

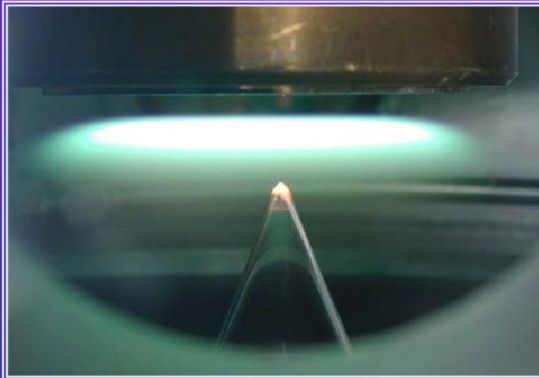


Michael Kamphus (Autor)

**Resonanzverstärkte Mehrphotonen-
Ionisationsmassenspektrometrie zur Analytik
aromatischer Verbindungen in brennstoffreichen
Flammen**

Michael Kamphus

Resonanzverstärkte Mehrphotonen-
Ionisationsmassenspektrometrie zur
Analytik aromatischer
Verbindungen in brennstoffreichen
Flammen



 Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2643>

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

Trotz der Anstrengungen, in Deutschland regenerative Energieformen wie Wind-, Wasser- und Solarenergie zu fördern, wird die Verbrennung fossiler Brennstoffe auch in den nächsten Jahren eine äußerst wichtige Energiequelle bleiben. Prognosen der *International Energy Agency* (IEA) im *World Energy Outlook 2002* [1] zeigen, dass die Verbrennung von Öl, Gas und Kohle 2030 immer noch den größten Teil zur Deckung des Energiebedarfs beitragen wird (s. Abb. 1.1).

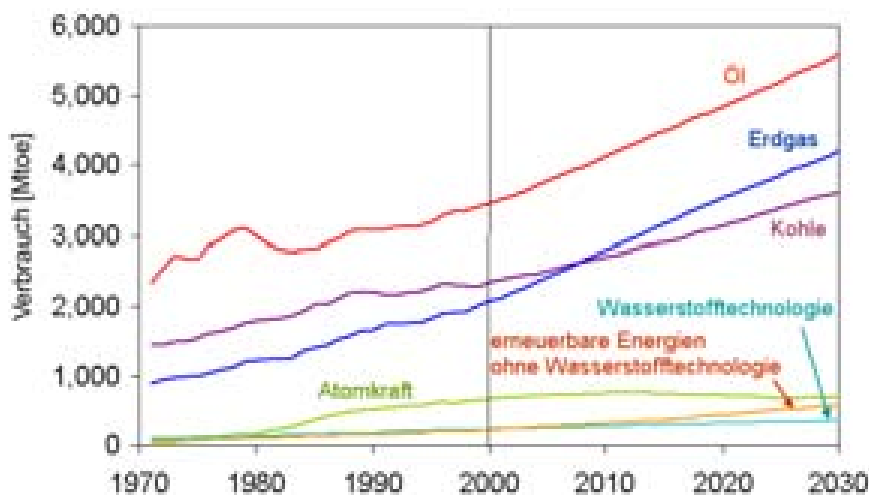


Abb. 1.1: Prognose für den Weltprimärenergiebedarf in *million tons of oil equivalent* (Mtoe), aus [1]. Demnach wird der absolute Gasverbrauch am stärksten wachsen, relativ gesehen werden die erneuerbaren Energien ohne Wasserstofftechnologie am stärksten wachsen. Öl bleibt jedoch weiterhin die wichtigste Energiequelle.

Die Kernenergie hat in Deutschland aufgrund der aktuellen Gesetzgebung keine langfristige Perspektive [2]. Bis zum Jahr 2020 soll der Großteil der Kernkraftwerke vom Netz gehen. Zur zukünftigen Deckung des Strombedarfs existieren zwei Szenarien, zum einen der Einsatz von Gas- und Kohlekraftwerken, zum anderen der Einsatz von Gas

und erneuerbaren Energien. Die Atomkraft soll in Deutschland demzufolge größtenteils durch Verbrennung von Gas ersetzt werden.

Die Kernfusion kann frühestens in fünfzig Jahren wirtschaftlich nutzbare Energie liefern [3]. Zur Zeit wird der Bau des ersten internationalen Experimentalreaktors ITER, mit dem es physikalisch und technisch möglich sein soll, aus der Kernverschmelzung Energie zu gewinnen, geplant [4]. Weiterhin besteht die Möglichkeit, durch die Verbrennung nachwachsender Rohstoffe CO₂-neutral Energie zu gewinnen. Laut Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. [5] könnten in Deutschland bis zu 17% des Gesamtbedarfs an Energie und Wärme aus Biomasse abgedeckt werden. Die Verbrennung sowohl fossiler als auch nachwachsender Rohstoffe wird also auf lange Sicht eine der Hauptenergiequellen bleiben. Durch genaue Erforschung des Verbrennungsprozesses könnte es gelingen, die Energiegewinnung effizienter und mit wesentlich geringerer Schadstoffproduktion zu gestalten.

