

1 Einleitung

Mit dem Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert und der zunehmenden Nutzung von Maschinen und Verbrennungsprozessen nahm neben dem wirtschaftlichen Wachstum und technischen Fortschritt auch die Umweltverschmutzung erheblich zu. Besonders der verstärkte Einsatz fossiler Brennstoffe führte zu einer deutlichen Verschlechterung der Luftqualität. Dies mündete in Deutschland unter anderem in die Smog-Krise im Ruhrgebiet im Jahr 1962. Dabei stiegen die Konzentrationen von Schwefeldioxid und Schwebstoffen, in Form von Staub, Ruß und Rauch, auf Werte von $5000 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. $2400 \mu\text{g m}^{-3}$, was einen Anstieg der Sterberate um 20 % im Vergleich zum gleichen Zeitraum des Vorjahres zur Folge hatte [1]. Um die Freisetzung von Schadstoffen in der Luft zu minimieren, wurde 1974 das Bundes-Immissionsschutzgesetz [2] eingeführt. Damit entstand erstmals ein bundesweit einheitliches Regelwerk für den Schutz der Umwelt, das verbindliche Emissionsgrenzwerte für die Industrie festlegte.

Zudem wurde erkannt, dass das Waldsterben in Mitteleuropa und das große Fischsterben in Skandinavien durch grenzüberschreitende Luftschadstoffe verursacht wurde. Zur Bekämpfung dieser Probleme unterzeichneten 1979 dreißig europäische Länder sowie die USA und Kanada das Genfer Luftreinhalteabkommen [3]. In den folgenden Jahren schlossen sich immer mehr Staaten dieser Konvention an und es wurden Protokolle ausgearbeitet, die die Emissionen von Stickoxiden (NO_x), Schwefel und flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) begrenzen. Die Erfolge dieser Regulierungen werden im Zeitraum von 1990 bis 2021 anhand ausgewählter Luftschadstoffe in Abbildung 1-1 deutlich sichtbar. Bis auf Ammoniak, das hauptsächlich als Düngemittel in der Landwirtschaft verwendet wird, konnten die Emissionswerte im Vergleich zum Jahr 1990 um bis zu 90 % verringert werden. Um das Null-Schadstoff-Ziel der Europäischen Union (EU) bis spätestens 2050 zu erreichen [4], bedarf es neben Energieeffizienzmaßnahmen und dem Einsatz von erneuerbaren Energien auch moderner Technologien zur Reduktion von Stickoxiden und anderen Schadstoffen. Nach der Einigung auf strengere Luftqualitätsnormen in der EU müssen voraussichtlich ab dem Jahr 2030 wesentlich geringere Grenzwerte eingehalten werden [5].

Dabei stellt die Reduktion von Stickoxiden eine der größten Herausforderungen dar. Der Großteil der NO_x -Emissionen wird durch den Verkehrssektor verursacht. Um hier anzusetzen wird die neue Abgasnorm Euro 7 ab 2025 eingeführt, welche wesentlich strengere

Grenzwerte für Stickoxide bei Fahrzeugen vorsieht. Bewährte Technologien in der Abgasnachbehandlung in der mobilen Verwendung sind NO_x -Speicherkatalysatoren und die selektive katalytische Reduktion (SCR).

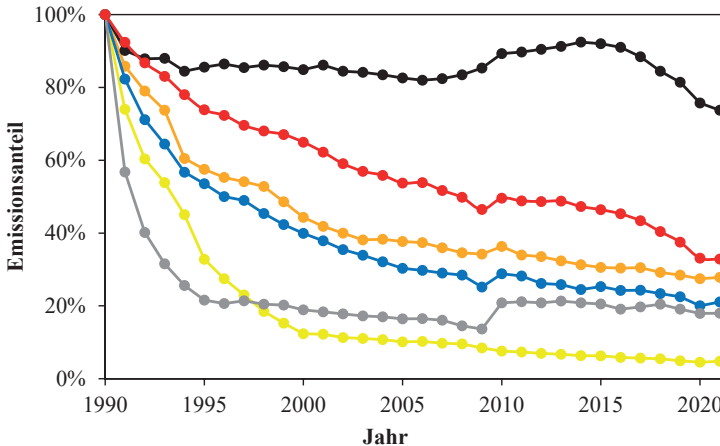


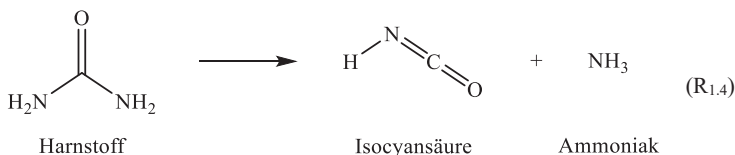
Abbildung 1-1: Zeitliche Entwicklung von ausgewählten normierten Emissionen in Deutschland: Ammoniak (schwarz), Stickoxide (rot), flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (orange), Kohlenstoffmonoxid (blau), Staub (grau) und Schwefeldioxid (gelb).

