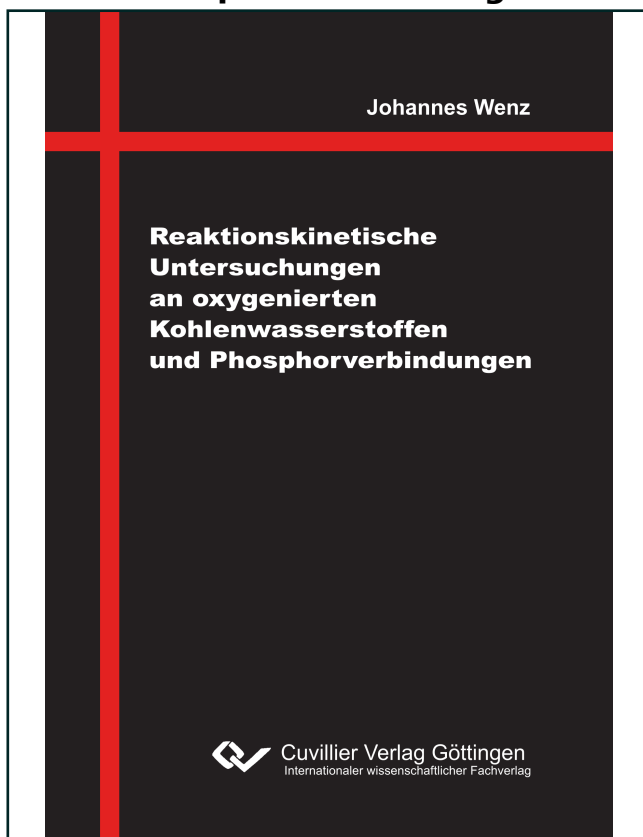




Johannes Wenz (Autor)
**Reaktionskinetische Untersuchungen an
oxygenierten Kohlenwasserstoffen und
Phosphorverbindungen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8995>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Die Reduktion der globalen und lokalen Treibhausgasemissionen um die Erderwärmung auf deutlich unter 2°C gegenüber der vorindustriellen Zeit zu begrenzen [1], ist eine der dringlichsten Aufgaben des 21. Jahrhunderts. Um dieses Ziel mit dem stetig wachsenden Energiebedarf der Weltbevölkerung von 1 % pro Jahr [2] zu vereinen, bedarf es CO₂-neutraler Energiequellen sowie Technologien, um die so erhaltene Energie zu speichern und zu transportieren. In diesem Kontext hat die Bundesregierung eine sektorübergreifende Reduktion der Treibhausgasemission um 95 % bis zum Jahr 2050 (im Vergleich zu 1990) als Zielsetzung definiert [3]. Die bisherigen Bemühungen der Bundesregierung konnten die Gesamtemissionen Deutschlands bereits um 40,8 % im Vergleich zum Jahr 1990 reduzieren [2]. Dies konnte vor allem durch eine drastische Reduktion in den Sektoren der Gebäudenutzung durch die Einführung effizienterer Heiz- und Dämmmethoden sowie in der Energiewirtschaft durch die Nutzung nachhaltiger Energieformen wie Solar- oder Windenergie realisiert werden. Dahingegen wurden die Treibhausgasemission des Verkehrssektors lediglich von 164 Millionen Tonnen (1990) auf 146 Millionen Tonnen (2020), also um ca. 11 %, gesenkt [2]. Damit ist der Verkehrssektor heute für knapp 20 % der deutschen Gesamtemissionen verantwortlich. Die deutlich geringere Reduktion der Treibhausgasemissionen des Verkehrssektors ist auf den bis heute überwiegenden Anteil an benzin- und dieselgetriebenen Fahrzeugen zurückzuführen. So waren im Jahr 2021 immer noch knapp 60 % aller neu zugelassenen Personenkraftwagen mit einem klassischen Verbrennungsmotor angetrieben [4]. Um diesem Trend entgegenzuwirken, hat das europäische Parlament ein Verkaufsverbot ab dem Jahr 2035 für mit fossilen Brennstoffen angetriebene Verkehrsmittel beschlossen [5]. Die so angestrebte Defossilisierung des Verkehrssektors kann entweder mittels einer direkten Elektrifizierung durch den Einsatz batteriebetriebener Elektrofahrzeuge oder indirekt durch den Einsatz CO₂-neutraler Kraftstoffe, sogenannter *E-Fuels* (Englisch: *electrical Fuel*), erreicht werden [6].

