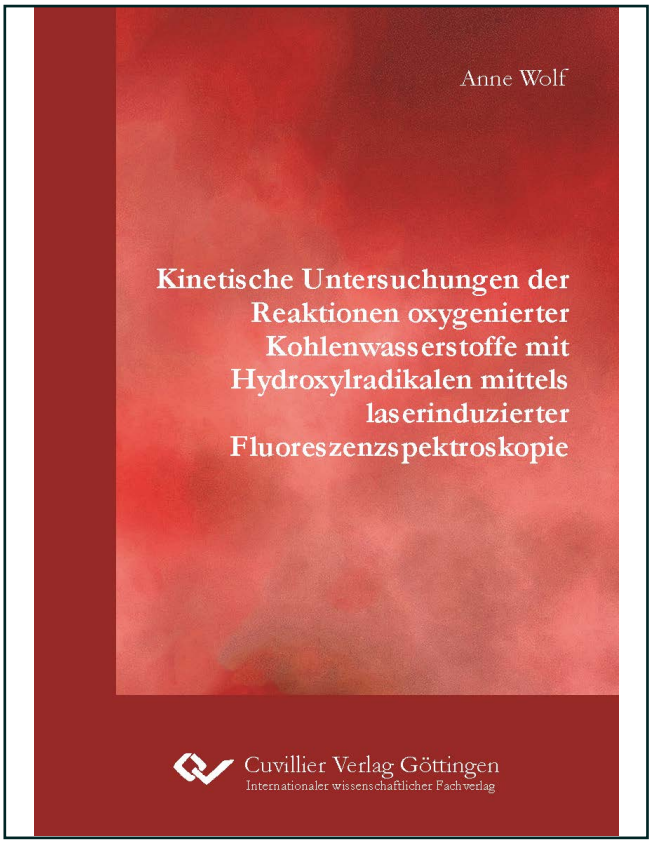
Anne Wolf (Autor)

Kinetische Untersuchungen der Reaktionen oxygenierter Kohlenwasserstoffe mit Hydroxylradikalen mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie



https://cuvillier.de/de/shop/publications/8456

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1 Allgemeine Einleitung

Mit circa 163 Millionen Tonnen emittiertem Treibhausgas verursachte der Verkehrssektor im Jahr 2019 rund 20 % der Gesamtemissionen in Deutschland. Den größten Anteil hierbei machte mit 94 % der motorisierte Straßenverkehr aus [1]. Aufgrund des immer stärker zunehmenden Interesses der Gesellschaft am Thema Klimawandel und der Reduktion der CO_2-Emissionen, rücken besonders nachwachsende Rohstoffe oder sogenannte E-Fuels vermehrt in den Fokus. Sie werden als eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen, fossilen Kraftstoffen gehandelt. Unter E-Fuels werden synthetische Kraftstoffe der dritten Generation, die mittels nachhaltig gewonnener Energie aus Wasser und CO_2 hergestellt werden, verstanden [2]. Zudem darf während ihrer Synthese kein CO_2 gebildet werden, welches in die Umwelt freigesetzt wird. Je nachdem, ob es sich um einen flüssigen oder einen gasförmigen Kraftstoff handelt, wird der Prozess zur Herstellung *Power-to-liquid* oder *Power-to-gas* genannt. Sie sollen dazu beitragen, das Klimaziel, bis 2030 die Treibhausgasemission des Verkehrs im Vergleich zu 1990 um 42 % zu senken, zu verwirklichen [1]. Durch die Verwendung von CO_2 als Edukt und der Tatsache, dass während des Prozesses kein zusätzliches CO_2 emittiert wird, soll der durch äußere Einflüsse gestörte CO_2-Kreislauf wieder geschlossen werden [3].

