

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Der Primärenergieverbrauch der Bundesrepublik Deutschland wurde 2004 zu 83.6 % durch Verbrennung der fossilen Energieträger Mineralöl, Erdgas, Braun- und Steinkohle gedeckt. Der Anteil der regenerativen Energien stieg zwar in den letzten zehn Jahren um 120 % an, mit einem erreichten Anteil von 1.1 % am Gesamtverbrauch im Jahre 2004 ist die regenerative Energiegewinnung jedoch noch weit davon entfernt, auch nur ansatzweise den geplanten Ausstieg aus der Atomenergie zu kompensieren, sodass voraussichtlich der Anteil der Energiegewinnung durch Verbrennung in Zukunft noch ansteigen wird [1].

Die seit Jahrzehnten steigende mittlere Temperatur auf der Erde mit weitreichenden Folgen wie die Zunahme von Wetterextremen und ihre Folgeschäden, das Abschmelzen der Polkappen und Gletscher, das einen Anstieg des Meeresspiegels nach sich zieht, sowie die Verschiebung der Klimazonen mit Gefährdung der Landwirtschaft und biologischen Vielfalt, wird durch die große Mehrheit der Klimaexperten als anthropogen verursacht angesehen. Dieser Treibhauseffekt resultiert vor allem aus der Emission von CO_2 durch Verbrennung fossiler Brennstoffe, die die natürlichen CO_2 -Quellen verstärkt. Um die Steigerung des Treibhauseffektes abzubremsen, wurde 1992 beim Umweltgipfel in Rio de Janeiro die Klimarahmenkonvention beschlossen mit dem Ziel: “die Stabilisierung der Treibhausgaskonzentrationen auf einem Niveau zu

erreichen, ... dass sich die Ökosysteme auf natürliche Weise den Klimaänderungen anpassen können, die Nahrungsmittelerzeugung nicht bedroht wird und die wirtschaftliche Entwicklung auf nachhaltige Weise fortgeführt werden kann." (Zitat aus: Klimarahmenkonvention 1992). Auf weiteren Konferenzen wurde versucht, die Rahmenkonvention in konkrete Reduktionszahlen für Staaten und Regionen umzusetzen. Dieses wurde im Kyoto-Protokoll 1997 von 35 Industrieländern mit dem Plan einer Reduktion des CO₂-Ausstoßes um 5.2 % bis zum Jahr 2012 im Vergleich zum Referenzjahr 1990 ratifiziert, wobei die verschiedenen Länder unterschiedlich betroffen sind. Die Vorgabe für Deutschland ist die Reduktion um 21 % bis zum Jahr 2010. Die Bundesrepublik ist bei einer erreichten Reduktion von 18.3 % bis 2004 auf dem besten Weg, dieses Ziel zu erreichen.

Des weiteren macht ein weltweit begrenzter Vorrat an fossilen Brennstoffen und die Abhängigkeit vom Import einen sparsamen Verbrauch der Energieträger zwingend notwendig. Die Bundesrepublik ist zu 74.4 % auf Importe von Energieträgern angewiesen, bei Erdöl sogar zu 96.1 %. Die größten Anteile des Erdölimports erfolgen mit 31.9 % aus Anrainerstaaten der Nordsee. Das Ölvorkommen in der Nordsee wird jedoch bei Beibehaltung der gegenwärtigen Fördermenge in etwa zehn Jahren erschöpft sein, sodass es in naher Zukunft zu einer Umstrukturierung des Imports und anderen Abhängigkeiten sowohl in wirtschaftlicher als auch in politischer Hinsicht kommen wird [1].

Vor diesem Hintergrund ist die Erforschung der chemischen und physikalischen Prozesse in Flammen zur Optimierung von Verbrennungssystemen zu sehen. Eine optimierte Verbrennung reduziert deutlich den Einsatz von Primärenergieträgern und verringert damit gleichzeitig wie im Kyoto-Protokoll gefordert den CO₂-Ausstoß. Sie wirkt sich günstig auf den Treibhauseffekt aus und reduziert die wirtschaftliche und politische Abhängigkeit von Förderländern. Die aktuelle Ölpreisentwicklung bestätigt die Notwendigkeit solcher Maßnahmen.