Bei den Speicher-katalysatoren werden während des mageren Betriebs Stickoxide zwischengespeichert. Beim SCR-Prozess hingegen wird Ammoniak (NH_3) als Reduktionsmittel eingesetzt. Es reagiert mit Stickoxiden wie Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) sowie mit Sauerstoff (O_2) und reduziert diese zu unschädlichem Stickstoff und Wasser:



Die bei diesem Verfahren notwendigen Katalysatoren basieren auf Vanadiumoxid, Titan-dioxid, Wolframdioxid oder Zeolithen.

Aufgrund der sicheren und einfachen Handhabung wird Harnstoff als Vorläufer für Ammoniak verwendet, indem eine 32,5%-ige Harnstoff-Wasser-Lösung (Markenname Ad-Blue®) in den heißen Abgasstrom eingespritzt wird. Bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff wird Ammoniak und Isocyanäure (HNCO) freigesetzt:



Über die Hydrolyse von Isocyanäure bildet sich neben Kohlendioxid (CO₂) weiterer Ammoniak:



Während dieses Prozesses können jedoch auch Nebenreaktionen auftreten, welche zur Bildung von thermisch stabilen Ablagerungen durch Kondensationsreaktionen mit Isocyanäure führen [6-8]. Solche Ablagerungen können die selektive katalytische Reduktion beeinträchtigen und zu einer erhöhten Emission von NO_x im Abgas führen. Bei ungünstigen Bedingungen, wie etwa kühlen Außentemperaturen, kann der Prozess zudem weniger effizient ablaufen, wodurch NH₃ und HNCO nicht vollständig abgebaut und somit in die Umwelt freigesetzt werden [9].

Prinzipiell lässt sich vielen Emissionen entgegenwirken, wie das Beispiel der nachfolgenden selektiven katalytischen Reduktion beim Verbrennungsprozess in Kraftfahrzeugen zeigt. Bei solchen kontrollierten Verfahren können die Emissionen durch den Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen signifikant reduziert werden. Eine unkontrollierte Verbrennung hingegen stellt eine direkte Gefahr dar und erfordert deswegen eine unmittelbare Intervention an der Entstehungsquelle. Hier bieten Flammenschutzmittel eine wirksame Lösung, indem sie die Brandgefahr präventiv minimieren.

Hier gewinnen halogenfreie Flammenschutzmittel zunehmend an Bedeutung, um die bisher häufig verwendeten halogenierten Varianten zu ersetzen, die potenzielle Umwelt- und Gesundheitsgefahren bergen [10]. Vor allem phosphorbasierte Flammenschutzmittel erweisen sich als vielversprechende Alternativen, da sie sowohl in der Gas- als auch in der kondensierten Phase wirksam sind. Durch Bildung einer schützenden Verkokungsschicht wird die Sauerstoffzufuhr unterbunden [11]. Zudem werden in der Gasphase Radikale freigesetzt, welche die kontinuierlich ablaufende Radikalkettenreaktion während der

Verbrennung unterbrechen [12]. Dieser Wirkmechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es ist bekannt, dass PO- und PO₂-Radikale, welche beim thermischen Zerfall der Flammschutzmittel freigesetzt werden, als Radikalfänger fungieren und dadurch die Verbrennungsprozesse unterbrechen können, was am Beispiel von PO₂ in Abbildung 1-2 gezeigt ist [13, 14]. Um ein tieferes Verständnis zu erlangen, sind jedoch weitere experimentelle Studien erforderlich, die diesen komplexen Mechanismus umfassend behandeln.

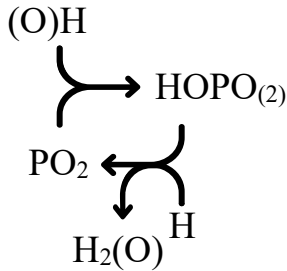


Abbildung 1-2: Reaktionen der Flammeninhibition von PO₂-Radikalen mit H- bzw. OH-Radikalen [15].