Als vielversprechende Vertreter potentieller neuer E-Fuels werden in den letzten Jahren vor allem organische Verbindungen mit einem hohen Sauerstoffgehalt thematisiert. Diese gelten als sehr effizient unter motorischen Bedingungen [4, 5]. Im Zeitalter des Klimawandels spielt jedoch nicht nur die Effizienz neuer Kraftstoffe eine bedeutende Rolle, sondern auch deren Verhalten bei Reaktionen in der Atmosphäre. Durch den erhöhten Sauerstoffgehalt wird bei motorrelevanten Temperaturen weniger Ruß gebildet, weshalb von einer sauberen Verbrennung gesprochen werden kann [6]. Für ein allgemeines und umfassendes Verständnis über ihr kinetisches Reaktionsverhalten ist es demnach wichtig, potentielle Kraftstoffe vor ihrem großtechnischen Einsatz ausführlich zu untersuchen. Hierbei stehen vor allem die Reaktionen mit Hydroxylradikalen (OH-Radikalen) im Mittelpunkt, da diese sowohl unter atmosphärischen als auch unter motorelevanten Bedingungen gebildet werden.

Das durch Sonnenlicht gespaltene Ozon (O_3) bildet ein angeregtes Sauerstoffatom (R 1.1), welches in einem zweiten Schritt mit Wasser weiter zum OH-Radikal reagiert (R 1.2) [7].

$$O_3 + h\nu(\lambda \leq 336\ \text{nm}) \longrightarrow O(^1D) + O_2 \qquad \text{R 1.1}$$

$$O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2OH \qquad \text{R 1.2}$$

$$O(^1D) + M \longrightarrow O(^3P) + M \qquad \text{R 1.3}$$

Der größte Anteil des angeregten Sauerstoffs reagiert jedoch über die Stoßdeaktivierung mit einem beliebigen Stoßpartner M wieder zu Ozon zurück [8].

Weitere Möglichkeiten zur Bildung von OH-Radikalen unter atmosphärischen Bedingungen sind die Photolyse von salpetriger Säure und Wasserstoffperoxid [9, 10]. Als Radikale werden im allgemeinen Atome oder Moleküle bezeichnet, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen besitzen und dadurch als äußert reaktiv gelten [11]. Die OH-Radikale bestehen aus einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffatom, die über eine σ-Bindung miteinander verbunden sind. Das ungepaarte Elektron, ist hier hauptsächlich am Sauerstoffatom lokalisiert. Angesichts der Tatsache, dass mit Hilfe von OH-Radikalen meist wasserunlösliche Schadstoffe aus der Troposphäre in wasserlösliche umgewandelt werden und diese dann über Regentropfen abtransportiert werden können, werden diese gemeinhin als das „Waschmittel“ der Atmosphäre bezeichnet. Es reagiert mit nahezu allen Spurengasen in der Atmosphäre [8, 12]. Anschließend bilden sich die OH-Radikale über verschiedene Prozesse nach, sodass tagsüber ein stabile OH-Radikal-Konzentration von ungefähr 10^6 Molekülen pro cm^3 vorliegt [7].

Des Weiteren wird ein deutlicher Anstieg der OH-Radikalkonzentration als Indikator für die Zündung des Kraftstoffs im Motor genutzt, weshalb ein genaues Verständnis der Reaktionen von E-Fuels mit OH-Radikalen unabdingbar ist [13]. Von entscheidender Bedeutung sind hierbei vor allem die genauen Kenntnisse über deren Reaktionsgeschwindigkeiten, sowie deren Druck- und Temperaturabhängigkeit. Durch die unterschiedliche Elektronegativität des Sauerstoff- und Wasserstoffatoms kommt es zu

einem signifikanten Dipolmoment innerhalb des Radikals. Infolge dessen kann es über Wechselwirkungen mit dem Reaktantenmolekül zu schwach gebundenen Komplexen kommen, bevor die tatsächliche Reaktion stattfindet. Diese Komplexe können den Ablauf dieser sogenannten komplexbildenden Reaktionen stark beeinflussen. Läuft eine Reaktion exakt so ab, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt, wird von einer Elementarreaktion gesprochen. Jede Elementarreaktion weist eine reaktionsspezifische Geschwindigkeitskonstante mit individueller Temperatur- und Druckabhängigkeiten auf. Für ein vollständiges Verständnis der Verbrennungsmechanismen ist die Kenntnis über jede, in einem Mechanismus ablaufende Reaktion notwendig.

