

**Anwendung der Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung und Detektion von
intermediären Kohlenwasserstoffen in laminaren Ethanol-Flammen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und
Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Kevin Dieter

aus

Seeheim-Jugenheim

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Kempf

Prof. Dr.-Ing. Dirk Geyer

Univ.-Prof. Dr. Sebastian Kaiser

Tag der mündlichen Prüfung: 17.10.2023

Zusammenfassung

Bei der Verbrennung von regenerativen Brennstoffen mit langkettigen molekularen Strukturen, wie zum Beispiel Ethanol, entstehen vergleichsweise hohe Stoffmengenanteile von intermediären Kohlenwasserstoffen (HCs), welche von den Randbedingungen des Verbrennungsprozesses anhängen. Zu diesen Spezies gehören neben dem Brennstoff Ethanol hauptsächlich Methan, Ethylen, Acetaldehyd und Formaldehyd. Um das grundlegende Verständnis dieser Verbrennungsprozesse zu verbessern und experimentelle Daten zur Validierung von Simulationen bereitzustellen, muss der volle thermochemische Zustand über die Messung der lokalen Stoffmengenanteile und der Temperatur erfasst werden. Dafür kann die Raman- und Rayleigh-Spektroskopie verwendet werden, welche die genannten Parameter des zu untersuchenden Verbrennungsprozesses nicht-intrusiv und mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung erfasst. Die Auswertung der Messdaten basiert jedoch auf der Kenntnis der temperaturabhängigen, charakteristischen Raman-Spektren der intermediären HCs.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein CW Raman-Transmissionsspektrometer entwickelt, welches die Raman-Spektren der intermediären HCs in zwei Wellenlängenbereichen und mit drei unterschiedlichen spektralen Auflösungen charakterisiert. Zur Vermeidung der thermischen Zersetzung beim Erhitzen der HCs wurde ein Gaserhitzer entwickelt, der auf einer Mischung der gasförmigen HCs mit hocherhitztem Helium bei geringen Verweilzeiten beruht. Dieser Helium Gaserhitzer wurde für die Verwendung mit flüssigem Ethanol und Acetaldehyd um spezielle Apparaturen erweitert, um die Charakterisierung der temperaturabhängigen Raman-Spektren in der gasförmigen Phase zu ermöglichen. Da Formaldehyd in der reinen gasförmigen Phase chemisch instabil und daher nicht direkt verfügbar ist, wurde eine Strömungsrohrreaktor-Anlage entwickelt, mit der ein zeitlich konstanter und variabler Massenstrom an reinem, gasförmigem Formaldehyd über die gezielte Thermolyse von Trioxan dargestellt werden kann.

Zur Charakterisierung der Raman-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen wurden die Messdaten in mehreren Kalibrations- und Auswertungsschritten in einer Spektren-Bibliothek zusammengefasst. Hierzu zählen die spektrale Zuordnung der Sensor-Pixel sowie die Korrektur von Hotpixels, der breitbandigen Hintergrundstrahlung und der wellenlängenabhängigen Transmission des CW Raman-Transmissionsspektrometers. Für die Temperaturabhängigkeit der charakterisierten Raman-Spektren in der Spektren-Bibliothek wurde die Temperatur

mittels Stickstoff-Thermometrie bestimmt. Die Erzeugung von experimentellen Stick-Spektren ermöglicht dabei die Übertragbarkeit auf andere Temperaturen und spektrale Auflösungen.

Um die erzeugte Spektren-Bibliothek beispielhaft in einem Verbrennungsprozess anzuwenden, wurden Raman- und Rayleigh-Messungen an laminaren twin- und Gegenstromflammen mit verschiedenen Äquivalenzverhältnissen durchgeführt. Hierfür wurde ein Gegenstrombrenner für flüssige Brennstoffe sowie ein gepulstes Raman-Transmissionsspektrometer verwendet. Die Messdaten dieses experimentellen Aufbaus wurden erneut mit mehreren Kalibrations- und Auswertungsschritten verarbeitet. Abschließend wurden exemplarische Raman-Spektren an verschiedenen räumlichen Positionen in den Flammen mit den zugehörigen Temperaturen ausgewählt, um darin die Intermediate der Spektren-Bibliothek zu identifizieren. Hierfür wurden synthetische Raman-Spektren erstellt, indem die lokalen Spezieskonzentrationen mittels einer 1D-Simulation und den aus dem Experiment bekannten Randbedingungen berechnet wurden. Über die aus der Spektren-Bibliothek, dem Experiment und der Simulation bekannten Parameter wurden somit synthetische Raman-Spektren erstellt, welche abschließend mit den experimentellen Raman-Spektren der Flammen verglichen wurden. Alle untersuchten Flammenkonfigurationen zeigten eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und synthetischen Raman-Spektren bis zu Temperaturen von ca. 1000 K. Die Ergebnisse zeigen damit, dass die Detektion und Auswertung von intermediären HCs in laminaren twin- und Gegenstromflammen mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Spektren-Bibliothek erstmals ermöglicht wird, um Verbrennungsprozesse von regenerativen Kraftstoffen mittels Raman- und Rayleigh-Spektroskopie untersuchen zu können.

Abstract

During the combustion of renewable fuels with long-chain molecular structures, such as ethanol, comparatively high concentrations of intermediate hydrocarbons (HCs) are formed, depending on the boundary conditions of the combustion process. In addition to the fuel, these mainly include methane, ethylene, acetaldehyde and formaldehyde. To improve the fundamental understanding of these combustion processes and to provide experimental data for validation of simulations, the full thermochemical state must be captured via the measurement of local species concentrations and temperature. For this purpose, Raman and Rayleigh spectroscopy can be used, which captures the aforementioned parameters of the combustion process non-intrusively and with high temporal and spatial resolution. However, the evaluation of the measured data is based on the knowledge of the temperature-dependent characteristic Raman spectra of the intermediate HCs.

In this work, a CW Raman spectrometer was developed to characterize the Raman spectra of the intermediate HCs in two wavelength ranges and with three different spectral resolutions. To avoid thermal decomposition during heating of the HCs, a gas heater was developed, which is based on mixing the gaseous HCs with highly heated helium at low residence times. This helium gas heater was extended for the use with liquid ethanol and acetaldehyde through special apparatus to allow for the characterization of the temperature-dependent Raman spectra in the gaseous phase. Since formaldehyde is chemically unstable in the pure gaseous phase and therefore not directly available, a flow-tube reactor was developed to generate a time-constant and variable mass flow of pure gaseous formaldehyde via the thermolysis of trioxane.

To characterize the Raman spectra at different temperatures, the measurement data were combined in a spectra library in several calibration and evaluation steps. This includes the spectral assignment of the sensor pixels as well as the correction of hot pixels, the broadband background radiation and the wavelength-dependent transmission of the CW Raman spectrometer. For the temperature dependence of the characterized Raman spectra in the spectra library, the temperature was determined using a nitrogen thermometry approach. In this context, the generation of experimental stick spectra allows the transferability to other temperatures and spectral resolutions.

In order to apply the spectra library exemplarily in a combustion process, Raman and Rayleigh measurements were performed on laminar twin and counterflow

flames with different equivalence ratios. A liquid fuel counterflow burner and a pulsed Raman spectrometer were used for this purpose. The measurement data from this experimental setup were again processed with several calibration and evaluation steps. Finally, exemplary Raman spectra at different spatial positions in the flames with the corresponding temperatures were selected to identify the intermediates of the spectra library. For this purpose, synthetic Raman spectra were generated by calculating the local species concentrations using a 1D simulation and the boundary conditions known from the experiment. Synthetic Raman spectra were thus generated over the parameters known from the spectra library, the experiment and the simulation, which were compared with the experimental Raman spectra of the flames. All the flame configurations studied showed good agreement between the experimental and synthetic Raman spectra up to temperatures of about 1000 K. The results thus show that the detection and evaluation of intermediate HCs in laminar twin and counterflow flames with the spectra library used in the present work is enabled for the first time to study combustion processes of renewable fuels by Raman and Rayleigh spectroscopy.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist im Rahmen meiner kooperativen Promotion zwischen dem *Institut für Energie- und Material-Prozesse* (EMPI) der Universität Duisburg-Essen, dem *Labor für Optische Diagnosemethoden und Erneuerbare Energien* (ODEE) der Hochschule Darmstadt und dem *Institut für Reaktive Strömungen und Messtechnik* (RSM) der TU Darmstadt entstanden. Ich möchte mich zunächst ganz herzlich bei Prof. Dr.-Ing. Andreas Kempf für die Ermöglichung der Promotion an seinem Lehrstuhl für Fluidodynamik bedanken. Seine Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen waren die Basis für diese Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Dirk Geyer für die Übernahme des Koreferats und für die Betreuung in Darmstadt. Sein unermüdlicher Ehrgeiz, die unzähligen fachlichen sowie gelegentlich nicht fachlichen Ideen und sein stets offenes Ohr motivierten mich auch in den schwierigsten Momenten meiner Arbeit, nicht aufzugeben. Selbst unter widrigsten Bedingungen ließ er nicht nach, Gelder zu beantragen, um unser Labor mit der bestmöglichen Infrastruktur auszustatten und mir damit zu ermöglichen, meine Ideen und Forschungsfragestellungen in Ergebnisse umzusetzen. Er ermöglichte mir über den gesamten Zeitraum nicht nur die Teilnahme an zahlreichen internationalen Konferenzen, sondern auch ein freies und selbstständiges Arbeiten, was ich sehr zu schätzen weiß.

Mein Dank gilt ebenso Prof. Dr. habil. Andreas Dreizler für die Aufnahme als Mitglied in seinem Institut. Meine Arbeit hat durch die enge Vernetzung mit den Kollegen und der Teilnahme an den Seminaren in herausragender Weise profitiert.

Besonders dankbar bin ich auch Prof. Simone Hochgreb von der University of Cambridge, Dr. Robert S. Barlow von den Sandia National Laboratories und Dr. Matthew Dunn von der University of Sydney für das stetige Interesse an meiner Arbeit, das Teilen ihrer langjährigen Erfahrung und die konstruktiven Ideen und Anstöße zu meiner Arbeit.

Bei meinen Kollegen, die mich teilweise schon als Studenten und später als Freunde auf meinem Weg begleitet haben, möchte ich mich für das stets hervorragende Arbeitsklima und die Unterstützung bedanken. Ohne die tatkräftige Hilfe bei den Experimenten und den regen Gedankenaustausch, sowohl fachlicher als auch nicht fachlicher Natur, wären die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse nicht möglich gewesen. Allen voran sind hier die vier "Ramänner" Konrad Koschnick, Johannes Trabold, Martin Löw und Johannes Lill zu nennen. Weiterhin haben vor allem die Studenten Andreas Nees und Tobias Willmann mit ihren hervorra-

genden Abschlussarbeiten maßgeblich zum Gelingen der jeweiligen Experimente beigetragen.

Ich bin unglaublich dankbar für meine Hähnleiner Freunde Tim und Catrin, die keine Mühen scheuten, mir meine zeitweise sehr limitierte Freizeit so schön wie möglich zu gestalten und mir damit die nötige Entspannung zu ermöglichen. Ich danke meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Großeltern dafür, dass sie mich in jeder erdenklichen Lebenslage uneingeschränkt unterstützen und ermutigen, womit sie das Erreichen meiner Ziele überhaupt erst möglich machen. Dafür bin ich Ihnen zu großem Dank verpflichtet. Insbesondere meine Hähnleiner Oma hat mit Ihrer unfassbar guten Küche an den Wochenenden dafür gesorgt, dass ich für die darauffolgende Woche genug Kraft für die ausdauernde Arbeit im Labor bekommen habe.

Mein mit Abstand größter Dank gilt allerdings meiner Verlobten Katharina, ohne deren Geduld, Verständnis und Fürsorge diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre. Danke, dass du immer für mich da bist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Hintergrund und Motivation	1
1.2	Stand der Forschung	7
1.3	Zielsetzung und Struktur der Arbeit	11
2	Theoretische Grundlagen	15
2.1	Verbrennung	15
2.2	Fluidmechanik	21
2.3	Numerische Berechnung reaktiver Strömungen	25
2.4	Raman- und Rayleigh-Spektroskopie	28
3	Aufbau der Raman-Spektrometer und Auswertung der Messdaten	37
3.1	CW Raman-Transmissionsspektrometer	38
3.1.1	Anregung	38
3.1.2	Detektion	41
3.2	Gepulstes Raman-Transmissionsspektrometer	46
3.2.1	Anregung	46
3.2.2	Detektion	48
3.3	Datenauswertung Spektren-Bibliothek	52
3.3.1	Spektrale Zuordnung	52
3.3.2	Hotpixel	55
3.3.3	Hintergrund	56
3.3.4	Transmission	58
3.3.5	N ₂ -Thermometrie	59
3.3.6	Experimentelle Stick Spektren	68
3.4	Datenauswertung Flammen	76
3.4.1	Spektrale Zuordnung	76
3.4.2	Hotpixel	77
3.4.3	Räumliche Zuordnung	77
3.4.4	Transmission	78
3.4.5	Apparatfunktionen	79
3.4.6	Rayleigh-Thermometrie	80

4	Strömungsapparaturen zur Untersuchung von Raman-Spektren	85
4.1	Helium Gaserhitzer	86
4.1.1	Helium-Gaserhitzer-Konzept	86
4.1.2	Experimenteller Aufbau	89
4.1.3	Regelung des Helium Gaserhitzers	91
4.1.4	Vor-Verdampfung von Ethanol	92
4.2	Erweiterung der Messtechnik für die Untersuchung der Aldehyde	94
4.2.1	Acetaldehyd	94
4.2.2	Formaldehyd	96
4.2.3	Strömungsrohrreaktor-Anlage	103
4.2.4	Konstruktive Umsetzung der gesamten Anlage	115
4.3	Laminarer Gegenstrombrenner	122
5	Charakterisierung der entwickelten Strömungsapparaturen	127
5.1	Helium Gaserhitzer	128
5.2	Strömungsrohrreaktor	131
6	Temperaturabhängige Raman-Spektren und deren Verwendung	137
6.1	Methan	138
6.2	Ethylen	143
6.3	Ethanol	147
6.4	Acetaldehyd	153
6.5	Formaldehyd	157
6.6	Experimentelle Raman-Wirkungsquerschnitte	163
6.7	Spektrale Überlagerung aller intermediären Kohlenwasserstoffe .	165
6.8	Raman-Spektren in Gegenstromflammen	169
6.9	Detektion der Intermediate in einer twin-flame	181
7	Zusammenfassung und Ausblick	189
7.1	Zusammenfassung	189
7.2	Ausblick	191
A	Experimenteller Aufbau	193
B	Stoffdaten und Berechnungen	205
C	Einstellungen und Parameter	223
D	Ergänzende Ergebnisse	229
	Literaturverzeichnis	253

