



Tobias Manuel Pazdera (Autor)

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kinetik alternativer Kraftstoffe

Tobias Manuel Pazdera

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kinetik alternativer Kraftstoffe



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/9053>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Allgemeine Einleitung

Die Kontrolle über das Feuer stellt einen der zentralen Meilensteine in der Menschheitsgeschichte dar [1–3]. Diese ermöglichte Erfindungen, wie die Dampfmaschine, die die menschliche Produktivität revolutionierte [4–6] oder den Diesel-Motor, der selbiges für die Fortbewegung erzielte [6, 7]. Bis heute ist die Verbrennung die wichtigste Form der Energiebereitstellung [8–10]. Als solche gerät sie jedoch auf Grund der bei der Verbrennung entstehenden Abgase immer weiter in die Kritik.

Die bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen emittierten Treibhausgase sind der primäre Treiber des anthropogenen Klimawandels [11–16]. Dies wird deutlich, wenn Abbildung 1.1 betrachtet wird. Hier sind die globalen Emissionen von CO_2 in Gt a^{-1} der globalen Abweichung der Temperatur von einem Langzeitdurchschnittswert gegenüber gestellt. Damit eine realistische Chance zum Erreichen des Ziels, die Klimaerwärmung auf unter 1,5 bis 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Zeitalter zu halten, bestehen bleibt, muss der Ausstoß der Treibhausgase radikal reduziert werden mit dem Ziel, CO_2 -Neutralität zu erreichen [12, 14–20]. Dennoch steigt der Energiebedarf global weiter an [12]. Dies ist unter anderem auf die stetig wachsende Weltbevölkerung, aber auch auf die damit verbundene Produktion und Nachfrage von Konsumgütern und die steigende Mobilität der Menschen zurückzuführen [13, 15]. Da es unrealistisch erscheint, den Ausstoß der Treibhausgase durch reinen Verzicht zu verwirklichen, sind technische Lösungen unabdingbar.

Eine Möglichkeit, fossile Kraftstoffe im Transportsektor zu substituieren, sind sogenannte *E-Fuels* (engl. *electrical Fuels*, „elektrische“ Kraftstoffe) [14, 17, 18]. Bei diesen wird erneuerbare, nachhaltige Energie eingesetzt, um sie aus CO_2 und Wasserstoff zu synthetisieren [18]. Der Wasserstoff wird aus der elektrolytischen Spaltung von Wasser

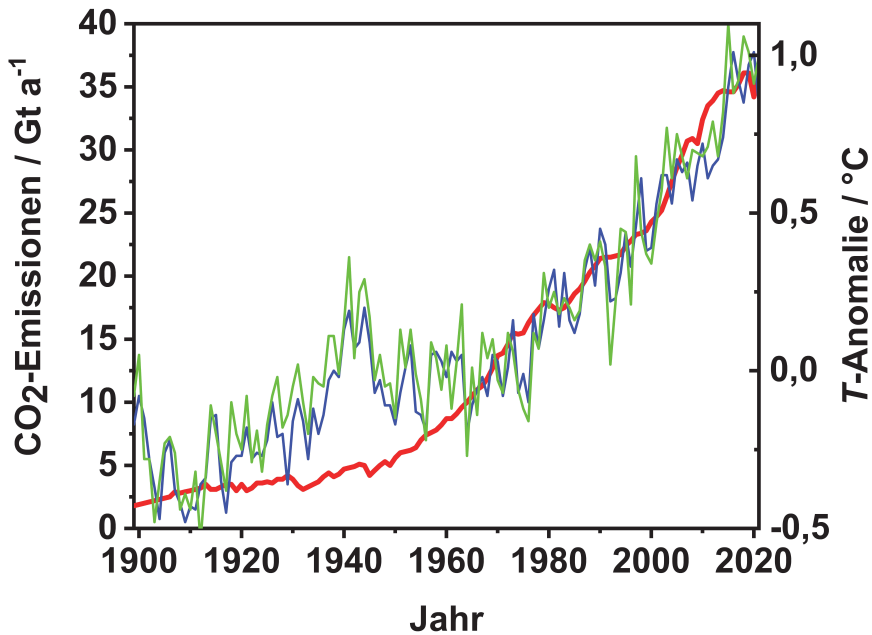


Abbildung 1.1.: Globale CO₂-Emissionen in Gt a⁻¹ (in rot) [21], sowie die globalen Temperaturanomalien bezogen auf den Durchschnitt der Jahre 1950 bis 1980 in °C von der NASA (in blau) [22], sowie auf den Durchschnitt der Jahre 1901 bis 2000 von NOAA (in grün) [23].

