayago et al., 2004; Laguerre et al., 2007; Guillen und Goicoechea, 2009; Kongbonga et al., 2011; Magalhães et al., 2014). Die wissenschaftliche Literatur zu diesem Thema lässt den Schluss zu, dass die Hydroperoxyde von den ungesättigten FAME während der Kettenfortpflanzung zuerst gebildet und danach bei der Kettenabbruchphase in die sekundären nichtradikalalen Verbindungen umgesetzt werden, z. B., Epoxide, Kohlenwasserstoffe, Carbonsäuren, Aldehyde, Alkohole und Ketone (Laguerre et al., 2007; Kongbonga et al., 2011).

Ob die Fluoreszenz vor allem aus den Hydroperoxiden stammt, ist sehr wichtig bei der Alterungsuntersuchung. Jedoch sind die Hydroperoxyde nicht stabil: Sie können schon bei Raumtemperatur mit einem Alken reagieren, dadurch werden Epoxid sowie Carbonsäure gebildet (siehe Abbildung 3-5) (Latscha, 2004; Vollhardt et al., 2005). Damit koexistieren Hydroperoxyde und Epoxide möglicherweise in den Oxidationsprodukten.

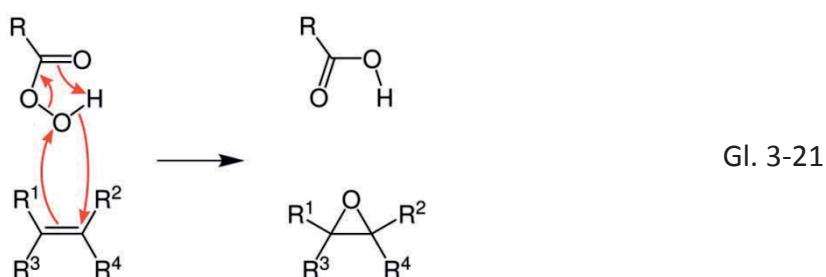


Abbildung 3-5: Epoxid-Bildung aus einer Peroxycarbonsäure und einem Alken (Vollhardt et al., 2005)

Magalhães et al. haben mögliche Strukturen von Hydroperoxiden aus der Zersetzung von Linoleat Methylester mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, engl. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) aufgezeigt (Abbildung 3-6). Die konjugierten Doppelbindungen (z. B. an den Stellen 8-9, 10-11, 12-13 oder 14-15) sind verantwortlich für die in gealterten FAME beobachtete Fluoreszenz (Magalhães et al., 2014).

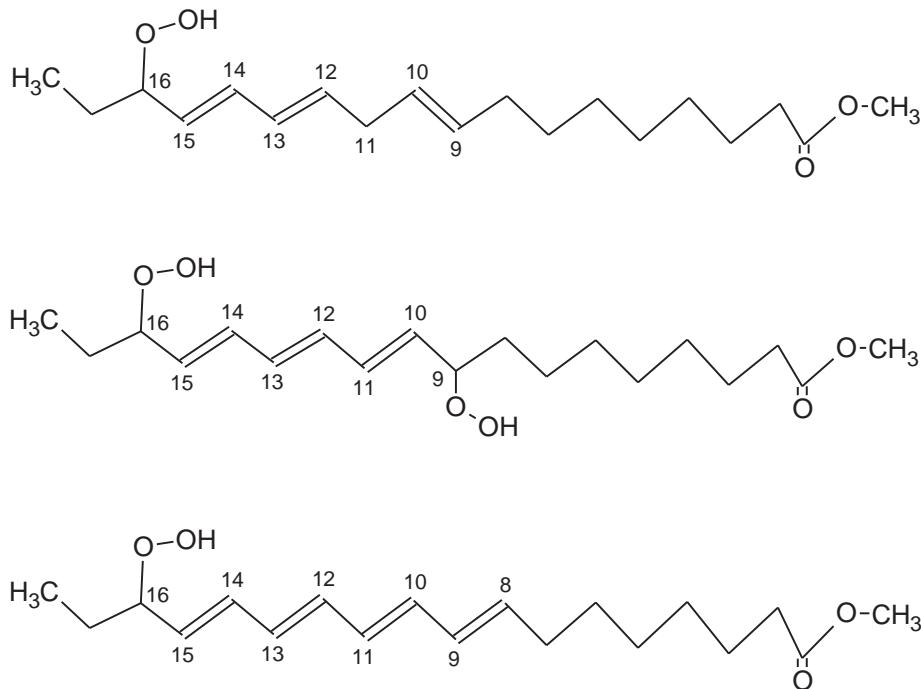


Abbildung 3-6: Hydroperoxide aus Zersetzung von Linoleat Methylester (Magalhães et al., 2014)

3.2.1.2 Thermische Zersetzung

Temperatur spielt ebenso eine wichtige Rolle bei der Verschlechterung der Kraftstoffqualität (Joyner und McIntyre, 1938; Jakeria et al., 2014). Bei hohen Temperaturen können Kraftstoffe Asphaltene bilden. Aufgrund thermischer Zersetzung kann Biodiesel unterschiedliche Stoffe produzieren. Z. B. kann FAME durch Isomerisierung bei einer hohen Temperatur eine stabile konjugierte Struktur in Abwesenheit von Sauerstoff bilden. Nach der Isomerisierung wird ein Cyclohexenring durch die Reaktion konjugierter Olefine mit Monoolefinen gebildet (Joyner und McIntyre, 1938; Sonntag, 1979). Diese Reaktion ist als „Diels Alder Reaktion“ bekannt (Abbildung 3-7).

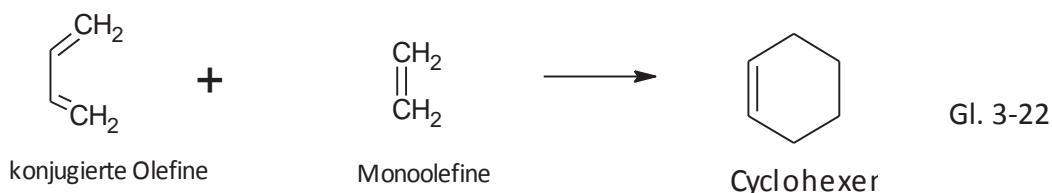


Abbildung 3-7: Diels Alder Reaktion für thermische Zersetzung konjugierter Olefine

Diels Alder Reaktion von FAME tritt normalerweise bei Temperaturen über 250 °C auf und die Produkte sind meist ringförmige Oligomere (Abbildung 3-8). Dann folgt ein sprunghafter Viskositätsanstieg (Wexler, 1964).