Dies ist umso wichtiger, als Länder wie Indien und China mit sehr großer Bevölkerung in den nächsten Jahren einen Lebensstandard erreichen werden, der mit einem höheren pro-Kopf-Verbrauch an Energie einhergeht. Laut IEA werden 62% des Zuwachses des Weltenergiebedarfs zwischen 2000 und 2030 durch Entwicklungsländer besonders in Asien verursacht [1]. Würden diese Länder ohne technologische Unterstützung Energie produzieren, so würde das eventuell mit unvorhersehbaren Folgen für das Klima geschehen.

Die Verbrennung ist ein äußerst komplexer Vorgang, bei dem physikalische und chemische Phänomene gekoppelt sind. Diese Komplexität macht es im Moment noch unmöglich, den Verbrennungsprozess in seiner Gesamtheit zu erforschen oder gar zu verstehen. Aus diesem Grund werden sehr häufig die chemischen von den physikalischen Phänomenen, wie zum Beispiel der Turbulenz, getrennt untersucht, obwohl alle technischen Verbrennungen turbulente Prozesse sind.

Die Chemie der Verbrennung umfasst ein breites Spektrum an Reaktionen, wobei die meisten Radikalreaktionen sind. Die magere bis stöchiometrische Verbrennung ($\phi < 1$) ist in technischen Prozessen vorherrschend, um die Produktion von Schadstoffen wie Ruß, aber auch die Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Besonders bei nicht vorgemischter und instabiler Verbrennung läßt sich die brennstoffreiche oder rußende Verbrennung nicht vermeiden. In diesem Fall bilden sich aus kleinen Brennstoffmolekülen (C₆ bis C₉ bei technisch relevanten Brennstoffen) große aromatische Strukturen, die sich im weiteren Verlauf zu Rußpartikeln im Nanometerbereich zusam-

menlagern. Dieser Aufbau großer Strukturen ist nicht nur als unerwünschter Nebeneffekt bei der Verbrennung zu sehen, der zur Emission von Schadstoffen führt, sondern auch ein gewünschter Industrieprozess, bei dem *carbon black* als Füllmaterial für Autoreifen oder als Toner für Kopierer, Drucker und Faxgeräte gewonnen wird.

Wie die Verbrennung ist auch die Rußbildung ein hoch komplexer chemischer Vorgang [6], der immer noch nicht vollständig verstanden ist. Ein Grund dafür ist, dass bei der Entstehung von Ruß innerhalb weniger Millisekunden einzelne Moleküle mit einigen wenigen Atomen in Partikel mit Dimensionen im Hundert-Nanometer-Bereich übergehen. Deshalb müssen verschiedenste Analysetechniken eingesetzt werden, um den gesamten Rußbildungsprozess zu verstehen.

Rußteilchen im Nanometerbereich werden mit elektronenmikroskopischen Techniken [7], Lichtstreuung [8] und mittlerweile auch mit *atomic force microscopy* (AFM) [9] untersucht. Für den Bereich der großen polycyclischen Kohlenwasserstoffe (PAH) wurde erfolgreich die Molekularstrahlmassenspektrometrie eingesetzt [10]. Für kleine Moleküle haben sich die optischen Methoden durchgesetzt, aber auch hier liefert die Massenspektrometrie wertvolle Ergebnisse. Eine umfassende Übersicht über aktuelle in der Verbrennung eingesetzte Analytikmethoden geben K. KOHSE-HÖINGHAUS und J. B. JEFFRIES [11].

Die Massenspektrometrie ist nicht nur für die Überwachung großtechnischer Prozesse immer wichtiger geworden, sie bietet auch der Automobilindustrie die Möglichkeit, Motorenabgase zu untersuchen. Die bisher angewandte Technik, Abgase über längere Zeiträume durch Filter zu leiten und den Schwärzungsgrad des Filters zu messen, ist für moderne Dieselmotoren mit hohen Einspritzdrücken nicht mehr praktikabel, denn durch den hohen Einspritzdruck werden die Rußpartikel so klein, dass sie nicht mehr in den Filtern aufgehalten werden. Außerdem besteht bei der Filtertechnik nicht die Möglichkeit, unterschiedliche Fahrzyklen zu testen, da eine Mittelung über den gesamten Messzeitraum erfolgt. Hier kann die Massenspektrometrie als on-line-Methode Abhilfe schaffen [12]. Es können PAH, die sich an die kleinen Rußteilchen angelagert haben, detektiert werden. Dies ist umso wichtiger, als das Gefährdungspotential der PAH durch die sehr gute Lungengängigkeit der kleineren Rußpartikel verstärkt wird.