mittels erneuerbarer Energien gewonnen. Das benötigte CO₂ kann aus der Umgebungsluft oder den Abgasen von Verbrennungsprozessen gewonnen werden [18]. Somit ergibt sich ein Kreislauf, der CO₂-neutral ist (vgl. Abbildung 1.2). Ein essentieller Vorteil von *E-Fuels* gegenüber anderen Ansätzen lässt sich durch die den fossilen Brennstoffen ähnlichen Eigenschaften erklären. So besitzen *E-Fuels* eine hohe Energiedichte, eine gute Lagerfähigkeit und sind leicht zu transportieren [18]. Daraus resultierend kann ein Teil der Lager- und Transportinfrastruktur der fossilen Kraftstoffe weiter verwendet werden [18]. Weiterhin können gängige *E-Fuels* eine Rückwärtskompatibilität mit konventionellen Kraftstoffen aufweisen [17, 18]. Dadurch können bestehende Flugzeug-, Frachtschiff- und Automobil-Flotten potentiell weiter verwendet werden [17]. Gerade in Sektoren, in denen eine direkte Elektrifizierung oder der Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff aktuell nicht praktikabel ist, wie zum Beispiel im Bereich der Langstreckenflüge oder der Frachtschifffahrt, stellen *E-Fuels* einen vielversprechenden Ansatz dar [18]. Mit der Möglichkeit die Eigenschaften der *E-Fuels* durch eine geschickte Wahl

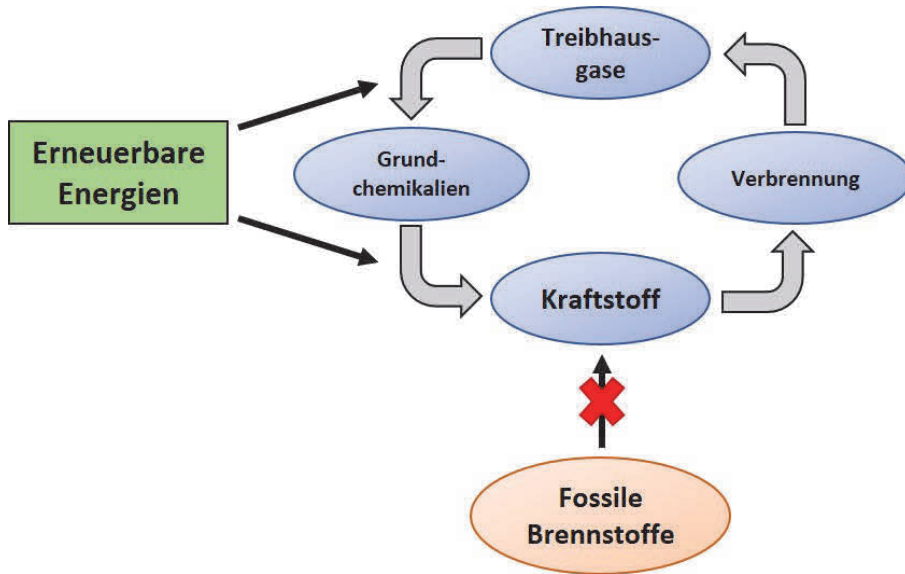


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung des angestrebten CO₂-neutralen Kreislaufs für die Synthese und Verbrennung von E-Fuels (in Anlehnung an [25]).

der Kraftstoffmoleküle und deren Mischung (*Blend*) „maßzuschneidern“, kann das Ziel, für die Verbrennung vorteilhafte Bedingungen zu schaffen, erreicht werden. So werden oft oxygenierte Kohlenwasserstoffe mit alternierenden C- und O-Atomen als potentielle *E-Fuels* gehandelt [14], da durch das Fehlen von C–C-Bindungen eine Ruß-Reduktion gegenüber konventionellen Kraftstoffen bewirkt werden kann [24].