Der chemische Reaktionsmechanismus von Verbrennungsprozessen ist recht komplex. Er besteht je nach Brennstoff aus dem Zusammenspiel hunderter Verbindungen und ist durch die Reaktion radikalischer Spezies dominiert. Zusätzlich zum chemischen Reaktionsmechanismus beeinflussen der Energie- und Materiefluss maßgeblich die Prozesse in der Flamme [2]. Bei Kenntnis aller Prozesse ist es möglich, durch geziel-

te Modifizierung der Parameter die Verbrennung zu optimieren. Technisch werden Verbrennungen schon auf sehr hohem Niveau genutzt. Durch Vorgaben der Effizienz bei gleichzeitiger Reduzierung der Schadstoffe im Abgas, wie z.B. Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Ruß, werden jedoch weiterhin neue Strategien der Verbrennung diskutiert, die eine weitere Erforschung der physikalischen und chemischen Prozesse bei der Verbrennung notwendig machen.

Anhand quantitativer Messungen von Konzentrationsprofilen wesentlicher Radikale in Flammen lassen sich Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Verbrennung ziehen. Beim Vergleich der experimentellen Konzentrationsprofile mit Simulationen, die auf einer Vielzahl von Teilreaktionen basieren, können auf diese Weise Modelle zum Reaktionsmechanismus validiert werden. Radikale, die bei Verbrennungen in hohen Konzentrationen vorkommen, sind besonders das OH- und das NO-Radikal. Beide Radikale besitzen sowohl in der Flammenchemie als auch in der Atmosphärenchemie Schlüsselpositionen in den Reaktionsmechanismen [3,4]. Zur Charakterisierung einer Flamme sind daher quantitative Messungen von NO und OH erforderlich.

Eine sehr sensitive Methode zur Messung von Minoritätenspezies in Flammen ist die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [3,5–7]. Die besonders für kleine Radikale geeignete laserinduzierte Fluoreszenz vereinigt die Vorteile einer berührungslosen in situ Messung mit einer hohen Orts- und Zeitaufösung sowie hoher Spezifität und Sensitivität bis in den ppb-Bereich hinein [4,5].

Das Problem der laserinduzierten Fluoreszenz ist ihre Quantifizierung. Hierbei ist die Stärke des Fluoreszenzsignals proportional zur Besetzung des angeregten Zustands. Die Abhängigkeit vom Grundzustand wird jedoch maßgeblich von der Quantausbeute bestimmt. Diese hängt von der für jedes Teilchen typischen Lebensdauer des angeregten Zustands sowie von konkurrierenden stoßinduzierten Energietransferprozessen ab. Im Abgas einer atmosphärischen Methanflamme fluoreszieren so nur etwa 3 von 1000 angeregten Hydroxylradikalen [8]. Quantitative Messungen des Fluoreszenzsignals erfordern deshalb eine Berücksichtigung der Energietransferprozesse.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Quantifizierung stoßinduzierter Prozesse in Flammen und die Untersuchung dieser auf quantitative Messungen.

