

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zu leisten zum Verständnis der chemisch-kinetischen Prozesse bei der Pyrolyse von Dimethoxymethan (DMM, auch OME-1), Oxymethylenether-2 (OME-2), Oxymethylenether-3 (OME-3) und Methylformiat (MeFo), die gegenwärtig als potentielle alternative Kraftstoffe diskutiert werden. Dafür wurden experimentelle Untersuchungen mithilfe der Stoßwellentechnik durchgeführt. Als Detektionsmethode dienten Wasserstoff-Atomresonanzabsorptionsspektroskopie (H-ARAS) und Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS). In Kombination mit kinetischen Modellierungen konnten die experimentellen Ergebnisse umfassend analysiert werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Pyrolyse von DMM detailliert untersucht. Mithilfe von Stoßrohr/H-ARAS-Messungen und Modellrechnungen konnte erstmals die Temperatur- und Druckabhängigkeit des unimolekularen Zerfalls von DMM charakterisiert werden. Erstmals wurde in dieser Arbeit außerdem die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{DMM} + \text{H}$ auf Grundlage von experimentellen Ergebnissen bestimmt. Die in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden in einen Reaktionsmechanismus aus der Literatur implementiert. Dadurch konnte die Übereinstimmung zwischen den simulierten und den im Stoßrohr/TOF-MS gemessenen Konzentrations-Zeit-Profilen von DMM und verschiedener Produktspezies sowie den im Stoßrohr/H-ARAS gemessenen H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profilen signifikant verbessert werden.

Im zweiten Teil wurde die Pyrolyse höherer Oxymethylenether untersucht. Auf Grundlage von Stoßrohr/H-ARAS-Messungen konnten erstmals Geschwindigkeitskonstanten für den unimolekularen Zerfall von OME-2 bestimmt werden. Mithilfe der Stoßrohr/TOF-MS-Technik konnten Konzentrations-Zeit-Profile von OME-2 sowie verschiedener Produktspezies detektiert werden. Es folgte eine mechanistische Analyse auf Grundlage eines Reaktionsmechanismus aus der Literatur, der mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten modifiziert und dadurch verbessert werden konnte. Für die Untersuchung der Pyrolyse von OME-3 wurden Experimente im Stoßrohr/TOF-MS durchgeführt und mithilfe eines Reaktionsmechanismus aus der Literatur analysiert. Die Übertragung der Geschwindigkeitskonstanten für den unimolekularen Zerfall von OME-2 auf OME-3 führte zu einer deutlich verbesserten Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Konzentrations-Zeit-Profilen.

Damit konnte in dieser Arbeit erstmals die Kinetik der Pyrolyse von Oxymethylenethern verschiedener Kettenlänge direkt unter einheitlichen Gesichtspunkten betrachtet und die Gemeinsamkeiten in deren Reaktionsverhalten herausgearbeitet werden. Der thermische Zerfall verläuft jeweils nach dem gleichen Schema unter Bildung der gleichen Intermediate und Produkte, wie z. B. MeFo, Fomaldehyd und Kohlenstoffmonoxid. Die Startschritte werden jeweils von den C-O-Bindungsbruchreaktionen dominiert. Auf Grundlage von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen innerhalb dieser Substanzklasse ist somit eine genauere Abschätzung von unbekanntem Geschwindigkeitskonstanten, wie z. B. für die C-O-Bindungsbruchreaktionen von OME-3, möglich.

