

Anne Wolf

**Kinetische Untersuchungen der
Reaktionen oxygenierter
Kohlenwasserstoffe mit
Hydroxylradikalen mittels
laserinduzierter
Fluoreszenzspektroskopie**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Kinetische Untersuchungen der Reaktionen
oxygenierter Kohlenwasserstoffe mit Hydroxylradikalen
mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2021

Zugl.: (KIT) Karlsruhe, Univ., Diss., 2021

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2021

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2021

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7436-4

eISBN 978-3-7369-6436-5



Kinetische Untersuchungen der Reaktionen oxygener Kohlenwasserstoffe mit Hydroxylradikalen mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Des Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Chem. Anne Bianca Rebecca Wolf

Geb. Keller

aus

Leimen

Dekan: Prof. Dr. Manfred Wilhelm

Referent: Prof. Dr. Matthias Olzmann

Korreferent: apl. Prof. Dr. Rainer Suntz

Tag der mündlichen Prüfung: 12.04.2021





Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich hiermit bei meinem Doktorvater Prof. Matthias Olzmann bedanken. Vielen Dank für die anhaltende Unterstützung, die Möglichkeit dieses Thema ausgiebig zu bearbeiten und die wissenschaftlichen Freiräume, sowie das entgegengebrachte Vertrauen in mich und meine Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei apl. Prof. Rainer Suntz, für die angenehmen Gespräche und die konstruktive Kritik bedanken. Danke für die vielen Denkanstöße und die positive Atmosphäre.

Ein großer Dank geht an Johannes Wenz. Durch dein Zuhören, deine konstruktive Kritik und deine Aufmunterungen fühlte sich das Büro als ein willkommener Ausgleich zu Laborarbeit an. Weiterhin möchte ich mich bei Felix Poschen und Tobias Pazdera für die vielen Diskussionen und die Hilfe bei wissenschaftlichen Fragen, vor allem theoretischer Art bedanken. Felix Poschen möchte ich hier besonders für seine theoretischen Berechnungen danken. Außerdem möchte ich mich bei Patrick Treffehn bedanken, für die angenehme Laborzeit und die vielen fachlichen und persönlichen Gespräche während meiner Messungen.

Bei Dr. Caroline Schweigert, Julia Leiher und dem restlichen Arbeitskreis möchte ich mich herzlich für die gute Arbeitsatmosphäre und den freundschaftlichen Umgang miteinander bedanken. Hierbei vor allem für das Korrekturlesen meiner Arbeit, für die lustigen Mittags-/Kaffeepausen und die hohe Anzahl an Kuchen zu jedem Anlass. Ihr habt mir gezeigt, dass sich die meisten Probleme durch ein Stück Kuchen oder ein Stück Schokolade verflüchtigen.

Mein Dank gilt außerdem Clara Strunz für die gute Zusammenarbeit und das Durchführen einiger Messungen im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.

Sehr herzlich möchte ich mich auch bei unserer technischen Mitarbeiterin Patricia Hibomvtschi bedanken. Ohne ihre Hilfe und ihre Unterstützung, vor allem bei der Fehlersuche, wäre diese Arbeit niemals zustande gekommen. Auch möchte ich mich bei Desmond Kelly für die lustigen Gespräche und die unermüdliche Hilfe bei jeglichen Problemen mit der Technik bedanken. Olivia Spanier danke ich für die Hilfe bei allen organisatorischen Fragen.

Bei apl. Prof. Dr. Andreas-Neil Unterreiner möchte ich mich vor allem für die entspannten Gespräche und die Unterstützung in der Lehre bedanken.

Der mechanischen Werkstatt, insbesondere Dieter Walz und Thorsten Franzke, danke ich für die tolle Zusammenarbeit und die Umsetzung jeglicher Wünsche. Insbesondere bei dem Bau der im Rahmen dieser Arbeit neu eingesetzten Reaktionszelle. Auch gilt mein Dank der Elektrowerkstatt mit Klaus Stree und Holger Halberstadt. Danke, dass ihr mir bei jedem



Problem, ob mit den Lasern oder mit jeglichem Zubehör aber auch mit LabVIEW mit Rat und Tat zu Seite standet.