Primäres Ziel ist dabei die Analyse der Anisotropie des Fluoreszenzsignals. Das Auftreten von Polarisationseffekten wurde für zweiatomige Moleküle bereits untersucht [9], bei Messungen radikalischer Spezies in Flammen jedoch nie berücksichtigt. Diese Polarisationseffekte können bei der Messung der Fluoreszenzintensität einen Fehler von bis zu 200 % verursachen [10, 11]. Wie die spektrale Struktur und die Lebensdauer der Fluoreszenz wird jedoch auch ihre Polarisation von Stoßprozessen beeinflusst. Durch Analyse der simultan ablaufenden Energietransferprozesse und der zeitlichen Dynamik der Polarisationseffekte ist zu klären, inwieweit Fluoreszenzmessungen in atmosphärischen Flammen von der Polarisation beeinträchtigt sind. Erklärtes Ziel ist es dabei, für die Beschreibung des Energietransfers und der Dynamik der Polarisation ein einheitliches physikalisches Modell zu finden. Auf der Grundlage dieses Modells soll anschließend das LASKIN-Programm modifiziert werden. Dieses Programm, das unter Einbeziehung der Energietransferprozesse Fluoreszenzspektren simulieren kann, soll so erweitert werden, dass auch polarisationsaufgelöste Fluoreszenzspektren simuliert werden können. Hierdurch erhält man ein Werkzeug, um allgemein den Einfluss von Polarisationseffekten auf Fluoreszenzmessungen quantifizieren zu können.

Da die Stoßdynamik des OH-Radikals mit umgebenden Teilchen weitestgehend bekannt ist, ist das OH (A-X)-System mit seinen aufgelösten Rotationsstrukturen prädestiniert, um die Dynamik der Polarisation der Fluoreszenz im Vergleich zu den Energietransferprozessen zu untersuchen.

Weiterhin sollen durch Messungen der Fluoreszenz von NO A $v' = 0$ die spektrale Struktur der NO-Fluoreszenz aufgeklärt werden. Messungen der NO-Fluoreszenz werden meist zur Bestimmung der Flammentemperatur benutzt, die in der Regel nicht wellenlängenaufgelöst durchgeführt werden. Anhand von Fluoreszenzmessungen von NO A $v' = 2$ soll das Quenching und der VET im Zustand $v' = 2$ untersucht werden. Für das Ziel der Simulation der NO-Fluoreszenz können so benötigte Koeffizienten des Energietransfers bestimmt werden.

Kapitel 2

Struktur und Spektroskopie

2.1 Relevanz der OH- und NO-Spektroskopie

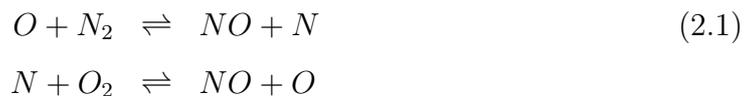
Die radikalischen Spezies OH und NO beeinflussen maßgeblich die Chemie der Verbrennung sowie auch die der Atmosphäre. Die Untersuchung dieser Spezies trägt somit zu einem besseren Verständnis der komplexen Reaktionsmechanismen bei.

Das NO-Radikal als Quelle einer ganzen Reihe von Stickoxiden zählt zu den Hauptverschmutzern in der Atmosphärenchemie. Es wird hauptsächlich durch Verbrennungsprozesse gebildet und ist somit zum größten Teil anthropogen verursacht. Mit dem Verhältnis von NO zu NO₂ steht die Ozonkonzentration in einem photochemischen Gleichgewicht. Eine übermäßige Verschmutzung mit Stickoxiden bewirkt so den in Sommermonaten starken Anstieg von O₃ in der bodennahen Atmosphäre, der zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führt. Andererseits kann das photochemische Gleichgewicht in der Stratosphäre auch zu einem Abbau der lebenswichtigen Ozonschicht führen [12]. Das in Bodennähe gebildete NO spielt zwar wegen relativ schnellen Abbaus oberhalb der Tropopause keine Rolle mehr, hier kann jedoch durch die Emission von Flugzeugturbinen die Ozonchemie der Stratosphäre deutlich beeinflusst werden [13]. Der Abbaumechanismus von Ozon ist wiederum der Hauptkanal zur Bildung des OH-Radikals in der Atmosphäre. Dieses reaktive Radikal ist primär für die Oxidation von diversen Luftverschmutzungen, wie z.B. Kohlenmonoxid, Methan, Schwefeldioxid und höhere Kohlenwasserstoffe verantwortlich. Die Konzentration von

OH ist damit ein Maß für die Reinigungskapazität der Atmosphäre; typische Konzentrationen liegen bei 10^6 Moleküle/cm³ [14].