Durch die politischen Entwicklungen der letzten Jahre spielt vor allem das Finden einer Alternative zu herkömmlichem Diesel eine immer größer werdende Rolle in der Gesellschaft und der Wissenschaft. Ein neuer Kraftstoff sollte zusätzlich zu seinem Beitrag zur Emissionsreduktion, ebenfalls eine gute Umweltverträglichkeit bieten. Hierfür stehen neben reinen Kraftstoffen auch dem Diesel zugesetzte Stoffe, sogenannte Additive, im Zentrum des Interesses. Polyoxymethylendimethylether ($CH_3O(CH_2O)_nCH_3$, OME-*n*) gelten aufgrund ihrer positiven Eigenschaften als eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen fossilen Kraftstoffen beziehungsweise Additiven [14–16]. Die jeweiligen Vertreter dieser Klasse werden nach ihrer Kettenlänge *n* benannt. Somit wird beispielsweise $CH_3O(CH_2O)_3CH_3$ als OME-3 bezeichnet. Aufgrund ihrem hohen Sauerstoffgehalt und der fehlenden C-C-Bindungen verbrennen sie rußfrei und können unter geringen Motormodifikationen im herkömmlichen Dieselmotor eingesetzt werden. Industriell werden sie hauptsächlich aus Methanol und Trioxan oder Formaldehyd synthetisiert. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Polyoxymethylendimethylether oder deren Gemische ist, dass ihre Cetanzahl bis auf die des Dimethoxymethans (DMM), dem kleinsten Homolog der Reihe, mit Werten zwischen 60 und 70 oberhalb der des Diesels liegt [4, 17]. Da die Cetanzahl ein Indikator für die Zündwilligkeit eines Stoffes ist, dient diese als ein wichtiges Kriterium für die Bewertung eines Reinkraftstoffs oder Additivs. Die dieselähnlichen Eigenschaften der Polyoxymethylendimethylether lassen hier vor allem die höheren Homologe (n = 3–6) in den Fokus rücken. Auf Grund des Dampfdruckes und der niedrigen Viskosität werden die kleineren Homologe nicht in Betracht gezogen.

Für ein genaues Verständnis der Reaktionsmechanismen der kraftstoffrelevanten Polyoxymethylendimethylether ist es jedoch nicht nur wichtig, ihr chemischen Verhalten zu verstehen, sondern auch das der kleineren Homologen. Dies dient vor allem dazu,

Erkenntnisse über das Verhalten der gesamten Reihe zu erhalten. DMM als kleinster Vertreter ist besonders dafür geeignet, die Reaktivität der charakteristischen Methylendioxygruppe und die einzelnen Reaktionskanäle zu untersuchen. Dies kann genutzt werden, um durch Rückschlüsse auf das kinetische Reaktionsverhalten der gesamten Reihe zu schließen.

Für einen gesellschaftsrelevanten Einsatz der Polyoxymethylendimethylether als Dieseladditive beziehungsweise als Reinkraftstoffe ist es dennoch nicht nur wichtig, ihr Reaktionsverhalten in der Atmosphäre zu verstehen, sondern zusätzlich eine Übersicht über alle, an der Synthese beteiligten, Stoffe zu erhalten. Während ihrer großtechnischen Herstellung gelangen nicht nur Teile des Produktes in die Umwelt, es werden auch anteilige Mengen der Edukte freigesetzt. Die in der Literatur bevorzugte Synthese der Polyoxymethylendimethylether geht von Trioxan aus. Daher ist zusätzlich ein detailliertes Verständnis des Reaktionsmechanismuses von Trioxan mit Hydroxylradikalen unabdingbar.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch detaillierte experimentelle Untersuchungen der hier untersuchten Systeme, ein besseres Verständnis der chemisch-kinetischen Prozesse möglicher E-Fuels beziehungsweise Kraftstoffadditive und derer Edukte zu erhalten. Dafür wurden die Reaktionen von DME, Trioxan, DMM, OME-2 und OME-3 mit OH-Radikalen bei unterschiedlichen Bedingungen mithilfe gesättigter laserinduzierter Fluoreszenz untersucht. Die Untersuchungen von DME + OH und der Vergleich der erhaltenen Werte mit der Literatur dienten zur Überprüfung des in dieser Arbeit benutzten experimentellen Aufbaus und des Messverfahrens. Für die spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverhaltens wurden die OH-Radikale *in situ* aus Salpetersäure innerhalb der Reaktionszelle erzeugt. Ziel war es die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen zu erhalten und diese auf ihre Druck- und Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden sowohl mit bekannten experimentellen Studien als auch mit theoretischen Betrachtungen verglichen und ausführlich diskutiert.