Unter *E-Fuels* werden synthetische Kraftstoffe verstanden, welche mit Hilfe nachhaltig erzeugter elektrischer Energie aus Wasser und CO₂ synthetisiert werden können [7]. Je nach Aggregatzustand des erzeugten Kraftstoffes wird dieser Prozess auch *Power-to-Liquid* beziehungsweise *Power-to-Gas* genannt. Hierbei wird zunächst Wasser elektrolytisch zu Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Das ebenfalls für die Synthese benötigte CO₂ kann beispielsweise aus Abgasen von Industrieprozessen oder der Umgebungsluft gewonnen werden. Aus Wasserstoff und CO₂ wird anschließend Methanol synthetisiert, welches als Ausgangsstoff für die Synthese verschiedener alternativer Kraftstoffe dient. Durch die Wiederverwendung des bei der Verbrennung emittierten CO₂ für die Synthese der alternativen Kraftstoffe wird ein geschlossener CO₂-Kreislauf erzeugt [7]. Vielversprechende Vertreter der *E-Fuels* sind vor allem oxygenierte Kohlenwasserstoffe ohne

C-C-Bindungen [8]. Der besonders hohe Sauerstoffgehalt, sowie die Abwesenheit von C-C-Bindungen führt zu einer deutlich verringerten Rußbildung im Vergleich zu konventionellen Brennstoffen. Hier spricht man von einer „sauberen“ Verbrennung. Zusätzlich ermöglicht dies auch eine Reduktion der innermotorischen Stickoxidbildung [8]. Grundsätzlich ist die Bildung von Stickoxiden bei der innermotorischen Verbrennung temperaturabhängig; mit steigender Temperatur werden vermehrt Stickoxide gebildet. Bedingt durch die annähernd rußfreie Verbrennung kann beispielsweise mit einer höheren Abgasrückführrate gearbeitet werden. Die daraus resultierende geringere innermotorische Temperatur führt zu einer geringeren Stickoxidbildung. Somit kann der sogenannte Ruß/Stickoxid-Schere deutlich verbessert werden [9].

Je nach Struktur können *E-Fuels* als Diesel- oder Benzinsurrogate eingesetzt werden. Dieselsurrogate zeichnen sich durch Sauerstoffbrücken zwischen den C-Atomen und eine hohe Zündwilligkeit aus. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die sogenannten Oxymethylenether [9-10], wie beispielsweise Dimethoxymethan und seine höheren Homologen. Die Cetanzahlen der höheren Oxymethylenether, welche ein Maß für die Zündwilligkeit eines Kraftstoffes darstellen, liegen mit Werten von über 60 deutlich oberhalb der Cetanzahl von herkömmlichem Diesel [11]. In Verbindung mit vergleichbaren physikalischen Eigenschaften zu Diesel macht dies die Oxymethylenether zu vielversprechenden Dieselsurrogaten. Als kleinster Vertreter der Oxymethylenether eignet sich Dimethoxymethan besonders für die Untersuchung der charakteristischen Methylendioxidgruppe. Somit lassen sich aus der Kenntnis des Reaktionsverhaltens von Dimethoxymethan Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten der höheren Homologen ableiten. Benzinsurrogate hingegen haben endständige Sauerstoffatome und zeichnen sich durch eine hohe Klopfestigkeit aus. Ein viel diskutiertes Benzinsurrogat ist Methylformiat [12-13]. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit kommt Methylformiat zwar nicht als Reinkraftstoff in Frage, dank einer guten Klopfestigkeit in Kombination mit einer hohen Oktanzahl von 115 hat Methylformiat jedoch als Additiv positive Auswirkungen auf die Effizienz und Leistung von Ottomotoren [13]. Als einfachster Methylester ermöglicht Methylformiat zudem eine isolierte Betrachtung der Esterfunktion, welche zudem ein Strukturmerkmal diverser Biodieselbestandteile ist [14].