Natürlich möchte ich mich in diesem Rahmen auch bei Brunhilde und Herbert bedanken, dass ihr trotz Anfangsschwierigkeiten die Zeit meiner Promotion durchgehalten habt.

Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie. Vielen Dank für die zahlreichen Gespräche, die Ermutigungen und für die schönen Aufmunterungen. Vielen Dank für den nötigen Ausgleich den ihr mir gegeben habt. Hier gilt mein größter Dank meinem Vater und meinen Geschwistern. Durch euren Zuspruch und eure Unterstützung bin ich über mich selbst hinausgewachsen, ohne euch wäre ich nie an diesem Punkt angelangt.

Nicht zuletzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Mann Artur bedanken. Danke für deine anhaltende Unterstützung und deine Art mir in jeder Situation wieder Kraft zu geben.

Du schaffst es immer wieder mein Lachen zurück zu bringen.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abkürzungsverzeichnis	V
1 Allgemeine Einleitung	1
2 Experimentelle Grundlagen	5
2.1 Gesättigte Laserinduzierte Fluoreszenz	6
2.2 Erzeugung von Radikalen mittels Laserphotolyse	10
2.3 Erzeugung und Nachweis von OH-Radikalen	12
2.4 Experimenteller Aufbau der Messungen bei $p \geq 1$ bar.....	14
2.4.1 Laser- und Nachweissystem	15
2.4.2 Reaktionszelle	16
2.5 Experimenteller Aufbau der Messungen bei $p \leq 1$ bar.....	18
2.5.1 Laser- und Nachweissystem	19
2.5.2 Reaktionszellen	19
2.6 Herstellung der Gasmischung	23
2.7 Fehlerbetrachtung.....	24
3 Theoretische Grundlagen	27
3.1 Allgemeine chemische Reaktionskinetik	27
3.1.1 Grundlegende Begriffe.....	27
3.1.2 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante.....	30
3.1.3 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante	32
3.1.4 Theorie des Übergangszustands	35
3.2 Komplexbildende bimolekulare Reaktionen.....	37
3.2.1 Temperaturabhängigkeit.....	40
3.2.2 Druckabhängigkeit	41
4 Die Reaktionen von Trioxan und DME mit OH-Radikalen	43
4.1 Einleitung	43



4.2	Experimentelle Durchführung.....	48
4.3	Auswertung	50
4.4	Ergebnisse und Diskussion.....	53
4.5	Fazit und Ausblick	65
5	Die Reaktionen kurzkettiger Polyoxymethylendimethylether mit OH-Radikalen... 67	
5.1	Einleitung	68
5.2	Experimentelle Durchführung.....	73
5.2.1	Die Reaktion von DMM mit OH-Radikalen	73
5.2.2	Die Reaktion von OME-2 mit OH-Radikalen.....	74
5.2.3	Die Reaktion von OME-3 mit OH-Radikalen.....	77
5.3	Auswertung	79
5.4	Ergebnisse und Diskussion.....	82
5.4.1	Die Reaktion von DMM mit OH-Radikalen.....	82
5.4.2	Die Reaktion von OME-2 mit OH-Radikalen.....	94
5.4.3	Die Reaktion von OME-3 mit OH-Radikalen.....	103
5.5	Fazit der Reaktionen von OME- <i>n</i> mit OH-Radikalen und Ausblick	114
A	Anhang.....	117
	Literaturverzeichnis.....	121
	Veröffentlichungen.....	128



Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein genaueres Verständnis des Reaktionsverhaltens möglicher Dieseladditive mit Hydroxylradikalen (OH-Radikalen) unter atmosphärischen und verbrennungsrelevanten Bedingungen zu erhalten. Hierfür wurden experimentelle Untersuchungen der Reaktionen verschiedener oxygenierter Kohlenwasserstoffe mit OH-Radikalen mittels laserinduzierter Fluoreszenz durchgeführt. Dies ist ein wichtiger Beitrag für ein umfassendes Verständnis des Reaktionsverhalten der homologen Reihe der Polyoxymethyldimethylether ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$). Die Homologen $n = 3\text{-}7$ gelten als vielversprechende potentielle Dieseladditive, da sie nachweislich zu einer Verminderung der Rußbildung beitragen und in den aktuell verwendeten Dieselmotoren ohne kostenintensive Modifikationen verwendet werden können.