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit behandelt die Pyrolyse von MeFo, einem Intermediat bei der Verbrennung und Pyrolyse der Oxymethylenether. Der thermische Zerfall von MeFo wird von nicht-radikalischen Zerfallsreaktionen, vor allem zu den Produkten Methanol und Kohlenstoffmonoxid, bestimmt. Mithilfe der Anpassung eines Reaktionsmechanismus an die im Stoßrohr/H-ARAS gemessenen H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profile konnten erstmals die einleitenden radikalischen H-Abspaltungsreaktionen von MeFo quantifiziert werden. Mithilfe dieses angepassten Mechanismus gelang es, die im Stoßrohr/TOF-MS gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile von MeFo und verschiedenen Produktspezies adäquat zu reproduzieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Pyrolyse von DMM, OME-2 und OME-3 sowie MeFo detailliert untersucht. Die mechanistische Analyse und Bestimmung bzw. Abschätzung von Geschwindigkeitskonstanten der Initialschritte der Pyrolyse und deren Implementierung in Reaktionsmechanismen aus der Literatur konnte zu einem besseren Verständnis der kinetischen Prozesse beitragen.

1 Einleitung

Für das Ziel, die globale Erwärmung auf deutlich unter 2°C gegenüber der durchschnittlichen Temperatur in der vorindustriellen Zeit zu begrenzen [1], müssen weltweit Maßnahmen zur Reduktion der Treibhausgasemissionen ergriffen werden. Die Bundesregierung hat als Ziel eine sektorübergreifende Reduktion um bis zu 95% bis zum Jahr 2050 (im Vergleich zum Jahr 1990) formuliert [2]. Der Verkehrssektor ist mit 18,2%* für einen großen Teil der Treibhausgasemissionen in Deutschland verantwortlich. Rund 96% davon sind dem Straßenverkehr zuzurechnen [3]. Die angestrebte Verkehrswende soll einen Beitrag leisten, das erklärte Ziel bis 2050 erreichen zu können. Zusätzlich zu einer Reduktion von CO₂ soll dabei für eine bessere Luftqualität auch eine Minderung der Emission von Luftschadstoffen, wie z. B. Stickoxiden und Rußpartikeln, erreicht werden. Neben der Förderung von Elektromobilität sowie von öffentlichem Nah- und Fernverkehr steht dabei die Suche nach alternativen Kraftstoffen im Fokus, die einen wesentlichen Beitrag zum Erreichen der Klima- und Energieziele leisten können [4]. Eine Defossilierung des Verkehrssektors kann neben der direkten Elektrifizierung durch den Einsatz batterie-elektrisch betriebener Fahrzeuge auch indirekt durch den Einsatz CO₂-neutraler Kraftstoffe erfolgen [5]. Wichtig sind dabei Kriterien zur sozial-ökologischen Verträglichkeit wie etwa CO₂-Neutralität, nachhaltige Verfügbarkeit, Umweltverträglichkeit, Wirtschaftlichkeit und Funktionalität [6]. Sogenannte E-Fuels können eine Alternative zu den herkömmlichen fossilen Kraftstoffen darstellen. E-Fuels sind synthetische Kraftstoffe der dritten Generation, die aus den Ausgangsstoffen CO₂ und Wasser mithilfe von nachhaltig gewonnener elektrischer Energie synthetisiert werden können [7] (siehe Abbildung 1.1). Dieser Prozess wird auch als *Power-to-liquid* oder *Power-to-gas* bezeichnet, je nachdem ob es sich um einen flüssigen oder gasförmigen Kraftstoff handelt. CO₂ wird für diesen Prozess zum Beispiel aus Industrieabgasen oder der Umgebungsluft gewonnen. Wasser wird elektrolytisch in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. CO₂ und H₂ reagieren anschließend im Sabatier-Prozess zu Methan und Wasser. Methan kann in Methanol umgewandelt werden, welches als Ausgangsstoff für die Synthese verschiedener alternativer Kraftstoffe dienen kann. Somit kann durch die Wiederverwertung des emittierten CO₂ der CO₂-Kreislauf geschlossen werden [8]. Von Vorteil wäre bei diesen Kraftstoffen weiterhin, dass bestehende Infrastrukturen für die Verteilung des Kraftstoffs weiter genutzt werden können.