Auch wenn *E-Fuels* viele Vorteile haben, ist die aktuell favorisierte Methode zur Defossilisierung des Verkehrssektors der Einsatz batteriebetriebener Elektroautos. Verglichen mit Verbrennern, welche synthetische Kraftstoffe als Energiespeicher verwenden, sind Elektroautos deutlich effizienter und damit kostengünstiger. So ist der *Well-to-Wheel* Wirkungsgrad eines Elektroautos mit 69 % rund fünf Mal so hoch wie der eines mit synthetischen Kraftstoffen betriebenen Verbrenners mit 13 % [2]. Der *Well-to-Wheel* Wirkungsgrad beschreibt, welcher Anteil der initial bereitgestellten elektrischen Energie für die tatsächliche Fortbewegung des Fahrzeuges genutzt werden kann. In Kombination mit der lokalen Emissionsfreiheit und der damit verbundenen höheren lokalen Luftqualität eignen sich Elektroautos besonders für den innerstädtischen Transport. Angesichts

der deutlich geringeren Energiedichte von Batterien im Vergleich zu chemischen Energieträgern ist der Einsatz für die Luft- und Schifffahrt unwahrscheinlich.

Auch im Kontext der Batterieforschung spielen oxygenierte Kohlenwasserstoffe eine Rolle. Sie werden als Lösungsmittel für die Lithium-Salze, welche als Elektrolyte fungieren, eingesetzt [15]. Ein prominentes Beispiel hierfür ist Dimethylcarbonat [15-17]. Da die Lösungsmittel üblicherweise die niedrigste thermische Stabilität aller Batteriekomponenten aufweisen, stellen diese daher die größte Brandgefahr dar. Beispielsweise ist der Flammpunkt von Dimethylcarbonat bereits bei 15°C erreicht [18]. Um die Brandgefahr bei der Nutzung einer Batterie zu minimieren werden dem Lösungsmittel/Elektrolyt-Gemisch Flammenschutzmittel beigemischt. Hierfür erwiesen sich Organophosphorverbindungen wie Dimethylmethylphosphonat oder Trimethylphosphat aufgrund ihrer elektrochemischen Inertheit als besonders geeignet [15, 17, 19]. Im Brandfall zerfallen Organophosphorverbindungen unter der Bildung von PO- und PO₂-Radikalen. Diese reagieren mit den bei einem Brand entstehenden OH-Radikalen und H-Atomen unter Bildung von Wasser (siehe Abbildung 1-1) und inhibieren somit effektiv den Brandfortschritt.

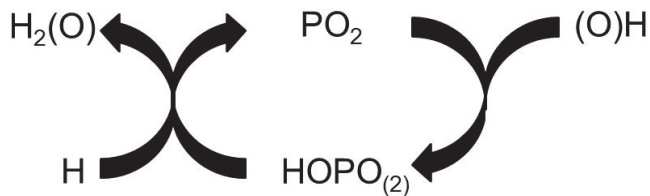


Abbildung 1-1: Reaktionsschema von PO₂-Radikalen mit OH-Radikalen beziehungsweise H-Atomen.

Die Gasphasenchemie von Phosphorverbindungen ist in der Literatur kaum beschrieben. So fehlt es bereits für die einfachste gasförmige phosphorhaltige Spezies, Phosphin, an belastbaren experimentellen Daten. Für ein umfängliches Verständnis der Gasphasenchemie von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln ist es also notwendig, aufbauend auf Phosphin, das kinetische Verhalten diverser phosphorhaltiger Spezies experimentell zu charakterisieren.