Neben dem Einsatz von oxygenierten Kohlenwasserstoffen als potentielle *E-Fuels* finden einige auch in Li-Ion-Batterien als Solvens Anwendung [26–30]. Als solche stellen sie eine immense Brandgefahr dar, da sie meist eine der thermisch labilsten Spezies der Batterie sind [26, 28, 31]. Wird die Batterie zum Beispiel durch mechanische Einwirkung deformiert oder perforiert, kann es durch Berührung der Elektroden zu einem Kurzschluss kommen, der eine Zündung des Solvens und Elektrolyts zur Folge hat [28]. Auch Überhitzen durch äußere oder innere Quellen kann ein Zünden des Solvens und Elektrolyts zur Folge haben [28]. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist ein Mobiltelefon eines weltweit führenden Herstellers. Zwischen August und September 2016 kam es zu 92 Bränden oder Explosionen, was zu einer großen Rückrufaktion führte [26, 28]. Auch im Kontext von direkter Elektromobilität kam es in der Vergangenheit immer wieder zu Bränden, die ein nicht zu unterschätzendes Risiko für die

Fahrer von E-Autos darstellten [26, 28, 32, 33]. Dennoch scheint es, dass sich derartige Fahrzeuge vor allem durch ihren besonders guten Wirkungsgrad im Individualverkehr durchsetzen. So ist der *Well-to-Wheel*-Wirkungsgrad, der beschreibt, wie viel der bereitgestellten elektrischen Energie tatsächlich für die Fortbewegung genutzt wird, von Elektroautos mit 69 % rund fünf Mal so hoch, wie der von Verbrennern, die *E-Fuels* verwenden (13 %) [34]. Um die Sicherheitsrisiken besser einschätzen zu können und gegebenenfalls Gegenmaßnahmen vorzubereiten, ist es deshalb notwendig, die Verbrennungseigenschaften der Lösungsmittel korrekt beschreiben zu können.

Ziel dieser Arbeit soll es deshalb sein, die Pyrolyse von zwei der vielversprechendsten Kandidaten für *E-Fuels* mit quantenchemischen und statistisch-reaktionstheoretischen Methoden zu beschreiben und einen Reaktionsmechanismus zu generieren, der in der Lage ist, das Verbrennungsverhalten adäquat wiederzugeben. Neben Dimethoxymethan (DMM, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$), wird auch Dimethylcarbonat (DMC, $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$) untersucht, welches zusätzlich als Solvens für Elektrolyte in Batterien eingesetzt wird [26–30]. Hierzu wurden die druck- und temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Zerfallsreaktionen und im Fall von DMC auch die Geschwindigkeitskonstanten für die bimolekularen Reaktionen mit H-Atomen bestimmt. Die so abgeleiteten Reaktionsmechanismen wurden dann gegen von J. Wenz durchgeführte Experimente hinter reflektierten Stoßwellen getestet [35]. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist im Allgemeinen als sehr gut anzusehen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Konzentrations-Zeit-Verläufe einiger Produktspezies sensitiv auf die Geschwindigkeitskonstante des Methoxy-Zerfalls reagieren. Dieser ist bei verbrennungsrelevanten Temperaturen in der Literatur nicht in einer ausreichenden Güte charakterisiert. Zur Verbesserung der Vorhersagekraft des kinetischen Modells wurden deshalb Messungen hinter reflektierten Stoßwellen mit Wasserstoff-Atomresonanzabsorptionsspektroskopie als Detektionsmethode durchgeführt. Die experimentellen Arbeiten wurden durch quantenchemische und statistisch-reaktionstheoretische Rechnungen gestützt. Die so für den unimolekularen Zerfall des Methoxyradikals ermittelten Geschwindigkeitskonstanten passen sich gut in das in der Literatur herrschende Bild ein und erweitern dieses zu hohen Temperaturen. Es konnte somit ein wichtiger Beitrag für das grundlegende Verständnis der Verbrennungschemie vielversprechender Kraftstoffalternativen geleistet werden.

2. Theoretische Grundlagen

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit benötigten und angewendeten Methoden erläutert werden. Hierzu wird, ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung (Kapitel 2.1), sowohl die Quantenchemie (Kapitel 2.2) als auch die statistische Reaktionstheorie (Kapitel 2.3) beleuchtet. Während erstere grundlegende Informationen über die untersuchten Moleküle, wie zum Beispiel Geometrien und Schwingungsfrequenzen bereitstellt, werden diese von letzterer verwendet, um druck- und temperaturlaufgelöste Geschwindigkeitskonstanten theoretisch zu bestimmen. Das Ziel dieses Methodenarsenals ist es, einen Reaktionsmechanismus (Kapitel 2.4) aufzustellen, der nach Möglichkeit das physikalische und chemische Verhalten der reagierenden Spezies bei bestimmten Bedingungen widerspiegelt.

