

Nye brændselstyper kan ændre atmosfærens kemi

Fotolyse af formaldehyd er et vigtigt trin i oxidationen af kulbrinter i atmosfæren. Viden om kulbrintecyklus i atmosfæren øger vores forståelse for både tidligere og fremtidige klimaændringer og kan hjælpe os med at forudsige betydningen af menneskelige aktiviteter

Af Elna Nilsson, Vibeke Friis Andersen, Matthew S. Johnson, Henrik Skov

Formaldehyd er med sit enkelte carbonatom den simpleste aldehyd. I atmosfæren dannes den hovedsageligt ved oxidation af kulbrinter, som forekommer både naturligt og som følge af menneskelige aktiviteter. Desuden udsendes den også direkte til atmosfæren fra forbrændingsprocesser fra for eksempel skovbrænde og trafik, men fotokemisk dannelse er den vigtigste kilde til luften udenfor byerne (Christensen et al. 2000).

Ved større brug af biobrændsel kan den direkte emission måske blive dominerende. Biobrændsel består ofte af ethanol eller methylestre dannet ud fra vegetabiliske olier. Det er velkendt at disse brændsler er CO_2 neutrale, idet den CO_2 , der udsendes ved forbrænding af ethanol og methylestre, modsvares af den CO_2 , der er optaget under planternes vækst.

Der kan dog være visse problemer forbundet med anvendelsen af biobrændsel, idet der aldrig vil forekomme en fuldstændig effektiv forbrænding. Spildprodukter, i form af for eksempel uforbrændte gasser, kan ledes ud i atmosfæren og reagere med forskellige sporforbindelser i atmosfæren. Et af de atmosfæriske nedbrydningsprodukter fra både ethanol og de fleste methylestre er formaldehyd. Forsøg har vist, at brugen af E85 (dvs. 85% ethanol og 15% benzin) i biler fører til øgede mængder af formaldehyd i atmosfæren. (Jacobsen 2007)

I atmosfæren er formaldehyd en vigtig del af kulbrintecyklen, der som produkter bl.a. har brint og carbon monooxid. Desuden dannes også forskellige radikaler, som er vigtige for oxidationen af en lang række forbindelser, såsom metan og



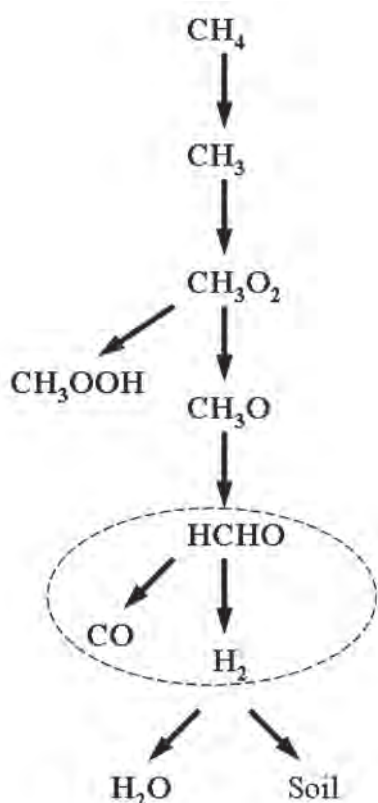
Kunstner Bjørn Bjørnhoj

Plougmann & Vingtoft

intellectual property consulting

Din ide er ikke din egen før den er beskyttet.

www.pv.eu



Figur 1: . Skematisk fremstilling af de forskellige trin i oxidationen af methan til slutprodukterne molekylært brint og kulmonoxid. I det nuværende studie er fokus rettet mod forbindelserne i cirklen.

andre drivhusgasser. Formaldehyd er giftigt, allergi- og kræftfremkaldende. Der er mange kilder til formaldehyd i indendørs miljøet, så som tobaksrøg og afdampning fra bygningsmaterialer for eksempel krydsfinér og plastik.

Fotolysen af formaldehyd er den vigtigste kilde til brint og udgør 60% af de 107 mill tons/år, der enten dannes eller udsendes til atmosfæren (Rhee et al. 2006). Indførslen af nye brændselsteknologier kan ændre brints cyklus i atmosfæren og måske påvirke hele kemien i atmosfæren (Rhee et al. 2003, Prather 2006).

Oxidationsprocesser i atmosfæren

Oxidation er en vigtig mekanisme til at fjerne mange sporforbindelser fra atmosfæren. De fleste oxidationsprocesser finder sted i troposfæren, af den simple årsag, at størstedelen af atmosfærens masse befinder sig tæt på jordoverfladen.