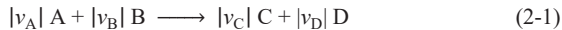
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gasphasenreaktionen kinetisch untersucht, um die Prozesse der auf Harnstoff basierenden Abgasnachbehandlung sowie die Wirkmechanismen phosphorhaltige Flammschutzmittel besser zu verstehen. Hierfür wurden verschiedene Reaktionen untersucht, an denen Isocyanensäure bzw. Phosphin beteiligt sind. Ein Strömungsreaktor mit Molekularstrahl-Probenahme und massenspektrometrischer Detektion wurde hierfür verwendet. Diese Apparatur wurde im Rahmen der Arbeit durch die Einführung einer Mikrowellen-Radikalerzeugung erweitert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chemische Reaktionskinetik

Die chemische Reaktionskinetik befasst sich mit der Untersuchung von Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen und den Faktoren, die diese beeinflussen. Dies umfasst die zeitliche Untersuchung von Konzentrationsänderungen der an einer Reaktion beteiligten Spezies. Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten und Konzentrationen kann durch die Formulierung von Differentialgleichungen, den sogenannten Geschwindigkeitsgesetzen, beschrieben werden. Basierend auf den Lehrbüchern [16-18] soll das folgende Kapitel eine Einführung in die Grundlagen der Reaktionskinetik bieten.

Im Wesentlichen lässt sich eine chemische Reaktion über die Reaktionsgleichung



beschreiben. Die Edukte sind mit A und B, die Produkte mit C und D sowie die zur Spezies i gehörigen stöchiometrischen Faktoren mit v_i bezeichnet. Für die Betrachtung der zeitlichen Konzentrationsänderung ist die Reaktionsgeschwindigkeit r von Bedeutung. Im Bezug auf die Spezies A kann dafür das folgende differentielle Zeitgesetz aufgestellt werden, vorausgesetzt, es handelt sich um eine Elementarreaktion:

$$r = \frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^{|v_A|} [B]^{|v_B|} . \quad (2-2)$$

Hier sind [A] und [B] die Konzentrationen der Spezies A und B, t die Zeit und k die Geschwindigkeitskonstante. Die Exponenten der Konzentrationen repräsentieren die partiellen Reaktionsordnung bezüglich der jeweiligen Spezies. Die Gesamtreaktionsordnung ergibt sich aus der Summe dieser Exponenten, wobei es sich dabei um eine empirische Größe handelt. Sofern die Reaktionsgleichung, wie in Gl. (2-1) dargestellt, den molekularen Verlauf der Reaktion wiedergibt, wird sie als Elementarreaktion bezeichnet. Da in diesem Beispiel zwei Reaktanten beteiligt sind, handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion. Sind dagegen ein oder drei Reaktanten involviert, so liegt eine uni- bzw. trimolekulare Reaktion vor. Die Molekularität einer Elementarreaktion gibt an, wie viele Moleküle an dieser Reaktion beteiligt sind. Bei einer Elementarreaktion ist die Molekularität identisch mit der Reaktionsordnung.

Das differentielle Zeitgesetz in Gl. (2-2) entspricht einer Reaktion 2. Ordnung, wenn

$$|v_A| = |v_B| = 1 \quad (2-3)$$

gilt. Das Lösen der Gl. (2-3) führt zum integrierten Zeitgesetz:

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[B]_0 [A]_t}{[A]_0 [B]_t} \right) = k t. \quad (2-4)$$

Hier sind $[A]_0$ und $[B]_0$ die Konzentrationen der Spezies A und B zum Zeitpunkt $t = 0$ sowie $[A]_t$ und $[B]_t$ die Konzentrationen der Spezies A und B zum Zeitpunkt t .

Das integrierte Zeitgesetz einer Reaktion der ersten Ordnung



mit

$$|v_A| = 1 \quad (2-6)$$

entspricht

$$\ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -k t. \quad (2-7)$$

Sobald beispielweise die Konzentration des Reaktanten B in Gl. (2-1) in einem großen Überschuss vorliegt, kann diese Konzentration als konstant betrachtet werden. Nun handelt es sich effektiv um ein Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erster Ordnung, die als Reaktion pseudo-erster Ordnung bezeichnet wird. Dies vereinfacht Gl. (2-2) zu

$$r = k_{\text{pseudo}} [A]^{|v_A|} \quad (2-8)$$

und führt somit zum integrierten Zeitgesetz

$$\ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -k [B]_0 t = -k_{\text{pseudo}} t, \quad (2-9)$$

wobei k_{pseudo} die effektive Geschwindigkeitskonstante für eine gegebene Konzentration der Spezies B ist.