2.1. Born-Oppenheimer-Näherung

Zunächst soll die Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung) [36,37] vorgestellt werden. Diese bildet nicht nur die Grundlage für die in Kapitel 2.2 beschriebenen Theorien, sondern ist auch eine Grundvoraussetzung für die Gültigkeit der in Kapitel 2.3 erläuterten Methoden. Es sei darauf hingewiesen, dass in diesem, wie auch in Kapitel 2.2, atomare Einheiten verwendet werden. Den Ansatzpunkt zur Beschreibung von molekularen Systemen bildet die stationäre, nichtrelativistische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \tag{2.1}$$

Ψ stellt hier die Gesamtwellenfunktion des Systems dar und E ist der Energieeigenwert der Eigenwertgleichung. Der nichtrelativistische Hamiltonoperator \hat{H} für ein System geladener Teilchen lässt sich wie folgt schreiben:

$$\hat{H} = - \sum_a \frac{1}{2m_a} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a < b} \frac{q_a q_b}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}, \quad (2.2)$$

mit $\vec{\nabla}_a$ dem Gradientenoperator für das Teilchen a ,

$$\vec{\nabla}_a = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_a} \\ \frac{\partial}{\partial y_a} \\ \frac{\partial}{\partial z_a} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

und folglich:

$$\vec{\nabla}_a^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2}. \quad (2.4)$$

Es sei angemerkt, dass in Gleichung 2.2 keine Unterscheidung zwischen den unterschiedlichen Arten von Teilchen getroffen wurde. Somit bezeichnet m_a die Masse, \vec{r}_a die Position und q_a die Ladung des Teilchens a . Wird jedoch zwischen Kernen und Elektronen unterschieden, kann der Gesamthamiltonoperator wie folgt formuliert werden:

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{H}_{\text{el}}, \quad (2.5)$$

mit \hat{T}_K , dem Operator für die kinetische Energie der Kernbewegung:

$$\hat{T}_K = - \sum_{\mu} \frac{1}{2m_{\mu}} \vec{\nabla}_{\mu}^2 \quad (2.6)$$

und \hat{H}_{el} , dem elektronischen Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_{\text{el}} = - \sum_i \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{\mu, i} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\mu < \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|}. \quad (2.7)$$

Z_{μ} ist die Ladung des Kerns μ . Die Kernkoordinaten gehen also nur parametrisch in den elektronischen Hamiltonoperator ein. Die Gesamtwellenfunktion lässt sich dann durch folgendes Produkt approximieren:

$$\Psi_{\text{BO}}(\vec{r}; \vec{R}) = \psi_{\text{K}}(\vec{R})\psi_{\text{el}}(\vec{r}; \vec{R}), \quad (2.8)$$

hierbei ist $\psi_{\text{K}}(\vec{R})$ die Kernwellenfunktion und $\psi_{\text{el}}(\vec{r}; \vec{R})$ die elektronische Wellenfunktion. Werden die Kerne an einer Position im Raum festgehalten, so ermöglicht dies, das Lösen des elektronischen Problems gemäß:

$$\hat{H}_{\text{el}}(\vec{r}; \vec{R})\psi_{\text{el}}(\vec{r}; \vec{R}) = E_{\text{el}}(\vec{R})\psi_{\text{el}}(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.9)$$

Daraus resultiert eine Potentialhyperfläche, bei der jeder Kerngeometrie eine elektronische Energie zugeordnet werden kann. Die Kernwellenfunktion ψ_{K} ist die Lösung für die Kernschrödingergleichung:

$$\left(\hat{T}_{\text{K}}(\vec{R}) + E_{\text{el}}(\vec{R})\right)\psi_{\text{K}} = E\psi_{\text{K}}(\vec{R}). \quad (2.10)$$

Diese beschreibt rovibratorische Zustände.

