

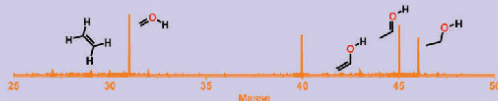


Tina Kasper (Autor)

Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik in Flammen oxygenierter Brennstoffe

Tina Kasper

Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik in Flammen oxygenierter Brennstoffe



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1752>

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 Einleitung

Dem weltweit steigenden Energiebedarf stehen eine Verknappung der Ressourcen und Forderungen nach dem Schutz der Umwelt und des Weltklimas gegenüber. Diese Problematik stellt die treibende Kraft für Veränderungen der Energieversorgung dar. Trotzdem werden nach einer Prognose der International Energy Agency (IEA) 90 % des Anstiegs des Energiebedarfs bis 2030 durch fossile Energieträger gedeckt werden [1]. Während für die Verwendung von Biomasse zur Energiegewinnung im häuslichen Bereich, d.h. zum Kochen oder Heizen, insbesondere in Entwicklungsländern aufgrund von steigenden Einkommen und Urbanisierung ein Rückgang prognostiziert wird, könnte sich der Anteil der *Biokraftstoffe* als Treibstoffe bzw. Treibstoffzusätze im Transportsektor bis 2030 vervierfachen [1]. Zu den Biokraftstoffen zählen flüssige Kraftstoffe wie Ethanol oder Biodiesel und gasförmige Treibstoffe wie Biogas oder Wasserstoff, die aus landwirtschaftlichen Quellen gewonnen werden. Neben der Schonung der fossilen Ressourcen bietet die Verwendung von Biokraftstoffen den Vorteil, langfristig zu einer Reduktion der Emissionen des Treibhausgases CO₂ beitragen zu können. Daher existieren in einigen Ländern Programme und gesetzliche Maßnahmen, die die Nutzung von Biokraftstoffen fördern sollen. Hierzu zählen z.B. der *Clean Air Act* in den USA [2] von 1990 und das *Biokraftstoffquotengesetz* [3], das vom deutschen Bundestag im Herbst 2006 beschlossen wurde.

Ethanol kann durch die Fermentierung von Stärke z.B. aus Getreide, Pflanzenfasern, Zuckerrohr und Holz hergestellt werden [4]. Gegenüber anderen Biokraftstoffen hat es den Vorteil, flüssig zu sein, so daß es zum Betrieb geringfügig technisch veränderter Verbrennungsmotoren geeignet ist und ohne Änderungen des Vertriebsnetzes angeboten werden kann. Es kann direkt oder umgewandelt zu Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) als Additiv zu Benzin verwendet werden. Während in früheren Studien [5] der hohe energetische Aufwand bei der Produktion von Ethanol und der im Vergleich zu Benzin geringere

Heizwert zu einer bestenfalls ausgeglichenen Energiebilanz für die Erzeugung und Verbrennung von Ethanol geführt haben, kommen neuere Studien mehrheitlich zu positiven Energiebilanzen [6].

Die Verbrennung von Ethanol und anderen oxygenierten (Bio-)Kraftstoffen gilt zudem als besonders schadstoffarm und stellt unter diesem Gesichtspunkt eine attraktive Alternative zu herkömmlichen Kraftstoffen dar. Insbesondere wird eine Verringerung von CO, NO_x und Ruß beobachtet [7]. In einigen Studien nehmen jedoch die Emissionen von regulierten Aldehyden und unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu [8].

Die detaillierte Untersuchung von Verbrennungsprozessen wird inzwischen als eine wesentliche Voraussetzung dafür angesehen, das Optimierungspotential im Hinblick auf Schadstoffreduktion und Effektivität auszuschöpfen. Die Kopplung von physikalischen und chemischen Phänomenen macht die Verbrennung allerdings zu einem außerordentlich komplexen Vorgang. Daher werden bei der Erforschung von Verbrennungsprozessen häufig Modellsysteme untersucht, bei denen einzelne Aspekte im Vordergrund stehen, z.B. die quantitative Bestimmung von Flammenbestandteilen oder die Wechselwirkung von turbulenten Strömungen mit chemischen Prozessen. Die Reaktionsmechanismen von Verbrennungsvorgängen sind ebenfalls recht kompliziert und involvieren je nach Brennstoff Hunderte verschiedener Spezies und Reaktionen, wobei Radikalreaktionen dominieren. Daher werden für systematische Untersuchungen zur Verbrennungschemie häufig Modellbrennstoffe herangezogen, die wesentliche Charakteristika der komplexen Brennstoffgemische realer Kraftstoffe erfüllen und die Zahl der beteiligten Spezies beträchtlich reduzieren. Anhand quantitativer Messungen der Konzentrationen im Idealfall möglichst vieler Verbrennungsintermediate lassen sich wichtige Rückschlüsse auf den Verbrennungsmechanismus ziehen. Ein experimentell validierter Submechanismus kann dann in Folgeschritten auf komplexere Verbrennungssituationen übertragen werden.

Um Verbrennungsprozesse *in situ* zu untersuchen, haben sich laserspektroskopische und massenspektrometrische Verfahren bewährt. Optische Verfahren, z.B. Laser-Induzierte Fluoreszenz, Raman-Spektroskopie oder Absorptionsspektroskopie, besitzen den Vorteil, berührungslos zu arbeiten und das Untersuchungsobjekt daher nicht zu beeinflussen. Sie sind häufig sehr sensitiv und damit gut geeignet, auch Spezies, die nur in geringen Konzentrationen bei der Verbrennung vorkommen, nachzuweisen. Die experimentellen Methoden müssen jedoch an die optischen Eigenschaften der zu untersuchenden Spezies

angepaßt werden, meist sind sie zudem auf kleine Moleküle beschränkt. Für die massenspektrometrischen Messungen sind keine Vorkenntnisse über die Eigenschaften der Verbrennungsspezies nötig, es besteht keine prinzipielle Einschränkung bezüglich der Größe der Moleküle, und häufig gelingt ein simultaner und trotzdem sensitiver Nachweis der Verbrennungsintermediate und -produkte. Sie sind somit sehr gut für eine detaillierte und vollständige Analyse von Verbrennungsprozessen geeignet. Allerdings müssen Störungen des Verbrennungsprozesses durch die Probenentnahme in Kauf genommen werden.

Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Verbrennungschemie von Alkoholen als prototypischen Biokraftstoffen untersucht werden. Als Modellbrennstoffe werden Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol verwendet. Um die Wechselwirkung von Strömungsdynamik und Flammenchemie zu vereinfachen, werden ausschließlich laminare Niederdruck-Flammen untersucht. Diese Flammen sind für die Aufklärung der Verbrennungschemie besonders geeignet, da sich die Temperatur und die Konzentrationen der Flammenspezies nur mit der Distanz zur Brenneroberfläche verändern. Die Konzentrationsverläufe in ebenen, laminaren Vormischflammen werden als sogenannte Höhenprofile dargestellt. Die räumliche Abfolge der Höhenprofile der Verbrennungsintermediate beschreibt den zeitlichen Ablauf der Oxidation des Brennstoffs. Diese Daten bilden die Datenbasis für die Validierung und Entwicklung von Verbrennungsmechanismen.

Für die Untersuchungen wird die in der Verbrennungsanalytik bereits gute etablierte Molekularstrahlmassenspektrometrie eingesetzt. Bei dieser Analysemethode handelt es sich um eine invasive Technik, bei der der Flamme mit Hilfe einer Quarzdüse eine Gasprobe entnommen und massenspektrometrisch analysiert wird. Durch eine Probenentnahme an verschiedenen Positionen entlang der Strömungsrichtung der Flamme werden die für laminare Flammen charakteristischen Höhenprofile erstellt. Um Radikale nachweisen zu können, müssen die Flammenreaktionen bei der Probenentnahme unterbrochen werden. Dies geschieht durch eine schnelle Expansion der Gasprobe, bei der sich ein Molekularstrahl ausbildet und die Zahl der reaktiven Stöße der Teilchen abnimmt. Die Massenanalyse geschieht nach der Ionisation durch Elektronen oder VUV-Photonen mit einem Time-of-Flight-Massenanalysator.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene MBMS-Geräte verwendet. Bei dem einen Gerät findet die Ionisation durch Elektronen statt. Es verfügt über eine ausgezeichnete Massenauflösung, so daß die Flammenspezies leicht an ihrer exakten Masse identifiziert werden können. Die Messungen an der zweiten Apparatur finden im Rahmen einer Kooperation mit der Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories in Livermore, der Cornell University und der University of Massachusetts, Amherst an der Endstation 3 der Advanced Light Source (ALS) des Synchrotrons der Lawrence Berkeley National Laboratories statt. Hier wird erstmalig monochromatisierte VUV-Synchrotronstrahlung zur Ionisation der Flammenspezies eingesetzt. Aufgrund der im Vergleich zu den Elektronen sehr schmalen Energieverteilung der VUV-Photonen, treten bei der Photoionisation weniger Fragmentierungsreaktionen auf. Dies ist ein großer Vorteil, da Fragmentierungsprozesse gerade bei schwachen Bindungen eine quantitative Datenauswertung erheblich erschweren. Eine Besonderheit bei den Photoionisationsmessungen ist die Möglichkeit Isomere selektiv zu ionisieren und so erstmals isomerspezifische Informationen über den Verbrennungsprozeß zu erhalten. Die Selektivität beruht auf den verschiedenen Ionisationspotentialen der unterschiedlichen Flammenspezies, da bei gegebener Ionisationsenergie nur die Substanzen ionisiert werden, deren Ionisationspotentiale unter der gewählten Photonenenergie liegen.

Die Arbeit soll mehrere Ziele verfolgen: Die Messungen sollen erstmals eine Datenbasis für die Entwicklung und Validierung von Verbrennungsmechanismen von Alkoholen bereitstellen, die im Hinblick auf die Verbrennung biogener Kraftstoffe dringend benötigt werden. Die eingesetzten Methoden eignen sich in besonderer Weise, spezifische Zerfalls- und Oxidationswege in Abhängigkeit von der Brennstoffstruktur zu untersuchen. Daher soll durch die Wahl von zwei isomeren Brennstoffen – 1-Propanol und 2-Propanol – die Leistungsfähigkeit der isomerspezifischen Detektion getestet werden. Weiterhin können durch den Vergleich von Flammen, die unter identischen Bedingungen in beiden Apparaturen untersucht werden, Rückschlüsse auf die Vergleichbarkeit der Messungen, auf apparative Unterschiede und Verbesserungsmöglichkeiten der Kalibrations- und Auswertungsstrategien gezogen werden. Die dabei entwickelten Prozeduren ermöglichen eine stringente Analyse möglicher Fehlerquellen und tragen damit zu einer kritischen Einschätzung der Vertrauenswürdigkeit solcher Messungen bei, denen gerade bei der erstmaligen Verfügbarkeit der Konzentrationsdaten aus Familien von Alkohol-Flammen

eine große Bedeutung für die Entwicklung von Verbrennungsmechanismen zukommt. Diese Mechanismen fließen in zunehmendem Maße in die Computer gestützte Entwicklung von Verbrennungsmaschinen mit hoher Effizienz bei gleichzeitig verringerten Schadstoffemissionen ein.