Um ein generelles Verständnis für das Reaktionsverhalten dieser Stoffklasse zu erhalten, wurden im ersten Teil der vorliegenden Arbeit temperatur- und druckabhängige Untersuchungen der Reaktion von 1,3,5-Trioxan und Dimethylether (DME) mit OH-Radikalen durchgeführt. Hierfür wurde erstmals die im Rahmen der vorliegenden Arbeit konstruierte Reaktionszelle für Messungen unterhalb des Atmosphärendruckes bei erhöhten Temperaturen in Betrieb genommen. Diese Zelle vervollständigt die in der Arbeitsgruppe vorhandenen Apparaturen und ermöglicht, Reaktionen in einem breiteren Druck- und Temperaturbereich als bislang möglich zu untersuchen. Der Reaktor wurde mithilfe von Prüfsystemen ausführlich getestet und optimiert. Als Prüfsysteme wurden die Reaktionen von Dimethoxymethan (OME-1; DMM) + OH und DME + OH verwendet. Letztere wurde zusätzlich zwischen 268 und 295 K bei Drücken zwischen 200 und 1000 mbar betrachtet, um Rückschlüsse über die Aussagekraft, des verwendeten experimentellen Aufbaus und der Messmethode treffen zu können. DME + OH diente hier als Prüfsystem, da diese Reaktion bereits ausführlich in der Literatur charakterisiert wurde.

Trioxan ist eines der wichtigsten Edukte für die Herstellung von Polyoxymethyldimethylethern und wird daher in geringen Mengen bei der Synthese in die Atmosphäre freigesetzt. Die Reaktion wurde mittels laserinduzierter Fluoreszenz zwischen 250 und 295 K, bei 200, 300, 600 und 900 mbar auf ihr Druckabhängigkeit untersucht. Es konnte keine Druckabhängigkeit festgestellt werden. Zusätzlich wurden zwischen 250 und 424 K bei 600 mbar temperaturabhängige Untersuchungen durchgeführt. Es konnte eine leichte Tendenz zu einer positiven Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet werden.



Da, aufgrund der Fehler, die Temperaturabhängigkeit am Rande der apparativen Auflösung liegt, wird sowohl der gemäß der Arrhenius-Anpassung ermittelte Ausdruck für die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante als auch die temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante angegeben:

$$k_{\text{Trioxan} + \text{OH}} = (3,0 \pm 2,1) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{128 \pm 185 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1},$$

$$k'_{\text{Trioxan} + \text{OH}} = (4,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

für $p = 0,2\text{--}0,9$ bar, $T = 250\text{--}424$ K

Anhand eines Vergleiches der Arrhenius-Anpassung mit den in der Literatur bekannten Experimenten und den theoretischen Betrachtungen, konnten Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Mechanismus gezogen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das temperatur- und druckabhängige Verhalten der Polyoxymethyldimethylether, Dimethoxymethan (OME-1; DMM), 2,4,6-Trioxaheptan (OME-2) und 2,4,6,8-Tetraoxanonan (OME-3) bei der Reaktion mit OH-Radikalen in der Gasphase mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie betrachtet. Die untersuchten Druck- und Temperaturbereiche sind nachfolgend angegeben. Für keines der Systeme konnte eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Druck festgestellt werden. Über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktionen kann keine abschließende Aussage getroffen werden. Bei den temperaturabhängigen Untersuchungen konnten schwach ausgeprägte Tendenzen beobachtet werden, die jedoch aufgrund der berechneten Fehler am Rande der apparativen Auflösung liegen. Dadurch kann nicht gewährleistet werden, dass die Aktivierungsenergie signifikant von null abweicht und es kann nicht von einer eindeutigen Abhängigkeit gesprochen werden. Zu Gunsten einer besseren Übersicht werden daher sowohl die ermittelten Arrhenius-Ausdrücke als auch die jeweiligen temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten angegeben.



