

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt den allgemeinen Hintergrund zur Verbrennungschemie und Massenspektrometrie, der allen folgenden Kapiteln zugrunde liegt. Speziellere theoretische Grundlagen zu den einzelnen Schwerpunkten dieser Arbeit werden an dieser Stelle nicht ausgeführt, sondern in den jeweiligen Kapiteln im Kontext vorgestellt.

2.1 Flammenchemie

Unter Verbrennung versteht man die chemische Umsetzung eines Brennstoffs mit einem Oxidationsmittel. Je nachdem, ob Brennstoff und Oxidator vor oder während des Verbrennungsprozesses gemischt werden, kann dieser als vorgemischt oder nicht-vorgemischt, z. B. im Rahmen einer Diffusionsflamme, charakterisiert werden. Die Strömung, der die Gase dabei unterworfen sind, kann hierbei laminar oder turbulent sein. Tabelle 2.1 gibt Beispiele für diese unterschiedlichen Verbrennungssituationen.

Mischung	Strömung	
	turbulent	laminar
vorgemischt	Ottomotor	Bunsenbrenner
nicht vorgemischt	Dieselmotor	Kerze

Tabelle 2.1: Beispiele für verschiedene Flammentypen.^[28]

Die folgenden beiden Abschnitte befassen sich mit Kenngrößen zur Beschreibung von Vormischflammen sowie mit der Gestalt der in dieser Arbeit verwendeten Modellflamme, der laminaren flachen Vormischflamme.

2.1.1 Kenngrößen von Vormischflammen: ϕ und C/O-Verhältnis

Eine charakteristische Größe vorgemischter Flammen ist das Stoffmengenverhältnis von Brennstoff und Oxidator. Eine stöchiometrische Verbrennung, hier am Beispiel von Me-

than, liegt dann vor, wenn der eingesetzte Brennstoff vollständig zu CO_2 und H_2O umgesetzt wird:



Bei Sauerstoffüberschuss („magere“ Verbrennung) wird der eingesetzte Sauerstoff nicht vollständig verbraucht und ist somit neben CO_2 und H_2O Bestandteil des Abgases der jeweiligen Flamme. Bei Brennstoffüberschuss („fette“ Verbrennung) hingegen kann dieser nicht vollständig zu CO_2 und H_2O umgesetzt werden, so dass die unvollständige Verbrennung mit den Verbrennungsprodukten CO und H_2 an Bedeutung gewinnt:



Als Kenngröße für die Zusammensetzung vorgemischter Flammen hat sich die Stöchiometrie ϕ etabliert. Diese ist das Verhältnis von zugeführtem Brennstoff und Sauerstoff, normiert auf das entsprechende Verhältnis im stöchiometrischen Fall:^[29]

$$\phi = \frac{\left(\frac{x_{\text{Brennstoff}}}{x_{\text{Oxidator}}}\right)}{\left(\frac{x_{\text{Brennstoff}}}{x_{\text{Oxidator}}}\right)_{\text{stöch.}}} \quad (2.1)$$

Für stöchiometrische Flammen ist somit $\phi = 1$, für brennstoffarme und brennstoffreiche Verbrennungen ist $\phi < 1$ bzw. $\phi > 1$.

Alternativ können Vormischflammen auch über das C/O-Verhältnis, das Verhältnis aus Kohlenstoff (aus dem Brennstoff) und Sauerstoff (aus Oxidator und ggf. aus dem Brennstoff) charakterisiert werden:

$$\text{C/O} = \frac{n(\text{Gesamt-Kohlenstoff})}{n(\text{Gesamt-Sauerstoff})} \quad (2.2)$$

2.1.2 Modellsystem: Laminare flache Flamme

Abbildung 2.1 zeigt die drei Zonen, in die eine solche laminare Flamme unterteilt werden kann, am Beispiel einer ethanoldotierten Propenflamme bei 50 mbar:^[29]

- In der *Vorwärmzone* werden Brennstoff und Oxidator auf Flammentemperatur erwärmt. Eine Reaktion findet hier noch nicht statt, so dass sich die Gasmischung aus den unverbrannten Edukten des Verbrennungsprozesses zusammensetzt.