* Im Jahr 2016, nicht mit eingerechnet ist der internationale Luft- und Seeverkehr sowie die Emissionen durch die Erzeugung des im Schienen- und Straßenverkehr genutzten Stroms.

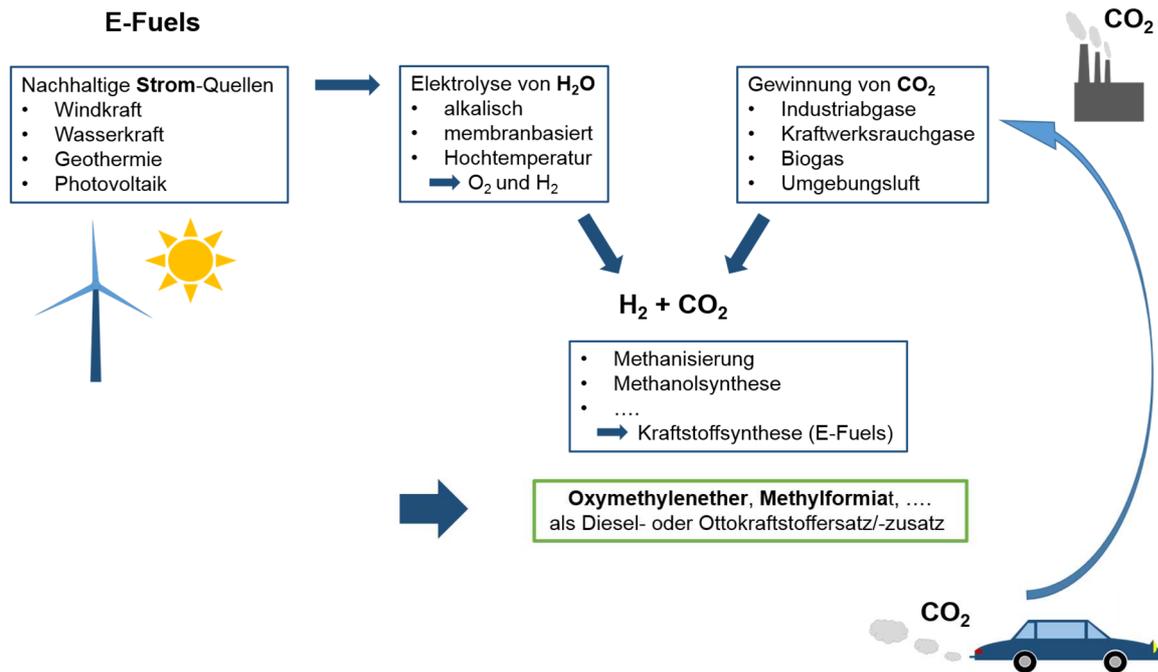


Abbildung 1.1: Herstellungskreislauf für E-Fuels, nach [7].

Nicht nur die Herstellung von Kraftstoffen kann einen Beitrag leisten, schädliche Emissionen zu vermindern, sondern auch das gezielte Design von emissionsarm verbrennenden Kraftstoffen [9]. Als vielversprechend haben sich dabei oxygenierte Kohlenwasserstoffe erwiesen, die in ihrer Struktur keine C-C-Bindungen aufweisen [10]. Außerdem zeichnen sie sich im Allgemeinen durch eine gute Umweltverträglichkeit aus. Der hohe Sauerstoffgehalt und die Abwesenheit von C-C-Bindungen führt zu einer verringerten Tendenz zur Bildung des Rußvorläufers Acetylen ebenso wie zu einer verringerten Emission unverbrannter Kohlenwasserstoffe. Je nach Stellung des Sauerstoffs im Molekül können die C₁-Oxygenate E-Diesel mit hoher Zündwilligkeit oder E-Ottokraftstoffe mit hoher Klopfestigkeit sein. Die E-Dieselmotoren besitzen Sauerstoffbrücken zwischen C-Atomen, während in E-Ottokraftstoffen endständig gebundene Sauerstoffatome vorkommen. Da mit diesen Kraftstoffen die Partikelemissionen deutlich abgesenkt werden können, entstehen für die Verminderung der innermotorischen NO_x-Bildung neue Möglichkeiten [6, 10]. Die NO_x-Bildung im Motor ist temperaturabhängig, höhere Temperaturen führen zu einer vermehrten Bildung von NO_x. Durch die nahezu rußfreie Verbrennung kann z. B. die Abgasrückführrate (AGR) deutlich erhöht werden, da keine Versottung des AGR-Kühlers droht [11]. Eine höhere AGR führt durch Ladungsverdünnung zu einer geringeren Temperatur im Motor, wodurch die innermotorische Bildung von NO_x verringert wird. Mit einer zusätzlich nachgeschalteten Abgasnachbehandlung, wie durch den NO_x-Speicher-Reduktions-