$$k_{\text{DMM} + \text{OH}} = (3,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{63 \pm 84 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k'_{\text{DMM} + \text{OH}} = (3,9 \pm 1,3) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

für $p = 0,2\text{--}0,9$ bar; $T = 251\text{--}503$ K

$$k_{\text{OME-2} + \text{OH}} = (6,3 \pm 4,1) \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{-90 \pm 180 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k'_{\text{OME-2} + \text{OH}} = (5,1 \pm 3,4) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

für $p = 0,2\text{--}10$ bar; $T = 261\text{--}515$ K

$$k_{\text{OME-3} + \text{OH}} = (1,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-303 \pm 203 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k'_{\text{OME-3} + \text{OH}} = (7,0 \pm 6,6) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

für $p = 0,2\text{--}10$ bar ; $T = 259\text{--}520$ K

Da die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten allenfalls schwach und nicht signifikant ist, wurden temperaturunabhängige Werte angegeben. Dennoch wurden für einen ausführlichen Vergleich innerhalb der homologen Reihe auch die schwachen Temperaturabhängigkeiten am Rande der Auflösung betrachtet und diskutiert.

Aufgrund fehlender Literatur zum Reaktionsverhalten höherer Polyoxymethylendimethylether mit OH-Radikalen wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen und die daraus resultierenden Arrhenius-Anpassungen mit Experimenten und theoretischen Untersuchungen zur Reaktion $\text{DMM} + \text{OH}$ aus der Literatur verglichen. Die Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Reaktion von DMM mit Hydroxylradikalen

III



weisen, bei der temperaturabhängigen Betrachtung, die Tendenz zu einer negativen Abhängigkeit auf. Dies konnte durch experimentelle Untersuchungen in der Literatur bei ähnlichen Temperaturen bestätigt werden. Für die Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Reaktionen von OME-2 und OME-3 mit Hydroxylradikalen wurde eine positive Tendenz der Temperaturabhängigkeit beobachtet. Dieses Reaktionsverhalten wurde anhand von verschiedenen experimentellen und theoretischen Vergleichen betrachtet und diskutiert. Hierdurch konnten Rückschlüsse über den zugrundeliegenden Mechanismus und das Reaktionsverhalten innerhalb der homologen Reihe der Polyoxymethyldimethylether gezogen werden.



Abkürzungsverzeichnis

A	präexponentieller Faktor der Arrhenius-Gleichung
A_{21}	Geschwindigkeitskonstante für die spontane Emission
2σ	doppelte Standardabweichung
BDE	Bindungsdissoziationsenergien
B_{ij}	Einsteinkoeffizient für Absorption beziehungsweise induzierte Emission
b_{ij}	Geschwindigkeitskonstante für Absorption beziehungsweise induzierte Emission
C	Wärmekapazität
c	Konzentration
\bar{c}	mittlere Geschwindigkeit
c_{Licht}	Lichtgeschwindigkeit
DFR	Durchflussregler
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan
E	Energie
f	Flussgeschwindigkeit
F	Verbreiterungsfaktor
F_L	Laserfluenz
GGW	Gleichgewicht
h	Planck'sche Konstante
He	Helium
H_p	primäres H-Atom
HNO_3	Salpetersäure



H_s	sekundäres H-Atom
I	Intensität
ip	in-plane
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
l	Länge
L	Faktor für die Reaktionswegentartung
LIF	laserinduzierte Fluoreszenz
N_A	Avogadro Konstante
N_i	Anzahl der Teilchen in Zustand i
OH-	Hydroxyl-
OME-2	2,4,6-Trioxaheptan
OME-3	2,4,6,8-Tetraoxanonan
op	out-of-plane
p	Druck
PMT	Photomultiplier
Q_{21}	Quenchgeschwindigkeit
Q_i	kanonische Zustandssumme von i
R	Gaskonstante
t	Zeit
T	Temperatur
TS	Übergangszustand
TST	Theorie des Übergangszustandes
$\Delta_R G^\circ$	Gibb'sche Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_R H^\circ$	Standardreaktionsenthalpie

VI