Die Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich wie folgt interpretieren: Im Allgemeinen bewegen sich Elektronen deutlich schneller als die Kerne. Dies lässt den Schluss zu, dass sich die Elektronen quasi instantan an die Kernbewegungen anpassen, somit lässt sich das Kerngerüst als starr annehmen. Die Elektronenenergie lässt sich also für eine feste Position der Kerne bestimmen. Die Kernkoordinaten gehen dabei nur parametrisch ein, während der Impuls der Kerne hierfür vernachlässigt werden kann. Es stellen sich somit für jegliche Kerngeometrien quasi-stationäre elektronische Zustände ein. Auf Grund dieser Näherung, die für molekulare Systeme in der Regel adäquat funktioniert, wird sich bei den meisten Methoden, die im Kapitel 2.2 beschrieben werden, auf das Lösen der elektronischen Schrödingergleichung (2.9) beschränkt. Es existieren jedoch auch Methoden, die zusätzlich Korrekturen zur Born-Oppenheimer-Näherung verwenden, um ein möglichst exaktes Ergebnis zu erzielen. So gibt es einige *Composite*-Methoden (siehe Kapitel 2.2.5), die energetische Beiträge zur Korrektur der Born-Oppenheimer-Näherung einführen (siehe z.B.: [38–40]).

2.2. Quantenchemische Theorien

Zur Beschreibung von Reaktionen mittels statistischer Reaktionstheorie ist es notwendig, molekulare Eigenschaften, wie Schwingungsfrequenzen und Energien, möglichst genau zu kennen. Hierzu werden in der Praxis unter anderem Methoden der Quantenchemie verwendet. In den nachfolgenden Kapiteln sollen die in dieser Arbeit verwendeten Theorien und die diesen zugrundeliegende Hartree-Fock-Theorie (HF) beschrieben werden. Es wird in diesem Kontext auf ausführliche Herleitungen verzichtet und näher auf die Grundideen sowie die grundlegenden Prinzipien eingegangen. Die in Kapitel 2.1 beschriebene Born-Oppenheimer-Näherung gilt. Das Bestreben der im Nachfolgenden beschriebenen Methoden ist es, eine möglichst genaue näherungsweise Lösung der Schrödingergleichung (2.1) zu generieren, da nur in den wenigsten Fällen eine exakte analytische Lösung für diese existiert. Es wird hierbei eine Unterscheidung getroffen zwischen sogenannten *ab-initio*-Verfahren, wie beispielsweise der Hartree-Fock Theorie (siehe Kapitel 2.2.1), die ausgehend von Naturkonstanten eine Lösung für die Schrödingergleichung erzielen und semi-empirischen Methoden. Ein wichtiger Vertreter hierfür ist die Dichtefunktionaltheorie mit Hybridfunktionalen (siehe Kapitel 2.2.3). Diese ziehen zu den *ab-initio*-Theorien experimentelle Erkenntnisse hinzu, um so mittels Parametrisierungen ein möglichst exaktes Ergebnis zu erhalten. Die nachfolgenden Kapitel orientieren sich an den Lehrbüchern von Jensen [37] sowie Szabo und Ostlund [41].

2.2.1. Hartree-Fock-Theorie (HF)

Der grundlegende Ansatz zur näherungsweisen Lösung der elektronischen Schrödingergleichung eines Mehrelektronen-Problems ist die Hartree-Fock-Theorie (HF) [42, 43]. Diese bildet die Grundlage für weitere, deutlich akkuratere Theorien, welche die Energien und andere Eigenschaften mit einer deutlich höheren Genauigkeit vorhersagen können. Diese Methoden werden als Post-HF-Methoden bezeichnet. Ein Vertreter ist beispielsweise die in Kapitel 2.2.4 vorgestellte *Coupled-Cluster*-Theorie. Deshalb ist es lohnenswert, die HF-Theorie im Folgenden zu behandeln. Die Wellenfunktion Ψ wird im Formalismus der HF-Theorie als Slater-Determinante [44, 45] gemäß

$$\Psi_{\text{HF}} = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (2.11)$$

angesetzt. Hierbei bezeichnen χ_i die Spinorbitale, sprich die Produkte der Einelektronen-

Ortswellenfunktionen ψ_i mit einer Spinfunktion α oder β . Es sei dabei zu beachten, dass das Pauli-Prinzip erfüllt sein muss. Eine Mehr-Elektronen-Wellenfunktion muss antisymmetrisch bezüglich der Paarvertauschung der Koordinaten zweier Elektronen sein, da diese im Rahmen der Quantenmechanik nicht unterscheidbare fermionische Teilchen sind. Durch die Formulierung als Determinante, statt eines einfachen Produktes, kann dafür Sorge getragen werden. Der Ansatz der Mehrelektronenwellenfunktion als Slater-Determinante führt dazu, dass im Rahmen der HF-Theorie die Austausch-Wechselwirkung exakt beschrieben wird. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators ist dann gerade:

$$E[\Psi_{\text{HF}}] = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle \geq E_0. \quad (2.12)$$

