



Michael Letzgus (Autor)

Simulation und Messung der Spektroskopie und Moleküldynamik verbrennungsrelevanter Radikale in der Hochtemperatur-Gasphase



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1539>

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

Energie bedeutet Leben. Ohne Energie und Energieträger verschiedenster Art wäre unsere heutige Gesellschaft undenkbar. Energie und Energieumwandlung spielen in allen Lebensbereichen eine zentrale Rolle. Wichtige Prozesse sind beispielsweise die Energiegewinnung in den Mitochondrien der Zellen, die Nutzung der Sonnenenergie aus Kernfusionsprozessen, die Verwendung von Gezeitenkräften zur Erzeugung von Elektrizität oder die Gewinnung von Wärme und Elektrizität durch Verbrennung fossiler Brennstoffe oder aus Kernspaltungsprozessen.

Einer der wichtigsten modernen Energieträger ist der elektrische Strom, welcher hauptsächlich durch die Verbrennung von Kohle, Erdgas und Erdöl gewonnen wird. Im Jahre 2005 waren es 473 von 716 TWh, entsprechend 66%^[4]. In den letzten Jahren haben zwar die so genannten regenerativen Energien wie Windenergie, Solarenergie oder Hydroenergie immer mehr an Bedeutung gewonnen, allerdings liegt die Hauptlast der Energiegewinnung weiterhin bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Werden zusätzlich Brennstoffe wie Benzin, Diesel, Schweröl und Kerosin berücksichtigt, welche vor allem Anwendung im motorisierten Transportwesen finden, so steigt der Anteil an der gesamten Energiegewinnung noch weiter an. In den letzten Jahren beschäftigten sich Forschung und Entwicklung vermehrt mit alternativen Energiespeichern wie Wasserstoff oder Alkoholen aus biologischen Prozessen, denn es ist unwahrscheinlich, dass Verbrennungsmotoren in näherer Zukunft an Bedeutung verlieren werden. Stattdessen wird es effiziente, hochoptimierte Hybridantriebe geben^[5], also eine Mischung aus klassischer Verbrennungskraftmaschine und einem elektrischen Antrieb (HEV, *Hybrid Electrical Vehicle*). Inzwischen arbeiten fast alle großen Automobilhersteller an Fahrzeugen basierend auf der Hybridtechnik.

Die exzessive Verwendung fossiler Brennstoffe birgt jedoch zwei prinzipielle Schwierigkeiten in sich. Dies sind deren Verfügbarkeit und ihre Verbrennungsrückstände. Fossile Brennstoffe, insbesondere Erdöl und Erdgas, sind nicht unbegrenzt verfügbar. Schätzungen der Verfügbarkeit reichen von 20 bis 100 Jahre, abhängig von der angenommenen Entwicklung des Verbrauchs und ihrer zukünftigen Prospektierung^[6]. Eine vollständige

Erschöpfung dieser Ressourcen sollte jedoch vermieden werden, da sie wertvolle Rohstoffe für die Pharma- und Chemische Industrie sind. Es existieren zwar vielversprechende Ansätze zur Herstellung rohölähnlicher Substanzen aus Holz oder biologischen Abfällen, allerdings könnte hierdurch bestenfalls der notwendige Anteil für die Pharmaindustrie gedeckt werden. Der heutige Gesamtbedarf ließe sich damit nicht decken. In den letzten Jahren ist die Verwendung von „Bio-Brennstoffen“ („Sun Fuels“) populär geworden. Bei dieser Art von Brennstoffen, welche als Zusatz zu fossilen Brennstoffen propagiert werden, handelt es sich hauptsächlich um Ethanol und Methylester. Aktuelle Studien der ETH-Zürich und des Schweizer Umweltministeriums zeigen jedoch, dass ein Großteil dieser neuen Brennstoffe, insbesondere bei der Gewinnung aus Mais, Raps, Roggen, Soja, Kartoffeln oder Zuckerrohr, eine höhere Umweltbelastung darstellt als die Verwendung von fossilem Kraftstoff^[7]. Ein neues und sehr vielversprechendes Verfahren zur Gewinnung dieser BtL-Kraftstoffe („*Biomass to Liquid*“) wurde am Institut für technische Chemie in Karlsruhe entwickelt^[8]. Biologische Substanzen mit niedrigem Brennwert wie Stroh, Rinde oder Holz werden dabei mittels Schnellpyrolyse unter Luftausschluss und in Gegenwart von heißem Sand in sehr kurzer Zeit bei 500 °C in ein flüssiges Gemisch aus Koks und Teer („*Slurry*“) umgewandelt. Die Energiedichte dieses Produktes ist ca. zehnmal höher als die der Ausgangsstoffe, so dass sich Transport und Weiterverarbeitung lohnen. In Flugstromvergasern lässt sich aus dem Teer-Koks-Gemisch bei ca. 1200 °C leicht Synthesegas herstellen, aus welchem mittels der Fischer-Tropsch-Synthese^[9] höhere Kohlenwasserstoffe und synthetische Kraftstoffe aufgebaut werden können.