2.2 Strömungsmechanik

Unter verschiedenen experimentellen Bedingungen können unterschiedliche Strömungsarten in einer Strömungsapparatur auftreten. Nicht alle dieser Strömungsarten sind jedoch gewünscht, da sie von den spezifischen Anforderungen des Experiments abhängen. Um erfolgreich kinetische Untersuchungen an einer solchen Apparatur durchzuführen, ist es notwendig ein grundlegendes Verständnis für Strömungsprozesse und ihre Eigenschaften zu besitzen. Im Folgenden soll eine Einführung in die Strömungsmechanik gegeben werden, die im Kontext dieser Arbeit erforderlich ist. Diese basiert auf den Lehrbüchern [19-21].

2.2.1 Allgemeines

Um ein reales Gas zu beschreiben, kann durch signifikante Vereinfachungen das Modell des idealen Gases herangezogen werden. Dabei wird unter anderem angenommen, dass die Moleküle eines Gases nicht untereinander wechselwirken und lediglich elastische Stöße miteinander und der Wand stattfinden. Zudem wird das Volumen der Gasteilchen nicht berücksichtigt. Die Beschreibung eines idealen Gases erfolgt über die allgemeine Gasgleichung

$$p V = n R T , \quad (2-10)$$

wobei p den Druck, V das Volumen, n die Stoffmenge des Gases, R die universelle Gas-konstante und T die Temperatur darstellt. Trotz der starken Vereinfachungen ermöglicht dieses Modell die Beschreibung vieler thermodynamischer und strömungsmechanischer Prozesse von Gasen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines idealen Gases mit der molaren Masse M entspricht einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit einem Maximum bei der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit

$$u = \sqrt{\frac{2 R T}{M}} . \quad (2-11)$$

Das erste Moment der Geschwindigkeitsverteilung ist die mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} . \quad (2-12)$$

Bei einer Temperatur von 20 °C liegt die mittlere Geschwindigkeit von Stickstoffmolekülen bei etwa 470 m s⁻¹. Aufgrund zahlreicher Kollisionen zwischen den Gasteilchen wird die effektive Ausbreitungsgeschwindigkeit von Stickstoff jedoch erheblich reduziert. Die zurückgelegte Strecke bis zu einem solchen Zusammenstoß wird als mittlere freie Weglänge

$$\bar{\lambda} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi p \sigma^2} \quad (2-13)$$

bezeichnet. Hier ist k_B die Boltzmann-Konstante und σ der Streuradius, welcher im Modell des idealen Gases der Summe der Molekülradien entspricht. Somit ist die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}$ eines bestimmten Gases bei konstantem Volumen linear von der Temperatur und umgekehrt proportional vom Druck abhängig.

2.2.2 Strömungsarten

Die gerichtete Bewegung bzw. die Strömung eines Gases im Raum wird durch lokale Druckunterschiede verursacht und überlagert die zufällige thermische Bewegung der Gasteilchen. Abhängig vom Druck und dem Durchmesser der Leitung, durch die das Gas strömt, lassen sich drei verschiedene Arten von Strömungen unterscheiden. Mithilfe der Knudsenzahl

$$\text{Kn} = \frac{\bar{\lambda}}{l} \quad (2-14)$$

können die Strömungsformen voneinander abgegrenzt werden. Hier ist l die charakteristische Länge des Strömungsfeldes wie beispielsweise der Rohrdurchmesser. Für $\text{Kn} > 10$ liegt eine molekulare Strömung vor. Durch die umgekehrte Proportionalität des Drucks zur mittleren freien Weglänge und somit zur Knudsenzahl kommt es kaum noch zu Zusammenstößen zwischen den Teilchen. Stattdessen bewegen sich die Gasteilchen unabhängig voneinander mit ihrer thermischen Geschwindigkeit durch die Leitung und stoßen nur mit der Wand.

Sobald die mittlere freie Weglänge wesentlich kleiner als die charakteristische Länge ist und damit $\text{Kn} < 0,1$ gilt, überwiegen die Kollisionen zwischen den Teilchen, was zu einem kontinuierlichen Austausch von Impuls und Energie führt. Aufgrund der Vielzahl von Stößen selbst in einem begrenzten Volumen kann das Gas als Kontinuum betrachtet und dementsprechend mit makroskopischen Größen beschrieben werden. Durch Verwendung von Funktionen des Ortes x und der Zeit t lässt sich die sogenannte

Kontinuumströmung vereinfacht durch den Druck p , die Dichte ρ , den Geschwindigkeitsvektor u und die Temperatur T beschreiben.

Bei der Kontinuumströmung wird zwischen laminaren und turbulenten Strömungen unterschieden. Die Laminarströmung charakterisiert sich durch geordnete, schichtartige Flussbahnen ohne nennenswerte Vermischung. Da die Geschwindigkeit und der Druck an jedem Ort zeitunabhängig sind, handelt es sich um eine stationäre Strömung. Durch diese Eigenschaften besteht die Möglichkeit, den Volumenstrom \dot{V} einer laminaren Strömung mithilfe des Gesetzes von Hagen-Poiseuille

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{dp}{dx} \quad (2-15)$$

mit dem kreiszylindrischen Rohrradius r , der dynamischen Viskosität η und dem Druckgradient entlang des Rohrs dp/dx zu berechnen. Im Gegensatz zur laminaren Strömung ist eine turbulente Strömung durch Verwirbelungen geprägt, was eine verstärkte Durchmischung zur Folge hat. Diese Strömungsform ist instationär, da der Druck und die Geschwindigkeit an einem Ort zeitabhängig variieren. Das Auftreten von Turbulenzen ist bedingt vom Verhältnis zwischen der Reibungskraft, die proportional zur dynamischen Viskosität η des Gases ist, und der Trägheitskraft, welche proportional zur Dichte ρ des Gases ist, bei einer definierten mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} . Die Einteilung kann mittels der dimensionslosen Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{\rho}{\eta} \bar{u} L \quad (2-16)$$

erfolgen, wobei der Leitungsdurchmesser in Form der charakteristische Länge L einbezogen wird. Bei einer Rohrströmung wandelt sich die ursprünglich laminare Strömung ab einer kritischen Reynolds-Zahl von etwa 2300 in eine turbulente Strömung um. Dieser kritische Wert erhöht sich, wenn weniger Unregelmäßigkeiten oder Einflüsse wie raue Rohrwände, Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit, Druckschwankungen oder externe Vibrationen die Strömung stören. Die kritische Reynolds-Zahl kann mithilfe der Stabilitätstheorie berechnet werden, indem die Stabilität kleiner Störungen innerhalb der Strömung analysiert wird.

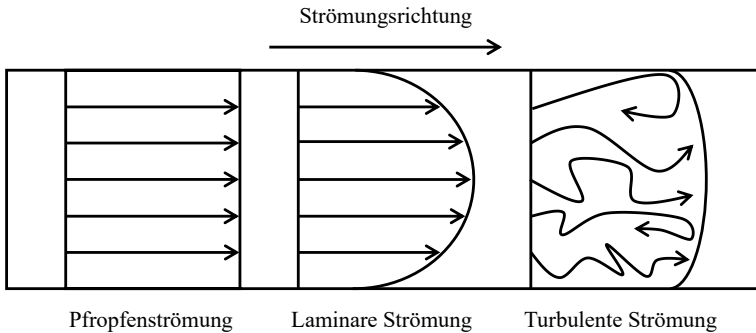


Abbildung 2-1: Strömungsprofile der laminaren, turbulenten und Pfropfenströmung innerhalb eines Rohrs. Angelehnt an [22].

Eine weitere Strömungsart ist die Pfropfenströmung, welche vorrangig zur Beschreibung eines idealen Strömungsrohrreaktors herangezogen wird. Dabei wird angenommen, dass alle Teilchen eines Fluids mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit ähnlich der laminaren Strömung axial zum Rohr strömen. Über den Querschnitt des Rohrs liegt ein flaches Geschwindigkeitsprofil vor, wobei an der Rohrwand ein drastischer Abfall vorliegt. In Abbildung 2-1 sind die Strömungsprofile der turbulenten, laminaren und Pfropfenströmung gezeigt. Das Fluid fließt somit mit einer konstanten Geschwindigkeit ohne Rückvermischung wie ein Pfropfen durch das Rohr. Dies ermöglicht die Bestimmung der Verweilzeit der Reaktanten in einem Strömungsreaktor direkt aus der Strömungsgeschwindigkeit sowie der Reaktorlänge. [23]

2.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie verkörpert ein zentrales Instrument in der Analytik, um präzise Einblicke in die molekulare Struktur und die Zusammensetzung von Substanzen zu ermöglichen. Die Bauweise eines Massenspektrometers variiert je nach spezifischer Anwendung, das Grundprinzip ist aber stets dasselbe. Eine Probe wird ionisiert, nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) separiert und schließlich detektiert. Die nachfolgenden Grundlagen beschränken sich auf die in dieser Arbeit verwendete Bauweise und basieren auf den Lehrbüchern [24, 25].