Katalysator und die SCR-Technologie (selektive katalytische Reduktion), kann die Emission von Stickoxiden auf ein noch geringeres Niveau abgesenkt werden.

Oxymethylenether werden in diesem Kontext als Alternative oder Zusatzstoff für Dieselkraftstoff diskutiert [6, 11-12]. Sie gehören zu den Kraftstoffen, die als E-Fuel auf Basis von Methanol hergestellt werden können. Neben einem hohen Sauerstoffgehalt weist die Molekülstruktur der Oxymethylenether ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$) keine C-C-Bindungen auf. Oxymethylenether werden nach ihrer Kettenlänge n ($n = 1-5$) benannt. Die physikalischen Eigenschaften einiger Oxymethylenether sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Der Heizwert ist bedingt durch den hohen Sauerstoffgehalt um etwa die Hälfte geringer als der von herkömmlichem Diesel. Die Siedepunkte liegen deutlich unterhalb, die Flammpunkte der höheren Oxymethylenether ($n = 3-6$) oberhalb der von herkömmlichem Diesel. Die Cetanzahlen aller Oxymethylenether (ausgenommen DMM), die ein wichtiges Kriterium für den Einsatz als Dieselkraftstoff bilden und Auskunft über die Zündwilligkeit eines Kraftstoffes geben, liegen mit Werten zwischen 60 und 70 oberhalb der Cetanzahl von Diesel. Diese Ähnlichkeiten zu herkömmlichem Diesel sind von Vorteil, da für den Einsatz als Reinkraftstoff oder Kraftstoffzusatz nur wenige Modifikationen am Motor vorgenommen werden müssen. Da Oxymethylenether fast rußfrei verbrennen, kann die innermotorische NO_x -Bildung deutlich reduziert werden. Der Rußpartikel/ NO_x -Trade-off kann dadurch signifikant verbessert werden [8, 11].

Tabelle 1.1: Physikalische Eigenschaften der Oxymethylenether und von Methylformiat [13-14].

	DMM (OME-1)	OME-2	OME-3	Diesel (EN 590)	MeFo	Super E5
Siedepunkt/°C	42	105	156	170 – 390	31,5	30 – 210
Schmelzpunkt/°C	-105	-70	-43	-20 – 0	-100	-45
Flammpunkt/°C	-32	-	54	> 55	-19	< -35,5
Zündtemperatur/°C	237	-	235	≈ 220	450	≈ 220
Cetanzahl	29	63	67	> 51	-	-
Oktananzahl	-	-	-	-	115/114,8 ^a	95/85 ^a
Heizwert/MJ kg ⁻¹	22,4	20,6	19,4	42,5	15,8	ca. 42
Dichte/g m ⁻³	0,86 ^b	0,98 ^b	1,03 ^b	0,82 ^c	0,96 ^c	0,75 ^c
Dampfdruck/kPa	-	-	-	-	119,8 ^d	45 - 100 ^d

^a ROZ/MOZ (Research-Oktananzahl/Motor-Oktananzahl) ^b bei 20 °C ^c bei 15 °C ^d bei 38 °C

