



Markus Köhler (Autor)

Systematische Brennstoffuntersuchungen mittels quasi-simultaner CRD- und LIF-Spektroskopie



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1212>

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>

There is a single light of science, and to brighten it anywhere is to brighten it everywhere.

ISAAC ASIMOV

Kapitel 1

Einleitung

Feuer bzw. Verbrennungsprozesse sind eine essentielle Voraussetzung für das Funktionieren und die Entwicklung unserer modernen Gesellschaft. Im alltäglichen Leben reicht die Anwendung der Verbrennung von der bekannten, aber chemisch und physikalisch hochkomplexen Kerzenflamme bis hin zum Betrieb von Kraftwerken, die die benötigte Energie für unsere Gesellschaft bereitstellen^[1]. Dabei werden etwa 80 % des Primärenergieverbrauchs in der Bundesrepublik Deutschland durch fossile Energieträger gedeckt^[7]. Laut der International Energy Agency (IEA) werden fossile Brennstoffe, wie Kohle, Erdöl und Erdgas, auch in den kommenden 30 Jahren die Hauptenergiequelle bleiben.

Abbildung 1.1 zeigt die bisherige weltweite Entwicklung und die Prognose der IEA^[2].

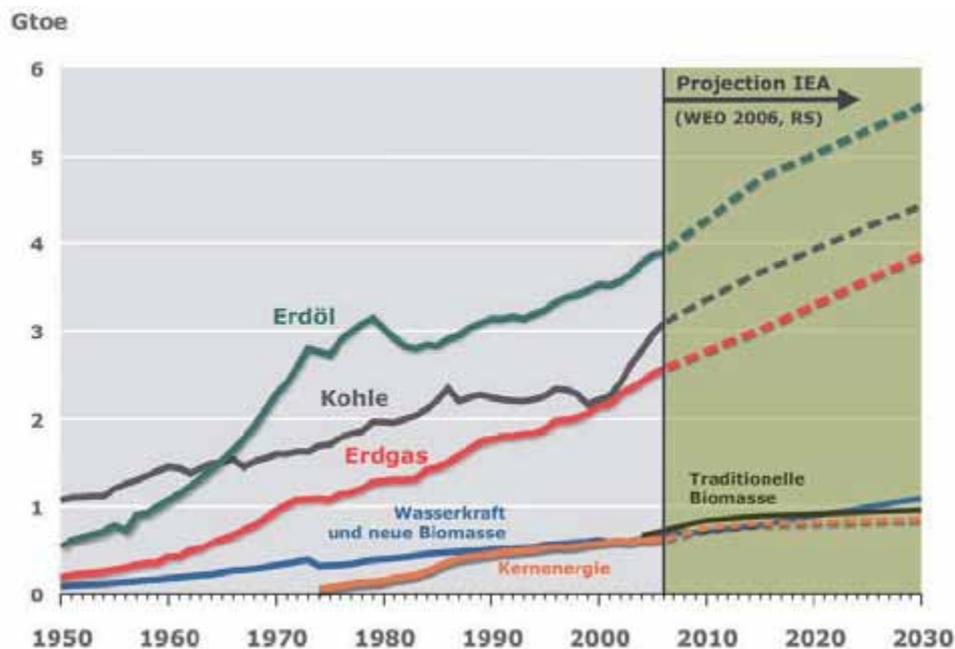


Abbildung 1.1: Entwicklung des weltweiten Primärenergieverbrauchs bis 2006 und Prognose^[6].

Gemessen am Energiegehalt ist Kohle nach wie vor der bedeutendste Energierohstoff, gefolgt von Erdöl und Erdgas. Weltweit hat der Primärenergieverbrauch (PEV) in den vergangenen drei Jahrzehnten um ca. 70 % zugenommen. Dabei war der Zuwachs bei Erdöl und Erdgas besonders stark ausgeprägt, während der Verbrauch von Kohle bis 2002 stagnierte und erst in den Folgejahren – insbesondere durch den stark ansteigenden Energiebedarf in China – die höchsten Zuwächse unter den nicht-erneuerbaren Energierohstoffen aufweist^[7].