Vigtige oxiderende forbindelser i troposfæren er OH, O₂, O₃ og HO₂. Den vigtigste fjernelsesproces for methan i atmosfæren er oxidation ved hjælp af OH (Jacob, 1999). Hydroxylradikaler kan oxidere mange atmosfæriske forbindelser, så sammensætningen af sporgasser er til en vis grad afhængig af mængden af tilgængelige hydroxylradikaler, som kan oxidere naturlige såvel som antropogene komponenter. Boks 1 viser en skematisk fremstilling af de forskellige trin i oxidationen af methan.

Fotolysen af formaldehyd er en kilde til HO₂-radikaler på flere forskellige måder. Fra brint atomer og formyl radikal, som hovedsagligt dannes ved fotolyse med bølglængder under ca. 340 nm (reaktion 1), produceres HO₂ gennem reaktion med ilt (reaktion 3 og 4). Men også fra reaktion mellem hydroxylradikaler og den brint som dannes fotolytisk i reaktion 2 (reaktion 5). HO₂ kan reagere videre med sig selv til peroxidradikaler (reaktion 6), som siden hen kan fotolyseres til hydroxylradikaler. Hydroxylradikaler kan også produceres ved reaktion imellem HO₂ og NO. De

større kulbrinter undergår en oxidationsproces, som er analog til methans oxidationsproces. De fleste større kulbrinter har størst betydning tæt på kilderne ved jordens overflade, og resultatet er lokale miljømæssige problemer, da de reagerer hurtigt med OH.

Fotolyse af formaldehyd

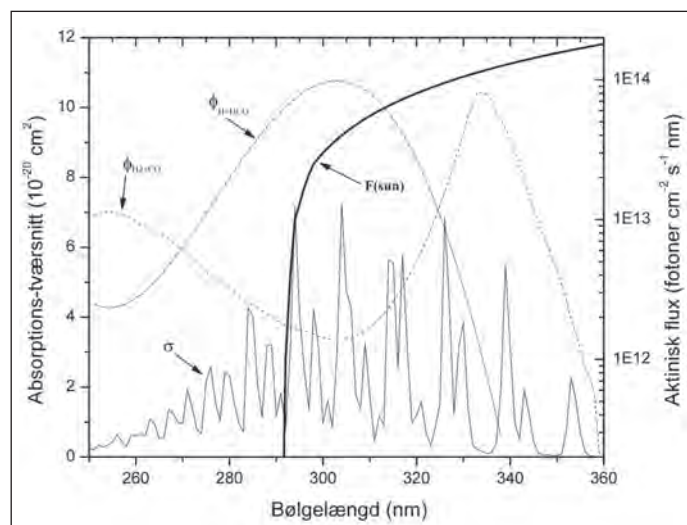
Methan koncentrationen i atmosfæren, er 100 til 1000 gange højere end koncentrationerne af de andre kulbrinter, og den er igennem sin oxidation derfor en vigtig kilde til formaldehyd. En anden vigtig kilde er isopren, en umættet kulbrinte, som udsendes fra løvtræer, buske og græs (Christensen et al. 2001, Gynther et al. 1995).

Ca. halvdelen af formaldehydnedbrydningen i atmosfæren sker ved fotolyse, den næstvigtigste fjernelsesproces er via reaktion med hydroxylradikaler. Fotolyse af formaldehyd kan ske ad to forskellige veje, afhængig af den indkommende strålings bølglængde. Radikalprodukterne atomar brint og formylradikalet produceres hovedsagligt ved bølglængder under 340 nm (reaktion 1), imens produktionen af de molekylære produkter brint og carbonmonoxid sker ved bølglængder på op til 360 nm (reaktion 2), se boks. Udbyttet fra de to reaktionsveje som funktion af bølglængden ses på Figur 2. Reaktion 1 er en vigtig kilde til HO₂ i hele troposfæren, imens reaktion 2 producerer 60% af den brint, som i dag er til stede i atmosfæren. På Figur 2 vises også absorptionstværsnittene for formaldehyd og atmosfærens aktiniske fluks.

Isotopstudier af atmosfæriske sporgasser

Der er meget stor usikkerhed forbundet med brints atmosfæriske budget. En undersøgelse af den isotope sammensætning af sporgasser er et muligt redskab til at øge forståelsen for både gassernes distribution, reaktivitet, kilder og dræn. Ved hjælp af den isotope sammensætning af forskellige kilder til en forbindelse og viden om den isotope signatur af de forskellige reaktioner, som forbindelsen undergår i atmosfæren, kan et budget for forbindelsen bestemmes.