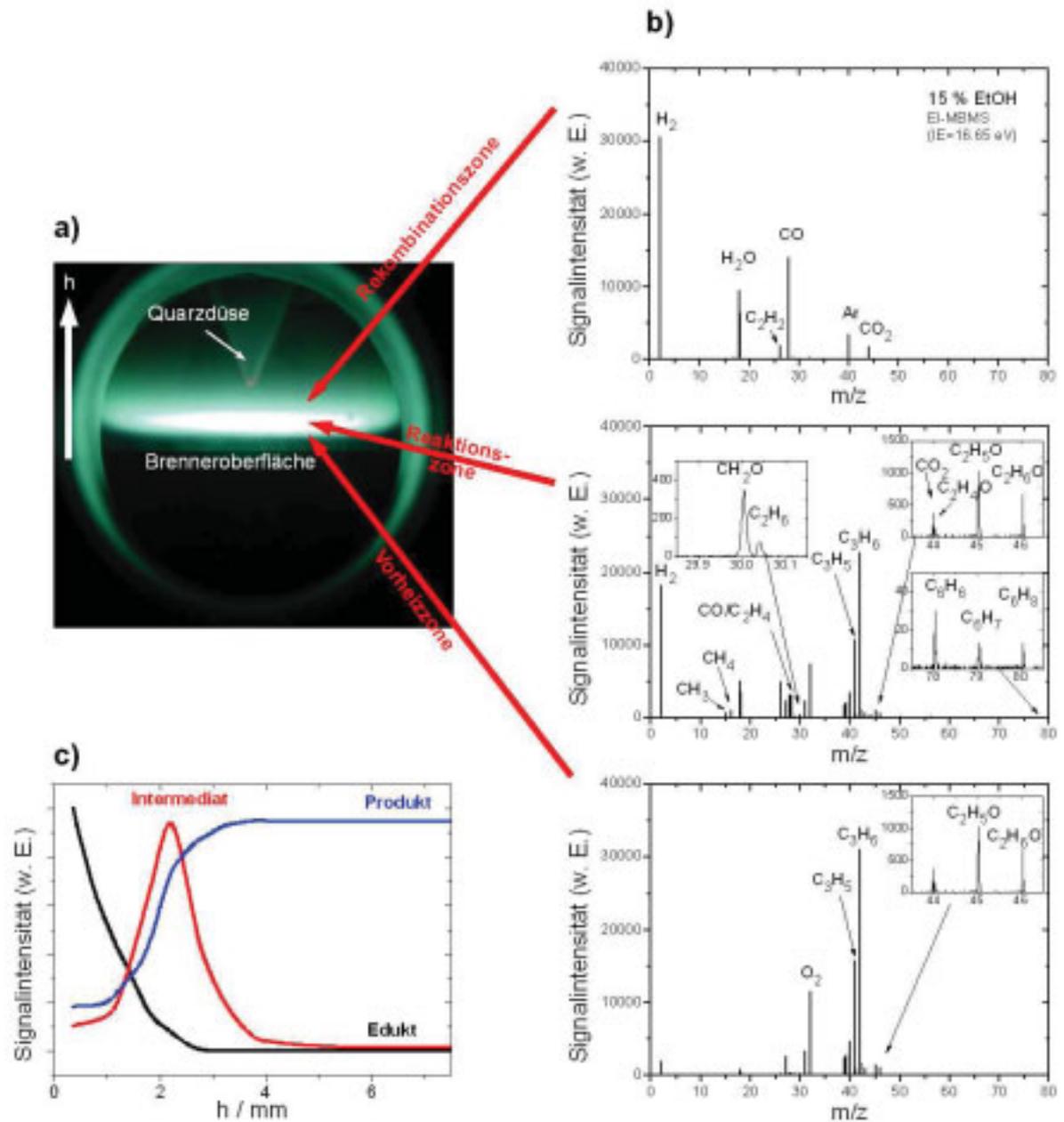


Abbildung 2.1: Laminare Niederdruckflamme. a) Foto einer ethanoldotierten Propenflamme. b) Exemplarische Massenspektren der drei Flammenzonen. c) Typische Höhenprofile einzelner Spezies in der eindimensionalen Flamme.

- In der leuchtenden *Reaktionszone* ist die Temperatur hoch genug, um die Verbrennungsreaktionen zu initiieren. Brennstoff und Oxidator werden verbraucht und die Produkte der Verbrennungsreaktion gebildet. Intermediate des Verbrennungsprozesses erreichen in dieser Zone ihre maximale Konzentration.