Eine wichtige Ergänzung der experimentellen Daten aus massenspektrometrischen Messungen bieten Modellierungen. Dabei wird versucht, alle für die Verbrennung wichtigen Reaktionen in einem Modell zu vereinen und damit Prozesse wie die Rußbildung wiederzugeben. Die Ergebnisse der Modellierung lassen sich mit Hilfe experimenteller Daten

beurteilen und verbessern. Die Modelle können darüber hinaus dazu beitragen, interessante Fragestellungen aufzuzeigen und die Experimente mit neuen Problemstellungen zu konfrontieren.

Es gibt also eine große Menge unterschiedlicher Arbeitsgebiete sowohl experimentell als auch theoretisch, die alle ihren Beitrag zum Gesamtverständnis der Rußbildung beitragen. Trotz der erfolgreichen und stetigen Arbeit vieler Arbeitsgruppen zu diesem Thema ist es aber immer noch nicht gelungen, die Rußbildung vollständig zu verstehen.

Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Moleküle, die in einem frühen Stadium der Rußbildung eine wichtige Rolle spielen, untersucht. Hierfür wird die Massenspektrometrie mit einer Molekularstrahlprobenentnahme als experimentelle Technik verwendet. Da im Massenbereich über 78 amu (Benzol) nur sehr wenige Messungen existieren, um Modelle zu testen, wird hier der Massenbereich zwischen 78 amu und 202 amu (Pyren) untersucht. Benzol ist der erste aromatische Ring und spielt deshalb beim Aufbau von PAH-Strukturen eine entscheidende Rolle. In vielen Modellen erfolgt der Übergang von der Betrachtung diskreter Moleküle zur Betrachtung von Rußpartikeln durch eine irreversible Reaktion von zwei Pyrenmolekülen [13].

Für den Nachweis dieser aromatischen Moleküle sind optische Methoden wie Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF), kohärente anti-Stokes Ramanspektroskopie (CARS), *cavity ring-down spectroscopy* (CRDS) oder Ramanspektroskopie aufgrund ihrer breiten optischen Absorptionsbanden kaum einsetzbar. Deshalb hat sich die Massenspektrometrie für diesen Größenbereich durchgesetzt. Die Probe wird dabei mit Hilfe einer Molekularstrahlapparatur entnommen und auf Massenspektrometerbedingungen (etwa 10^{-6} mbar) expandiert. Die Ionisation der Moleküle erfolgt durch einen REMPI-Prozess, der im Vergleich zur *electron impact* (EI)-Ionisation eine sehr hohe Empfindlichkeit für aromatische Verbindungen besitzt. Ein weiterer Vorteil im Vergleich zur EI-Ionisation besteht in der geringen Fragmentierung. Diese Kombination aus Molekularstrahlmassenspektrometrie und REMPI wurde in der Arbeitsgruppe von K.-H. HOMANN erfolgreich zur Analyse von C_{20} bis C_{70} -Spezies, unter anderem Fullerenen, in Flammen eingesetzt [10].

Obwohl die Detektion von Benzol mit Hilfe von (1+1) REMPI-Massenspektrometrie ab Mitte der siebziger Jahre sehr intensiv untersucht worden ist [14–16], wurde diese Technik bisher kaum für die Analyse der Flammenchemie, insbesondere im Hinblick

auf kleine aromatische Verbindungen, eingesetzt. Bisherige REMPI-Messungen dienten größtenteils zur spektroskopischen Untersuchung ausgewählter Moleküle. Dazu werden Überschallmolekularstrahlen eingesetzt, in denen die Moleküle auf eine Rotations- und Vibrationstemperatur von nur wenigen Kelvin abgekühlt werden, wodurch die Spektren dieser Moleküle wesentlich übersichtlicher werden und somit besser interpretiert werden können.

Die hier eingesetzte Technik zur Bildung eines Molekularstrahls hat primär nicht die Abkühlung des Molekularstrahls, sondern die optimale Probenentnahme aus einer Flamme zum Ziel. Auf der einen Seite darf die Düse, mit der die Probe entnommen werden soll, die Flamme nur wenig stören. Auf der anderen Seite soll die Ausbildung des Molekularstrahls möglichst frei erfolgen. Deshalb haben sich Düsen mit einem Öffnungswinkel von etwa 45° durchgesetzt. Die Flammen brennen bei 50 mbar, um eine Auflösung der Flammenfront zu ermöglichen. Damit erfolgt die Expansion ausgehend von geringeren Drücken, im Gegensatz zu Überschallexperimenten, die mit Vordrücken von zwei bis teilweise über zehn bar arbeiten. Wie sich diese Bedingungen auf die Abkühlung der Moleküle auswirkt, ist eine besonders wichtige Frage, da alle Messungen in Flammen aufgrund unterschiedlicher Temperaturen im Molekularstrahl eventuell korrigiert werden müssen. Ein genaues Wissen über die Temperatur im Molekularstrahl ist für grundzustandsselektive Ionisationsmethoden wie REMPI aber auch Vakuumultraviolett (VUV)-Ionisation notwendig, um Flammenmessungen richtig interpretieren zu können. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit die Rotationstemperatur von NO und Benzol im Molekularstrahl, der aus einer Flamme Proben entnimmt, gemessen, um festzustellen, ob bei Flammenmessungen Temperaturkorrekturen notwendig sind.

Für Spezies, die unter Standardbedingungen flüssig oder gar fest sind, wie die hier untersuchten PAH und weitere kleine aromatische Verbindungen, ist die Bestimmung von absoluten Konzentrationen aufgrund des geringen Dampfdrucks nicht trivial. Aus diesem Grund wird die Konzentrationskalibration von Speziesprofilen untersucht, indem eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Herstellung von Gasmischungen aromatischer Verbindungen für Benzol mit einem kommerziellen Testgas verglichen wird. In diesem Zusammenhang wird auch die bisher eingesetzte Kalibrationstechnik für Benzol kritisch überprüft.

Darüber hinaus werden die Profile für kleine aromatische Verbindungen bzw. PAH im Massenbereich von 78 amu bis 202 amu für zwei unterschiedliche Brennstoffe gemessen. Propen als Vertreter ungesättigter, linearer Brennstoffe mit drei C-Atomen und Cyclo-

penten als Vertreter ungesättigter, cyclischer Brennstoffe mit fünf C-Atomen werden dafür mit gleichem C/O-Verhältnis und gleicher Kaltgasgeschwindigkeit bei 50 mbar verbrannt. Die Profile für die beiden Flammen sollen Akzentuierungen für bestimmte Spezies aufzeigen. Mit Hilfe dieser Daten können aktuelle Rußbildungsmodelle überprüft und gegebenenfalls verbessert werden.

2 Grundlagen

2.1 Rußentstehung

Findet eine Verbrennung nicht unter stöchiometrischen Bedingungen ($\phi = 1$) sondern im brennstoffreichen oder fetten Bereich ($\phi > 1$) statt, so bildet sich Ruß. Bei diesem komplexen chemischen Vorgang entstehen aus kleinen Brennstoffmolekülen und dem Oxidator über intermediär gebildete aromatische Kohlenwasserstoffe und PAH Rußteilchen im Nanometerbereich.

2.1.1 Wichtige Schritte bei der Rußbildung

Der Aufbau von Ruß, komplexen dreidimensionalen Strukturen aus Kohlenstoff, läßt sich in mehrere Bereiche einteilen. Einen Überblick über die Rußentstehung zeigt Abbildung 2.1. Aus dem Brennstoffmolekül, hier Pentan, entstehen durch Fragmentierungsreaktionen kleine Radikale. Durch die Reaktionen dieser Radikale bilden sich die ersten aromatischen Verbindungen. Eine besondere Rolle spielt dabei Benzol, da es die einfachste aromatische Verbindung ist. An die monocyclischen aromatischen Verbindungen lagern sich weitere Fragmente an. Die Moleküle wachsen zunächst zweidimensional, und es entsteht eine Vielzahl unterschiedlicher PAH. Ein wichtiger Wachstumsprozess für PAH ist der HACA-Mechanismus, bei dem das Wachstum der PAH durch die Reaktionsfolge von Abstraktion eines Wasserstoffatoms und der anschließenden Addition eines Acetylenmoleküls an die radikalische Position stattfindet [18]. Diese Reaktionssequenz ist unabhängig vom Brennstoff. Modellierungen haben gezeigt, dass das schnelle Wachstum von PAH nicht allein durch den HACA-Mechanismus erklärt werden kann [19,20]. So müssen auch Reaktionen von anderen kleinen Kohlenwasserstoffen mit aromatischen Verbindungen berücksichtigt werden, je nach Struktur des eingesetzten Brennstoffs. Kombinatorische Reaktionen, wie zum Beispiel die Dimerisierung zweier Phenylradikale zum Biphenyl,