Das zweite Problem beim Einsatz fossiler Brennstoffe sind deren Verbrennungsrückstände. Da diese Brennstoffe kohlenstoffhaltig sind, ist Kohlendioxid eines der Hauptverbrennungsprodukte. Kohlendioxid anthropogenen Ursprungs ist jedoch ein Treibhausgas und mit hoher Wahrscheinlichkeit an der globalen Erwärmung der letzten 100 Jahre beteiligt. Der Anstieg der Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre wirkt sich in zweierlei Hinsicht negativ aus: Zum einen bewirkt das Kohlendioxid in der Atmosphäre einen direkten Temperaturanstieg, da es im infraroten Wellenlängenbereich zwischen 10 und 20 μm sehr starke Absorptionsbanden aufweist. Zum anderen löst sich das anthropogene Kohlendioxid zu ca. 50 % in den Weltmeeren, was dort zur verstärkten Carbonatfällung führt. Da diese Mineralien jedoch für Schalentiere lebensnotwendig sind, stellt das Kohlendioxid letztlich auch einen Eingriff in die maritime Nahrungskette dar.

Ein weiterer Aspekt der Abgasproblematik ist die Emission von Stickoxiden. Diese wirken einerseits als Reizgas^[10], andererseits können sie in die Chemie der Atmosphäre eingreifen und sowohl zur Bildung als auch zum Abbau von Ozon beitragen^[9].

Ein anderes Produkt der Verbrennung, welche immer teilweise unvollständig abläuft, ist Ruß. Rußpartikel können dabei in Größenordnungen von Nanometern bis Millimetern vorkommen. Im letzten Jahr wurde dem Feinstaub besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Mit Feinstaub sind in der öffentlichen Diskussion Partikel der Klassen $PM_{2.5}$ ^[11] und PM_{10} ^[12] (PM: „particulate matter“) nach einer Definition der amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA gemeint. Diese schließt Partikel der Größe 0.5 bis $15\ \mu\text{m}$ mit unterschiedlicher Gewichtung ein. Gefahren für den Menschen gehen dabei von Partikeln kleiner als $2.5\ \mu\text{m}$ aus, da diese lungengängig sind. Aufgrund der Tatsache, dass kleine Kohlenstoffpartikel eine sehr große reaktive Oberfläche haben, verursachen sie langfristige Schäden in der Lunge. Aber auch kurzfristige Effekte sind bekannt: Kleine Partikel können in der Lunge ins Blut übergehen und zu einer verstärkten Belastung des Kreislaufs führen^[13,14].

Auch die Politik ist in den letzten zehn Jahren auf dieses Problem aufmerksam geworden und hat angefangen, sich damit auseinander zu setzen. Einer der Meilensteine dieses Prozesses ist das Kyoto-Protokoll von 1997, welches am 16. Februar 2005 in Kraft getreten ist. Im Kyoto-Protokoll verpflichten sich 141 Nationen die Emission von Treibhausgasen bis zum Jahre 2012 unter das Niveau von 1990 zu senken. Dies entspräche einer durchschnittlichen Senkung der jährlichen Emission um ca. 5%. Das Kyoto-Protokoll regelt die Emissionen der Gase Kohlendioxid (CO_2 , hauptsächlich aus Verbrennungsprozessen), Methan (CH_4 , großteils aus der Viehzucht), Distickstoffoxid (N_2O), teilhalogenerter Kohlenwasserstoffe (H-FKW/HFC), perfluorierter Kohlenwasserstoffe (FKW/PFC) und Schwefelhexafluorid (SF_6). Einen relativ großen Anteil von durchschnittlich 30% an der weltweiten Kohlendioxidemission haben die USA, welche das Kyoto-Protokoll bis heute nicht ratifiziert haben^[15].