Das Hauptproblem bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe ist die Bildung unerwünschter Schadstoffe, die vornehmlich Ruß und Stickstoffoxide (NO_x) umfassen. Dabei stehen Rußpartikel im Verdacht Krebs auszulösen, während Rußablagerungen thermische und mechanische Eigenschaften des Verbrennungssystems (Motor, Kraftwerk) beeinträchtigen; Rußbildung bedeutet somit einen Verlust an nutzbarer Energie. Stickstoffoxide wie NO und NO_2 hingegen können in bodennahen Schichten mit Sauerstoff photochemischen Smog bilden, der beim Menschen gesundheitliche Schäden hervorruft und bei Pflanzen zum Absterben der Zellstruktur führen kann. Darüber hinaus sind sie für die Entstehung von saurem Regen verantwortlich, während N_2O als Treibhausgas wirkt. Daher werden in den letzten Jahren verstärkt Reglementierungen von Emissionsgrenzwerten eingeführt, um den Ausstoß von Schadstoffen zu minimieren. Prominente Vertreter sind dabei die Dieselpartikelfilter zur Rußbegrenzung und Abgasnormen wie die Euro-Norm I–VI, die Grenzwerte für Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxide (NO_x), Kohlenwasserstoffe und Partikel festlegen^[8]. Im gleichen Kontext gliedern sich die stringenteren Richtwerte der technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft 2002 (TA Luft) ein, die Grenzwerte für Emission und Immission von Schadstoffen für genehmigungspflichtige industrielle und gewerbliche Anlagen (Großfeuerungsanlagen) enthält.

Zusätzlich machen weltweit begrenzte Vorräte der fossilen Energieträger eine Optimierung der Verbrennungsprozesse zwingend notwendig. Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) rät daher zu einem sparsamen Umgang und hält fest, dass aufgrund möglicher zukünftiger Engpässe insbesondere bei Erdöl Alternativen für unterschiedliche Anwendungsgebiete erschlossen und genutzt werden müssen^[6]. Ein besseres Verständnis der vielschichtigen Prozesse ist somit aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten relevant und bildet die treibende Kraft in der Verbrennungsforschung.

Einen gängigen Ansatz zur Lösung der Effizienzsteigerung und Schadstoffbegrenzung bietet dabei die modellbasierte Parameteroptimierung, in der die Verbrennung durch mathematische Modelle beschrieben wird. Diese Methode ermöglicht eine Vorhersage der Verbrennungsprozesse und minimiert dadurch experimentellen Aufwand und Entwick-

lungszeit entscheidend. Für ein Verständnis der hochkomplexen Verbrennungsprozesse werden diese zunächst auf einfache Modellbrennstoffe reduziert und abstrakte Reaktionsmodelle erstellt, die auf experimentellen Datenlagen basieren. Idealerweise sollen Flammensimulationen durch Vergleiche mit experimentellen Daten neue Modelle und Ansätze prüfen und bewerten. In den letzten 25 Jahren wurden so für zahlreiche Brennstoffe signifikante Fortschritte in der Erstellung der Verbrennungsmodelle erzielt.

Die Entwicklung der jüngsten Zeit hat sich von diesem Grundprinzip schrittweise entfernt. Es ist wenig überraschend, dass im Laufe der Zeit individuelle Modelle für immer komplexer werdende Brennstoffe entstanden. Fortwährend wurde spezielleren Fragestellungen nachgegangen, wobei fundamentale Grundkenntnisse und Zusammenhänge in den Hintergrund getreten sind^[5]. Die Messungen brachten immer mehr Spezies hervor, deren Einflüsse auf die Schadstoffbildung in vielen Fällen bis heute ungeklärt bleiben. Im selben Maße weisen auch die Reaktionsmodelle, in denen ständig neue Reaktionen und Spezies hinzugefügt werden, eine steigende Komplexität auf.

Der wachsende Umfang der Thematik erfordert allgemeingültige Ansätze und systematische Brennstoffuntersuchungen. Daher werden in letzter Zeit Bestrebungen größer, die gesammelten Ergebnisse einzelner experimenteller Studien zu vereinigen und zu kombinieren. Umfassende Datenbanken, wie das CMCS Portal (engl. Collaboratory for Multi-Scale Chemical Science) werden im Internet geschaffen, um die Ergebnisse verschiedener Forschungsgruppen zusammenzufassen und zu systematisieren^[9]. Neue theoretische Gesamtkonzepte bieten auf Basis gesammelter Daten innovative Ansätze für die Lösung aktueller Verständnisprobleme. So haben Schofield und Steinberg 2007 zahlreiche Erkenntnisse aus der Acetylen-Verbrennung miteinander verknüpft, die zu der Theorie des Kohlenwasserstoff-Radikalpools führen^[5]. Die Theorie des Radikalpools könnte nicht nur einige über Jahrzehnte aufgekommene und ungeklärte Fragestellungen lösen, sondern zahlreiche einzelne Erklärungsansätze in einem neuen Gesamtkonzept vereinigen. Somit könnte der Ansatz künftig einen essentiellen Baustein für das Verständnis der modernen Verbrennungsvorgänge bilden; eine systematische experimentelle Validierung ist bislang jedoch nicht erfolgt.