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bedarf an Biokraftstoffen für verschiedene Szenarios	3
1.2	Cantera Simulation Vergleich: Methan - Ethanol	4
2.1	Schematische twin-flame	19
2.2	Energieschema der Raman- und Rayleigh-Streuung	30
2.3	Polarisation	33
2.4	Beispielhaftes Raman-Spektrum einer Methan-Verbrennung	35
3.1	CW Raman-Spektrometer Anregung	39
3.2	CW Raman-Spektrometer Detektion	43
3.3	Gepulstes Raman-Spektrometer Anregung	47
3.4	Gepulstes Raman-Spektrometer Detektion	50
3.5	Spektrale Zuordnung <i>HSG 632.8</i>	53
3.6	Spektrale Zuordnung <i>HDG 573</i>	54
3.7	Hotpixel	56
3.8	Hintergrund-Strahlung	57
3.9	Transmissionseffizienz	58
3.10	Stickstoff Stick Spektren	61
3.11	Apparatefunktion Stickstoff	66
3.12	RESTIFI	71
3.13	RESTIFI 3D-Oberfläche	72
3.14	Temperaturabhängige Wirkungsquerschnitte	74
3.15	Spektrale Zuordnung Raman LD	76
3.16	Räumliche Zuordnung Raman LD	78
3.17	Apparatefunktion von Methan	80
3.18	Cantera Temperaturbestimmung $\Phi = 0,90$	82
4.1	Thermische Zersetzung von Ethanol (Simulation)	88
4.2	Helium Gaserhitzer	90
4.3	Dosierung von Ethanol	92
4.4	Dosierung von Acetaldehyd	95
4.5	Paraformaldehyd-Anlage	100
4.6	Teilsysteme Strömungsrohrreaktor-Anlage	103
4.7	Prinzipskizze eines idealen Strömungsrohrreaktors	106

4.8	Stoffmengenanteil Trioxan über der Reaktorlänge	109
4.9	Verweilzeit-Verteilungs- und Verweilzeit-Summenfunktion	112
4.10	Dosiersystem Trioxan	116
4.11	Reaktorsystem	119
4.12	Laminarer Gegenstrombrenner	122
4.13	Schnittansicht Brennerdüse	123
5.1	LD Raman-Spektren Ethanol - thermische Zersetzung	129
5.2	LD & HD Raman-Spektren Trioxan - <i>stretch</i>	134
5.3	HD Raman-Spektrum Trioxan - <i>bend</i>	135
6.1	LD Raman-Spektren Methan - <i>stretch</i>	139
6.2	HD Raman-Spektren Methan - <i>stretch</i>	140
6.3	HD Raman-Spektren Methan - <i>bend</i>	142
6.4	LD Raman-Spektren Ethylen - <i>stretch</i>	143
6.5	HD Raman-Spektren Ethylen - <i>stretch</i>	144
6.6	HD Raman-Spektren Ethylen - <i>bend</i>	145
6.7	LD Raman-Spektren Ethanol - <i>stretch</i>	148
6.8	LD Raman-Spektren Ethanol - OH-Gruppe	149
6.9	HD Raman-Spektren Ethanol - <i>stretch</i>	150
6.10	HD Raman-Spektren Ethanol - <i>bend</i>	151
6.11	LD Raman-Spektren Acetaldehyd - <i>stretch</i>	153
6.12	HD Raman-Spektren Acetaldehyd - <i>stretch</i>	154
6.13	HD Raman-Spektren Acetaldehyd - <i>bend</i>	155
6.14	LD Raman-Spektren Formaldehyd - <i>stretch</i>	158
6.15	LD Raman-Spektren Formaldehyd - <i>stretch</i> - p-polarisiert	159
6.16	HD Raman-Spektren Formaldehyd - <i>stretch</i>	160
6.17	HD Raman-Spektren Formaldehyd - <i>bend</i>	162
6.18	Temperaturabhängige Wirkungsquerschnitte - <i>stretch</i>	163
6.19	Temperaturabhängige Wirkungsquerschnitte - <i>bend</i>	164
6.20	LD cross talk - <i>stretch</i>	165
6.21	HD cross talk - <i>stretch</i>	167
6.22	HD cross talk - <i>bend</i>	168
6.23	Parameterstudie zu Stoffmengenanteilen	169
6.24	Chemilumineszenz der twin- und Gegenstromflammen	171
6.25	LD Raman-Spektrum twin-flame $\Phi = 0,90$	173
6.26	LD Raman-Spektrum twin-flame $\Phi = 1,25$	174
6.27	LD Raman-Spektrum twin-flame $\Phi = 3,50$	176
6.28	HD Raman-Spektrum twin-flame $\Phi = 0,90$	177
6.29	HD Raman-Spektrum twin-flame $\Phi = 1,25$	178
6.30	HD Raman-Spektrum twin-flame $\Phi = 3,50$	179

6.31	HD Raman-Spektrum twin-flame $\Phi = 0,90$ - selektiert	179
6.32	Cantera Simulation der twin-flame $\Phi = 0,90$	182
6.33	Raman-Spektrum der twin-flame $\Phi = 0,90$ bei 531 K	184
6.34	Raman-Spektrum der twin-flame $\Phi = 0,90$ bei 966 K	185
6.35	Raman-Spektrum der twin-flame $\Phi = 0,90$ bei 1674 K	186
A.1	IPG GLR-20	193
A.2	ProEM+:1600 ⁴	194
A.3	Quanteneffizienz ProEM+:1600	194
A.4	LAUDA Loop L 250	195
A.5	Telemeter Electronic MRC300	195
A.6	LAUDA ECO 4 S	196
A.7	Kanthal Flow Heater	196
A.8	Spritzenpumpe 1000D	197
A.9	Trioxan-Verdampfer	197
A.10	Wirbelbettbad	198
A.11	Pixis: 1300B	199
A.12	Quanteneffizienz Pixis 1300B	199
A.13	Pixis: 400F	200
A.14	Quanteneffizienz Pixis: 400F	200
A.15	CW Raman-Spektrometer	201
A.16	Dosiersystem und Strömungsrohrreaktor	202
A.17	Gepulstes Raman-Spektrometer	203
A.18	Datenauswertung Spektren-Bibliothek	204
B.1	Dampfdruckkurve Trioxan	208
B.2	Molare Wärmekapazitäten von Trioxan und Formaldehyd	213
D.1	Diagramm der Reaktionspfade bei der Ethanol-Verbrennung	229
D.2	3D-Molekülstrukturen	230
D.3	LD Raman-Spektrum Methan - <i>stretch</i> - p-polarisiert	231
D.4	LD Raman-Spektrum Ethanol - <i>stretch</i> - p-polarisiert	234
D.5	HD Raman-Spektrum Formaldehyd - <i>stretch</i> - p-polarisiert	238
D.6	HD Raman-Spektrum Formaldehyd - <i>bend</i> - p-polarisiert	239
D.7	LD Raman-Spektren Ethan - <i>stretch</i>	241
D.8	Chemilumineszenz der twin-flame	243
D.9	Cantera Temperaturbestimmung $\Phi = 1,25$	244
D.10	Cantera Temperaturbestimmung $\Phi = 3,50$	244
D.11	Raman-Spektrum der twin-flame $\Phi = 1,25$ bei 529 K	245
D.12	Raman-Spektrum der twin-flame $\Phi = 1,25$ bei 1064 K	246
D.13	Raman-Spektrum der twin-flame $\Phi = 1,25$ bei 1678 K	247

D.14 Raman-Spektrum der Gegenstromflamme $\Phi = 3,50$ bei 526 K . .	248
D.15 Raman-Spektrum der Gegenstromflamme $\Phi = 3,50$ bei 1041 K . .	249
D.16 Raman-Spektrum der Gegenstromflamme $\Phi = 3,50$ bei 1604 K . .	250
D.17 QR-code zum GitLab-Repository mit allen Forschungsergebnissen	251

Tabellenverzeichnis

2.1	Auswahlregeln für Schwingungs- und Rotationsübergänge	32
3.1	Transmissions-Gitter CW Raman-Spektrometer	44
3.2	Transmissions-Gitter gepulstes Raman-Spektrometer	51
4.1	Stoffdaten von Paraformaldehyd und den Verunreinigungen	98
4.2	Analytisch und numerisch berechnete Reaktorlängen	109
5.1	Charakterisierung des Strömungsrohrreaktors	132
6.1	Relative Raman-Wirkungsquerschnitte	164
A.1	Spezifikationen GLR-20	193
A.2	Spezifikationen ProEM+:1600 ⁴	194
A.3	Spezifikationen LAUDA Loop L 250	195
A.4	Spezifikationen Telemeter Electronic MRC300	195
A.5	Spezifikationen LAUDA ECO 4 S	196
A.6	Spezifikationen Kanthal Flow Heater	196
A.7	Spezifikationen Spritzenpumpe	197
A.8	Spezifikationen Trioxan-Verdampfer	197
A.9	Spezifikationen Wirbelbettbad IFB-52	198
A.10	Spezifikationen Pixis 1300B	199
A.11	Spezifikationen Pixis: 400F	200
A.12	Objektive im gepulsten Raman-Spektrometer	203
B.1	Stoffdaten der untersuchten Kohlenwasserstoffe	205
B.2	Stoffdaten von Methanol, Paraformaldehyd und Trioxan	206
B.3	Zahlenwerte der Variablen zur Berechnung des Wärmestroms	214
B.4	Zahlenwerte der Variablen zur Berechnung der Bodenstein-Zahl	219
C.1	Simulations-Parameter twin-flame $\Phi = 0,90$	223
C.2	Relative Rayleigh Cross Sections	224
C.3	Experiment-Parameter twin-flames	225
C.4	Experiment-Parameter Spektren-Bibliothek	226
C.5	Temperaturen der Strömungsrohrreaktor-Anlage	227

D.1	Schwingungsmoden von Methan	232
D.2	Schwingungsmoden von Ethylen	233
D.3	Schwingungsmoden von Ethanol	235
D.4	Schwingungsmoden von Acetaldehyd	236
D.5	Schwingungsmoden von Trioxan	237
D.6	Schwingungsmoden von Formaldehyd	240
D.7	Schwingungsmoden von Ethylen	242

Nomenklatur

Große lateinische Buchstaben		Einheit
\dot{N}	Molarer Stoffstrom	mol/s
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
\bar{M}	Mittlere molare Masse	kg/mol
A	Fläche	m ²
A	Matrix	–
$C_{m,p}$	Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck p	J/(mol K)
D	Durchmesser	m
D^{-1}	Lineare reziproke Dispersion	nm/mm
D_k^T	Thermoeffusionskoeffizient von Spezies k	kg/(m s)
$D_{e,z}$	Axialer Dispersionskoeffizient (Reaktor)	m ² /s
D_{ki}	Diffusionskoeffizient	m ² /s
$E(t)$	Verweilzeit-Verteilungsfunktion	–
E_0	Amplitude der elektrischen Feldstärke	V/m
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
E_i	Energie des Niveaus i	cm ⁻¹
E_L	Energie des Lasers	J
E_p	Energie eines Photons	J
$F(t)$	Verweilzeit-Summenfunktion	–
H_R	Reaktionsenthalpie	J/mol
$H_{m,v}$	Molare Verdampfungsenthalpie	kJ/mol
I	Intensität	–
I	Strahlungsstärke	W/sr
J	Rotationsquantenzahl	–
L	Länge	m
L_λ	Spektrale Strahldichte	W/(m ³ sr)
L_v	Leuchtdichte	cd/m ²
M	Gesamtanzahl der Reaktionen	–
M	Molare Masse	kg/mol

Nomenklatur

N	Gesamt-Reaktionsordnung	–
N	Gesamtteilchenzahl	–
N	Temperaturkoeffizient	–
N_i	Anzahl von Molekülen	–
N_k	Teilchenzahl der Spezies k	–
P	Leistung	W
Q	Zustandssumme	–
R	Raman-Spektrum	–
R_s	Spezifische Gaskonstante	J/(kg K)
S	Anzahl an gestreuten Photonen	–
S	Elektronenspin	–
S	Signalintensität	–
S	Skalierungs-Faktor	–
S_T	Soret-Koeffizient	–
T	Temperatur	K
T	Transmission	–
T_z	Zündtemperatur	K
T_{Sdp}	Siedetemperatur	K
T_{Smp}	Schmelztemperatur	K
V	Skalierte Radialgeschwindigkeit	1/s
V	Vergrößerung	–
V	Volumen	m ³
V_i	Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies i	m/s
X_k	Teilchenzahlanteil der Spezies k	–
Y_k	Massenanteil der Spezies k	–

Kleine lateinische Buchstaben

Einheit

\dot{m}	Massenstrom	kg/s
\dot{m}_V	Massenstromdichte (numerisch)	kg/(m ² s)
a	Streckungsrate	1/s
a	Voigt-Parameter	–
c_i	Stoffmengenkonzentration der Spezies i	mol/m ³
c_p	Spezifische isobare Wärmekapazität	J/(kg K)
d	Durchmesser	m
f	Brennweite	m
f	Frequenz	Hz
f	Volumenkraft	N/m ³

f/n	f -Zahl mit Wert n	—
f_i	Energetische Besetzungsdichte über Boltzmann-Verteilung	—
g_i	Entartungsfaktor des Übergangs i	—
g_i	Volumenkräfte in Richtung i	N
g_N	Entartungsgrad Kernspin	—
g_{rot}	Entartungsgrad Rotation	—
g_{vib}	Entartungsgrad Vibration	—
h	Spezifische Enthalpie	J/kg
h_f^0	Spezifische Standardbildungsenthalpie	J/kg
h_s	Spezifische thermische Enthalpie	J/kg
j_k	Diffusiver Massenstrom von Spezies k	kg/(m ² s)
k	Geschwindigkeitskonstante	1/s
l	Länge	m
l_c	Charakteristische Länge	m
m	Masse	kg
n	Drehzahl	1/min
n	Polymerisationsgrad	—
n_i	Brechungsindex der Spezies i	—
n_i	Reaktionsordnung der Spezies i	—
n_i	Stoffmenge der Spezies i	mol
p	Druck	Pa
p_s	Dampfdruck	Pa
q_i	Wärmestromdichte	W/m ²
r	Radius	m
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(m ³ s)
r	Residuum	—
t	Individuelle Verweilzeit eines Fluidelements	s
t	Zeit	s
u	Geschwindigkeit	m/s
v	Radialgeschwindigkeit	m/s
v	Vibrationsquantenzahl	—
v	spezifisches Volumen	m ³ /kg
w	Dimensionslose Linienposition	—
x	Kartesische Koordinate	m
x	Vektor	—
x_i	Stoffmengenanteil der Spezies i	—
y	Integrationsvariable Voigt-Profil	—
y	Kartesische Koordinate	m
z	Kartesische Koordinate	m

Nomenklatur

Große griechische Buchstaben		Einheit
Δ_v	Diffusionsvolumen	–
Λ	Druckgradient	n/m^4
Ω	Raumwinkel	sr
Ω	elektr. Widerstand	V/A
Φ	Linienformfunktion	–
Φ	Strahlungsfluss	W
Φ	Äquivalenzverhältnis	–
Φ_D	Gauß-Funktion	–
Φ_L	Lorentz-Funktion	–
Φ_V	Voigt-Funktion	–
Ψ	Wellenfunktion	–

Kleine griechische Buchstaben		Einheit
α	Polarisierbarkeitstensor	$(\text{C m}^2)/\text{V}$
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$
δ_{ij}	Kronecker-Delta	–
$\dot{\omega}_k$	Reaktionsrate der Spezies k	$\text{mol}/(\text{m}^3 \text{s})$
$\dot{\omega}_T$	Spezifischer Wärmestrom	W/kg
ϵ	Emissionskoeffizient	–
ϵ	Schrittweite	–
η	Dynamische Viskosität	Pa s
η	Transmissionseffizienz	–
γ	Druckverbreitungskoeffizient	$\text{cm}^{-1}/\text{atm}$
λ	Verbrennungsluftverhältnis	–
λ	Wellenlänge	m
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W}/\text{m K}$
ν	Frequenz	$1/\text{s}$
ν	Kinematische Viskosität	m^2/s
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	–
ν_D	Dopplerverbreiterung	cm^{-1}
ν_S	Druckverbreiterung	cm^{-1}
ω	Kreisfrequenz	$1/\text{s}$
ω_e	Harmonische Schwingungsfrequenz	$1/\text{s}$
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Standardabweichung	–