Trotz des zweifelsfrei sinnvollen Ansatzes des Kyoto-Protokolls mehrte sich in den letzten Jahren Kritik. So wurde auf der Klimakonferenz von 2005 in Montreal moniert, dass die Kosten für die angestrebte Reduktion der Emissionen unverhältnismäßig hoch seien. Es wurde postuliert, dass die nötigen Mittel langfristig effektiver für Forschung, Entwicklung und Entwicklungshilfe eingesetzt werden könnten. Des Weiteren wird die Rolle des Treibhausgases Wasser noch gar nicht berücksichtigt. Wasserdampf ist, was das Aufheizen der Atmosphäre angeht, noch wirksamer als Kohlendioxid.

Im Februar 2007 wurde in Paris der UNO-Klimabericht^[1] veröffentlicht. In diesem Bericht wird erstmalig und eindeutig dargelegt, dass aktuelle Veränderungen des Weltklimas anthropogen sind und mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht im Bereich natürlicher Schwankungen liegen. Indizien, welche für diese These sprechen, sind der in den letzten

250 Jahren um 35 % gestiegene Kohlendioxidgehalt der Atmosphäre sowie eine im letzten halben Jahrhundert höhere Jahresdurchschnittstemperatur als in den vergangenen 1300 Jahren^[1]. Im Oktober 2007 bekamen die Bemühungen um die Erforschung der Klimaveränderungen und die öffentliche Diskussion zusätzlichen Aufschwung. Der Weltklimarat (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) und Albert Arnold Gore wurden für ihre Leistungen mit dem Friedensnobelpreis ausgezeichnet.

Angesichts der Tatsache, dass in den kommenden Jahrzehnten technische Verbrennungsprozesse weiterhin eine wichtige Rolle bei der Energiegewinnung spielen werden, ist deren Erforschung und Optimierung im Hinblick auf die oben genannten Probleme überaus wichtig. In der Literatur ist diese Art der Forschung unter dem Stichwort „Verbrennung“ (engl. „Combustion Science“) zu finden. Die Spannweite der angewandten Methoden, diagnostischen Verfahren und theoretischen Beschreibungen reicht von der klassischen Ingenieurwissenschaft über Informatik und Mathematik bis hin zu chemisch-physikalischer Grundlagenforschung.

Die Spektroskopie ist zusammen mit anverwandten Methoden ein sehr wichtiges und flexibles Werkzeug bei der Analyse von Verbrennungsvorgängen. Prinzipiell können diese Verfahren in zwei große Klassen unterteilt werden: die *invasiven* Methoden und die berührungsfreien, *nichtinvasiven* Methoden.

Zu den invasiven Verfahren gehören unter anderem die Temperaturmessung mittels einer Sonde oder die Massenspektrometrie mit der Molekularstrahl-Probenentnahme (TOF, EI-TOF, REMPI-TOF)^[16–18]. Alle invasiven Analysemethoden haben den Nachteil, dass sie das Untersuchungsobjekt beeinflussen. Die Temperatursonde beispielsweise führt zu einer lokalen Abkühlung sowie zu einer Veränderung der lokalen Strömungsverhältnisse. Die Probenentnahme ist immer ein Eingriff in den Verbrennungsprozess und kann die Resultate verfälschen.

In vielen Fällen besser geeignet sind hingegen spektroskopische Methoden, da diese im Allgemeinen nichtinvasiv sind. Die klassische lineare Spektroskopie beinhaltet optische Absorptionsmethoden und Streuprozesse. Bei den Streuprozessen spielt die *Mie-Streuung* an Partikeln bei der Untersuchung von rußenden Flammen^[19,20] eine ebenso wichtige Rolle wie die nichtlineare *Ramanstreuung*^[21,22] bei der Bestimmung von Hauptbestandteilen in Flammen. Eine hochsensitive Absorptionsmethode zur Konzentrations- und Temperaturbestimmung an Minoritätenspezies ist die *Cavity Ring-down Spektroskopie*^[23–28] (CRDS).

Bei den nichtlinearen optischen Verfahren sind die *kohärente Anti-Stokes-Ramanstreuung*^[2,29–32] (CARS) und die *entartete Vier-Wellen-Mischung*^[2] (DFWM) am weitesten entwickelt. Beide Methoden eignen sich prinzipiell zur Temperatur- und Konzentrationsbestimmung, jedoch erfordern sie einen vergleichsweise aufwändigen experimentellen Aufbau und eine komplizierte Auswertung.