2 Experimentelle Grundlagen

Aufgrund der bedeutenden Rolle von Hydroxylradikalen (OH-Radikalen) im Ozon-Kreislauf und beim Abbau von Spurenelementen in der Atmosphäre, müssen die Reaktionen neuer synthetischer Kraftstoffe oder Kraftstoffadditive vor ihrem industriellen Einsatz mit OH-Radikalen ausführlich untersucht werden. Hierbei weisen die Kenntnisse über die temperatur- und druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten einen hohen Stellenwert auf. Diese können unter anderem in Echtzeit anhand von Intensitäts- beziehungsweise Konzentrations-Zeit-Verläufen untersucht werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde hierfür die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie eingesetzt. Auf diese Methodik wird im nachfolgenden Kapitel ausführlich eingegangen.

OH-Radikale gelten als besonders kurzlebig und müssen aufgrund dessen während des Experiments *in situ* hergestellt werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Erzeugung der Radikale sowohl selektiv als auch deutlich schneller stattfinden muss als die experimentell untersuchte Reaktion abläuft, stellt dies eine große Herausforderung für die praktische Durchführung des Experiments dar. Eine weitverbreitete Methode hierfür ist die Blitzlichtphotolyse. Bei dieser wird mittels ultravioletten Lichts selektiv eine chemische Bindung in einem Vorläufermolekül gebrochen und somit das benötigte Radikal *in situ* in der Reaktionszelle erzeugt. Die entstandenen OH-Radikale lassen sich anschließend durch Laserlicht zur Fluoreszenz anregen, diese kann wiederum durch einen geeigneten Abfragepuls detektiert werden. Unter bestimmten Bedingungen, die im weiteren Verlauf genauer erläutert werden, ist die Fluoreszenzintensität proportional zur Konzentration der Radikale.

Die Rahmenbedingungen der Experimente wurden so gewählt, dass es sich bei dem untersuchten System um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt. Dies bedeutet, dass die Konzentrationen der Edukte, welche in dieser Arbeit mittels des Drucks, der Temperatur und des Durchflusses ermittelt wurden, die der OH-Radikale deutlich übersteigen.

Auf das Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz und den experimentellen Aufbau wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen. Die Beschreibung der experimentellen Grundlagen wurde sinngemäß aus gängigen Lehrbüchern entnommen [18–20].

2.1 Gesättigte Laserinduzierte Fluoreszenz

Im Allgemeinen wird unter der Fluoreszenz die spinerlaubte, spontane Emission eines Photons nach der Anregung eines Moleküls verstanden. Dies erfolgt durch den Übergang eines Teilchens aus einem elektronisch angeregten in einen tieferliegenden Zustand. Bei der laserinduzierten Fluoreszenz wird dieser, der Fluoreszenz vorangegangene, Übergang mithilfe eines Lasers angeregt. Hierbei ist die Intensität der emittierten Photonen proportional zur Anzahl der fluoreszierenden Teilchen. Aufgrund dessen kann der Konzentration-Zeit-Verlauf dieser Teilchen detektiert werden. Da das Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz bereits mehrfach in der Literatur beschrieben wurde, wird in diesem Abschnitt nur auf die wesentlichen Aspekte eingegangen [19, 20].

Die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) kann in zwei Klassen unterteilt werden: die resonante und die nichtresonante. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich unter nichtresonanten Bedingungen gearbeitet. Bei diesen findet die Detektion der Fluoreszenz bei einer größeren Wellenlänge statt als die vorherige Anregung. Im Gegensatz hierzu erfolgt bei der resonanten LIF sowohl die Anregung als auch die Detektion bei gleicher Wellenlänge. Ein wichtiger Vorteil der nichtresonanten LIF ist, dass das entstandene Streulicht mit Hilfe eines Monochromators oder eines Filters abgetrennt werden kann, wodurch diese als die selektivere Variante gilt

Fluoreszenzprozesse stehen in direkter Konkurrenz zum strahlungslosen Fluoreszenzlöschen, dem sogenannten Quenchen. Hierbei wird die Anregung der Teilchen in den tieferliegenden elektronischen Zustand durch inelastische Stöße mit anderen Molekülen hervorgerufen und dadurch die Fluoreszenzquantenausbeute erniedrigt. Unter dieser wird das Verhältnis zwischen emittierten und absorbierten Photonen verstanden. Dieser Prozess wird mit zunehmendem Druck wahrscheinlicher. Ein geeignetes inertes Badgas, wie beispielsweise in den vorliegenden Experimenten Helium, kann das Fluoreszenzlöschen reduzieren. Das Badgas fungiert als ineffizienter Stoßpartner, auf welchen nur in geringem Maße Energie übertragen werden kann.