σ	Wirkungsquerschnitt	m^2
τ	Fluidynamische Verweilzeit	s
τ_{ij}	Viskoser Spannungstensor	N/m^2
τ_k	Lebensdauer	s
ϱ	Reflexionsgrad	–
ξ	Reaktionslaufzahl	mol

Tiefgestellte Indizes

ad	Adiabat
AS–R	Anti-Stokes-Raman
A	Austritt
B–A	Molekulare Stoßpartner
d	Länge
exp	Belichtung, Experiment
E	Eintritt
FA	Formaldehyd
f	Final
g	Global
i	Initial
i	Laufindex Spezies, Richtung des Koordinatenvektors
j	Laufindex Reaktion, Komponenten Richtung des Koordinatenvektors
k	Laufindex Spezies
L	Laser
max	Maximal
outlet	Austritt
Ray	Rayleigh
Res	Residuum
rot	Rotation
R	Reaktion, Reaktor
S–R	Stokes-Raman
st	Stöchiometrie
synth	Synthetisch
S	Stoß-Verbreiterung, Streuung
td	Thermische Zersetzung
TR	Trioxan
vib	Vibration

Hochgestellte Indizes

"	Längeneinheit Zoll
G, L, S	Phasenindizes (G = Gasphase; L= flüssige Phase; S= feste Phase)

Operatoren und Symbole

*	Faltung
Δ	Differenz
\varnothing	Durchmesser
∞	Unendlich
\int	Integral
$\langle \dots \rangle$	Mittelwert
$\ x\ _2$	Euklidische Norm des Vektors x
∇	Nabla-Operator
\bar{x}	Mittelwert
\parallel	Parallel
∂	Partielle Ableitung
\perp	Senkrecht
d	Totales Differential
$erf(x)$	Gaußsche Fehlerfunktion
exp	Exponentialfunktion
$i \rightarrow f$	Übergang von i nach f
ln	Logarithmus
T	Transponiert

Dimensionslose Kennzahlen

Bo	Bodenstein-Zahl
Ma	Mach-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl
Pe	Péclet-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl

Physikalische Konstanten		Wert	Einheit
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	$8,8541878128 \cdot 10^{-12}$	C/(V m)
κ_B	Boltzmann-Konstante	$1,380649 \cdot 10^{-23}$	J/K
π	Kreiszahl	3,1415926...	–
c	Lichtgeschwindigkeit	$2,99792458 \cdot 10^8$	m/s
g	Fallbeschleunigung	9,81	m/s ²
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,62607015 \cdot 10^{-34}$	J s
N_A	Avogadro-Konstante	$6,02214076 \cdot 10^{23}$	1/mol
N_L	Loschmidt-Konstante	$2,686780111... \cdot 10^{25}$	1/m ³
R	Universelle Gaskonstante	8,31446261815324	J/(mol K)

Abkürzungsverzeichnis

a. u.	<i>arbitrary unit</i> , dt. arbiträre Einheit
ADW	Analog-Digital-Wandlung
APS	<i>Announced Pledges Scenario</i> , dt. angekündigte politische Zusagen
BM3D	<i>Block-Matching and 3D-Filtering</i> , dt. Block-Abgleich und 3D-Filterung
CAD	<i>Computer Aided Design</i> , dt. rechnerunterstütztes Konstruieren
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i> , int. Bezeichnungsstandard für chem. Stoffe
CCD	<i>Charge Coupled Device</i> , dt. ladungsgekoppeltes Bauteil
CSTR	<i>Continuously Stirred Tank Reactor</i> , dt. kontinuierlicher, idealer Rührkessel
CW	<i>Continuos Wave</i> , dt. Dauerstrich
COP21	<i>21st Conference of the Parties</i> , dt. 21. UN-Klimakonferenz
CARS	<i>Coherent Antistokes Raman Scattering</i> , dt. Kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung
DME	Dimethylether
DFT	<i>Density-Functional Theory</i> , dt. Dichtefunktionaltheorie
DNS	Direkte Numerische Simulation
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EMPI	Institut für Energie- und Material-Prozesse
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , dt. Halbwertsbreite
FPGA	<i>Field Programmable Gated Array</i> , dt. programmierbares Logik-Gatter
GUI	<i>Graphical User Interface</i> , dt. grafische Benutzeroberfläche
GHG	<i>Greenhouse Gas</i> , dt. Treibhausgas
HD	<i>High Dispersion</i> , dt. hohe (spektrale) Dispersion
HWHM	<i>Half Width at Half Maximum</i> , dt. halbe Halbwertsbreite
HC	<i>Hydrocarbon</i> , dt. Kohlenwasserstoff
IR	Infrarot
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik
I	Intensität
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat
LD	<i>Low Dispersion</i> , dt. niedrige (spektrale) Dispersion
LES	<i>Large Eddy Simulation</i> , dt. Grobstruktursimulation

LS	<i>Least Squares</i> , dt. kleinste Quadrate
LG	Linsengruppe
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LOJ	<i>Laminar Opposed Jet</i> , dt. laminarer Gegenstrombrenner
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MFC	<i>Mass Flow Controller</i> , dt. Massendurchflussregler
MI	Matrix-Inversion
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
n.a.	<i>not available</i> , dt. nicht verfügbar
ND	Neutraldichte
NZE	<i>Net Zero Emissions by 2050 Scenario</i> , dt. Netto-Null-CO ₂ -Emissionen
OD	Optische Dichte
ODEE	Optische Diagnosemethoden und Erneuerbare Energien
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PFTR	<i>Plug Flow Tubular Reactor</i> , dt. pfropfenförmig durchströmter Rohrreaktor
PID	Proportional Integral Differentiell
PTFE	Polytetrafluorethylen
POM	Polyoxymethylene
PWM	Pulsweitenmodulation
ppm	<i>parts per million</i> , dt. Anteile pro Million
QR	<i>Quick Response</i> , dt. schnelle Antwort
RANS	<i>Reynolds-Averaged Navier-Stokes</i> , dt. Reynolds-gemittelte Navier-Stokes
RESTIFI	<i>Reversed Stick Fit</i> , dt. umgekehrter Stick Fit
ROI	<i>Region of Interest</i> , dt. relevanter Messbereich
RAMSES	<i>Raman Scattering Experiment Simulator</i> , dt. Simulation der experimentellen Raman-Streuung
RMS	<i>Root Mean Square</i> , dt. quadratisches Mittel
RSM	Reaktive Strömungen und Messtechnik
RON	<i>Research Octane Number</i> , dt. Oktanzahl
SNR	<i>Signal to Noise Ratio</i> , dt. Signal-zu-Rausch-Verhältnis
SATP	<i>Standard Ambient Temperature and Pressure</i> , dt. Standard Umgebungstemperatur und -druck
STEPS	<i>Stated Policies Scenario</i> , dt. angekündigte politische Abstichten und Ziele
TDLAS	<i>Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy</i> , dt. Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Laserdioden
USV	Unterbrechungsfreie Stromversorgung

Kapitel 1

Einleitung

In diesem Kapitel wird zunächst eine Einführung zum Hintergrund und der Motivation für die wissenschaftliche Fragestellung dieser Arbeit gegeben. Anschließend wird der Stand der Forschung betrachtet, wodurch sich die wissenschaftlichen Ziele dieser Arbeit formulieren lassen. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit der sich daraus ergebenden Struktur der Arbeit.

1.1 Hintergrund und Motivation

Eine der größten gesellschaftlichen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts ist das Stoppen des Klimawandels und der damit verbundenen Erderwärmung [1]. Aus diesem Grund haben annähernd alle Nationen auf der 21. UN-Klimakonferenz (COP21) in Paris im Jahr 2015 das Ziel formuliert und sich gleichzeitig zu Maßnahmen verpflichtet, die Erderwärmung auf maximal 1,5 °C gegenüber vorindustriellen Werten zu begrenzen [1]. Diese wird maßgeblich durch die Emission von anthropogenen Treibhausgasen (GHG, eng. *greenhouse gases*) wie Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Stickoxiden (NO_x) verursacht. Die mit Abstand größte Quelle für die Emission von Treibhausgasen stellt die Nutzung fossiler Brennstoffe für die Primärenergieversorgung dar. Die gesamte GHG-Emission betrug 49 Gigatonnen CO₂-Äquivalent¹ im Jahr 2010 [2]. Im gesellschaftlichen Fokus steht hier vor allem die Nutzung fossiler Brennstoffe im Transportsektor (Diesel und Benzin in konventionellen Verbrennungsmotoren, 14 % der gesamten GHG-Emissionen) sowie die Nutzung fossiler Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung (Kohle, Erdöl und Erdgas, insgesamt 25 % der gesamten GHG-Emissionen). Darüber hinaus hat die Nutzung fossiler Brennstoffe in industriellen Prozessen, wie etwa der Glas-, Stahl-, oder Betonherstellung mit 21 % der gesamten GHG-Emissionen (im Jahr 2010), einen weiteren großen Anteil [2].

Aus diesem Grund gibt es zahlreiche nationale und internationale Strategien, welche die Entwicklung, den Ausbau und die Nutzung von erneuerbaren Energien

¹ GtCO₂-eq/yr, eng. gigatonnes of CO₂-equivalent per year

vorsehen. Auf nationaler Ebene sei hier beispielhaft die Nachhaltigkeitsstrategie der Deutschen Bundesregierung [3] genannt. International formulierte Strategien und Ziele sind beispielsweise die UN Sustainable Development Goals (*Goal 13: Climate Action*) [4], der European Green Deal [5] oder die EU Energy System Integration Strategy [6]. Diese Ziele sind jedoch nur erreichbar, wenn eine Transformation des nationalen und globalen Energiesystems mit Hilfe von erneuerbaren Energiequellen gelingt [7].

Gänzlich kohlenstofffreie Energieträger für zukünftige Verbrennungsprozesse sind beispielsweise Wasserstoff (H_2) [8], Ammoniak (NH_3) [9, 10] und Metalle wie z. B. Eisen (Fe) [11]. Allerdings sind diese Energieträger aufgrund ihrer chemischen, physischen und prozessbedingten Eigenschaften mittel- und langfristig vorrangig für die Speicherung und den Transport von erneuerbaren Energien (Strom aus Sonnen- und Windkraft) sowie zur stationären Energieerzeugung geeignet. Im Transportsektor hingegen kommen kurz- und mittelfristig nur kohlenstoffhaltige Brennstoffe in Frage, welche aus erneuerbarem Strom (eng. *e-fuels*) oder Biomasse (eng. *bio-fuels*) synthetisiert werden und mit den vorhandenen Normen und Infrastrukturen kompatibel sind [12].

Bezieht man im Rahmen einer Lebenszyklusanalyse das atmosphärische CO_2 mit ein, das zuvor mittels Photosynthese gebunden wurde, stoßen mittels Biomasse erzeugte Kraftstoffe (z. B. Bioethanol) in Bezug auf ihre Ökobilanz ca. 20 bis 60 % weniger Treibhausgase als vergleichbare fossile Brennstoffe aus und können damit entscheidend zu einer Defossilisierung des Verkehrssektors beitragen [13]. Im Verkehrssektor ist Ethanol (C_2H_5OH) aktuell ein wichtiger und bereits weit verbreiteter erneuerbarer Kraftstoff. Ethanol ist mit der bestehenden Erdölinfrastruktur kompatibel und seine Produktionskosten sind vergleichsweise niedrig [14]. In Mischungen mit konventionellem Kraftstoff (eng. *drop-in*) können die NO_x -Emissionen gesenkt und eine höhere Oktanzahl (RON von Ethanol = 109, [15]) als bei einem vollständig erdölbasierten Kraftstoff erreicht werden. Das ermöglicht höhere Verdichtungsverhältnisse ohne Klopfen, womit die Gesamteffizienz und der Kraftstoffverbrauch verbessert werden können [15]. Aus diesem Grund ist Ottokraftstoff aktuell mit bis zu 10 % Bioethanol-Anteil (E10) in 15 EU-Ländern verfügbar. In den Vereinigten Staaten und Brasilien wird Bioethanol in großen Mengen aus Zuckerrohr gewonnen, weshalb in diesen Ländern sogar Ottokraftstoffe mit Bioethanol-Anteilen zwischen 15 und 85 % bis hin zu 100 % (Brasilien) verwendet werden [16].

Nicht zuletzt wegen den zuvor genannten Eigenschaften wird die Bedeutung von regenerativen Kraftstoffen wie Ethanol kurz- und mittelfristig ansteigen. Abbildung 1.1 unterstreicht diese Aussage, indem sie den zukünftigen Bedarf an flüssigen Biokraftstoffen für verschiedene Szenarios in Millionen Barrel Rohöläquivalent pro

Tag² darstellt. Um das 1,5 °C-Ziel der COP21 zu erreichen, berechnet das STEPS-Szenario³ einen Anstieg von ca. 1,5 mboe/d bis 2030 und weitere 2,2 mboe/d des Bedarfs an Biokraftstoffen bis 2050. Im APS-Szenario⁴ nimmt der Gesamtbedarf in beiden Jahrzehnten noch weiter zu und erreicht bis zu 6,5 mboe/d in 2050. Im Gegensatz zu den beiden zuvor genannten (explorativen) Szenarios bedingt das normative NZE-Szenario⁵ einen höheren Anteil an Biokraftstoffen der 2. Generation⁶, welche jedoch überwiegend für den kommerziellen Transportsektor (LKW und Schifffahrt) und die Luftfahrt eingesetzt werden.

Alle Szenarios haben gemeinsam, dass der Bedarf an erneuerbaren Biokraftstoffen kurz- und mittelfristig erheblich steigen wird, um durch deren Verwendung das 1,5 °C-Ziel bis 2050 erreichen zu können.

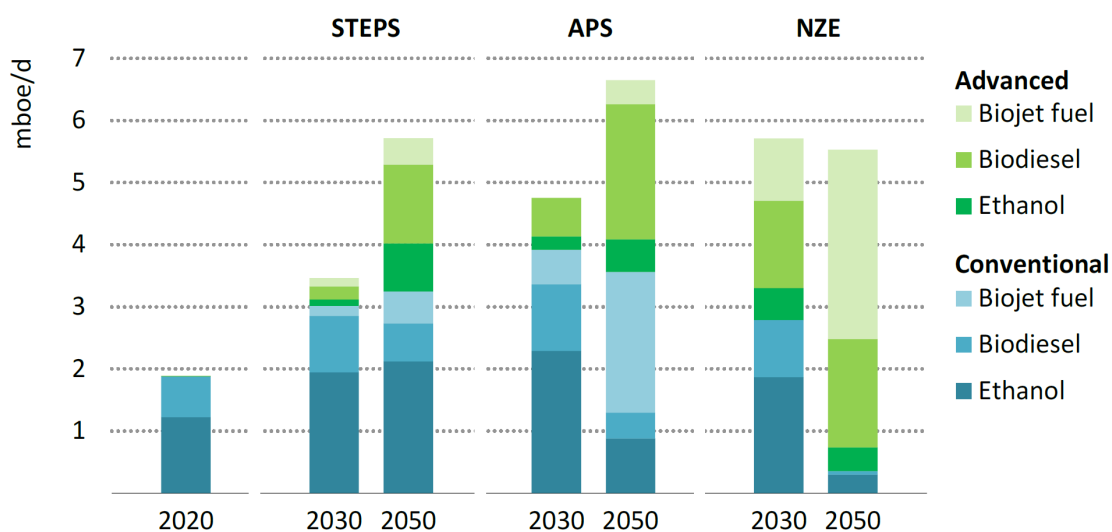


Abbildung 1.1: Zukünftiger Bedarf an flüssigen Biokraftstoffen in Millionen Barrel Rohöläquivalent pro Tag für verschiedene Szenarios [17]⁷. Der tatsächliche Bedarf ist für das Jahr 2020 dargestellt.