Um Verbrennungsprozesse sowohl unter dem Gesichtspunkt der Energiegewinnung, als auch unter Sicherheitsaspekten effektiv nutzen zu können, ist ein tiefgreifendes Verständnis der ablaufenden chemischen Prozesse unabdingbar. Hierfür werden Reaktionsmechanismen erstellt, welche anhand von Elementarreaktionen die ablaufenden Prozesse beschreiben können. Jede einzelne Elementarreaktion wird dabei mittels einer Geschwindigkeitskonstante temperatur- und druckabhängig charakterisiert. Abhängig von Temperatur und Druck wird das chemische Verhalten von jeweils unterschiedlichen

Reaktionen beherrscht. So spielen bei niedrigen Temperaturen meist bimolekulare Reaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff eine dominante Rolle, während bei hohen Temperaturen unimolekulare Zerfallsreaktionen das Reaktionsgeschehen bestimmen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch detaillierte experimentelle Untersuchungen, zu einem besseren Verständnis der kinetischen Prozesse bei der Verbrennung von oxygenierten Kohlenwasserstoffen sowie Phosphin beizutragen. Hierfür wurden Experimente zur Oxidation von Dimethylcarbonat, Methylformiat und Dimethoxymethan sowie der Pyrolyse von Dimethylcarbonat und Phosphin mittels der Stoßwellentechnik durchgeführt. Dabei wurden Geschwindigkeitskonstanten wichtiger Initialschritte der genannten Systeme sowie der bimolekularen Reaktionen von Dimethylcarbonat und Phosphin mit Wasserstoffatomen bestimmt. Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse konnten Reaktionsmechanismen der jeweiligen Systeme erstellt beziehungsweise Literaturmechanismen optimiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Stoßwellenexperimente

Das folgende Kapitel ist auf Grundlage Monographien *Chemische Reaktionen in Stoßwellen* von J. P. Toennies [20], *Stoßrohre: Theorie, Praxis, Anwendungen* von H. Oertel [21] und *Handbook of Shockwaves* von A. Lifshitz [22] verfasst worden.

Für die Untersuchung von Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen in der Gasphase bedarf es hoher Temperaturen ($T > 900 \text{ K}$) sowie hoher Drücke. Diese Bedingungen können mit Hilfe eines Stoßrohres realisiert werden. Ein solches ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Stoßrohre lassen sich im Wesentlichen in einen Hoch- und einen Niederdruckteil, welche durch eine Membran getrennt sind, gliedern. In den Niederdruckteil wird das zu untersuchende Reaktionsgemisch eingefüllt, während in den Hochdruckteil ein Treibergas (beispielsweise Wasserstoff) eingeleitet wird. Die dabei entstehende Druckdifferenz lässt die Membran bersten. Dies erzeugt Verdichtungswellen (Stoßwellen) die sich mit der Schallgeschwindigkeit c in den Niederdruckteil ausbreiten, während ein Verdünnungsfächer in den Hochdruckteil wandert. Durch die Verdichtungswellen erfährt das Reaktionsgemisch eine adiabatische Kompression, welche zu einem rapiden Temperatur- und Druckanstieg führt.

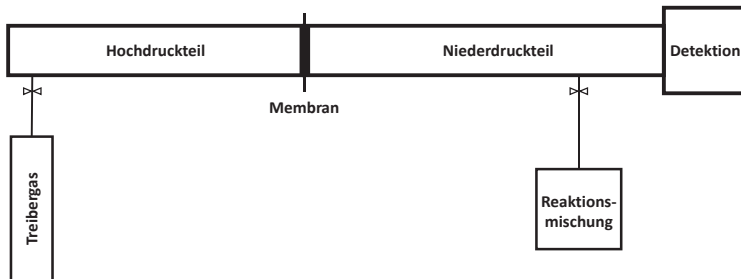


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung eines Stoßrohres.