Denne slags bestemmelser af sporgassers budget kræver feltmålinger af den isotope sammensætning af gasser fra forskellige kilder, tillige med grundige laboratoriestudier, der inklude-



Figur 2. Figuren viser udbyttet, ϕ_{H_2+CO} og ϕ_{H+HCO} , for de to produktmekanismer. Kvanteudbyttet er et mål for, hvilken fraktion af reaktanten, der reagerer via en bestemt reaktionsvej. Det maksimale kvanteudbytte er 1 og forekommer, hvis alt formaldehyd, der har absorberet lys, henfalder via en bestemt reaktion. Det aktiniske fluks, $F(\text{sun})$, er et mål for, hvor stor solinstrålingen er. Det aktiniske fluks på figuren er repræsentativt for jordens overflade. Absorptionstværsnittet, σ , er et mål for forbindelsens evne til at absorbere lys ved forskellige bølglængder.



Hvis et rent system er meget vigtigt for dig...

Swagelok leverer et stort udvalg af høj kvalitetsprodukter til fødevarerindustrien, den farmaceutiske industri samt andre industrier, hvor der er højt fokus på renlighed og reduktion af "døde ender" i systemer.

Avanceret design, funktionalitet og kreative løsninger er nøglefaktorer for Swagelok produkter, som hjælper til at reducere vedligeholdelses- og produktionsomkostninger.

For yderligere information og rådgivning kontakt HYTOR Ventil & Fitting på tlf. 76 14 19 00 eller besøg swagelok.dk

Swagelok
MEET THE CHALLENGESM

rer spektroskopiske undersøgelser af forbindelsernes reaktivitet (Johnson et al. 2002).

Flere laboratorier rundt om i verden studerer isotopeffekter fra fotolysen af formaldehyd. De sidste år er en del artikler om emnet blevet publiceret af danske forskere, i samarbejde med videnskabsfolk fra Norge, Frankrig og Holland (Feilberg et al. 2007, Gratien et al. 2007). Formålet med forskningen er at øge forståelsen for mekanismerne bag de forskellige oxidationstrin, og et af de ultimative mål er at øge kvaliteten af de data, som bruges til parameterisering af atmosfærekemiske- og klimamodeller. I øjeblikket er et samarbejdsprojekt i gang imellem Københavns Universitet og forskere fra Danmarks Miljøundersøgelser - Århus Universitet og Institutet for Marin og Atmosfærisk Forskning i Utrecht, Holland.

Projektets formål er at undersøge udbyttet af molekylært brint fra formaldehyd og isotopeffekten ved fotolyse af deuto-formaldehyd ved forskellige tryk og temperatur. Studiet foregår i København, hvor en ny fotokemisk reaktor er blevet bygget på Copenhagen Center for Atmospheric Research, Københavns Universitet. I dette reaktionskammer (figur 3) fotolyses formaldehyd ved forskellige temperaturer og tryk. Under eksperimentet bestemmes reaktionsblandingsens indhold af formaldehyd og kulmonooxid ved hjælp af FTIR spektroskopi. CO måles desuden sammen med brint på en gaskromatograf udstyret med en HgO detektor.

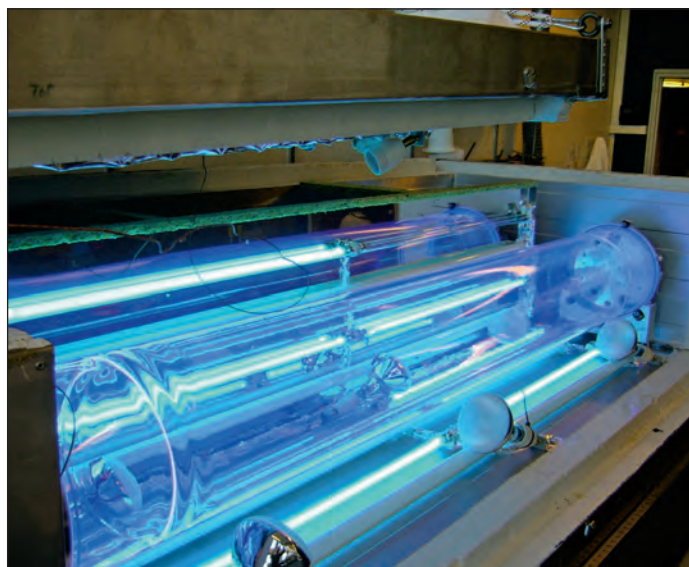
HgO reduceres til Hg af CO og brint, og mængden af Hg måles derefter med UV absorption. Endelig udtages prøver, som sendes til det ovenfor nævnte laboratorium i Holland hvor indholdet af molekylært brint og af deutereret brint bestemmes ved analyse af prøverne på et massespektrometer.

Nye brændslers påvirkning af atmosfæren

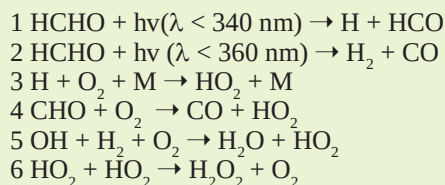
Nye brændsler, herunder hydrogen og biobrændsel kan blive vigtige forbindelser for kemien i atmosfæren (Rahn et al. 2003, Prather 2003).

Anvendelsen af brint som energibærer i for eks. trafikken betragtes som miljøvenlig, idet der ikke udsendes NO_x, kulbrinter eller partikler. Desuden påvirker brint også atmosfærekemien (Knothe et al. 2006).

Brændselsceller omdanner kemisk energi til elektrisk energi



Figur 3. En del af forsøgsopstillingen på Københavns Universitet. Billedet viser reaktionskammeret; en 2 meter lang quartz cylinder med kanter af rustfrit stål. Rundt om kammeret ses UV-lamperne, som bruges til fotolyseeksperimenterne. Hele opstillingen er placeret i en isolerende kasse, som indeholder en varmeudveksler og en ventilator, der muliggør eksperimenter i et atmosfærisk relevant temperaturområde.



via en elektrokemisk proces. I en brintcelle oxideres brint ved reaktion med luftens ilt, hvorved der dannes vand og energi:



Brugen af brintceller påvirker atmosfærens methanbudget, idet udledning af hydrogen i form af lækage fra brændselscellen og distributionssystemet kan bidrage til nedbrydning af hydroxylradikaler, hvilket siden hen mindsker atmosfærens nedbrydning af methan. Det er således estimeret, at 10% af den producerede brint slipper ud med den nuværende teknologi, og at det kan være en ekstra kilde til brint i samme størrelsesorden, som det samlede årlige budget er på i øjeblikket (Schultz et al. 2003;).

Udviklingen af nye brændsler og brugen af disse kan have en afgørende betydning for atmosfærens kemi. Nedbrydningsprodukter såvel som uforbrændte forbindelser kan være en vigtig kilde til både brint og formaldehyd. Begge forbindelser er afgørende produkter i atmosfærens kulbrintecyklus, men endnu er der stor usikkerhed om forbindelsernes atmosfæriske budget. Derfor er yderligere forskning på området nødvendig.

Taksigelse

Ph.D. Henrik Skov er finansieret af Forsknings og Innovationsstyrelsen, bevilling nr. 2104-05-0081: Environmental and Health Impact Assessment of Scenarios for Renewable Energy Systems with Hydrogen - HYSCENE

Referencer:

- C.S. Christensen, H. Skov, T. Nielsen and C. Lohse (2000). "Temporal variations in carbonyl compound levels at a semi rural site Lille Valby, Denmark". Atmospheric Environment vol. 34 No. 2, p 287-296.
- Feilberg K.L., Johnson M.S., Bacak A., Röckmann T., Nielsen C.J., Relative tropospheric photolysis rates of HCHO and HCDO measured at the European Photoreactor Facility, J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 9034-9036.
- Gratien A., Nilsson E., Doussin J-F, Johnson M.S., Nielsen C.J., Stenstrom Y., Piquet-Varrault B., UV and IR absorption cross-sections of HCHO, HCDO and DCDO, J. Phys. Chem. A, In Press.
- GUENTHER, A., HEWITT, C.N., ERICKSON, D., FALL, R., GERON, C., GRAEDEL, T., HARLEY, P., KLINGER, L., LERDAU, M., MCKAY, W. A., PIERCE, T., SCHOLLES, B., STEINBRECHER, R., TALLAMRAJU, R., TAYLOR, J. & ZIMMERMAN, P. (1995) A Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 100, 8873-8892.
- Jacob, D. J., Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press, 1999.
- Jacobsen, M. Z. (2007). Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the united states. Environ. Sci. & Technol.
- Johnson M.S., Feilberg K.L., von Hessberg P., Nielsen O.J., Isotopic Processes in Atmospheric Chemistry, Chem. Soc. Rev., 2002, 31, 313-323.
- Knothe, G., Sharp, C. A., & Ryan, T. W. (2006). Exhaust emissions of biodiesle, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. Energy & Fuels, 20, s. 403-408.
- Prather M.J., An Environmental Experiment with H₂, Science, 2003, 302, 581-582.
- Rahn T., Eiler J.M., Boering K.A., Wennberg P.O., McCarthy M.C., Tyler S., Schaffler A., Donnelly S., Atlas E., Extreme deuterium enrichment in stratospheric hydrogen and the global atmospheric budget of H₂, Nature, 2003, 424, 918-921.
- Rhee T.S., Brenninkmeijer C.A.M., Brass M., Bryhl C., Isotopic composition of H₂ from CH₄ oxidation in the stratosphere and the troposphere, J. Geophys. Res., 2006, 111, D23303.
- Troe J., Analysis of Quantum Yields for the Photolysis of Formaldehyde at λ > 310 nm, J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 3868-3874.