² mboe/d, eng. million barrels of oil equivalent per day

³ Explorativ; spiegelt die aktuellen politischen Rahmenbedingungen wider und stellt einen Maßstab für die Bewertung der potenziellen Erfolge bereit.

⁴ Explorativ; setzt voraus, dass alle aktuellen politischen Zusagen zum Erreichen des 1,5 °C-Ziels weltweit vollständig und fristgerecht erreicht werden und zeigt damit die Lücke (eng. *ambition gap*) zu diesem Ziel auf.

⁵ Normativ; zeigt die benötigten Maßnahmen zum Erreichen des 1,5 °C-Ziels auf, um bis zum Jahr 2050 global Netto-Null-CO₂-Emissionen zu erreichen.

⁶ Biokraftstoffe der 2. Generation werden aus nicht essbarem Pflanzenmaterial hergestellt und stehen somit nicht im Wettbewerb mit der Nahrungs- und Futtermittelproduktion sowie mit landwirtschaftlichen Flächen.

⁷ Lizenz: Creative Commons Attribution CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

Abgesehen von der zuvor genannten Relevanz unterscheiden sich alkoholische Kraftstoffe wie Ethanol aufgrund ihrer langkettigen molekularen Struktur in Bezug auf die Verbrennungschemie und den damit verbundenen Verbrennungseigenschaften von weniger komplexen Kraftstoffen wie beispielsweise Methan (CH_4). So unterscheiden sich beispielsweise der Zündverzug, die laminare Flammgeschwindigkeit und die maximal erreichbare Streckungsrate bis zum Verlöschen deutlich [18]. Im Vergleich zur Verbrennung von CH_4 kann die Hydroxylgruppe (-OH) des Ethanol-Moleküls ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), je nach Mischungsverhältnis des Gemischs, zu hohen Konzentrationen von partiell oxidierten Kohlenwasserstoffen wie Acetaldehyd und Formaldehyd führen [19]. Dieser Unterschied wird anhand einer numerischen 1D-Simulation deutlich, bei der die räumliche Stoffmengenverteilung einer vorgemischten Gegenstromflamme für beide Brennstoffe (Methan und Ethanol) aufgetragen ist [20]. Bei dieser Simulation strömt aus der linken Düse ($z = 0 \text{ m}$) das vorgemischte Luft-Brennstoff-Gemisch und aus der rechten Düse ($z = 0,012 \text{ m}$) die Produkte des adiabatischen, chemischen Gleichgewichts. Die lokalen Stoffmengenanteile x_i aller Spezies ($x_i > 0,05 \%$) sowie die Temperatur T beider Reaktionen sind über der räumlichen Koordinate z (auf der Brennerachse) in Abbildung 1.2 dargestellt. Die Rand- und Startbedingungen der Simulation wie z. B. das Äquivalenzverhältnis, die Austritts-Temperatur und die Streckungsrate sind für beide Simulationen identisch ($\Phi = 1$, $a = 150 \text{ 1/s}$, $T_{\text{outlet}} = 473 \text{ K}$). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anzahl und die zugehörigen maximalen Stoffmengenanteile der intermediären Kohlenwasserstoffe (Alkohole, Alkane, Alkene, Aldehyde) bei der Verbrennung von Ethanol höher sind als bei der Verwendung von Methan.

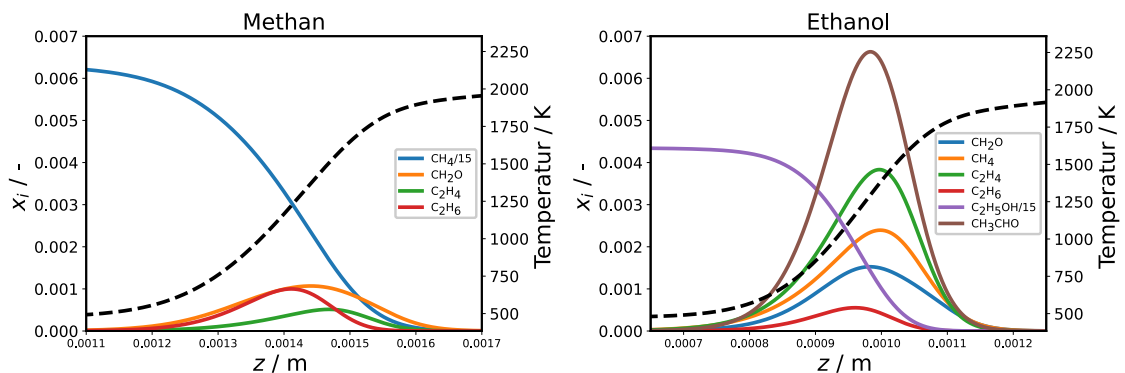


Abbildung 1.2: Cantera [20] 1D-Simulation der Stoffmengenanteile x_i sowie der Temperatur einer Gegenstromflamme ($\Phi = 1$, $a = 150 \text{ 1/s}$, $T_{\text{outlet}} = 473 \text{ K}$) auf Höhe der Brennerachse. Links: Räumlicher Ausschnitt der Reaktionszone einer Methan-Flamme (GRI-Mech 3.0). Rechts: Räumlicher Ausschnitt der Reaktionszone einer Ethanol-Flamme (ELTE). Linke Ordinate: Stoffmengenanteil x_i . Rechte Ordinate: Temperatur T . Die Stoffmengenanteile der Brennstoffe sind mit einem Faktor von 15 skaliert.

Dementsprechend ist auch das grundlegende Verständnis der thermochemischen Zustände, welche sich auf den Wirkungsgrad und die Schadstoffemissionen in gängigen Verbrennungsanlagen auswirken, sowie der damit verbundenen Reaktionsmechanismen von großer gesellschaftlicher und wissenschaftlicher Bedeutung [21]. Neben dem Einfluss der Intermediate auf den eigentlichen Verbrennungsprozess ist z. B. Formaldehyd außerordentlich krebserregend [22] und kommt nicht nur als Intermediat, sondern auch in signifikanten Mengen im Abgas von konventionellen Ottomotoren vor. Graham et al. [19] untersuchte die Abgasemissionen verschiedener Personenkraftwagen bei der Verwendung von E10 und E85 im Vergleich zu konventionellem Kraftstoff. Es reduzierten sich zwar bei der Verwendung von E10 die CO-Emissionen um 16 %, jedoch konnte bei den Untersuchungen von E85 eine Erhöhung der Formaldehyd-Emissionen um 73 % und eine Erhöhung der Acetaldehyd-Emissionen um 2540 % gemessen werden.

Die quantitative Bestimmung der Stoffmengenanteile und der Temperatur im Verbrennungsprozess selbst ist aus wissenschaftlicher Sicht somit eine zentrale Voraussetzung, um das grundlegende Verständnis von Verbrennungsprozessen komplexer Brennstoffe zu erhöhen [21]. Im Hinblick auf die technische Applikation (z. B. Stromerzeugung, Transport, etc.) sind experimentelle Daten in turbulenten Verbrennungsprozessen durch die Chemie-Turbulenz-Interaktion und der dadurch gesteigerten Komplexität unerlässlich (vgl. Kap. 2.1). Nicht zuletzt können mit diesen Daten numerische Simulationen oder detaillierte Reaktionsmechanismen entwickelt und validiert werden [23–25]. Hier ist zu beachten, dass die im Labormaßstab konstruierten Brenner definierte Randbedingungen aufweisen und der Zugang für die entsprechende Messtechnik gewährleistet ist.

Wenn ein zu untersuchender Prozess aufgrund des Messprinzips nicht gestört oder verändert werden soll, wird häufig Lasermesstechnik eingesetzt. Diese Anforderung gilt auch für Verbrennungsprozesse, bei denen die zuvor genannten Parameter nicht intrusiv und mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung gemessen werden müssen [26, 27]. Die kombinierte Raman- und Rayleigh-Spektroskopie ist besonders für die quantitative Messung thermochemischer Zustände innerhalb der Reaktionszone geeignet, da hier die Temperatur sowie die Konzentrationen aller auftretenden Spezies simultan gemessen werden können [24]. Die Detektion der Raman- und Rayleigh-Streuung in Flammen ist jedoch aufgrund des inhärent schwachen Streuquerschnitts und der geringen Teilchenzahldichten insbesondere bei hohen Temperaturen eine Herausforderung. Dementsprechend sind zeitlich hoch aufgelöste Raman-Signalintensitäten bei Flammenmessungen vergleichsweise gering und nur die Spezies mit Stoffmengenanteilen von mehr als etwa 0,1 % können mit einer Genauigkeit von 2 bis 10 % quantifiziert werden [28, 29]. Diese Spezies werden nachfolgend als *Hauptspezies* bezeichnet.

Basierend auf 1D-Simulationen von vorgemischten Ethanol-Gegenstromflammen (vgl. Abb. 1.2) sind diese Hauptspezies Stickstoff (N_2), die Reaktionspartner Ethanol und Sauerstoff (C_2H_5OH , O_2), die vollständig oxidierten Produkte Kohlenstoffdioxid und Wasser (CO_2 , H_2O) sowie die Intermediate Kohlenmonoxid (CO), Ethylen (C_2H_4), Methan (CH_4), Formaldehyd (CH_2O) und Acetaldehyd (C_2H_4O).

Die Auswertung von absoluten Stoffmengenkonzentrationen und Temperaturen aus den Raman- und Rayleigh-Daten wird üblicherweise mit Methoden wie der hybriden Matrix-Inversion (MI) [30] oder einem Spectral Fit [31–33] durchgeführt. Beide Methoden beruhen jedoch auf dem Kenntnis der temperaturabhängigen spektralen Form der ro-vibronischen Stokes-Raman-Signale für jede der beim Verbrennungsprozess auftretenden Spezies. Da das in der Flamme gemessene Raman-Signal eine spektrale Superposition aller Spezies mit entsprechenden spektralen Überlagerungen (eng. *cross talk*) darstellt, ist die Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit von isolierten Raman-Spektren eine notwendige Voraussetzung für die Auswertung von absoluten Stoffmengenkonzentrationen.

Die für die spektrale Form verantwortlichen Intensitäten der molekularen Übergänge können für di- und triatomare Moleküle mittels quantenmechanischer Methoden in einem weiten Temperaturbereich von bis zu 2500 K mit der erforderlichen Genauigkeit berechnet werden [34]. Bei mehratomigen Molekülen führt die Zunahme an Schwingungsfreiheitsgraden und die resonante Kopplung von Normal-, Ober- und Kombinationsschwingungen zu einer Steigerung der Komplexität. Die nötige Genauigkeit solcher Berechnungen ist hier bestenfalls für sehr niedrige Temperaturen gegeben. Mit Ausnahme von Methan in einem limitierten Temperaturbereich [35] sind auf quantenmechanischen Methoden basierende Berechnungen für mehratomige Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Temperaturen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet oder überhaupt nicht verfügbar (siehe Kap. 1.2).

Die für die Auswertung der absoluten Stoffmengenkonzentrationen und Temperaturen zwingend erforderliche Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit von Raman-Signalen der genannten intermediären Kohlenwasserstoffe kann daher nur experimentell durchgeführt werden. Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit ist somit die experimentelle Charakterisierung von gasförmigen Raman-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen. Hierzu wird im nachfolgenden Kapitel 1.2 zunächst ein Überblick über die aktuelle Datenbasis zur experimentellen Charakterisierung von temperaturabhängigen Raman-Spektren intermediärer Kohlenwasserstoffe gegeben. Der sich daraus ergebende Forschungsbedarf wird herangezogen, um die in Kapitel 1.3 genannten Ziele (z. B. die Entwicklung von geeigneten Methoden und Prüfständen) der vorliegenden Arbeit zu formulieren.

1.2 Stand der Forschung

Die Raman-Spektren der für die vorliegende Arbeit relevanten Kohlenwasserstoffe (Ethanol, Methan, Ethylen, Acetaldehyd und Formaldehyd) wurden in der reinen Gasphase bisher nur in einem sehr geringen Umfang untersucht. Für einige der Spezies wurden die Raman-Spektren in der Literatur nicht gefunden oder sie sind zumindest nicht experimentell für den relevanten Temperaturbereich charakterisiert. Ausgehend von einer stöchiometrischen Ethanol-Flamme erstreckt sich dieser Temperaturbereich bis zur adiabatischen Flammentemperatur von $T_{ad} = 2242$ K, welche mit Hilfe von Cantera [20] und unter der Verwendung des ELTE-Mechanismus [36] berechnet wurde.

Erste Experimente zur Untersuchung der Raman-Spektren von gasförmigem Ethanol in einer Zelle wurden von Durig et al. [37] bei Raumtemperatur sowie bei 60°C durchgeführt. Sie verwendeten eine spektrale Bandbreite von lediglich 5 cm^{-1} und konzentrierten sich auf die Analyse molekularer Potenzialfunktionen aus Torsionsübergängen und nicht auf Temperatureffekte. Schiel et al. [38] hingegen charakterisierten die Temperaturabhängigkeit des Raman-Spektrums von gasförmigem Ethanol, allerdings nur für drei ausgewählte Temperaturen bis 629 K und mit dem Schwerpunkt auf das Raman-Spektrum der OH-Streckschwingung mit einer Raman-Verschiebung zwischen 3640 und 3700 cm^{-1} . Kürzlich untersuchten Yu et al. [39] und Chen et al. [40] die Raman-Spektren verschiedener Alkohole im Wellenlängenbereich der CH-Streckschwingung, aber auch hier lag der Schwerpunkt nicht auf der Temperaturabhängigkeit sondern auf der Zuordnung bestimmter Raman-Banden zur Identifikation verschiedener Alkohole. Yu et al. [41] versuchten mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT, eng. *density-functional theory*) simulierte Raman-Spektren mit experimentellen Raman-Spektren von gasförmigem Ethanol zu vergleichen, wobei die Unsicherheit der simulierten Raman-Verschiebung in dieser Arbeit mit bis zu 50 cm^{-1} angegeben ist.

Experimentelle Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Raman-Spektren von Ethylen und Methan sind auf wenige Arbeiten beschränkt. Obwohl diese Spezies bereits in den Anfangszeiten der Laserspektroskopie Gegenstand von Experimenten zur Bestimmung von Polarisierbarkeiten und Molekülkonstanten waren, finden sich in [42–44] zumindest die Zuordnungen der Raman-Banden zu den entsprechenden ro-vibronischen Schwingungsmoden. Pertrov [45] erforschte zwar die Auswirkungen der Temperatur auf das experimentelle Raman-Spektrum von gasförmigem Methan, variierte die Temperatur aber nur in einem kleinen Bereich zwischen 293 K und 313 K . Kosacki et al. [46] erzeugten druck- und temperaturabhängige Raman-Spektren von Kohlenwasserstoff-Gemischen, darunter Ethylen und Methan. Obwohl Kosacki et al. auf die Messung der Stoffmengenkonzentration abzielten, besitzen die aufgezeichneten Spektren eine vergleichsweise niedrige

spektrale Auflösung und sind auf Temperaturen von bis zu 423 K beschränkt. Magnotti et al. [47] untersuchten das Raman-Spektrum von Methan in einem Temperaturbereich von 300 K bis 860 K, um diese Daten später extrapolieren und für die Auswertung von Stoffmengenkonzentrationen in einer Dimethylether-Flamme (DME) nutzen zu können. Es zeigte sich jedoch, dass die verwendete Extrapolationsmethode bei höheren Temperaturen als 860 K mit erheblichen, nicht quantifizierbaren Unsicherheiten behaftet ist.