Methylformiat wird in dem Kontext der E-Fuels als Surrogat für Ottokraftstoffe diskutiert [14]. Ebenso wie die Oxymethylenether kann es auf Basis von Methanol hergestellt werden. Es besitzt eine hohe Klopffestigkeit, kommt jedoch aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit als Reinkraftstoff nicht in Frage (siehe Tabelle 1.1). Als Zusatzstoff für Ottokraftstoffe ist aufgrund der hohen Oktanzahl von MeFo eine positive Auswirkung auf die Effizienz und Leistung bei der Verbrennung im Ottomotor zu erwarten [14]. Da Methylester der Hauptbestandteil von Biodiesel sind und bei der Untersuchung der Verbrennung von Methylformiat, dem einfachsten Methylester, die Rolle der Esterfunktion isoliert betrachtet werden kann [15], ist eine detaillierte Kenntnis des Pyrolyse- und Verbrennungsverhaltens von Interesse. Zudem tritt Methylformiat als Intermediat bei der Verbrennung der Oxymethylenether auf.

Bevor eine Anwendung von neuen Kraftstoffen im realen Betrieb möglich wird, ist es unabdingbar die chemischen Prozesse bei der Verbrennung genau zu verstehen und beschreiben zu können. Dafür werden detaillierte Reaktionsmechanismen entwickelt, die anhand einer Vielzahl von Elementarreaktionen den Verbrennungsprozess beschreiben können. Jede einzelne Elementarreaktion wird mithilfe einer Geschwindigkeitskonstante, die temperatur- und druckabhängig sein kann, charakterisiert. Für eine adäquate Beschreibung der chemischen Prozesse während der Verbrennung werden also verlässliche kinetische Daten für die einzelnen Elementarreaktionen benötigt. Je nach Temperaturbereich wird das Verhalten von verschiedenen Reaktionen dominiert. Bei hohen Temperaturen sind z. B. auch thermische Zerfallsreaktionen ohne Beteiligung von Sauerstoff von Bedeutung. Bei tieferen Temperaturen spielen vor allem bimolekulare Reaktionen unter Beteiligung radikalischer Spezies eine große Rolle.

Die genannten Reaktionssysteme sind nicht nur aufgrund ihres Potentials als alternative Kraftstoffe interessant. Aus rein chemisch-kinetischer Betrachtungsweise heraus können sie eine Vielzahl an Hinweisen zu Struktur-Reaktivitätsbeziehungen liefern. DMM als kleinstes Mitglied der Gruppe der Oxymethylenether ist besonders geeignet, die Reaktivität der charakteristischen Methylendioxygruppe zu untersuchen. Mit Kenntnis des Reaktionsverhaltens von DMM lassen sich Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten der Oxymethylenether höherer Kettenlänge ableiten. Beispielsweise können dann Aussagen zur Abhängigkeit zwischen Kettenlänge und thermischer Stabilität getroffen werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu einem besseren Verständnis der chemisch-kinetischen Prozesse bei der Pyrolyse der beschriebenen Reaktionssysteme beizutragen. Dafür wurden in der vorliegenden Arbeit experimentelle Untersuchungen zur Pyrolyse von Oxymethylenethern unterschiedlicher Kettenlänge (DMM, OME-2 und OME-3) sowie von Methylformiat mithilfe der Stoßwellentechnik durchgeführt. Es wurden Geschwindig-

keitskonstanten wichtiger Initialschritte bei der Pyrolyse der unterschiedlichen Kraftstoffe sowie der Reaktion von Dimethoxymethan mit Wasserstoff-Atomen ermittelt. In Kombination mit reaktionskinetischen Modellierungen konnten die chemisch-kinetischen Prozesse detailliert analysiert werden. Mithilfe der in dieser Arbeit ermittelten Reaktionsparameter konnten Reaktionsmechanismen für die verschiedenen Kraftstoffe aus der Literatur optimiert und anhand der experimentellen Ergebnisse validiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Reaktionskinetik

Die Ausführungen im folgenden Kapitel wurden in Anlehnung an die Lehrbücher [16-19] verfasst.