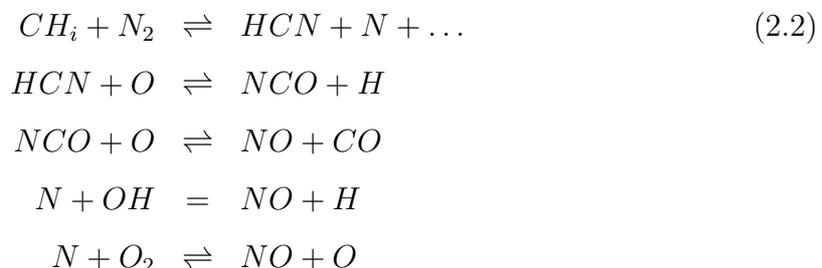
Auch in der Flammenchemie nimmt das OH-Radikal bei Oxidationsprozessen eine Schlüsselposition ein. Mit Konzentrationen von etwa 10^{18} Moleküle/cm³ ist es deutlich das am häufigsten vorkommende Radikal in Flammen. Es steuert so wesentlich das radikalisch dominierte Reaktionssystem der Verbrennung; seine Konzentration ist ein Indikator für die Prozesstemperatur. Für die Charakterisierung von Verbrennungsprozessen ist daher eine Quantifizierung des OH-Radikals notwendig.

Anders als beim OH-Radikal, dessen Konzentration eng mit dem Oxidationsprozess verknüpft ist, wird die Bildung des NO-Radikals durch drei verschiedene Reaktionskanäle diskutiert [2]. Die NO_x-Konzentration hängt deshalb stark von den jeweiligen Flammenbedingungen ab. Der erste Mechanismus ist der *thermische* oder *Zeldovich*-Mechanismus [15].



In mageren Bereich der Flamme reagiert molekularer Stickstoff mit Sauerstoffradikalen. Es entsteht NO und ein Stickstoffradikal. Dieses Radikal reagiert wiederum mit molekularem Sauerstoff zu NO und einem Sauerstoffradikal. Der thermische Mechanismus ist, seinem Namen nach, über die hohe Aktivierungsenergie der N₂-Spaltung thermisch kontrolliert und findet praktisch erst in Temperaturbereichen oberhalb von 1000 K statt.

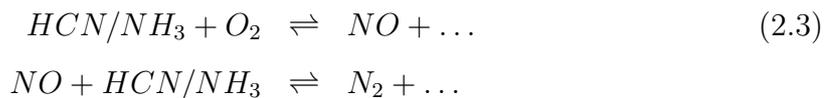
Der zweite Weg zur Produktion von NO ist der *Prompt*- oder *Fenimore*-Mechanismus [16].



Der *Prompt*-Mechanismus ist um einiges komplexer als der *thermische*. Er läuft über eine Kaskade von Reaktionen ab, bei denen eine ganze Reihe von Verbindungen eine

wichtige Rolle spielen. Die eigentliche Spaltung des molekularen Stickstoffs findet hauptsächlich bei der Reaktion mit CH statt. Dieses Teilchen ist seinerseits so reaktiv, dass Reaktionsenergien von nur 84 kJ/mol für die Spaltung ausreichen [17]. Der Mechanismus ist damit bereits unterhalb von 1000 K aktiv. Er hängt jedoch stark von der Reaktionszone der jeweiligen Flamme ab.

Neben diesen beiden Mechanismen, die hauptsächlich unterhalb bzw. oberhalb von 1000 K die NO-Produktion aus molekularem Stickstoff verursachen, kann der Stickstoff auch aus stickstoffhaltigen Verbindungen des Brennstoffs stammen [18]. Bei der Verbrennung von Kohle wird so mehr als 80 % des NOs durch diesen Kanal gebildet [19]. Mechanistisch läuft die Bildung von NO hier durch die Oxidation der Vorläufer NH₃ und HCN ab, bei gleichzeitiger konkurrierender Reduktion zu molekularem Stickstoff [20]



Neben den produktiven gibt es in kohlenwasserstoffhaltigen Flammen auch destruktive Kanäle, welche die NO-Konzentration reduzieren. Beim *reburning* wird NO durch diverse Kohlenwasserstoffspezies abgebaut [21, 22].