Ein vielseitiges und gleichzeitig eines der erfolgreichsten optischen Analyseverfahren ist die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF). Moleküle in der zu untersuchenden Probe werden dabei mittels eines Lasers in einen energetisch angeregten Zustand gebracht, um bei der Rückkehr in den Grundzustand die Fluoreszenz beobachten zu können. Die LIF wird als die am besten geeignete Methode zum Nachweis kleiner Moleküle in der Hochtemperatur-Gasphase angesehen. Ein großer Vorteil der Laserspektroskopie ist, dass Messungen an für andere Methoden unzugänglichen Orten möglich sind. Dies können technische Verbrennungsvorgänge in Müllverbrennungsanlagen oder in Gasturbinen, aber auch Messungen an vergleichsweise weit entfernten oder gefährlichen Orten sein. Zwei hierfür besonders geeignete Techniken sind LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) und LIDAR (*Light Detection and Ranging*). LIDAR eignet sich zur Atmosphärenanalytik in einigen Kilometern Entfernung von der, auch mobilen, Messstation^[33–36]. Mit LIBS ist es möglich, sehr schnelle qualitative Informationen über das Vorhandensein bestimmter Substanzen zu gewinnen. Daher findet diese Technik Anwendung bei der Analyse von Gesteinsproben im Weltall oder bei der Suche und Entschärfung von Minen.

Obwohl die zeitauflösende Fluoreszenzspektroskopie eine relativ junge Methode ist, hat sie aufgrund ihrer einzigartigen Vorzüge einen festen Platz in der Physikalischen Chemie eingenommen^[37,38]. Angewendet auf die Analyse kleiner Moleküle ermöglicht sie Konzentrationsbestimmungen^[39] und Studien der Kinetik chemischer Reaktionen und damit verbundener Energieumverteilungsprozesse^[40–42]. Diese Prozesse sind von fundamentalem Interesse für die Quantifizierung von Energietransferprozessen wie dem *Schwingungsenergie transfer* (VET) und dem *Rotationsenergie transfer* (RET)^[43,44]. In Makromolekülen können mit der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) die Strukturen und die Lebensdauern von photoangeregten Zuständen untersucht werden. Die Lebensdauer liefert zusammen mit der *polarisationsaufgelösten* Fluoreszenz wertvolle Informationen über die lokalen Konformationen von Molekülen und deren Änderung^[38,45–48].

Zur Untersuchung von Fluoreszenzlebenszeiten werden kurze Laserpulse für die Anregung in Kombination mit einer schnellen Detektion benötigt. Diese Technik ist als *Kurzpuls-LIF* bekannt. Je nach untersuchtem System sind die Anforderungen an das Lasersystem unterschiedlich. Laserpulse mit hoher Energie und niedriger Bandbreite wer-

den für Messungen in der Hochtemperatur-Gasphase^[49] wie beispielsweise einer Flamme benötigt, da hier scharfe Molekülresonanzen angeregt werden. Mehrphotonen-Prozesse können mit Hilfe der sehr hohen Energiedichte von kurzen Laserpulsen besonders leicht untersucht werden^[50]. Die zu messenden Zeitspannen sind in der Gasphase im Allgemeinen kurz und liegen im Bereich von Pikosekunden bis Nanosekunden.

Die numerische Simulation von LIF-Spektren steckt einerseits noch in den Kinderschuhen und ist andererseits aber eine sehr wertvolle Methode nicht nur zur Planung und Bewertung von Messungen. Anhand von Simulationen können neue Modelle und Ansätze getestet und auf ihre Plausibilität geprüft werden.

Die Landschaft der spektroskopischen Simulationssoftware gestaltet sich relativ übersichtlich. Erwähnenswert ist insbesondere das Programm LASKIN^[3,51–53], welches stoßinduzierte Energietransferprozesse im ersten elektronisch angeregten A-Zustand der Radikale OH und CH detailliert, d.h. aufgelöst nach Rotationsniveaus, simulieren kann. Weitere wichtige und bekannte Vertreter sind die Programme LIFBASE^[54] und LIFSIM^[55] sowie PGOPHER^[56]. LIFBASE ist einerseits eine Datenbank, welche Informationen wie Übergangsenergien und -wahrscheinlichkeiten sowie Prädissoziations- und Quenchesgeschwindigkeiten enthält, andererseits ein Programm zur Simulation von Emissions-, Absorptions- und Anregungsspektren. Dabei können Effekte wie Linienverbreiterung oder nichtthermische Verteilungen manuell berücksichtigt werden. LIFBASE unterstützt eine Vielzahl zweiatomiger Spezies, inklusive NO, OH, CH und CN.