Zur Untersuchung der Verbrennungsprozesse wurden im Laufe der Jahrzehnte verschiedene Methoden entwickelt, die in zwei Klassen eingeteilt werden können: Invasive Techniken und nichtinvasive Techniken.

Unter invasiven Verfahren werden vornehmlich Sondentechniken (Thermoelemente^[10], Absaugsonden^[11]) und direkte Probenentnahmen, wie die Molekularstrahlmassenspektrometrie^[12], zusammengefasst. Bei den massenspektrometrischen Techniken wird nach

den Ionisationsverfahren differenziert; die wichtigsten Vertreter sind: EI-TOF (Electron Ionisation Time-Of-Flight^[13]), VUV-PI-TOF (Vacuum Ultraviolet Photoionisation Time-Of-Flight^[14]) und REMPI-TOF (Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionisation Time-Of-Flight^[15]). Die massenspektrometrischen Methoden erlauben den simultanen Nachweis einer Vielzahl von Spezies, sind aber für kleinere Minoritätenspezies und Rußpartikel eher ungeeignet. Der gravierende Nachteil dieser Techniken ist der direkte Eingriff in die Flamme, der durch Wärmeabfuhr und Einfluss auf Strömungsfelder in einer Veränderung der Flammenchemie resultiert.

Eine derartige Beeinflussung der Untersuchungsobjekte tritt bei optischen Verfahren nicht auf, weswegen sie als berührungsfreie oder nichtinvasive Methoden bezeichnet werden. Insbesondere laserbasierte Verfahren sind aufgrund der einfachen Zugänglichkeit zum Messobjekt und der störungsfreien Natur der Technik zu einer Standardmethode in der Verbrennungsdiagnostik geworden^[16]. Die einzigartigen Eigenschaften des Laserlichtes ermöglichen selektive und quantitative Messungen einer Vielzahl von physikalischen (Druck, Temperatur), chemischen (Konzentration) und strömungsmechanischen (Geschwindigkeit, Turbulenz) Parametern. So steht mit LII (Laser Induced Incandescence) ein nicht-invasives laseroptisches Verfahren zur Verfügung, das hochempfindliche Konzentrationsbestimmungen und die Analyse der Primärteilchengrößen von (Ruß-)Partikeln ermöglicht^[17]. Weitere Methoden zur Untersuchung von Ruß sind Streuprozesse wie die nichtlineare Raman-Streuung^[18], während auf der Rayleigh-Streuung basierende Techniken für den Nachweis von Majoritätenspezies eingesetzt werden^[19]. Zu den etablierten nichtlinearen optischen Verfahren gehören CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)^[20] und DFWM (Degenerate Four Wave Mixing)^[21] zur Temperatur- und Konzentrationsbestimmungen, die allerdings aufwendige Experimente und komplexe Auswertungen erfordern. Diese Auflistung zeigt, dass eine Vielzahl einzelner Methoden in der Verbrennungsdiagnostik verwendet werden, die für spezielle Fragestellungen geeignet sind. Dabei ist insbesondere die Kombination verschiedener Techniken für analytische Anwendungen von Interesse, da so die spezifischen Vorteile der jeweiligen Methoden genutzt werden können. Als besonders gewinnbringend erweisen sich dabei komplementäre Techniken, die auf unterschiedlichen Funktionsweisen beruhen.

So hat sich als Standardverfahren für den Nachweis kleiner Moleküle in der Hochtemperatur-Gasphase die berührungslose laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie bewährt^[3]. Bei der LIF-Spektroskopie wird die Emission einer Spezies detektiert, die zuvor mit einem Laser in einen energetisch angeregten Zustand angehoben wurde. Die Technik erlaubt eine spezifische Selektion der jeweiligen Spezies und eine hohe räumliche und zeitliche

Auflösung. Allerdings gestaltet sich die Quantifizierbarkeit der Spezies durch Energietransfer als besonders schwierig und ist in der Regel kaum durchführbar^[22].