Vereinfacht lassen sich die Grundlagen der laserinduzierten Fluoreszenz anhand eines Zwei-Niveau-Systems erläutern. Dieses ist in Abbildung 2.1 visualisiert. Durch diese Darstellung ist das Modell jedoch nicht geeignet, um aus der LIF-Intensität Rückschlüsse auf die tatsächliche Radikalkonzentration ziehen zu können. Die Arbeit unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung führt jedoch dazu, dass eine genaue Kenntnis der exakten Radikalkonzentration nicht notwendig ist.

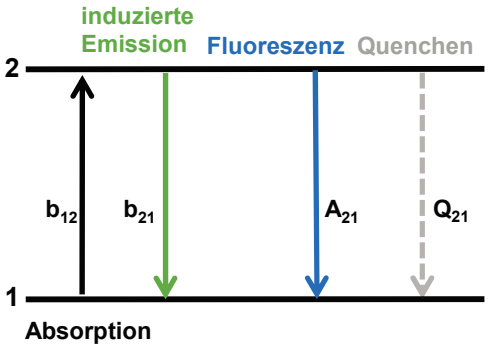


Abbildung 2.1: Zwei-Niveau-Modell zur Beschreibung der laserinduzierten Fluoreszenz.

Hierbei steht A_{21} für die Geschwindigkeitskonstante der spontanen Emission, also der Fluoreszenz und Q_{21} für das bereits erwähnte Quenchen. b_{12} und b_{21} beschreiben die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung und lassen sich aus dem Produkt der Einstein-Koeffizienten für Absorption B_{12} beziehungsweise induzierte Emission B_{21} und der spektralen Intensität des Lasers I_ν berechnen:

$$b_{ij} = B_{ij} \cdot I_\nu \,. \qquad 2.1$$

Anhand Abbildung 2.1 lassen sich nun für die Zustände 1 und 2 die differentiellen Zeitgesetze aufstellen:

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = -b_{12}N_1 + \left(b_{21} + A_{21} + Q_{21}\right)N_2 \,. \tag{2.2}$$

N_1 und N_2 bezeichnen hier die Anzahl der Teilchen in den jeweiligen Zuständen. Befinden sich vor dem Laserpuls zum Zeitpunkt $t = 0$ alle Moleküle im elektronischen Grundzustand gilt:

$$N_1(t=0) = N_1(t) + N_2(t) \,. \tag{2.3}$$

Mithilfe der Annahme eines stationären Zustands für N_2:

$$N_2 = \frac{N_1(t=0)\cdot b_{12}}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} = \frac{N_1(t=0)\cdot b_{12}}{b_{12} + b_{21}} \left(1 + \frac{A_{21} + Q_{21}}{b_{12} + b_{21}}\right)^{-1}, \tag{2.4}$$

wird nun die Sättigungsintensität I_{sat} definiert als:

$$I_{\mathrm{sat}} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}}. \tag{2.5}$$

Dadurch lässt sich Gleichung 2.4 vereinfachen zu:

$$N_2 = N_1(t=0) \cdot \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \left(1 + \frac{I_{\mathrm{sat}}}{I_{\mathrm{v}}}\right)^{-1}. \tag{2.6}$$

Die beobachtete LIF-Intensität I_{LIF} ist proportional zu N_2 und der Geschwindigkeitskonstante der spontanen Emission A_{21}:

$$I_{\mathrm{LIF}} \propto N_2 \cdot A_{21} = N_1(t=0)\frac{A_{21}B_{12}}{B_{12}+B_{21}}\left(1+\frac{I_{\mathrm{sat}}}{I_{\mathrm{v}}}\right)^{-1}. \qquad 2.7$$

Aufgrund dessen, dass die Fluoreszenz in alle Raumrichtungen gleichmäßig ausgestrahlt wird, kann I_{LIF} nur zu einem kleinen Teil detektiert werden. Der Detektionseinheit für die emittierten Photonen ist es nur möglich, einen kleinen räumlichen Bereich abzudecken.