Durch verschiedene Ansätze zur Optimierung des Brennerdesigns und des Brennstoffgemisches ist es möglich, den NO_x-Ausstoß größtenteils zu vermeiden. Diese kostengünstigen Methoden, gekoppelt mit einer selektiven katalytischen Reinigung des Abgases, führen zu einer fast vollständigen Vermeidung der NO_x-Emission [23]. Durch die chemische Relevanz und durch die hohen Konzentrationen im Vergleich zu anderen Radikalen sind das OH und das NO wichtige Sondenmoleküle zur Vermessung von Flammen. Die zwei Moleküle mit ihren klaren spektralen Strukturen sind prädestiniert für Messungen mit optischen Methoden. Diese besitzen gegenüber einer physikalischen Probenentnahme aus Flammen den Vorteil, dass sie das empfindliche Verbrennungssystem nicht stören. Für die optische Messung von radikalischen Minoritätenspezies wiederum bietet sich besonders die laserinduzierte Fluoreszenz an [5].

In einem typischen LIF-Experiment wird das Radikal durch Absorption von Laserstrahlung entsprechender Wellenlänge elektronisch angeregt. Für das Molekül besteht nun die Möglichkeit, durch spontane Emission von Photonen die durch Auswahlregeln bestimmten energetisch tieferliegenden Niveaus zu besetzen. Findet dieser Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität statt, wie bei dem betrachteten System des $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ Überganges des OH- und NO-Radikals, so spricht man von Fluoreszenz. Das sehr große Übergangsmoment des A-X Überganges von NO [24] wie von OH [25] macht die LIF-Technik zu dem extrem sensitiven Instrument der berührungslosen in situ Messung bis in den ppb-Bereich hinein. Durch den Einsatz schmalbandiger, gepulster Laser zeichnet sich diese Methode zusätzlich noch durch eine hohe Selektivität sowie hohe Orts- und Zeitauflösung aus.

Das Problem bei der laserinduzierten Fluoreszenz ist jedoch die Quantifizierung des Messsignals. Dieses ist proportional zur Besetzung des angeregten Zustands. Die Abhängigkeit vom Grundzustand wird jedoch von der Quantenausbeute bestimmt. Diese hängt von der für jedes Teilchen typischen Lebensdauer des angeregten Zustands sowie von konkurrierenden stoßinduzierten Energietransferprozessen innerhalb des angeregten Zustands ab. Die Energietransferprozesse führen zu einer signifikanten Umverteilung der Besetzung vom einem anfangs laserangeregten Niveau in andere, durch Stöße zugängliche Niveaus. Die Geschwindigkeiten, mit denen diese Prozesse ablaufen, sind nicht nur spezifisch für die Radikale OH und NO, sondern auch temperatur- und druckabhängig, sowie maßgeblich von den chemischen Eigenschaften der Stoßpartner beeinflusst. Eine möglichst gute Beschreibung der Energietransferprozesse ist deshalb für die quantitative Auswertung von LIF-Signalen unerlässlich. Hierzu gehört auch die Betrachtung der Winkelabhängigkeit des Fluoreszenzsignals. Dieser als Polarisation bekannte Effekt hängt von der Anregungs-Detektionsgeometrie ab. Man beobachtet jedoch auch eine Abhängigkeit dieses Effektes von den Energietransferprozessen. Für die vollständige Quantifizierung des LIF-Signals ist daher die Einbeziehung der Polarisation in die stoßinduzierten Energietransferprozesse notwendig, deren Abhängigkeiten sich aus der Beschreibung der energetischen Strukturen der Radikale OH und NO ableiten lassen.