LIFSIM dient der Simulation von linearer NO- und O₂-LIF und von Absorptionsspektren auf Basis eines Drei-Niveau-Modells. Berücksichtigt werden bei der Simulation der NO-LIF das Quenching sowie Linienverbreiterung und -verschiebung.

PGOPHER kann Moleküldaten zweiatomiger Spezies berechnen sowie Absorptions- und Emissionsspektren erstellen. Es ist weiterhin das einzige Programm, welches die Swan-Banden des C₂-Moleküls berücksichtigt.

Zielsetzungen

Diese Arbeit spannt einen Bogen zwischen Mathematik, Informatik sowie theoretischer und experimenteller chemisch-physikalischer Grundlagenforschung. Schwerpunkt dieser Arbeit dabei ist die Weiterentwicklung und Verbesserung von LASKIN. Zu diesem Zweck soll zum einen die Software weiterentwickelt und getestet werden, zum anderen sollen Messungen und apparative Verbesserungen am Pikosekunden-Lasersystem durchgeführt werden, um die für die Simulationen notwendigen Parameter zu bestimmen. Die einzelnen Ziele und Herausforderungen dieser Arbeit werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Simulation der LIF-Spektroskopie

Fast alle Arten von spektroskopischen Messungen sind durch Simulationen reproduzierbar. Insbesondere die Simulationen von zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektren und von Anregungs-Emissions-Spektren sind wertvolle Hilfsmittel zum grundlegenden Verständnis der physikalischen Prozesse und zur zielgerichteten Planung von Experimenten. Auch müssen Energietransferprozesse bei der Quantifizierung von Temperatur- und Konzentrationsmessungen berücksichtigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Programm LASKIN stark erweitert und verbessert werden. Zentrale Ziele sind dabei die Simulation der Grundzustände kleiner Radikale, die Simulation von AE-Spektren, die Integration weiterer Spezies wie C_2 oder NO sowie die Implementierung eines schnelleren Differentialgleichungslösers, Mehrfachanregung und problemspezifischer Linienbreiten. Alle diese Erweiterungen sollen dazu beitragen, eine realistische Simulation von LIF-Prozessen zu ermöglichen.

Messung von simulationsrelevanten Moleküleigenschaften

Zur Simulation von LIF-Spektren werden eine Reihe von Parametern benötigt. Insbesondere zur Integration der Spezies C_2 und NO in LASKIN sollen daher in dieser Arbeit Messungen zum Energietransfer durchgeführt und mit der speziell zu diesem Zweck entwickelten Software ausgewertet werden. Die so gewonnenen Informationen über Energietransferprozesse sollen bei der Weiterentwicklung von LASKIN berücksichtigt werden.

Softwareentwicklung zur Datenauswertung

Bei spektroskopischen Untersuchungen fallen im Allgemeinen verschiedene Daten in sehr großer Menge an. Diese Daten bestehen meist aus spektralen und zeitlichen Profilen und müssen bestmöglich unter Berücksichtigung aller experimenteller Parameter ausgewertet und bewertet werden. Ziel ist es, im Rahmen dieser Arbeit ein Programm zu entwickeln und zu charakterisieren, mit welchem die Auswertung spektroskopischer Daten aus zeitaufgelösten LIF-Messungen und aus statischen Emissions- oder Chemilumineszenzmessungen möglich ist. Besonders viel Wert soll dabei auf die Anpassung an spezifische Probleme der Spektroskopie und an die Eigenschaften der für die Messungen verwendeten Apparaturen gelegt werden.

Erweiterung des Lasersystems und Aufbau neuer Messmethoden

Die laserspektroskopische Untersuchung von Energietransferprozessen in Flammen hat den Nachteil, dass die untersuchte Spezies dort nicht in einer exakt definierten Umgebung vorliegt. Daher ist es sinnvoll, Spezies wie NO, CO oder OH unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die exakte Einstellung und Kontrolle der Temperatur dar. In dieser Arbeit soll eine flexible Methode zur kontrollierten Erwärmung eines Gasgemisches für laserspektroskopische Messungen erarbeitet werden.

Ein weiteres Ziel ist die Erweiterung und Verbesserung des in der Arbeitsgruppe *Physikalische Chemie I* vorhandenen Hochleistungs-Pikosekunden-Lasersystems. Da dieses System zu Beginn dieser Arbeit aufgrund einer defekten zentralen Steuerkomponente nicht einsatzbereit war, musste für diese eine Alternative geschaffen werden.