Für reines Methan erweiterten Jourdanneau et al. [48] den Temperaturbereich der Messungen auf bis zu 900 K. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Ermittlung der Polarisierbarkeits-Koeffizienten von Methan, um es später mit Hilfe eines Simulations-Modells für die Thermometrie in Flammen nutzen zu können. Diese Experimente wurden jedoch bei einer geringen Teilchendichte (1 Amagat) und in einer Zelle durchgeführt. In neueren Studien [49, 50] wurden zuverlässige Simulationswerkzeuge für die Raman-Spektren von Ethylen entwickelt, allerdings nur für Raumtemperatur. Diese Simulationen basieren auf Berechnung der Übergänge mit Hilfe der Gruppentheorie, einem Tensor-Formalismus und der vibratorischen Extrapolations-Methode [51]. Einzig Ba et al. [52] haben eine spektroskopische Datenbank für Methan und Ethylen entwickelt, welche die Temperatureffekte bei der Simulation von Raman-Spektren beinhaltet. Obwohl diese Simulation von Richard et al. [35] kürzlich noch einmal verbessert und um weitere Moleküle erweitert wurde, bleibt ein Vergleich dieser Simulationen mit experimentellen Raman-Spektren bislang aus. Die für Methan simulierten Daten zeigen eine abfallende Intensität des differentiellen Raman-Wirkungsquerschnitts zwischen 700 K und 800 K, was auf eine limitierte Anzahl an inkludierten Übergängen schließen lässt und somit zu signifikanten spektralen Unterschieden zwischen den experimentellen und simulierten Raman-Spektren bei hohen Temperaturen führen kann (vgl. Abb. 3.14 in Kap. 3.3.6). Butterworth et al. [53] validierten die Methan-Simulation von Wenger et al. [54] anhand der bereits genannten experimentellen Daten von Magnotti et al. [47]. Hierzu wurde versucht, die aus dem Experiment bekannte Temperatur der Raman-Spektren mit einem spektralen fit der simulierten Spektren zu ermitteln, indem das Residuum mittels eines Optimierers (Levenberg-Marquardt-Algorithmus) minimiert wurde. Im betrachteten Temperaturbereich bis 860 K lag der relative Fehler der gefundenen Temperaturen bei einer Abweichung von 10 % [53].

Nicht zuletzt aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Aldehyden und den damit verbundenen Herausforderungen bei der Handhabung gibt es fast keine quantitativen Daten über deren Raman-Spektren. Bei gasförmigem Acetaldehyd beschränken sich die verfügbaren Daten auf die Molekülstruktur und die Zuordnung der ro-vibronischen Schwingungsmoden bei niedrigen Temperaturen [55–57]. Abgesehen von ab-initio-Berechnungen des elektronischen

Grundzustands von Formaldehyd durch Bruna et al. [58] wurden erste Raman-Spektren von gasförmigem Formaldehyd von Wiegler et al. [59] und Chapput et al. [60] veröffentlicht. Ihre Daten beschränken sich jedoch auf relative Intensitäten von wenigen ausgewählten Banden, die aus einem Raman-Spektrum in der Gasphase gewonnen wurden, ohne Einzelheiten über den Versuchsaufbau oder die Genauigkeit zu nennen. Davidson et al. [61] brachten Paraformaldehyd in eine zuvor evakuierte Zelle ein und erhitzen sie auf 393 K, um das Paraformaldehyd zu verdampfen. In dieser Arbeit wurden keine Informationen über mögliche Verunreinigungen wie Ameisensäure, Methanol oder Wasser quantifiziert und die spektrale Auflösung war zu gering, um sie für Auswertungen von Flammen zu verwenden. Walser [62] verwendete die mit einer Femtosekunden-Anregung erzeugte kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (fs-CARS), um das Raman-Spektrum von gasförmigem Formaldehyd zu untersuchen. Walser verwendete ebenfalls eine mit Paraformaldehyd gefüllte Zelle und erhitzte diese auf Temperaturen von 320 K und 390 K, was zu nicht quantifizierten spektralen Beiträgen von Verunreinigungen in den Raman-Spektren führte.

Trotz des Mangels an temperaturabhängigen Raman-Spektren für die oben genannten Spezies, wurden Stoffmengenkonzentrationen in einer DME-Flamme von Fuest et al. untersucht [63]. Hierbei ist zu beachten, dass die räumlich aufgelöste Verteilung der Stoffmengenkonzentrationen nicht experimentell gemessen und ausgewertet, sondern aus einer Flamelet-Berechnung bei den entsprechenden experimentellen Streckungsraten abgeleitet wurde. Ekoto et al. [64] entwickelte eine Methode zur Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit von intermediären Kohlenwasserstoffen, die bei der Verbrennung von DME eine wichtige Rolle spielen. Hierzu wurden die Kohlenwasserstoffe in einer Strömungskonfiguration mit einem Siliziumkarbid-Heizelement auf verschiedene Temperaturen erhitzt und die entsprechenden Raman-Signale detektiert. Magnotti et al. [47] nutzten diese Methode erneut, um durch die thermische Zersetzung von DME mit dem Siliziumkarbid-Heizelement Raman-Spektren von Formaldehyd bei erhöhten Temperaturen zu erzeugen. Allerdings war die absolute Konzentration des Formaldehyds zeitlich nicht konstant und die spektral überlagernden Raman-Spektren von DME und Methan mussten in der Nachbearbeitung entfernt werden. Damit ist die Charakterisierung der spektralen Temperaturabhängigkeit auf Grundlage dieser Daten mit signifikanten Unsicherheiten behaftet. Außerdem beschränkten sich beide Studien auf Temperaturen von 300 K bis maximal 860 K, da die Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen des Siliziumkarbid-Heizelements begannen, sich an der Oberfläche thermisch zu zersetzen. Die Produkte der thermischen Zersetzung führen erneut zu nicht quantifizierbaren Änderungen der Konzentration und evtl. spektralen Überlagerungen, was eine Charakterisierung über 860 K mit dieser Methode verhindert [47].

Diese Übersicht macht deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit von Raman-Spektren verschiedener Kohlenwasserstoffe wie Ethanol, Methan, Ethylen, Acetaldehyd und Formaldehyd, wenn überhaupt, bislang nur in sehr geringem Umfang und in nicht ausreichenden Qualitäten verfügbar sind. Diese Informationen sind jedoch eine zwingende Voraussetzung für die Auswertung von Stoffmengenkonzentrationen intermediärer Kohlenwasserstoffe in Verbrennungsprozessen von regenerativen Kraftstoffen wie Ethanol. Nur so kann der volle thermochemische Zustand erfasst werden, wodurch die Validierung numerischer Simulationen und das grundlegende Verständnis der Verbrennungsprozesse in Ethanol-Flammen ermöglicht wird [27, 65].

1.3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Die übergeordnete Zielsetzung dieser Arbeit ist die Charakterisierung von temperaturabhängigen Raman-Spektren verschiedenster Kohlenwasserstoffe, wobei sich diese hinsichtlich der späteren Verwendung in der Gasphase und unter atmosphärischem Druck befinden sollen. Wie dem vorherigen Kapitel 1.2 zu entnehmen ist, wird hierbei ein besonderes Augenmerk auf die erzielte Temperatur, die spektrale Auflösung und die Reinheit der untersuchten Kohlenwasserstoffe gelegt. Ist die zuvor genannte Charakterisierung erfolgt und in einer Raman-Spektren-Bibliothek zusammengefasst, kann diese Datenbasis genutzt werden, um die jeweiligen Spezies in Verbrennungsprozessen ausgewählter Flammenkonfigurationen zu identifizieren und deren Stoffmengenanteile sowie die Temperatur auszuwerten.

Ein essentielles Zwischenziel der vorliegenden Arbeit ist demnach die Entwicklung, Konstruktion, Inbetriebnahme und die Anwendung geeigneter apparativer Methoden und Anlagen, welche die Charakterisierung von Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen ermöglichen. Das umfasst ein eigens für diesen Zweck entwickeltes Raman-Spektrometer sowie eine Strömungsapparatur zur Erhitzung der Kohlenwasserstoffe. Da nicht alle zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften unmittelbar zur Verfügung stehen, müssen entsprechende Anlagen entwickelt werden, um sie für die temperaturabhängige Charakterisierung in definierten Strömungsbedingungen bereitzustellen. Nachdem die experimentell ermittelten Raman-Spektren mittels eigens entwickelten Kalibrations- und Auswertemethoden verarbeitet wurden, werden diese in einer Raman-Spektren-Bibliothek dokumentiert und zusammengefasst. Diese Bibliothek ermöglicht die Messung von Stoffmengenkonzentrationen intermediärer Kohlenwasserstoffe sowie Temperaturen in reaktiven Strömungen mittels Raman-Spektroskopie.

Ein weiterführendes Ziel dieser Arbeit ist somit der mittels Raman-Spektroskopie erbrachte Nachweis der zuvor charakterisierten bzw. berechneten intermediären Kohlenwasserstoffe anhand der Raman-Spektren in laminaren Gegenstrom-Flammen. Hierfür bedarf es eines weiteren Raman-Spektrometers sowie eines Brenners, welcher die auf die Fragestellung angepassten Flammenkonfigurationen bereitstellt. Die Entwicklung, Konstruktion und Inbetriebnahme der beiden letztgenannten Apparate (Raman-Spektrometer und Brenner) sind jedoch kein Teil der vorliegenden Arbeit, da diese bereits am RSM zur Verfügung stehen.

Basierend auf der zuvor formulierten Zielsetzung gliedert sich die vorliegende Arbeit wie folgt:

- Kapitel 2 gibt zunächst einen Überblick über die theoretischen Grundlagen, welche dem Verständnis der angewendeten Methoden und der erzielten Ergebnisse dient. Dieser Überblick behandelt die grundlegenden Eigenschaften

von Verbrennungsprozessen, die damit verbundene Strömungsmechanik sowie die Grundlagen zur numerischen Berechnung von reaktiven Strömungen. Abschließend werden die Grundlagen der Raman/Rayleigh-Spektroskopie erläutert, da die Methoden und Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf dieser Messtechnik basieren.

- In Kapitel 3 wird der apparative Aufbau des Raman-Spektrometers beschrieben, welcher für die Charakterisierung der temperaturabhängigen Raman-Spektren verwendet wurde. Außerdem ist der Aufbau des gepulsten Raman-Spektrometers am RSM beschrieben, welches im Rahmen einer Kooperation für die Anregung und Detektion der in Kapitel 6.8 gezeigten Raman-Spektren in einer Flamme verwendet wurde. Abschließend sind die angewendeten Methoden zur Auswertung der Messdaten beider Raman-Spektrometer beschrieben.
- Kapitel 4 dient der Beschreibung von verschiedenen Strömungsapparaturen, welche für die jeweiligen Raman-Messungen verwendet wurden. Das umfasst zunächst den Helium Gaserhitzer sowie dessen apparative Erweiterung zur Untersuchung der Aldehyde. Ein wesentlicher Bestandteil in diesem Kapitel ist die Beschreibung der Strömungsrohrreaktor-Anlage, welche die Charakterisierung von reinem, gasförmigem Formaldehyd ermöglicht. Abschließend ist der Aufbau des laminaren Gegenstrombrenners dargestellt, der die Gegenstromflammen bei verschiedenen Äquivalenzverhältnissen für die Raman-Messung mit dem gepulsten Raman-Spektrometer erzeugt.
- In Kapitel 5 werden die in Kapitel 4 beschriebenen Strömungsapparaturen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Funktionsweise charakterisiert. Hierzu sind die Ergebnisse erläutert, welche in Vorversuchen mit dem Helium Gaserhitzer sowie der Strömungsrohrreaktor-Anlage erzielt wurden.
- Kapitel 6 enthält die experimentellen Ergebnisse, welche mit den in Kapitel 3 und 4 beschriebenen Versuchsaufbauten und Methoden erzielt wurden. Hierbei werden die temperaturabhängigen Raman-Spektren aller relevanten Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Bereichen der Raman-Verschiebung und für verschiedene Temperaturen dargestellt und diskutiert. Anschließend werden die in Gegenstromflammen experimentell detektierten Raman-Spektren an verschiedenen räumlichen Koordinaten der Flammen ausgewertet und dargestellt. Mit Hilfe von 1D-Simulationen dieser Gegenstromflammen werden die zugehörigen Temperaturen und Stoffmengenkonzentrationen berechnet. In Kombination mit der experimentellen Spektren-Bibliothek werden damit synthetische Raman-Spektren der Gegenstromflammen erzeugt, welche eine Identifikation der intermediären Kohlenwasserstoffe sowie einen Vergleich

zwischen den synthetischen und den experimentellen Raman-Spektren ermöglichen.

- Abschließend bietet Kapitel 7 eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse, welche in der vorliegenden Arbeit erzielt wurden. Weiterhin wird ein Ausblick auf wissenschaftliche Fragestellungen gegeben, welche sich aus den durchgeführten Versuchen und Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ergeben. Dieser Ausblick umfasst sowohl wissenschaftliche Fragestellungen hinsichtlich weiterer Spezies als auch apparative Weiterentwicklungen und die Anwendung der entwickelten Prüfstände für andere Lasermesstechniken.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Verbrennung, der damit verbundenen Fluidmechanik sowie die numerische Berechnung reaktiver Strömungen beschrieben. Abschließend werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen der verwendeten optischen Messtechnik zusammengefasst. Da die behandelten Themen und Inhalte in den nachfolgenden Kapiteln nur die wichtigsten Aspekte vermitteln sollen, wird für ein tiefgreifenderes Verständnis auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.

2.1 Verbrennung

Ein Verbrennungsprozess ist bei einer globalen¹ Betrachtungsweise eine Oxidationsreaktion zwischen einem Brennstoff und einem Oxidator [66]. Da der Oxidator bei allen Experimenten in der vorliegenden Arbeit der in atmosphärischer Luft enthaltene Sauerstoff² ist, wird dieser nachfolgend vereinfacht mit *Luft* bezeichnet.

In den meisten technischen Anwendungen finden Verbrennungsprozesse im Zusammenhang mit einer Strömung statt. Dabei wird bei der Beschreibung von Strömungen allgemein zwischen zwei Strömungsformen unterschieden. Bewegen sich ein bzw. mehrere Fluidpartikel räumlich und zeitlich geordnet auf Bahnen (auch *Stromlinien*), spricht man von einer *laminaren* Strömung [67]. Im Gegensatz dazu spricht man von einer *turbulenten* Strömung, wenn die Bewegung der Fluidpartikel un stetig, unregelmäßig und scheinbar zufällig (ungeordnet, chaotisch) ist. Damit ist ein wesentliches Merkmal turbulenter Strömungen, dass das Geschwindigkeitsfeld des Fluids sowohl in der Position als auch in der Zeit signifikant und unregelmäßig variiert [68, 69].

¹ Lokale Größen wie Stofftransport, Wärmetransport, Mischungsprozesse etc. werden später behandelt.

² Mit einem Volumenverhältnis von 21 Vol.-% O₂ und 79 Vol.-% N₂ (gerundet).

In Analogie zu den zuvor definierten Strömungsformen können auch Verbrennungsprozesse bzw. Flammen unterschieden werden³. Bei einer laminaren Flamme findet die Reaktion in einer Fläche statt, welche allgemein als *Flammenfront* bezeichnet wird. Entspricht die Anströmgeschwindigkeit des unverbrannten Gemischs der Flammengeschwindigkeit und wird der Prozess nicht durch äußere Einflüsse gestört, kann die Lage der Flammenfront idealisiert als ortsfest betrachtet werden. Turbulente Flammen hingegen weisen eine nicht ortsfeste Flammenfront auf, welche zeitlich schwankenden und stochastischen Veränderungen in ihrer Gestalt und der Lage im Raum unterliegt [66]. Bedingt durch die Turbulenz des Strömungsfeldes, kommt es zu einer weiten Spanne an turbulenten Längen- und Zeitskalen. Eine turbulente Strömung besteht somit aus einem Ensemble von Wirbeln unterschiedlicher Größe (eng. *eddies*). Die räumliche Ausdehnung der größten Wirbel ist im Regelfall durch die Größe der begrenzenden Geometrie bestimmt. Brechen diese Wirbel in kleinere Wirbel auf, wird die kinetische Energie auf kleinere Skalen übertragen. Dadurch können lokal sehr steile Gradienten bezüglich der reaktionsbestimmenden Skalare wie Dichte, Temperatur und Spezies-Konzentrationen auftreten. Im Gegenzug hat die Verbrennung bzw. die chemischen Prozesse wiederum einen Einfluss auf das turbulente Strömungsfeld, weshalb man in diesem Zusammenhang von der *Chemie-Turbulenz-Interaktion* spricht. Beispielsweise folgt aus einer Erhöhung der Temperatur eine erhöhte kinematische Viskosität des strömenden Fluids, was den Turbulenzgrad einer Strömung dämpfen kann. Andererseits kann die chemische Wärmefreisetzung ein strömendes Fluid durch thermische Expansion beschleunigen, was wiederum den Grad der Turbulenz erhöhen kann. Neben dem Einfluss auf lokale Prozesse wie den Stoff- oder Wärmetransport haben turbulente Strukturen auch einen Einfluss auf die Beschleunigung von Mischungsprozessen, welche z. B. zu einer Vergrößerung der Flammenoberfläche und damit einer Steigerung des Brennstoffumsatzes führen kann. Dieser Effekt ist von großer technischer Bedeutung, da die turbulente Durchmischung die molekulare, diffusive Durchmischung um mehrere Größenordnungen übertreffen kann. Aus diesem Grund finden die meisten technischen Verbrennungsprozesse bei turbulenten Bedingungen statt, da dadurch z. B. kleinere Brennkammern realisierbar sind [70].

Neben der Strömungsform bzw. dem Strömungsfeld der Reaktion hängen Verbrennungsprozesse aber auch noch stark vom Mischungsstatus zwischen Brennstoff und Luft ab, woraus sich ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ergibt. Sind Brennstoff und Luft vor dem eigentlichen Verbrennungsprozess auf molekularer Ebene homogen gemischt, spricht man von einer *vorgemischten Verbrennung* bzw. *Vormischflammen*. Das Gegenteil dazu ist die *nicht-vorgemischte Verbrennung*, bei

³ Der Unterschied zwischen laminar und turbulent wird allgemein über die Reynolds-Zahl Re beschrieben (vgl. Gl. B.30 in Kap. B.5).

der sich der Brennstoff erst unmittelbar in der Reaktionszone des Verbrennungsprozesses mit der Luft mischt. Bei den zugehörigen Flammenkonfigurationen spricht man daher auch von *Diffusionsflammen*.

Nachfolgend sind Beispiele technisch relevanter Verbrennungsprozesse und deren zugehörige Mischungs- bzw. Strömungsform genannt:

- Laminare Vormischflamme: Bunsenbrenner
- Turbulente Vormischflamme: Otto-Motor
- Laminare nicht-vorgemischte Flamme: Feuerzeug
- Turbulente nicht-vorgemischte Flamme: Flugtriebwerks-Turbine

Nicht zuletzt durch diese Übersicht wird deutlich, dass turbulente Flammen den überwiegenden Anteil an industriellen Verbrennungsprozessen ausmachen. Dennoch ist das grundlegende Verständnis von laminaren Verbrennungsprozessen von wissenschaftlicher Bedeutung, da Reaktionsmechanismen und numerische Simulationen mit Hilfe dieser Erkenntnisse entwickelt und validiert werden [66, 70]. Teilweise bilden laminare Flammenmodelle sogar die Grundlage für die numerische Berechnung von turbulenten Flammen, wie z. B. beim *Laminar-Flamelet Model* [23, 70].

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich vorgemischte und laminare Flammen in einer Gegenstrom-Konfiguration untersucht, weshalb nachfolgend die wichtigsten Kenngrößen und Eigenschaften dieser Flammen erläutert sind.

Das Verhältnis zwischen Brennstoff und Luft in Relation zum stöchiometrischen Luftbedarf wird im Zusammenhang mit der vorgemischten Verbrennung über das Äquivalenzverhältnis Φ beschrieben [66]:

$$\Phi = \frac{m_B/m_L}{(m_B/m_L)_{st}} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

Das Verbrennungsluftverhältnis λ ist der Kehrwert von Φ und wird allgemein für die Beschreibung von Verbrennungskraftmaschinen verwendet. Bei einer stöchiometrischen Verbrennung ($\Phi = 1$) kann der Brennstoff durch die vorhandene Luft vollständig umgesetzt bzw. oxidiert werden. Liegt in einer Mischung mehr Luft vor als von dem vorhandenen Brennstoff für eine theoretisch vollständige Verbrennung benötigt wird ($\Phi < 1$), spricht man von einer *mageren* oder *überstöchiometrischen* Verbrennung. Ein Gemisch mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi > 1$ wird als *fette* oder *unterstöchiometrische* Mischung bezeichnet [71].

Der Massenanteil Y_k einer Spezies k ist definiert über die Masse m_k einer Spezies k in Bezug zur gesamten Masse m einer Gasmischung in einem definierten Volumen V [71]:

$$Y_k = \frac{m_k}{m} \quad (2.2)$$

Dieses Verhältnis bzw. Y_k wurde früher vereinfacht als *Massenbruch* bezeichnet. Entsprechend ergibt sich der Teilchenzahlanteil X_k der Spezies k in einem definierten Volumen V zu [71]:

$$X_k = \frac{N_k}{N} \quad (2.3)$$

Der Teilchenzahlanteil X_k ist damit der Quotient aus der Teilchenzahl N_k der Spezies k und der Gesamtteilchenzahl N .

Basierend auf den Anforderungen aus dem Experiment sowie der numerischen Simulation bedarf es einer Flammenkonfiguration, welche die Untersuchung von laminaren Verbrennungsprozessen erlaubt. Zu diesen Anforderungen zählt beim Experiment beispielsweise die (optische) Zugänglichkeit für die Messtechnik sowie möglichst breite Betriebsbedingungen. Seitens der numerischen Simulation müssen diese Randbedingungen und Strömungsverhältnisse des Verbrennungsprozesses klar definiert und eingehalten werden.

Eine mögliche Konfiguration, welche die zuvor genannten Anforderungen erfüllt, ist die sogenannte *Gegenstromflamme*, welche mit einer Gegenstrom-Freistrahler-Konfiguration erzeugt wird. Der entsprechende Brenner wird allgemein als *Gegenstrombrenner* bezeichnet. Hierbei werden zwei Rohre bzw. Düsen entgegengesetzt und achsensymmetrisch mit einem Abstand L zueinander positioniert (vgl. Abb. 2.1).

Zum Erzeugen einer vorgemischten Gegenstromflamme strömt aus einer Düse ein Luft-Brennstoff-Gemisch und aus der entgegengesetzten Düse Luft. Durch die entgegengesetzten Ströme entsteht in der Mitte der beiden Düsen eine Stagnationsebene, in der die Axialgeschwindigkeiten beider Strömungen auf der Düsen-Achse idealisiert null sind. Die axialen Impulse bzw. Momente der Strömungen werden in diesem Bereich vollständig in radiale Impulse gewandelt. Nach erfolgter Zündung und bei entsprechenden Betriebsparametern, bildet sich in der Nähe der Stagnationsebene⁴ eine (idealisierte) radialsymmetrische, ebene Flammenfront aus.

Durch diese Strömungskonfiguration erfährt die Flammenfront eine Streckung (eher Stauchung), welche sich durch die Streckungsrate a (eng. *strain-rate*) beschreiben lässt [72]:

$$a = -\frac{du}{dz} \quad (2.4)$$

⁴ Auf der Seite des Brennstoff-Luft-Gemischs.

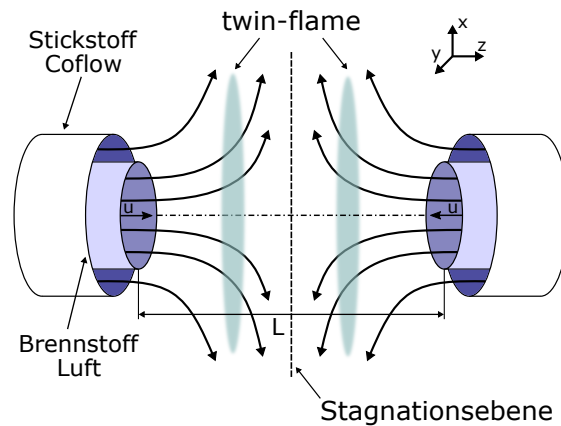


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer twin-flame in einem Gegenstrombrenner.

Die Streckungsrate a beschreibt damit die Veränderung der Geschwindigkeit u entlang einer differentiellen Strecke z (in Richtung der Düsen-Achse) und hat die Einheit $1/s$. Sie ist damit eine lokale Größe, welche von der Position im Strömungsfeld abhängt. Um jedoch Vergleiche zwischen numerischen Simulationen und Experimenten zu ermöglichen, wird die globale Streckungsrate a_g (auch *effektive Streckungsrate*) definiert [72–75]:

$$a_g = \frac{2u_2}{L} \cdot \left(1 + \frac{u_1 \sqrt{\rho_1}}{u_2 \sqrt{\rho_2}} \right) \quad (2.5)$$

Die Strömungsgeschwindigkeiten von Brennstoff bzw. Oxidator am Düsenaustritt ($z=0$) sind über u_1 und u_2 beschrieben. Die entsprechenden Dichten von Brennstoff und Oxidator sind mit ρ_1 bzw. ρ_2 gekennzeichnet. Gleichung 2.5 basiert allerdings auf den Annahmen, dass die Re -Zahl groß ist, die Mischungsschicht als dünne Schicht in der Stagnationsebene behandelt werden kann und das Geschwindigkeitsprofil einer nicht-viskosen Strömung mit einer rotationssymmetrischen Pfropfen-Strömung (eng. *plug-flow*) entspricht. Für die Annahme eines Geschwindigkeitsprofils in Form einer ausgebildeten, laminaren Rohr-Strömung (eng. *potential-flow*) am Düsenaustritt gilt entsprechend [74]:

$$a_g = \frac{2u_2}{L} \cdot \left(1 + \frac{u_1^2 \rho_1}{u_2^2 \rho_2} \right) \quad (2.6)$$

Unter der Annahme einer Pfropfen-Strömung (vgl. Gl. 2.5) und der Annahme von Momenten-Gleichgewicht zwischen Brennstoff und Oxidator ($\dot{m}_1 u_1 = \dot{m}_2 u_2$ bzw. $\rho_1 u_1^2 = \rho_2 u_2^2$) vereinfacht sich die Gleichung zur Berechnung der globalen Streckungsrate zu:

$$a_g = \frac{4u_2}{L} \quad (2.7)$$

Eine weitere Variante der vorgemischten Gegenstromflamme stellt die sog. *twin-flame*-Konfiguration dar, bei der sich nicht eine, sondern zwei idealisiert parallele Flammen(-Fronten) zwischen den beiden Düsen bilden. Diese Konfiguration eignet sich auch für die Bestimmung laminarer Flammengeschwindigkeiten in gestreckten Flammen [76, 77]. Hierzu strömt aus beiden Düsen das vorgemischte Brennstoff-Luft-Gemisch mit einem identischen Äquivalenzverhältnis. Im Bereich der Stagnationsebene, also in der Mitte zwischen den beiden Flammenfronten, befinden sich dann die Produkte des Verbrennungsprozesses. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die zuvor beschriebene Konfiguration einer *twin-flame* in einem Gegenstrombrenner.

Die Vorteile einer *twin-flame* liegen in einem größeren möglichen Betriebsbereich der Streckungsrate a und einer höheren Stabilität der Flammenfronten gegenüber äußeren Störungen wie z. B. der Luftströmung eines Abzugs oder Fluktuationen der Massenströme [78]. Aus diesen Gründen werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich vorgemischte, laminare *twin-flames* und Gegenstromflammen untersucht.

2.2 Fluidmechanik

Die mathematische Beschreibung einer Strömung bzw. des Strömungsfeldes basiert auf den Bilanzgleichungen der Massen-, Impuls- und Energieerhaltung, welche die Strömungseigenschaften mit den Stoffgrößen eines Fluids in Abhängigkeit des Ortes und der Zeit verknüpfen. Die drei thermodynamischen Zustandsgrößen (Druck p , Dichte ρ und Temperatur T) sind über die allgemeine Gasgleichung miteinander verknüpft [79]:

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (2.8)$$

Die molare Masse wird über M beschrieben. Da es sich bei Verbrennungsprozessen um reagierende Strömungen handelt, werden die Erhaltungsgleichungen um die Bilanzen der beteiligten Spezies sowie um einen Quellterm erweitert, der die chemische Wärmefreisetzung beschreibt. Da ein Verbrennungsprozess keine Masse erzeugt oder vernichtet⁵, gilt auch wie bei nicht reagierenden Strömungen die Massenerhaltung, welche in Form einer partiellen Differentialgleichung wie folgt beschrieben werden kann [70]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_j}{\partial x_j} = 0 \quad (2.9)$$

In Gleichung 2.9 sind x_j die Komponenten des kartesischen Koordinatenvektors ($j=1, 2, 3$) und u_j die jeweiligen Geschwindigkeitskomponenten. Um die Formeln kompakter darzustellen, wird die *Einsteinschen Summenkonvention*⁶ verwendet, wobei der Index k (Spezies) in den nachfolgenden Gleichungen von dieser Konvention ausgenommen ist. Da bei einer Reaktion neue Spezies gebildet werden können, spielt die Massenerhaltung und der entsprechende Quellterm $\dot{\omega}_k$ bei reagierenden Strömungen eine wichtige Rolle. Die Erhaltungsgleichung der Massenbrüche einer Spezies k ist unter der Annahme des Fickschen Gesetzes⁷ definiert durch [70, 80]:

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} + \frac{\partial \rho Y_k u_j}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} \right) + \dot{\omega}_k \quad (2.10)$$

In dieser Gleichung ist Y_k der Massenanteil von Spezies k und wurde bereits in Gleichung 2.2 definiert. Die auf eine Spezies k bezogene Reaktionsrate $\dot{\omega}_k$ wird

⁵ Der Massendefekt kann bei Verbrennungsprozessen vernachlässigt werden.

⁶ Über wiederholt auftretende Indizes wird automatisch summiert.

⁷ Unter Vernachlässigung der Thermophorese (auch *Ludwig-Soret-Effekt*), welche die Diffusion von Stoffen aufgrund eines Temperaturgradienten im Fluid beschreibt.

in Kapitel 4.2.3 ausführlich betrachtet. Weiterhin wurde in Gleichung 2.10 die Annahme getroffen, dass alle binären Diffusionskoeffizienten identisch⁸ sind [81].

Die Gleichungen zur Impulserhaltung sind beschrieben durch [70, 80]:

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_j u_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho g_i + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (2.11)$$

Hierbei beschreiben g_i die Volumenkräfte (z. B. Zentrifugalkraft, Gravitationskraft, Corioliskraft, etc.) und u_i die Geschwindigkeit in Richtung i . Der viskose Spannungstensor τ_{ij} ist definiert über [70, 80]:

$$\tau_{ij} = \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \eta \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (2.12)$$

Gleichung 2.12 enthält mit der dynamischen Viskosität η eine Materialkonstante und kann durch die obige Schreibweise anschaulich in die beiden Terme der gestalterhaltenden (*Dilatation*, erster Term) und gestaltverändernden (*Distorsion*, zweiter Term) Volumenänderung unterteilt werden. Die Variable δ_{ij} ist das Kronecker-Delta⁹ und obwohl Gleichung 2.12 keinen Reaktionsterm beinhaltet, ist sie durch die dynamische Viskosität η stark temperaturabhängig. Es ist zu beachten, dass in Gleichung 2.12 der Index k nicht für die Spezies, sondern für die Richtung k der Geschwindigkeitskomponente steht.

Setzt man Gleichung 2.12 in Gleichung 2.11 ein, erhält man die sogenannten *Navier-Stokes-Gleichungen*:

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_j u_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho g_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \eta \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \quad (2.13)$$

Die dritte Bilanzgleichung zur mathematischen Beschreibung von reagierenden Strömungen ist die Energieerhaltung, welche für die spezifische Enthalpie h wie folgt definiert ist¹⁰ [70, 80]:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i h}{\partial x_i} = \frac{Dp}{Dt} - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \dot{Q} + \rho \sum_{k=1}^N Y_k f_{k,i} V_{k,i} \quad (2.14)$$

In Gleichung 2.14 steht h für die spezifische Enthalpie. Die Variable \dot{Q} ist der Quellterm für einen Wärmestrom¹¹ wie zum Beispiel Wärmestrahlung. Im letzten

⁸ $D_{ki} = D$

⁹ $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } i = j \\ 0 & \text{wenn } i \neq j \end{cases}$

¹⁰ D/Dt steht für die substantielle Ableitung, also die Summe aus lokaler und konvektiver Ableitung.

¹¹ \dot{Q} ist nicht zu verwechseln mit der Wärmequelle einer chemischen Reaktion (z. B. Verbrennung).

Term der rechten Seite steht $f_{k,i}$ für die lokalen Volumenkräfte, welche auf die Spezies k in Richtung j wirken. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Spezies k in Richtung i ist mit $V_{k,i}$ beschrieben. Das Produkt aus Y_k , $f_{k,i}$ und $V_{k,i}$ wird über die Anzahl aller reagierenden Spezies N summiert. Die Wärmestromdichte q_i ist wie folgt definiert [70]:

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} + \rho \sum_{k=1}^N h_k Y_k V_{k,i} \quad (2.15)$$

Der erste Term in Gleichung 2.15 beschreibt die diffusive Wärmeleitung mit der Wärmeleitfähigkeit λ wobei der zweite Term die Diffusion verschiedener Spezies mit unterschiedlichen Enthalpien berücksichtigt. Die spezifische Enthalpie h kann durch die Summe aus thermischer Enthalpie¹² h_s und chemischer Enthalpie¹³ ausgedrückt werden:

$$h = h_s + \sum_{k=1}^N \Delta h_{f,k}^0 Y_k \quad (2.16)$$

Setzt man die Gleichungen 2.15 und 2.16 in Gleichung 2.14 ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} \rho \frac{Dh_s}{Dt} = \dot{\omega}_T + \frac{Dp}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \sum_{k=1}^N h_{s,k} Y_k V_{k,i} \right) \\ + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \rho \sum_{k=1}^N Y_k f_{k,i} V_{k,i} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Der in Gleichung 2.17 enthaltene Term $\dot{\omega}_T$ beschreibt somit die chemische Wärmefreisetzung der Reaktion [70]:

$$\dot{\omega}_T = - \sum_{k=1}^N \Delta h_{f,k}^0 \dot{\omega}_k \quad (2.18)$$

Die spezifische Standardbildungsenthalpie der Spezies k wird mit $h_{f,k}^0$ beschrieben.

Vernachlässigt man bei den Navier-Stokes-Gleichungen die Viskosität (z. B. in einem großen Abstand zur Wand) und die Wärmeleitung des Fluids ($\eta = \lambda = 0$), entfällt der Term τ_{ij} in Gleichung 2.11 und man erhält man die sogenannten *Euler-Gleichungen* [82]:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial u_i u_j}{\partial x_j} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} = g_i \quad (2.19)$$

¹² Die spezifische thermische Enthalpie h_s (auch *sensible Wärme*, eng. *sensible enthalpy*) dient als Referenz, indem $h_s = 0$ für alle Spezies bei $T = 298.15$ K definiert ist.

¹³ Die chemische Enthalpie wird für die Bildung von 1 kg der Spezies k bei der Temperatur $T = 298.15$ K benötigt.

Dabei handelt es sich um eine nichtlineare Differentialgleichung erster Ordnung. Deshalb kann hier auch nur eine Randbedingung vorgegeben werden, weshalb die zuvor genannte Haftbedingung an der Wand entfällt. Diese Annahme wird oft für kleine Re -Zahlen bzw. laminare Strömungen getroffen. Außerdem kann man in den allermeisten Verbrennungsprozessen von einer inkompressiblen Strömung ($\rho = \text{const.}$) ausgehen, da sich die Strömungsgeschwindigkeit weit unterhalb der Schallgeschwindigkeit¹⁴ befindet [67].

¹⁴ Das Machzahlkriterium liegt bei $Ma \leq 0,3$.

2.3 Numerische Berechnung reaktiver Strömungen

Das numerische Lösen aller Gleichungen aus Kapitel 2.2 liefert den Zusammenhang der Chemie-Turbulenz-Interaktion (vgl. Kap. 2.1), da alle turbulenten Skalen sowie der Spezies-Transport in Raum und Zeit vollständig aufgelöst sind. Eine solche Simulation wird als *Direkte Numerische Simulation* (DNS) bezeichnet und hat vor allem in Kombination mit der detaillierten Chemie einen sehr hohen Rechenaufwand mit dementsprechend hohen Kosten.

Im Gegensatz dazu kann man bestimmte Annahmen treffen, um die übergeordneten instationären Navier-Stokes-Gleichungen in ihrer Komplexität und damit dem Berechnungsaufwand zu reduzieren. Ein Beispiel hierfür ist die Grobstruktursimulation (LES, eng. *Large-Eddy-Simulation*), bei der man sich auf die numerische Lösung von großen turbulenten Skalen beschränkt, wobei kleine Skalen durch entsprechende Turbulenzmodelle abgebildet werden (vgl. Kap. 2.1).

Eine weitere Reduzierung bildet eine sogenannte RANS (eng. *Reynolds-Averaged Navier-Stokes*), bei der durch eine zeitliche Mittelung der Navier-Stokes-Gleichungen keinerlei turbulente Skalen aufgelöst werden. Hierbei werden die Schwankungen vollständig durch Turbulenzmodelle abgebildet.

Die einfachste Form der numerischen Berechnung von Verbrennungsprozessen besteht in der Reduzierung der räumlichen Dimensionen.

Unter Verwendung von Symmetriebedingungen werden die dreidimensionalen Bilanzgleichungen (vgl. Gl. 2.9 bis 2.18) auf eine Dimension reduziert. Hierbei ist zu beachten, dass die Reduktion nicht auf Näherungen oder Annahmen basiert, sondern die vollständige zweidimensionale Strömung¹⁵ durch Randbedingungen eindimensional beschrieben wird. Die Lösung der nachfolgend beschriebenen Gleichungen beschreibt dann den thermodynamischen Zustand einer Gegenstromflamme auf der Symmetrieachse ($r=0$) in Richtung der Strömung ($x_i=z$). Die Geschwindigkeitskomponenten reduzieren sich zur axialen Geschwindigkeit ($u_i=u$) und Radialgeschwindigkeit v . Letztgenannte wird mit dem Radius r skaliert und nachfolgend mit V bezeichnet ($V = v/r$). Weiterhin wird die Tangentialgeschwindigkeit vernachlässigt und das Fluid als ideales Gas betrachtet. Die Gleichung zur Massenerhaltung (vgl. Gl. 2.9) vereinfacht sich damit zu [83]:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial z} + 2\rho V = 0 \quad (2.20)$$

Die zuvor eingeführte Erhaltungsgleichung der Massenbrüche (vgl. Gl. 2.10) einer Spezies k vereinfacht sich entsprechend [83]:

$$\rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = -\frac{\partial j_k}{\partial z} + M_k \dot{\omega}_k \quad (2.21)$$

¹⁵ Unter der Annahme einer radialsymmetrischen Rohrströmung.

In Gleichung 2.21 steht j_k für den diffusiven Massenstrom von Spezies k . Bei der Berechnung von j_k kann zwischen einer Berechnung von Mischungs-gemittelten oder Mehrkomponenten Diffusionskoeffizienten unterschieden werden. Da in der vorliegenden Arbeit nur die letztgenannte Methode für j_k verwendet wird, ist diese gegeben durch [83]:

$$j_k = \frac{\rho M_k}{\bar{M}^2} \sum_i M_i D_{ki} \frac{\partial X_i}{\partial z} - \frac{D_k^T}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.22)$$

Die Variable \bar{M} beschreibt die mittlere molare Masse und D_{ki} ist der Diffusionskoeffizient von Spezies k in Bezug zur Spezies i . Der Teilchenzahlanteil X_i wurde bereits in Gleichung 2.3 eingeführt. Der Thermodiffusionskoeffizient¹⁶ von Spezies k ist mit D_k^T gekennzeichnet.

Analog ergibt sich die in Gleichung 2.11 eingeführte Impulsbilanz, wobei Λ den von der Koordinate z unabhängigen Eigenwert des Druckgradienten beschreibt [83]:

$$\rho u \frac{\partial V}{\partial z} + \rho V^2 = -\Lambda + \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta \frac{\partial V}{\partial z} \right) \quad (2.23)$$

Abschließend kann die zur Energiebilanz formulierte Gleichung 2.14 wie folgt beschrieben werden [83]:

$$\rho c_p u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_k j_k c_{p,k} \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_k h_k M_k \dot{\omega}_k \quad (2.24)$$

Die Variable $c_{p,k}$ beschreibt hier die spezifische isobare Wärmekapazität von Spezies k . Auch bei der Energiebilanz wird die Berechnung des diffusiven Massenstroms j_k für Spezies k verwendet (vgl. Gl. 2.22).

Zur Schließung der Gleichungen werden weitere Randbedingungen beim Austritt aus der Düse ($z = z_0$) definiert. Diese Randbedingung lauten wie folgt [83]:

$$\begin{aligned} T(z_0) &= T_0 \\ V(z_0) &= V_0 \\ \dot{m}_0 Y_{k,0} - j_k(z_0) - \rho(z_0) u(z_0) Y_k(z_0) &= 0 \\ \rho(z_0) u(z_0) &= \dot{m}_0 \end{aligned}$$

Die Temperatur des aus der Brenner-Düse strömenden Gasgemisches ist T_0 . Diese Randbedingung ist in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung, da der bei

¹⁶ Der Quotient zwischen D_k^T und D_{ki} wird als *Soret-Koeffizient* S_T bezeichnet.

Raumtemperatur flüssige Brennstoff Ethanol vor der Verbrennung verdampft wird. Bis zum Austritt aus der Brennerdüse (z_0) müssen also alle strömungsführenden Bauteile entsprechend temperiert sein, damit das Ethanol in der Gasphase verbleibt und nicht unkontrolliert kondensiert. Der aus der Brennerdüse strömende Massenstrom ist mit \dot{m}_0 bezeichnet.

Die Lösung dieses eindimensionalen Gleichungssystems wird in der vorliegenden Arbeit mit Cantera [20] durchgeführt. Das Ergebnis dieser Berechnung ist die räumliche Verteilung der thermodynamischen Zustandsgrößen und der Stoffmengenanteile aller am Verbrennungsprozess beteiligten Spezies entlang der Mittellinie (vgl. Abb. 2.1). Weiterhin können aus den Ergebnissen strömungsmechanische Kennwerte wie die lokale Streckungsrate a entlang der Mittellinie abgeleitet werden. Neben der Vorgabe der zuvor genannten Randbedingungen hängt die Lösung dieses Gleichungssystem vor allem von dem verwendeten Reaktionsmechanismus und den darin enthaltenen thermochemischen Daten ab. Beispielhaft seien hier die spezifischen Reaktionsraten $\dot{\omega}_k$ der Spezies genannt, deren Werte zusätzlich exponentiell von der Aktivierungsenergie E_A und der Temperatur T abhängen und das Ergebnis bei einer großen Spezies-Anzahl stark beeinflussen können (z. B. durch verschiedene Reaktionspfade bei unterschiedlichen Bedingungen) [70].

In der vorliegenden Arbeit wurde für die in Kapitel 6.9 gezeigten Ergebnisse der ELTE-Mechanismus verwendet¹⁷. Dieser Mechanismus wurde speziell für die Verbrennung von Ethanol optimiert und beinhaltet 49 Spezies sowie 251 Reaktionen [36]. Abbildung D.1 in Anhang D.1.1 zeigt die Reaktionspfade bei der Verbrennung von Ethanol, welche zu den bereits genannten intermediären Kohlenwasserstoffen führen.

¹⁷ Das in Abbildung 1.2 gezeigte Ergebnis der Methan-Flamme wurde mit dem *GRI-Mech 3.0*-Mechanismus berechnet.

2.4 Raman- und Rayleigh-Spektroskopie

Die kombinierte Raman- und Rayleigh-Spektroskopie ist eine nicht resonante Lasermesstechnik, die auf einer Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beruht. Hierbei kann das Licht im Rahmen des Welle-Teilchen-Dualismus als Teilchen (auch *Photon*) interpretiert werden, welches die Energie E_p besitzt [84]:

$$E_p = h \cdot \nu \quad (2.25)$$

In Gleichung 2.25 steht h für das Plancksche Wirkungsquantum und ν für die Frequenz. Die Wellenlänge λ der elektromagnetischen Strahlung¹⁸ ist über die Lichtgeschwindigkeit c und die Frequenz ν (bzw. die Kreisfrequenz ω) miteinander verknüpft [84]:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega} \quad (2.26)$$

Die Energiezustände von Molekülen werden allgemein mit einer quantenmechanischen Betrachtungsweise beschrieben. Demnach können Moleküle nur diskrete Energiezustände einnehmen, man nennt diese *quantisiert*. Am Beispiel eines zwei-atomigen Moleküls wird deutlich, dass dieses mehrere Freiheitsgrade besitzt. Abgesehen von den translatorischen und elektronischen Freiheitsgraden kann das Molekül quantisierte Energie in Form von zwei rotatorischen und einem vibratorischen Freiheitsgrad besitzen. Die gesamte Energie E_{total} eines Moleküls ist also definiert wie folgt¹⁹ [84]:

$$E_{total} = E_{elektronisch} + E_{vibratorisch} + E_{rotatorisch} \quad (2.27)$$

In einem Ensemble von N Molekülen im thermischen Gleichgewicht wird die Anzahl von Molekülen N_i bei einer Temperatur T und für ein Energieniveau i mit einer zugehörigen Energie E_i über die Boltzmann-Verteilung f_i beschrieben [85]:

$$N_i = N \cdot f_i = N \cdot \frac{g_i \exp(-E_i/\kappa_B T)}{Q} \quad (2.28)$$

Die Anzahl der Moleküle im Zustand i wird mit N_i beschrieben und κ_B ist die Boltzmann-Konstante. Der Entartungsfaktor g_i ist das Produkt aus dem vibratorischen Entartungsgrad g_{vib} (diatomare Moleküle: $g_{vib}=1$), dem rotatorischen Entartungsgrad g_{rot} (diatomare Moleküle: $g_{vib}=2J+1$) und dem Entartungsgrad

¹⁸ Bei einer linear polarisierten Transversalwelle stehen die elektrische Feldstärke und die magnetische Flussdichte im rechten Winkel zueinander und zur Ausbreitungsrichtung.