Absorptionsmethoden erlauben dagegen eine direkte Quantifizierung bei gleicher Selektivität und werden seit Jahren in der Spurengasanalytik angewandt. Moderne Varianten wie die Cavity Ring-down-Spektroskopie bieten gegenüber klassischen Techniken eine signifikant höhere Sensitivität und weisen zudem alle Vorteile einer Absorptionstechnik auf. Der Hauptunterschied zur klassischen Absorptionsspektroskopie liegt in der Verwendung von zwei hochreflektierenden Spiegeln, die einen optischen Resonator (engl. cavity) bilden, in dem sich das absorbierende Medium befindet. Der Puls eines frequenzverstellbaren Lasers wird in den Resonator eingekoppelt. Dabei wird hinter dem zweiten Spiegel ein Teil des Laserpulses ausgekoppelt und detektiert, so dass der Laserpuls bei jedem Umlauf im Resonator schwächer wird und eine zeitlich abklingende Kurve (engl. ring-down) ergibt. Wird ein absorbierendes Medium zwischen die Resonatorspiegel gebracht, klingt das Signal schneller ab. Aus dieser Zeitdifferenz können sehr geringe Absorptionen bestimmt werden. Durch die hohe Anzahl an Durchläufen innerhalb des Resonators wird der Absorptionsweg signifikant bis in Kilometerbereiche verlängert, wodurch eine hohe Sensitivität gewährleistet wird.

Das Einsatzgebiet umfasst den Nachweis von Radikalen und Minoritätenspezies (OH, HCO, CH) und beinhaltet Spezies mit stark prädissoziativen angeregten Zuständen (CH₃) oder geringer Fluoreszenzausbeute (¹CH₂); die hohe Sensitivität ermöglicht Quantifizierungen bis in den sub-ppb-Bereich, die durch andere Methoden schwer bzw. nicht erzielt werden können. Ein gravierender Nachteil der CRDS ist die geringe Ortsauflösung. Die eingesetzte laserinduzierte Fluoreszenzmethode hingegen weist mit Messvolumina von unter 1 mm³ eine signifikant höhere räumliche Auflösung auf und besticht ebenfalls durch eine hohe Selektivität und Sensitivität. Durch Kombination der CRD- und LIF-Technik am selben Messobjekt ist es möglich, die Vorteile beider optischer Verfahren zu nutzen. Die räumlich hochaufgelösten relativen LIF-Höhenprofile können in dieser Weise mit den quantitativen CRD-Konzentrationsprofilen kalibriert werden, um eine vollständige Beschreibung der Flamme zu erhalten^[23].

Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Experiment für quasi-simultane Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in der Flammendiagnostik aufzubauen und durch systematische Untersuchungen ein vertieftes Verständnis der komplexen Verbrennungsprozesse zu erhalten. Der Fokus liegt insbesondere auf der orts aufgelösten Quantifizierung reaktionskontrollierender Minoritätenspezies in verschiedenen Brennstoffen.

Zu diesem Zweck sollen apparative Verbesserungen und Optimierungen am bestehenden Niederdruckflammen-Experiment für die Verbrennungsdiagnostik erfolgen; dabei steht der Aufbau einer quasi-simultanen Messapparatur für Cavity Ring-down-Spektroskopie und LIF-Messungen im Mittelpunkt. Das in der *Physikalischen Chemie I* vorhandene CRDS-Experiment soll durch moderne Komponenten erweitert und verbessert werden, wobei auch das bisherige unflexible und nicht wartbare Auswertungsprogramm einer Überarbeitung bedarf. Ergänzend dazu soll der Einsatz der LIF-Methode permanent und quasi-simultan zu den Absorptionsmessungen erfolgen. Methodische Arbeiten sollen am Wiederaufbau der planaren LIF-Detektion erfolgen, um künftige Messungen von Minoritätenspezies effizienter und flexibler zu gestalten.

Neben den apparativen Arbeiten bildet die systematische Detektion neuer Minoritätenspezies einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit. Es sollen bislang noch wenig untersuchte Spezies wie das C_2 -Molekül in den verschiedenen Brennstoffen nachgewiesen und quantifiziert werden. Ergänzend dazu sollen neue Minoritätenspezies erschlossen werden, die Schlüsselpositionen in den Verbrennungsprozessen haben.

Für die Untersuchungen sollen Brennstoffe gewählt werden, die in der Arbeitsgruppe bereits Teil der aktuellen Forschung mit anderen Techniken sind, aber noch nicht systematisch auf ihre Minoritätenspezies hin untersucht wurden. Dabei finden die Messungen an reproduzierbaren und stabilen laminaren Vormischflammen statt, die mit dem numerisch arbeitenden Flammensimulationsprogramm CHEMKIN-II berechnet werden sollen. Der Vergleich der experimentellen Daten mit eigenen Simulationsrechnungen soll dabei derzeit etablierte Modelle überprüfen und Beiträge zum gegenwärtigen Verständnis der Verbrennungsprozesse liefern.