Mit Hilfe von Gleichung 2.7 können zwei Grenzfälle definiert werden, einer für sehr geringe Laserintensitäten ($I_{\mathrm{v}} << I_{\mathrm{sat}}$) und einer für große Laserintensitäten ($I_{\mathrm{v}} >> I_{\mathrm{sat}}$):

$$I_{\mathrm{LIF}} \propto N_1(t=0)\frac{A_{21}B_{12}}{B_{12}+B_{21}}\frac{I_{\mathrm{v}}}{I_{\mathrm{sat}}} \text{ für } I_{\mathrm{v}} \ll I_{\mathrm{sat}}, \qquad 2.8$$

$$I_{\mathrm{LIF}} \propto N_1(t=0)\frac{A_{21}B_{12}}{B_{12}+B_{21}} \text{ für } I_{\mathrm{v}} \gg I_{\mathrm{sat}}. \qquad 2.9$$

Bei geringen Laserintensitäten ist die Intensität der Fluoreszenz direkt proportional zur Intensität des eingestrahlten Laserlichts. Dies bedeutet, dass sich Energieschwankungen direkt in der Fluoreszenzintensität wiederspiegeln und I_{sat} als proportional zu Q_{21} angenommen wird. Demnach ist I_{sat} direkt abhängig von der Badgaskonzentration. Des Weiteren liegt unter diesen Bedingungen ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis vor. Um diesem entgegenzuwirken, ist eine hohe Intensität des Anregungslasers vorteilhaft. Dadurch wird das Fluoreszenzsignal unabhängig von Schwankungen der Laserenergie und von Q_{21}. Eine Konsequenz aus diesen Bedingungen ist daher ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis als es bei kleinen Intensitäten vorliegt. Dieser Fall wird als gesättigte laserinduzierten Fluoreszenz bezeichnet [21].

2.2 Erzeugung von Radikalen mittels Laserphotolyse

Wird ein Molekül durch Absorption in ein elektrisch höheres Niveau angeregt, kann diese aufgenommene Energie zu verschiedenen Folgeprozessen, beispielsweise einem Bindungsbruch, führen. Im Allgemeinen wird die Dissoziation einer oder mehrerer chemischer Bindungen innerhalb eines Moleküls, welche durch Absorption von Licht hervorgerufen wird, als Photolyse bezeichnet. Handelt es sich bei der Lichtquelle um einen Laser, wird von Laserblitzphotolyse gesprochen.

Aufgrund ihrer Kurzlebigkeit müssen die radikalischen Reaktanten zur Untersuchung derer Reaktionen meist *in situ* erstellt werden. Dies erfolgt mittels Laserpuls bei einer molekülspezifischen Wellenlänge aus einem stabilen Vorläufer direkt in der Reaktionszelle. Hierauf wird im Kapitel 2.3 genauer eingegangen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Durchführung kinetischer Experimente mittels Laserphotolyse ist die Abschätzung der Radikalkonzentration. Hierfür wird das Lambert-Beer'sche Gesetz zu Hilfe genommen [22]. Es beschreibt die Abnahme der Intensität monochromatischer Strahlung bei Durchtritt durch eine Probe endlicher Schichtdicke l und der Konzentration c. Durch dieses kann ermittelt werden, wie viele Vorläufermoleküle Laserphotonen absorbieren und dadurch photolysiert werden:

$$\mathrm{d}I = -\sigma_\lambda(T) I c \mathrm{d}l \ . \qquad 2.10$$

Mit $\sigma_\lambda(T)$ als temperatur- und wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient.

Wird nun angenommen, es handele sich um eine Probe endlicher Schichtdicke l, kann diese Gleichung über die gesamte Länge dl integriert werden:

$$\int_{I_0}^{I_a} \frac{\mathrm{d}I}{I} = -\int_0^l \sigma_\lambda(T) c \mathrm{d}l \ . \qquad 2.11$$

Mithilfe der Annahme, dass die Konzentration homogen verteilt ist, erhält man die Austrittsintensität I_a und es gilt: