



Christian Kühn (Autor)

**Untersuchungen zur Kinetik von Reaktionen
zwischen OH-Radikalen und oxygenierten
Kohlenwasserstoffen mittels laserinduzierter
Fluoreszenzspektroskopie**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8648>

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>

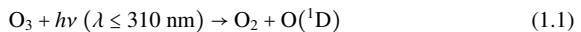
1 Allgemeine Einleitung

In Anbetracht der derzeitigen globalen Herausforderungen und Probleme in Bezug auf den Klimawandel und einem deshalb im heutigen Bewusstsein verstärkten Fokus auf nachhaltige, klimafreundliche und ressourcensparende Energiegewinnung und -speicherung, findet eine zunehmende Abkehr von der Nutzung fossiler Brennstoffe statt. Deshalb fällt der Blick heutzutage mehr denn je auf nachhaltig erzeugbare Biokraftstoffe mit geringer CO₂-Emmission als Alternative.

Da der Klimawandel ein wichtiges Element unserer Motivation hinsichtlich der hier durchgeführten Experimente ist, ist nicht nur die Verbrennung und Effizienz der zukunftsfähigen Biokraftstoffe, sondern auch deren Reaktionsverhalten in der Atmosphäre von Interesse.

Die Reaktion der Biokraftstoffe mit Hydroxyl-Radikalen (OH-Radikalen), welche sowohl bei motorrelevanter Energienutzung als auch atmosphärischem Abbau eine wichtige Rolle spielen, ist deshalb von großer Bedeutung.

OH-Radikale werden in der Atmosphäre erzeugt, indem Ozon (O₃) durch natürliches Sonnenlicht im nahen Ultraviolett bei Wellenlängen kleiner als 310 nm gespalten wird (Gleichung 1.1) und das dadurch gebildete angeregte Singulett-Sauerstoffatom in einer Folgereaktion z. B. mit Wasser zwei OH-Radikale erzeugt (Gleichung 1.2) [1], wobei jedoch viel des durch (1.1) entstandenen angeregten Sauerstoffs nach Desaktivierung mit verschiedenen Stoßpartnern wieder zu Ozon zurückreagiert (Gleichungen 1.3 und 1.4) [1–3].



Die durchschnittliche OH-Konzentration in der Atmosphäre beträgt tagsüber etwa 10⁶

Teilchen pro cm^3 [1].

Im Gegensatz zu den herkömmlichen, in fossilen Brennstoffen vorhandenen Kohlenwasserstoffen sind bei nachhaltigen Biokraftstoffen das kinetische Verhalten und die Reaktionsmechanismen bei der Verbrennung vergleichsweise wenig erforscht. Zur Konstruktion gut funktionierender und effizienter Motoren, gerade in Bezug auf Produkt- und Schadstoffbildung wie z. B. Ruß, ist jedoch ein umfangreiches und tiefes Verständnis eben der zuvor genannten Reaktionsmechanismen unabdingbar. Experimentelle Untersuchungen lassen sich hierbei mit theoretischen Untersuchungen koppeln und ergänzen, um genauere und vertrauenswürdigere Ergebnisse zu erhalten.

Biokraftstoffe sind komplexe Gemische aus einer Vielzahl von organischen Verbindungen, weshalb eine direkte Modellierung des Verbrennungsverhaltens des jeweiligen Gemisches großen Aufwand erfordert.

Deshalb ist es zunächst sinnvoll, das Verhalten der wichtigsten funktionellen Gruppen zu erforschen, woraus man dann Rückschlüsse auf das charakteristische Verhalten diverser Biokraftstoffe ziehen kann.

Wichtiger Bestandteil vieler Biokraftstoffe sind Estergruppen, weshalb deren Erforschung an Bedeutung gewinnt.

In der vorliegenden Arbeit wird unter anderem deswegen das kinetische Verhalten und die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion des Esters Methylformiat (MeFo) mit OH-Radikalen durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei unterschiedlichen Temperatur- und Druckbedingungen mittels gesättigter laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) untersucht.

Bei MeFo handelt es sich um das simpelste organische Molekül mit Esterbindung. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse lassen sich damit als Strukturmodell für das Verhalten höherer Ester verwenden. Neben undeutertem MeFo wird auch das Verhalten der deuterierten Spezies MeFo-d1, MeFo-d3 und MeFo-d4 untersucht. Durch Vergleich zwischen undeutertem und deuteriertem MeFo lassen sich möglicherweise Aussagen über den Reaktionsmechanismus und insbesondere über die Position des abstrahierten H-Atoms ableiten.

Zusätzlich zu MeFo wird in dieser Arbeit auch Dimethylcarbonat (DMC) in gleicher Weise untersucht, da dessen Nutzung bei der Herstellung [4] diverser Biokraftstoffe wie auch als Biokraftstoff in Reinform diskutiert und untersucht wird [5, 6]. Die erhaltenen

Ergebnisse werden zur genaueren Überprüfung miteinander und mit Literaturwerten aus anderen Arbeiten verglichen und diskutiert.

Durch unvollständige Verbrennung von Biokraftstoffen können verschiedene Schadstoffe in die Atmosphäre gelangen. Ein möglicher Schadstoff ist Formaldehyd [1]. Formaldehyd spielt als mögliches Zwischen- und Reaktionsprodukt eine wichtige Rolle in der Atmosphären- und Verbrennungschemie, woraus ein großes Interesse an qualitativen sowie quantitativen Detektionsmethoden für Formaldehyd resultiert. Insbesondere die quantitative Detektion von Formaldehyd gestaltet sich jedoch oft als schwierig. Zur Kalibrierung der Formaldehyd-Konzentrationen bei LIF-Messungen wurde in dieser Arbeit ein Referenzsystem untersucht. Bei erfolgreicher Anwendung lassen sich damit die Formaldehyd-Ausbeuten bestimmen. Als Modellsystem für die Anwendung der Formaldehydausbeutebestimmung eignet sich die Reaktion von Ethylen mit OH-Radikalen, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Photophysikalische Grundlagen

In diesem Kapitel wird kurz auf die Grundlagen der laserinduzierten Fluoreszenz eingegangen. Dabei wurde sich an grundlegenden Lehrbüchern orientiert [7–11].

2.1.1 Optische Anregung und Folgeprozesse

Die Fluoreszenz als grundlegendes und namensgebendes Phänomen hinter der hier verwendeten „laserinduzierten Fluoreszenz-Technik“ ist ein Folgeprozess der optischen Anregung (Absorption eines Photons). Man spricht bei photophysikalischen Prozessen von Fluoreszenz, wenn eine spontanere Emission von Strahlung aus einem angeregten Teilchen (Molekül, Atom oder Radikal) stattfindet. Dabei erfolgt ein Übergang des Teilchens von dem elektronisch angeregten Zustand in einen energetisch tieferliegenden Zustand, während die nun eben freigesetzte Energie als elektromagnetische Strahlung (Photon) emittiert wird, wobei Proportionalität zwischen der Anzahl der fluoreszierenden Teilchen und der Intensität der emittierten Strahlung besteht. Somit lässt sich von der gemessenen Fluoreszenzintensität auf die Konzentration der fluoreszierenden Teilchen schließen. Dies kann bei zeitabhängiger Messung der Fluoreszenz für kinetische Messungen genutzt werden (mehr dazu in Kapitel 3.2).

Bei Betrachtung der Fluoreszenz sind zudem Konkurrenzprozesse wie der des strahlungslosen Fluoreszenzlöschens, auch Quenchen genannt, von Bedeutung, welcher bei zunehmendem Druck immer wahrscheinlicher wird. Beim Quenchen handelt es sich um eine durch inelastische Stöße mit anderen Teilchen (z.B mit einem Badgasteilchen) verursachte Abregung des Teilchens in den energetisch tieferliegenden Zustand. Die Anzahl der angeregten Teilchen und somit die Quantenausbeute der Fluoreszenz wird verringert. Die Quantenausbeute, bei Fluoreszenzprozessen auch Fluoreszenzquantenausbeute oder einfach Fluoreszenzausbeute genannt, beschreibt hierbei das Verhältnis der Anzahl emittierter und absorbierter Photonen.

Von der in dieser Arbeit verwendeten laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) spricht man, wenn die Anregung der Teilchen durch einen Laser erfolgt. Bei der LIF kann man zwischen der resonanten und der nichtresonanten Variante unterscheiden. Bei der

resonanten LIF werden die Teilchen bei der gleichen Wellenlänge angeregt bei der auch die Fluoreszenz detektiert wird. Bei der in dieser Arbeit verwendeten nichtresonanten LIF wird die Fluoreszenz bei einer größeren Wellenlänge detektiert als diejenige der Anregung. Dadurch ist es bei der nichtresonanten LIF möglich, das beim Prozess entstandene Streulicht mittels Filter oder Monochromator von der Versuchsanordnung herauszufiltern.

Mit einem Zweizustandsmodell, welches in Abbildung 2.1 dargestellt ist, lässt sich das Prinzip der Fluoreszenz einfach erläutern und visualisieren.

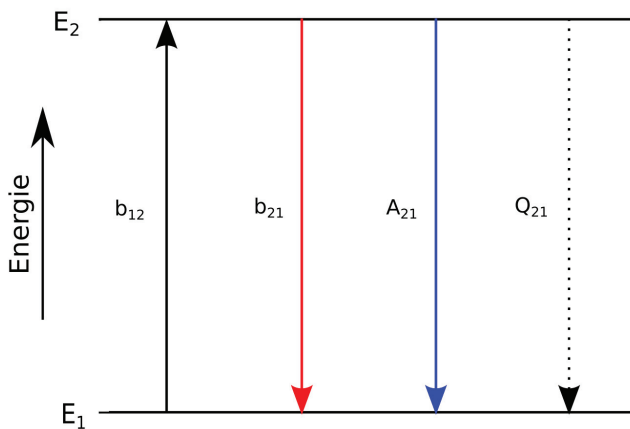


Abbildung 2.1: Zweizustandsmodell mit dem tieferliegenden Energiezustand E_1 , dem höherliegenden Energiezustand E_2 , der Absorption (b_{12}), der induzierten Emission (b_{21}), der spontanen Emission (Fluoreszenz) (A_{21}) und dem dynamischen Quenchen (Q_{21}).

Dabei müssen vier Prozesse berücksichtigt werden: die Absorption, die stimulierte und spontane Emission sowie das Fluoreszenzlöschen (Quenchen). Die Geschwindigkeit der verschiedenen Prozesse entspricht der Änderung der Anzahl der an den jeweiligen Prozessen beteiligten Teilchen. A_{21} ist die Geschwindigkeitskonstante der spontanen Emission und Q_{21} die des Quenchens. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung b_{12} bzw. b_{21} , werden mittels dem Produkt der Einstein-Koeffizienten für Absorption bzw. der induzierten Emission B_{12} und B_{21} und der spektralen Laserintensität

I_ν ermittelt:

$$b_{ij} = B_{ij}I_\nu \quad (2.1)$$

Für die Population der beiden Zustände 1 und 2 kann man nun unter Zuhilfenahme von Abbildung 2.1 differentielle Zeitgesetze festlegen:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -b_{12}N_1 + (b_{21} + A_{21} + Q_{21})N_2 \quad (2.2)$$

N_1 und N_2 stehen für die Anzahl der Teilchen in den Energiezuständen E_1 bzw. E_2 . Es wird angenommen, dass sich vor der Anregung durch den Laserpuls zum Zeitpunkt $t = 0$ alle Teilchen im Grundzustand befinden:

$$N_1(t = 0) = N_1(t) + N_2(t) \quad (2.3)$$

Unter der Annahme eines stationären Zustands für N_2 , gilt:

$$N_2 = \frac{N_1(t = 0)b_{12}}{b_{21} + b_{12} + Q_{21} + A_{21}} = \frac{N_1(t = 0)b_{12}}{b_{21} + b_{12}} \left(1 + \frac{Q_{21} + A_{21}}{b_{21} + b_{12}} \right)^{-1} \quad (2.4)$$

Wird jetzt die spektrale Sättigungsintensität I_{sat} definiert:

$$I_{\text{sat}} = \frac{Q_{21} + A_{21}}{B_{21} + B_{12}} \quad (2.5)$$

vereinfacht sich Gleichung 2.4 zu:

$$N_2 = N_1(t = 0) \frac{B_{12}}{B_{21} + B_{12}} \left(1 + \frac{I_{\text{sat}}}{I_\nu} \right)^{-1} \quad (2.6)$$

2.1.2 Gesättigte laserinduzierte Fluoreszenz

Die LIF-Intensität I_{LIF} verhält sich dabei proportional zu der Geschwindigkeitskonstanten der spontanen Emission und zum Produkt aus der Zahl der Teilchen im angeregten Zustand N_2 :

$$I_{\text{LIF}} \propto N_2 A_{21} = N_1(t=0) \frac{B_{12} \cdot A_{21}}{B_{21} + B_{12}} \left(1 + \frac{I_{\text{sat}}}{I_v}\right)^{-1} \quad (2.7)$$

Abhängig von der Intensität des Laserstrahls lassen sich hier zwei Grenzfälle festlegen: Gilt $I_v \gg I_{\text{sat}}$, dann wird die Fluoreszenzintensität unabhängig von der Laserintensität und Q_{21} :

$$I_{\text{LIF}} \propto N_1(t=0) \frac{B_{12} \cdot A_{21}}{B_{21} + B_{12}} \quad (2.8)$$

Gilt jedoch $I_v \ll I_{\text{sat}}$, wird die Fluoreszenzintensität proportional zur Intensität des eingestrahnten Laserlichts I_v :

$$I_{\text{LIF}} \propto N_1(t=0) \frac{B_{12} \cdot A_{21}}{B_{21} + B_{12}} \frac{I_v}{I_{\text{sat}}} \quad (2.9)$$

Sind die Bedingungen für den ersten genannten Grenzfall ($I_v \gg I_{\text{sat}}$) erfüllt, so spricht man von gesättigter laserinduzierter Fluoreszenz [12, 13]. Es wird deutlich, dass eine hohe Intensität des Anregungslasers in der Praxis vorteilhaft ist, da das Fluoreszenzsignal nicht von Schwankungen der Laserintensität beeinflusst wird und unabhängig von Q_{21} ist. Dadurch erhält man ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Bei geringen Laserintensitäten ($I_v \ll I_{\text{sat}}$) werden hingegen Energieschwankungen des Lasers direkt an das Fluoreszenzsignal weitergegeben. Zudem ist I_{sat} proportional zu Q_{21} und damit abhängig von der Badgaskonzentration. Um den Effekt des Quenchens so gering wie möglich zu halten, sollten möglichst ineffiziente Stoßpartner wie Helium [14, 15] als Badgas gewählt werden.

Das Zweizustandsmodell ist eine vereinfachte Darstellung und nicht geeignet, um aus der LIF-Intensität Rückschlüsse auf tatsächliche Radikalkonzentrationen zu ziehen. Da im Rahmen dieser Arbeit nur unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung gemessen wurde, ist eine genaue Kenntnis der Radikalkonzentration jedoch nicht nötig.

2.1.3 Photodissoziation, Erzeugung von Radikalen

Unter der Photodissoziation, häufig auch Photolyse genannt, versteht man die durch Absorption von Licht ausgelöste Dissoziation bzw. Spaltung einer oder auch mehrerer chemischer Bindungen eines Moleküls. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten wird zur Bildung der gewünschten Radikale eine Photodissoziation mittels eines gepulsten Lasers durchgeführt, weshalb hierbei auch von einer Laserblitzlichtphotolyse gesprochen werden kann.

Von Bedeutung bei diesem Experiment ist eine gute Abschätzung der Konzentration der erzeugten Radikale durch die Laserblitzlichtphotolyse. Dies lässt sich mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes bewerkstelligen [16–18].

Laut dem Lambert-Beer'schen Gesetz gilt demnach für die Änderung der Intensität monochromatischer Strahlung bei Durchquerung eines Objektes mit endlicher Länge dl folgender Ausdruck:

$$dI = -\sigma_{\lambda}(T)cI dl \quad (2.10)$$

Mit der Länge l , der Konzentration c der vom Laser durchquerten Phase und dem wellenlängen- und temperaturabhängigem Absorptionskoeffizienten $\sigma_{\lambda}(T)$. Nun kann man über die gesamte Länge der Reaktionszelle integrieren

$$\int_{I_0}^{I_1} \frac{1}{I} dI = \int_0^l -\sigma_{\lambda}(T)c dl. \quad (2.11)$$

Geht man nun noch von einer durchgehend homogenen Konzentrationsverteilung der zu durchquerenden Phase aus, so ergibt sich:

$$\ln \frac{I_1}{I_0} = -\sigma_{\lambda}(T)cl. \quad (2.12)$$

Mit $I_a = (I_0 - I_1)$ als der absorbierten Intensität lässt sich 2.12 somit schließlich folgendermaßen umformen:

$$I_a = I_0(1 - \exp(-\sigma_{\lambda}(T)cl)). \quad (2.13)$$

Um nun die Konzentration der angeregten Teilchen c_{ang} zu bestimmen ist es sinnvoll, zuerst die Anzahl der absorbierten Photonen pro Fläche und Zeit zu ermitteln. Um dies zu erreichen kann man 2.13 durch die absorbierte Energie pro Photon (angenommen dass pro Teilchen nur ein Photon absorbiert wird) teilen und die Laserfluenz F_L als Strahlungsenergie pro Puls und Fläche hinzufügen. Man erhält somit für die Konzentration der angeregten Teilchen:

$$c_{\text{ang}} = \frac{F_L(1 - \exp(-\sigma_{\lambda}(T)cl))}{hl \frac{c_{\text{Licht}}}{\lambda}} \quad (2.14)$$

mit $E = h \frac{c_{\text{Licht}}}{\lambda}$.

Nicht jedes der angeregten Teilchen muss zwingend eine Photodissoziation eingehen, somit muss man zur Bestimmung der für die Reaktion gewünschten Radikale eine Quantenausbeute ϕ einführen, welche hier den Anteil der Radikalkonzentration von der Konzentration der gesamten angeregten Teilchen beschreibt:

$$c_{\text{rad}} = c_{\text{ang}}\phi = \frac{F_L(1 - \exp(-\sigma_{\lambda}(T)cl))}{hl \frac{c_{\text{Licht}}}{\lambda}}\phi. \quad (2.15)$$