Ein Anstieg der Temperatur führt ebenfalls zu einem Anstieg der Schallgeschwindigkeit c , da diese proportional zur Quadratwurzel der Temperatur T ist. Es gilt:

$$c = \sqrt{\kappa \frac{RT}{M}} = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}} \quad (2-1)$$

Hierbei ist R die ideale Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M die molare Masse, p der Druck, ρ die Dichte und κ der Adiabatenexponent. Der Adiabatenexponent stellt das Verhältnis der Wärmekapazität bei konstantem Druck (C_p) und bei konstantem Volumen (C_v) dar:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} \quad (2-2)$$

Die Geschwindigkeit, mit der sich die aufeinanderfolgenden Verdichtungswellen im erwärmenden Gas ausbreiten steigt daher. Somit kommt es zur Bildung einer Stoßfront, welche geringfügig dicker ist als die mittlere freie Weglänge, da sich die Verdichtungswellen gegenseitig einholen. Diese Stoßfront bewegt sich anschließend durch den Niederdruckteil mit Überschallgeschwindigkeit bezüglich des kalten Gases. Beim Aufprall auf die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung befindlichen Endplatte, wird die Stoßfront praktisch ideal reflektiert und durchläuft den Niederdruckteil erneut in entgegengesetzter Richtung. Dabei wird das Reaktionsgemisch erneut adiabatisch komprimiert und erfährt einen weiteren rapiden Anstieg in Temperatur und Druck. Nachdem die Stoßfront das Reaktionsgemisch ein zweites Mal in entgegengesetzter Richtung durchlaufen hat, befindet sich dieses in Ruhe.

Die Ausbreitung einer Stoßfront durch ein Stoßrohr, sowie der Verlauf der Zustandsgrößen, wird schematisch in Abbildung 2-2 illustriert. Die wichtigsten Zustände werden wie folgt nummeriert: **1** Niederdruckteil vor Eintreffen der Stoßwelle, **2** Niederdruckteil nach Einfallen der Stoßwelle, **3** Niederdruckteil hinter der Kontaktfläche, **4** Hochdruckteil vor Reißen der Membran, **5** Niederdruckteil nach der reflektierten Stoßwelle.

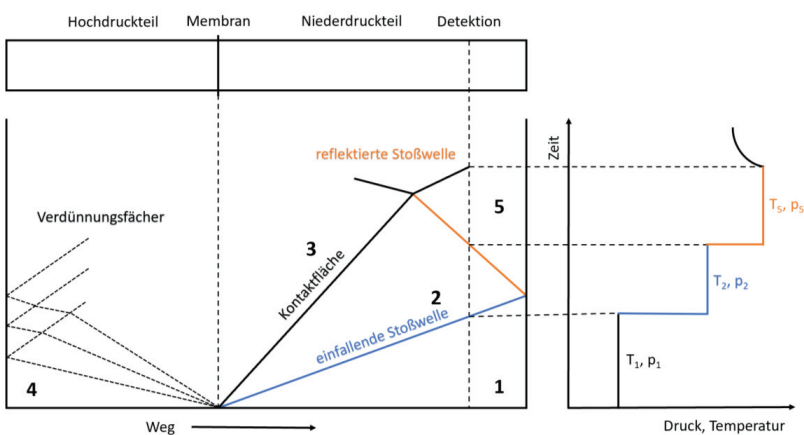


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Ausbreitung einer Stoßfront mittels eines Ort-Zeit-Diagrammes. Angelehnt an [20].

Die thermodynamischen Zustandsgrößen wie Druck und Temperatur der Gase vor und nach Einfallen der Stoßfront sind experimentell nur schwer zugänglich. Jedoch kann mit Hilfe einiger Annahmen eine mathematische Beschreibung der Zustandsgrößen, die sogenannten Rankine-Hugoniot-Gleichungen, formuliert werden. Folgende Annahmen werden getroffen:

- alle Gase zeigen ideales Verhalten,
- das Bersten der Membran wird als instantan und wechselwirkungsfrei mit dem umgebenden Gas angenommen,
- zwischen der Stoßrohrwand und den Verdichtungswellen findet keine Impuls- oder Energieübertragung statt,
- die thermische Grenzschicht an der Stoßrohrwand kann vernachlässigt werden,
- es wird ein sich mit der Stoßfront mitbewegendes Koordinatensystem gewählt, welches seinen Ursprung in der Stoßfront hat.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen lassen sich die, auf die jeweiligen Massen bezogenen, Erhaltungssätze für Energie, Impuls und Masse folgendermaßen aufstellen:

Energieerhaltung:

$$\frac{1}{2}u_1^2 + E_1 + \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{1}{2}u_2^2 + E_2 + \frac{p_2}{\rho_2} \quad (2-3)$$

Impulserhaltung:

$$\rho_1 u_1^2 + p_1 = \rho_2 u_2^2 + p_2 \quad (2-4)$$

Massenerhaltung:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (2-5)$$

u entspricht der Strömungsgeschwindigkeit des Gases, E der Energie pro Masseneinheit und ρ der Massendichte. Des Weiteren wird die thermische Zustandsgleichung (ideales Gasgesetz),

$$pV = nRT \quad (2-6)$$

sowie die kalorische Zustandsgleichung

$$E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT \quad (2-7)$$

zur Berechnung der Zustandsgrößen benötigt. Hierbei ist V das Volumen, n die Stoffmenge und R die universelle Gaskonstante.

Sind die Probemischungen hoch verdünnt, kann angenommen werden, dass nur das Badgas zur spezifischen Wärmekapazität beiträgt. Somit gilt

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad (2-8)$$

$$C_p = \frac{5}{2}R \quad (2-9)$$

für ideale einatomige Gase wie Argon (Ar) oder Neon (Ne). Der Adiabatenexponent ist folglich temperaturunabhängig und kann wie folgt geschrieben werden:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \quad (2-10)$$

Da die Geschwindigkeit u_1 der einfallenden Stoßfront leicht zugänglich ist, wird das Gleichungssystem in Abhängigkeit von u_1 beziehungsweise der dimensionslosen Machzahl M

$$M = \frac{u_1}{c} \quad (2-11)$$

dargestellt. Diese gibt das Verhältnis zwischen der Stoßwellengeschwindigkeit u_1 und der Schallgeschwindigkeit im kalten Gas c an. Mit Hilfe der in diesem Kapitel erörterten Gleichungen können nun die Zustandsdaten hinter der einfallenden Stoßfront berechnet werden:

$$p_2 = p_1 \frac{2\kappa M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \quad (2-12)$$

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{(\kappa + 1)M_1^2}{(\kappa - 1)M_1^2 + 2} \quad (2-13)$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{2\kappa M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \right) \cdot \left(\frac{(\kappa - 1)M_1^2 + 2}{(\kappa + 1)M_1^2} \right) \quad (2-14)$$

Analog gilt für die Zustandsgrößen hinter der reflektierten Stoßfront:

$$p_5 = p_1 \frac{\frac{3\kappa - 1}{\kappa - 1} M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa - 1}} \cdot \frac{\frac{2\kappa}{\kappa - 1} M_1^2 - 1}{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}} \quad (2-15)$$

$$\rho_5 = \rho_1 \frac{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa - 1}} \cdot \frac{\frac{2\kappa}{\kappa - 1} M_1^2 - 1}{2M_1^2 + \frac{3 - \kappa}{\kappa - 1}} \quad (2-16)$$

$$T_5 = T_1 \frac{\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} M_1^2 - 2\right) \left(2M_1^2 + \frac{3-\kappa}{\kappa-1}\right)}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1}\right)^2 M_1^2} \quad (2-17)$$

Sind also die Bedingungen vor der einfallenden Stoßwelle (T_1, p_1) sowie die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßfront (u_1) bekannt, können die entsprechenden thermodynamischen Zustandsgrößen hinter der einfallenden (T_2, p_2) beziehungsweise reflektierten (T_5, p_5) Stoßwelle berechnet werden. So ergeben sich beispielsweise aus den Startbedingungen $T_1 = 293 \text{ K}$, $p_1 = 55 \text{ mbar}$ und $u_1 = 720 \text{ m s}^{-1}$ die Zustandsgrößen $T_2 = 710 \text{ K}$ und $p_2 = 340 \text{ mbar}$ hinter der einfallenden Stoßwelle, beziehungsweise $T_5 = 1250 \text{ K}$ und $p_5 = 1190 \text{ mbar}$ hinter der reflektierten Stoßwelle.