- Das Gasgemisch der *Rekombinationszone* wird von den Verbrennungsprodukten dominiert. Brennstoff und Intermediate sind hier verbraucht und die Abgasspezies H_2 , H_2O , CO und CO_2 sowie die Temperatur der Flamme erreichen ihre Maximalwerte.

Die Zusammensetzung und die Temperatur des Gasgemisches ändern sich in diesen Flammen nur in Abhängigkeit vom Abstand zur Brenneroberfläche. Es handelt sich also um eine eindimensionale Flamme, deren Zusammensetzung und Chemie durch charakteristische höhenabhängige Molenbruchprofile der einzelnen Spezies (Abb. 2.1c) sowie durch ein höhenabhängiges Temperaturprofil beschrieben werden.

Im Rahmen numerischer Simulationen, basierend auf Verbrennungsmechanismen, deren Einzelreaktionen durch kinetische Experimente bestimmt wurden, können diesen experimentellen Bedingungen entsprechende simulierte Speziesverläufe erhalten werden. Der Vergleich von Simulation und Experiment gibt dann Aufschluss über die Validität des Mechanismus.

2.2 Massenspektrometrie in der Verbrennungsdiagnostik

Prinzipiell ist ein Massenspektrometer aus einer Ionenquelle, einem Massenseparator und einem Detektor aufgebaut (Abb. 2.2).



Abbildung 2.2: Prinzipieller Aufbau eines Massenspektrometers.

Im folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen Ionisationsmethoden und Massenseparatoren, die in der Flammenanalytik zur Anwendung kommen, kurz beschrieben. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf den Methoden, auf denen die in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer basieren. Darüber hinaus muss ein geeignetes Probennahmesystem vorgesehen werden, das es ermöglicht, den Analyten gasförmig in die Ionenquelle zu überführen. In der Flammenanalytik typische Probennahmesysteme werden in Abschnitt 5.1.1 detailliert diskutiert; an dieser Stelle erfolgt lediglich eine kurze Beschreibung der Molekularstrahl-Probennahmesysteme.

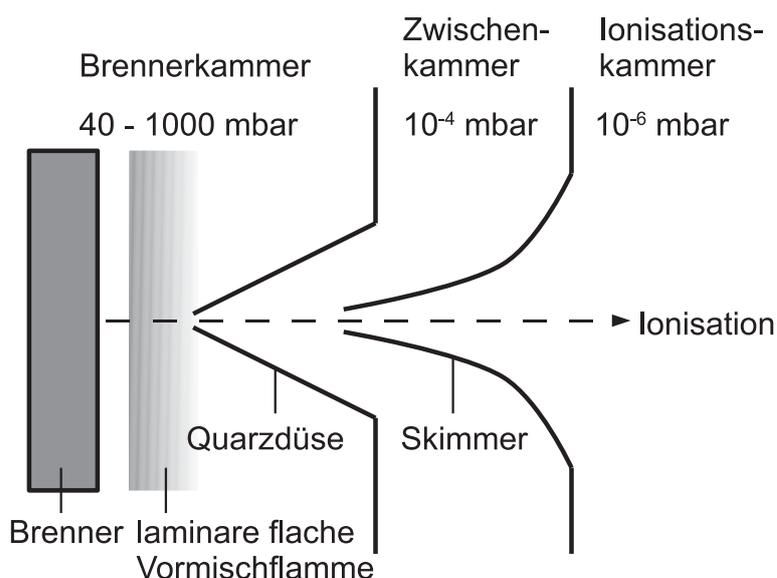


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Molekularstrahlprobennahme mit zwei differentiellen Pumpstufen.

2.2.1 Molekularstrahlprobennahme

In der Massenspektrometrie zur Flammenanalytik hat sich neben dem quantitativen Nachweis von unreaktiven Abgasspezies vor allem die Molekularstrahlprobennahme etabliert. Im Unterschied zur Analyse stabiler Abgasspezies über Massenspektrometrie oder auch Gaschromatographie gestattet dieses Verfahren die Entnahme reaktiver Intermediate. Der Analyt wird über mehrere differentielle Pumpstufen in einen Molekularstrahl überführt, in welchem die mittlere freie Weglänge der Analytmoleküle groß ist gegenüber den geometrischen Dimensionen des Probennahmesystems.^[15] Reaktionen des Analyten im Prozess der Probennahme werden dadurch vermieden, so dass die Zusammensetzung der schließlich ionisierten Gasprobe identisch ist mit der Zusammensetzung am Ort der Probennahme.