Mit Hilfe des Variationsprinzips kann dann das Energiefunktional so minimiert werden, dass Ψ_{HF} möglichst der Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 entspricht. Da im Rahmen der HF-Näherung die Elektron-Elektron-Wechselwirkung eines einzelnen Elektrons im gemittelten Feld aller anderen Elektronen beschrieben wird, folgen daraus die Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}_i \chi_m(\vec{r}_i) = \epsilon_m \chi_m(\vec{r}_i). \quad (2.13)$$

ϵ_m sind hierbei die entsprechenden Orbitalenergien. Der Fock-Operator \hat{f}_i ist gegeben durch

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_p^N \left(\hat{J}_p(\vec{r}_i) - \hat{K}_p(\vec{r}_i) \right) \quad (2.14)$$

mit dem Eielektronen-Hamilton-Operator

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^K \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|}, \quad (2.15)$$

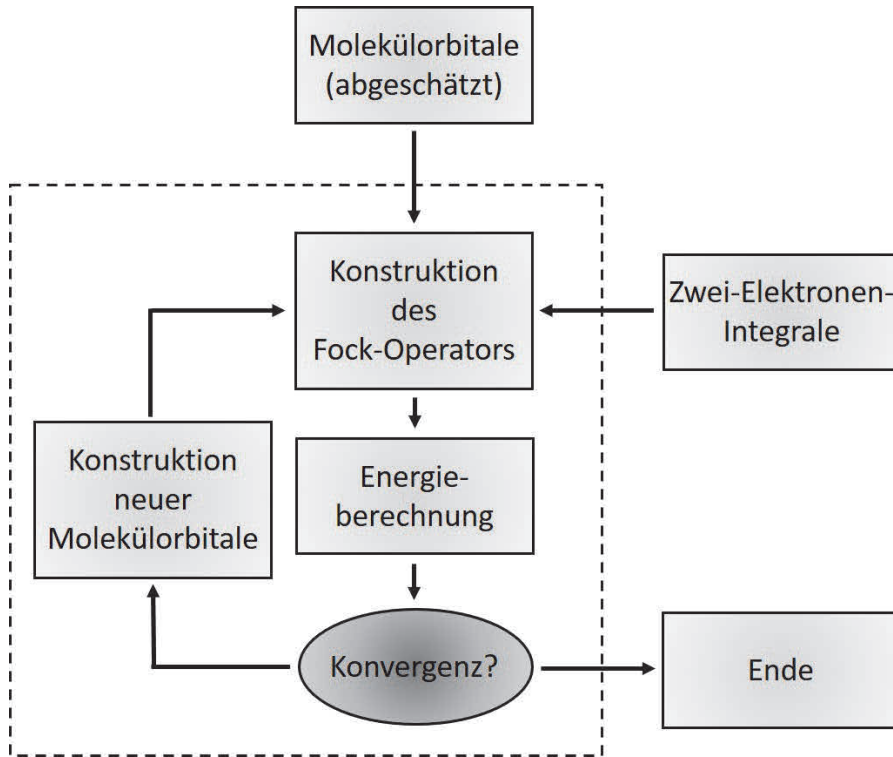


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des SCF-Verfahrens (vgl. z.B. [41,46]).

dem Coulomb-Operator

$$\hat{J}_p(\vec{r}_i) = \int \frac{\chi_p^*(\vec{r}_j)\chi_p(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j, \quad (2.16)$$

der die repulsive Coulomb-Wechselwirkung eines Elektrons mit dem gemittelten Feld der anderen Elektronen beschreibt sowie dem Austausch-Operator

$$\hat{K}_p(\vec{r}_i)\chi_n(\vec{r}_i) = \int \frac{\chi_p^*(\vec{r}_j)\chi_n(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j\chi_p(\vec{r}_i). \quad (2.17)$$

Die Lösung der HF-Gleichungen erfolgt dann iterativ. Dies erfolgt bis Selbstkonsistenz erlangt ist. Das ist deshalb nötig, da der Fock-Operator selbst von seinen Eigenfunktionen, den Molekülorbitalen (MO), abhängt. Geeignete Startorbitale werden gängiger Weise durch semiempirische Methoden geraten [47]. Schematisch ist diese als SCF-Methode (engl. *self consistent field*) [41] bekannte Prozedur in Abbildung 2.1 gezeigt.