2.1.1 Grundlegende Begriffe

Eine chemische Reaktion kann im Allgemeinen beispielhaft wie folgt formuliert werden:



Dabei sind A und B Edukte, die zu den Produkten C und D reagieren. v_i steht für den stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i , wobei die der Edukte mit einem negativen Vorzeichen und die der Produkte mit einem positiven Vorzeichen konnotiert sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als die Konzentrationsänderung eines Stoffes pro Zeit. Für Spezies A gilt im Falle einer Elementarreaktion folgender Zusammenhang:

$$\frac{1}{|v_A|} \frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{hin}} [A]^{|v_A|} [B]^{|v_B|} + k_{\text{rück}} [C]^{v_C} [D]^{v_D} \quad (2.1)$$

[A], [B], ... entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Spezies i . k_{hin} und $k_{\text{rück}}$ sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. der Rückreaktion von (R_{2.1}). Für Elementarreaktionen geben die stöchiometrischen Koeffizienten v_i die Reaktionsordnung bezüglich der jeweiligen Spezies i an. Die Summe dieser Exponenten ergibt die Gesamtreaktionsordnung der Reaktion (R_{2.1}).

In den häufig angegebenen Bruttoreaktionsgleichungen wird der eigentliche Ablauf der Reaktion nach einem Reaktionsmechanismus, welcher sich aus aufeinanderfolgenden Elementarschritten zusammensetzt, nicht berücksichtigt. Elementarreaktionen sind Reaktionen, die auf molekularer Ebene so ablaufen, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt [20]. Bei einer Elementarreaktion entspricht die Reaktionsordnung der Molekularität. Es gibt uni-, bi- und termolekulare Reaktionen, wobei die letzteren sehr selten auftreten.

Im chemischen Gleichgewicht sind Hin- und Rückreaktion gleich schnell, die Konzentration der Spezies i ändert sich nicht mehr. Es gilt:

$$k_{\text{hin}}[A]^{|\nu_A|}[B]^{|\nu_B|} = k_{\text{rück}}[C]^{\nu_C}[D]^{\nu_D} \quad (2.2)$$

$$\frac{[C]^{\nu_C}[D]^{\nu_D}}{[A]^{|\nu_A|}[B]^{|\nu_B|}} = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = K_c \quad (2.3)$$

K_c entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion. Ist nur die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bekannt, so lässt sich mithilfe der Gleichgewichtskonstanten die der Rückreaktion berechnen. K_c ist proportional zur Gleichgewichtskonstanten bezüglich des Drucks K_p :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\sum \nu_i} \quad (2.4)$$

R ist die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. K_p lässt sich ausgehend von den thermodynamischen Größen berechnen:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_R S^\ominus}{R} - \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT}\right) \quad (2.5)$$

$\Delta_R G^\ominus$ ist die molare freie Standardreaktionsenthalpie, $\Delta_R S^\ominus$ die molare Standardreaktionsentropie und $\Delta_R H^\ominus$ die molare Standardreaktionsenthalpie. Für eine gegebene Reaktion werden diese wie folgt aus den Werten der einzelnen Spezies berechnet:

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \cdot \Delta_R S^\ominus \quad (2.6)$$

$$\frac{\Delta_R S^\ominus}{R} = \sum_i \nu_i \frac{S_i^\ominus}{R} \quad (2.7)$$

$$\frac{\Delta_R H^\ominus}{RT} = \sum_i \nu_i \frac{H_i^\ominus}{RT} \quad (2.8)$$

Zur bequemen Parametrisierung der thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Spezies i wurden die sogenannten NASA-Polynome entwickelt [21]. Anhand dieser ergibt