Bei der Verwendung laminarer Vormischflammen wird entlang einer Achse, die senkrecht zur Brenneroberfläche orientiert ist, mit einer Düse ein Teil des Gasgemisches entnommen und auf einen Druck von 10^{-4} mbar expandiert (Abb. 2.3). Der zentrale Teil dieses Gasstrahls wird durch einen Skimmer ausgeblendet und in einen Molekularstrahl überführt, welcher bei 10^{-6} mbar ionisiert wird. Durch Variation des Brenner–Düse-Abstandes können so Gasproben an unterschiedlichen Positionen der eindimensionalen Flamme entnommen und die in Abb. 2.1 c gezeigten höhenabhängigen Molenbruchprofile für unterschiedliche Spezies gemessen werden. Als Material für die Düse kommt typischerweise Quarzglas zur Anwendung, welches sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und geringe Wärmeleitung auszeichnet und daher die Flamme bei der Probennahme nur

wenig stört. Skimmer in Molekularstrahlapparaturen sind aus Metallen wie Nickel oder Kupfer gefertigt, die sich durch elektrolytische Abscheidung leicht in der gewünschten Form und in geringer Materialstärke realisieren lassen.^[30] Detailliertere Untersuchungen zu den unterschiedlichen Einflussparametern bei der Molekularstrahlprobennahme werden in Kap. 5 präsentiert.

2.2.2 Ionisation

- Bei der *Elektronenionisation* (EI) wird durch Kollision des Analyten mit einem hochenergetischen Elektron ein weiteres Elektron aus dem Molekül entfernt und so ein Kation erzeugt.
- Die *Photoionisation* (PI) erfolgt durch Anregung eines Elektrons über die Ionisationsgrenze mittels elektromagnetischer Strahlung.

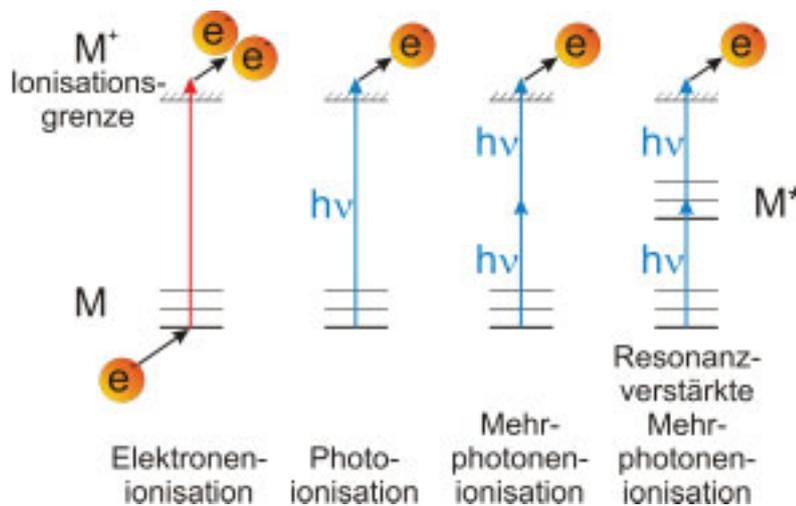


Abbildung 2.4: Ionisationsmethoden in der Massenspektrometrie.

Zur Ionisation der entnommenen Gasprobe werden in der Flammenanalytik vorwiegend zwei Verfahren angewandt, die in Abb. 2.4 visualisiert sind:

Da Flammen typischerweise Pyrolyseprodukte des Brennstoffes und reaktive Spezies wie Radikale enthalten, deren Zusammensetzung mit den typischen Fragmentationen massenspektrometrischer Prozesse (Alkyl-Radikale, etc.) identisch sind, muss die massenspektrometrische Flammenanalytik weitestgehend fragmentierungsfrei erfolgen. Dementsprechend sollte die übertragene Energie nicht wesentlich über den Ionisierungsenergien der relevanten Spezies (8 – 20 eV) liegen. Die geforderte Energie ist damit deutlich geringer als in der konventionellen organisch-chemischen EI-Massenspektrometrie (70 eV).