¹⁹ Die Reihenfolge der Summation entspricht dem qualitativen Energie-Betrag von groß nach klein.

des Kernspins g_N . Die molekulare Zustandssumme Q (eng. *partition function*) über alle besetzten Energieniveaus j ist definiert als[85]:

$$Q = \sum_j g_j \exp(-E_j/\kappa_B T) \quad (2.29)$$

Bewegen sich Photonen in Form eines Laserstrahls im Raum und treffen dabei auf ein Molekül, kann es zu einer Kollision kommen. Hierbei wird das Molekül von seinem energetischen Ausgangszustand E_i auf ein höheres Energieniveau angehoben. Da es sich bei diesem Energieniveau nicht um einen quantenmechanisch erlaubten Energiezustand handelt, wird es als *virtuelles Energieniveau* bezeichnet [86]. Von diesem virtuellen Energieniveau fällt das Molekül instantan auf ein finales Energieniveau E_f herunter. Wenn bei diesem Prozess keine Energie zwischen dem Photon und dem Molekül ausgetauscht wird, fällt das Molekül wieder auf seinen energetischen Ausgangszustand zurück ($E_f = E_i$). Das am Molekül gestreute Photon hat dann zwar eine geänderte Richtung aber die gleiche Energie E bzw. Frequenz ν_{Ray} wie das zur Anregung genutzte Photon des Lasers. Diese Streustrahlung wird *Rayleigh-Streuung* genannt und der Prozess als *elastisch* bezeichnet. Bei einer solchen Kollision kann es jedoch auch zu einer *inelastischen* Interaktion zwischen Photon und Molekül kommen, bei der es zu einem Energieaustausch zwischen beiden Kollisionspartnern kommt. Dann fällt das Molekül auf ein Energieniveau E_f zurück, welches energetisch gesehen höher oder niedriger als das ursprüngliche Energieniveau E_i liegen kann. Im Fall eines höheren finalen Energieniveaus ($E_f > E_i$) nimmt das Molekül den Energiebetrag ΔE auf und das gestreute Photon besitzt eine geringere Energie E_p bzw. eine geringere Frequenz ν_{S-R} (respektive größere Wellenlänge λ_S). Diese Strahlung wird als *Stokes-Raman-Streuung* bezeichnet. Befindet sich das Molekül hingegen zum Zeitpunkt der Kollision schon in einem höheren energetischen Zustand und fällt auf einen niedrigeren Energiezustand zurück ($E_f < E_i$), gibt das Molekül die Energie ΔE an das Photon ab. Dementsprechend besitzt das gestreute Photon eine höhere Energie E_p bzw. eine höhere Frequenz ν_{AS-R} (respektive kleinere Wellenlänge λ_S). Diese Strahlung wird als *Anti-Stokes-Raman-Streuung* bezeichnet.

Abbildung 2.2 zeigt schematisch den zuvor beschriebenen Prozess anhand eines Energieschemas, bei dem die quantisierten Energiezustände eines anharmonischen Oszillators über dem Kernabstand aufgetragen sind. Rotatorische Energieniveaus werden mit J (entspricht der *Rotationsquantenzahl*) bezeichnet, vibratorische Energieniveaus mit v (entspricht der *Vibrationsquantenzahl*).

Gemäß Gleichung 2.26 besitzt die Stokes-Raman-Streuung durch die zuvor beschriebene Änderung der Frequenz eine Wellenlänge λ_S , die zu der Wellenlänge

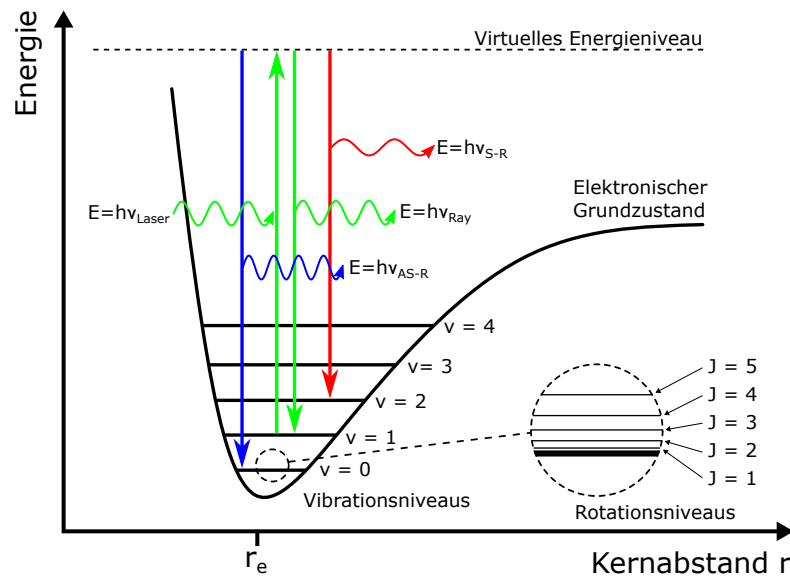


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der energetischen Zustände eines anharmonischen Oszillators in Abhängigkeit des Kernabstands r sowie der Raman- und Rayleigh-Streuung. Grün: Laser-Anregung und Rayleigh-Streuung. Blau: Anti-Stokes-Raman-Streuung. Rot: Stokes-Raman-Streuung. Die Rotationsniveaus sind schematisch in einem Ausschnitt vergrößert. Der Kernabstand im Gleichgewichtszustand ist mit r_e gekennzeichnet.

des anregenden Lasers λ_L verschoben ist (nachfolgend vereinfacht als *Raman-Shift* bezeichnet):

$$\nu_R = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_S} = \nu_L - \nu_S \quad (2.30)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die direkte Beziehung zwischen der gemessenen Wellenlänge (Gl. 2.30) und den nachfolgend definierten Energieskalen (Gl. 2.31 ff.) streng genommen nur für Vakuum gültig sind [87]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird deshalb für die nachfolgenden Herleitungen ein Brechungsindex von $n_i = 1$ angenommen. Bei der klassischen Betrachtungsweise der Raman-Streuung wird das Laserlicht als elektromagnetische Welle mit einer elektrischen Feldstärke E betrachtet [88]:

$$E = E_0 \cdot \sin(2\pi\nu_L t) \quad (2.31)$$

Wird nun ein zweiatomiges Molekül mit positiv geladenen Atomkernen und negativ geladenen Elektronen diesem Wechselfeld mit der Amplitude E_0 und der Kreisfrequenz ω_0 ausgesetzt, erfolgt eine räumliche Trennung der Ladungsschwerpunkte. Diese Verschiebung induziert ein Dipolmoment p [89]:

$$p = \alpha E = \alpha \cdot E_0 \cdot \sin(2\pi\nu_L t) \quad (2.32)$$

Die Variable α beschreibt somit die Polarisierbarkeit eines Moleküls und ist von dessen Struktur und der Orientierung abhängig. Bezieht man nun erneut die rotatorischen und vibratorischen Freiheitsgrade eines Moleküls mit ein, ändert sich die Orientierung zeitlich mit der folgenden Beziehung [88]:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \sin(2\pi\nu_{vib}t) \quad (2.33)$$

Hierbei ist α_0 die Polarisierbarkeit im Gleichgewichtszustand²⁰ und α_1 ist die Änderung der Polarisierbarkeit mit der molekülspezifischen Rotations- oder Vibrationsfrequenz ν_{vib} . Eingesetzt in Gleichung 2.32 und unter Anwendung trigonometrischer Beziehungen ergibt sich beispielhaft für eine reine Vibration die Stärke des induzierten Dipols p [88]:

$$p = \underbrace{\alpha_0 E_0 \sin(2\pi\nu_L t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \alpha E_0 \left[\underbrace{\cos(2\pi(\nu_L - \nu_{vib})t)}_{\text{Stokes}} - \underbrace{\cos(2\pi(\nu_L + \nu_{vib})t)}_{\text{Anti-Stokes}} \right] \quad (2.34)$$

Für die Stärke des induzierten Dipols einer reinen Rotation wird ν_{vib} in Gleichung 2.34 durch $2\nu_{rot}$ ersetzt²¹. Gemäß der Elektrodynamik emittiert der induzierte Dipol elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz der Oszillation [90]. Ändert sich die Schwingungsfrequenz im Vergleich zur Anregungsfrequenz ν_L nicht, erhält man die Rayleigh-Strahlung (erster Term in Gl. 2.34). Ändert sich hingegen die Frequenz erhält man die Stokes- bzw. Anti-Stokes-Raman-Strahlung (zweiter und dritter Term in Gl. 2.34).

Die Änderung der Rotations- und Vibrationsquantenzahlen unterliegt bestimmten Auswahlregeln, die von der Molekülstruktur sowie der Molekülsymmetrie abhängen. Beispielhaft sind in Tabelle 2.1 die Auswahlregeln für ein diatomare und symmetrische Moleküle zusammengefasst. Die zugehörige Bezeichnung findet sich in der untersten Zeile, wobei die Zweige (eng. *branch*) alle Rotationsübergänge zusammenfassen. Für andere Moleküle wie O_2 sind aufgrund des Elektronenspins (offene Schale, $S = 1$) weitere Auswahlregeln erlaubt. Hierbei werden die Rotationsniveaus in Triplett-Zustände aufgeteilt, wodurch eine Änderung der Rotationsquantenzahl von $\Delta J = \pm 1$ erlaubt ist [91]. Die zugehörigen branches werden mit *P*- bzw. *R*-branch bezeichnet und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Tabelle 2.1 aufgelistet [88].

Übergänge aus höheren initialen Vibrationsquantenzahlen ($\nu_i \geq 0$) als dem Grundzustand werden aufgrund ihrer verstärkten Besetzung bei höheren Temperaturen *hotbands* (dt. heiße Banden) genannt. Durch anharmonische Schwingungseffekte sind diese Hotbands im Vergleich zu den Übergängen vom Grundzustand ($\nu_i = 0$) zu niedrigeren Frequenzen verschoben [85].

²⁰ α_0 entspricht der mittleren Polarisierbarkeit bzw. dem permanenten Dipolmoment.

²¹ Bei einer vollen Umdrehung eines diatomaren Moleküls befinden sich die Atome zwei Mal an der gleichen Koordinate.

Tabelle 2.1: Auswahlregeln für Schwingungs- und Rotationsübergänge eines diatomaren harmonischen Oszillators wie z. B. CO, N₂ und H₂ [85, 88].

	Anti-Stokes-Raman			↓	Reine Rotation			↓	Stokes-Raman		
$\Delta\nu$	-1				0				+1		
ΔJ	-2	0	+2	-2	0	+2	-2	0	+2		
Zweig	O	Q	S	O	Rayleigh	S	O	Q	S		

Die Strahlungsstärke I eines rotatorischen oder vibratorischen Raman-Übergangs ist definiert durch den zeitlich gemittelten Strahlungsfluss $d\Phi$ pro Raumwinkelelement $d\Omega$ [85]:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\pi^2 c}{2\epsilon_0} \cdot \nu_R^4 \cdot N_i \cdot \Phi(\vec{\alpha}) \cdot E_0^2 \quad (2.35)$$

In Gleichung 2.35 steht ϵ_0 für die elektrische Feldkonstante, c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und N_i ist die in Gl. 2.28 eingeführte Anzahl von Molekülen im initialen Zustand i . Die maximale Amplitude der Feldstärke des anregenden Lasers wird mit E_0 beschrieben und $\Phi(\vec{\alpha})$ ist von den Matrixelementen des Polarisierbarkeitstensors α (Tensor zweiter Stufe) abhängig.

Im vorliegenden Fall ist die Polarisationssebene des für die Anregung der Raman-Streuung verwendeten Lasers senkrecht zur Streuebene orientiert und wird mit E^\perp gekennzeichnet. Der Laserstrahl breitet sich in y -Richtung aus und induziert die Raman-Streuung eines Moleküls, das sich im Probevolumen befindet (vgl. Abb. 2.3). Die Streuebene ist für alle Versuchsaufbauten parallel zur Tischoberfläche definiert, auf der sich die Raman-Spektrometer befinden. Weiterhin ist die Achse der für die Detektion genutzten Optik (x -Achse) in einem Winkel von 90° zur Polarisationssebene des Lasers ausgerichtet (yz -Ebene) [85, 92]. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die zuvor beschriebenen geometrischen Abhängigkeiten.

Bei einem Beobachtungswinkel von 90° , einer linear polarisierten Laserstrahlung ($E_x = 0, E_y = 0, E_z \neq 0$) und einem hinreichend kleinen Raumwinkel Ω in Abstrahlungsrichtung x ergibt sich die Funktion $\Phi(\vec{\alpha})$ schlussendlich zu [31]:

$$\Phi(\vec{\alpha}) = T_\perp \langle \Psi_f | \overline{\alpha_{zz}} | \Psi_i \rangle^2 + T_\parallel \langle \Psi_f | \overline{\alpha_{yz}} | \Psi_i \rangle^2 \quad (2.36)$$

Die Funktion ist damit die Summe aus den räumlich gemittelten²² Quadraten der Übergangspolarisierbarkeitstensor-Elementen in räumlich fixierten Koordinaten.

²² Dargestellt durch $\langle \dots \rangle$. Damit wird bei ausreichender Ensemblegröße die beliebige räumliche Orientierung aller im Probevolumen befindlichen Moleküle berücksichtigt.

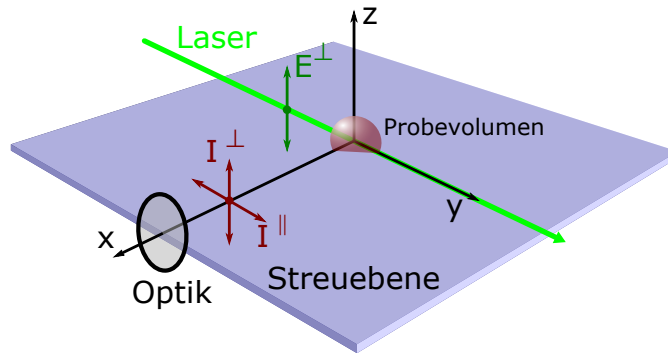


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Ausrichtung zwischen anregendem Laser (grün, y-Achse) und für die Detektion genutzten Optik (schwarz, x-Achse) im Raum. Zusätzlich sind die Streuebene (blau, x-y-Ebene), das vergrößert dargestellte Probelvolumen (rot, Koordinatenursprung) sowie die beteiligten Polarisierungsebenen dargestellt.

Ψ_i und Ψ_f sind die Wellenfunktionen des initialen und finalen Zustands und T_\perp sowie T_\parallel berücksichtigen die polarisationsabhängige Transmission der Optiken.

Die beiden in Abbildung 2.3 senkrecht und parallel zur Streuebene polarisierten Anteile der Intensität ergeben sich für ein einzelnes Molekül mit einem Übergang von i nach f dementsprechend zu [85]:

$$I^\parallel(\pi/2) = \frac{\pi^2 c}{2\epsilon_0} \cdot \nu_R^4 \cdot [\alpha_{yz}]_{i \rightarrow f}^2 \cdot E_0^2 \quad (2.37)$$

$$I^\perp(\pi/2) = \frac{\pi^2 c}{2\epsilon_0} \cdot \nu_R^4 \cdot [\alpha_{zz}]_{i \rightarrow f}^2 \cdot E_0^2 \quad (2.38)$$

Die Anzahl gestreuter Photonen S einer Spezies k bei einem einzelnen Übergang vom initialen Zustand i in den finalen Zustand f mit der zugehörigen Frequenz ν_R ergibt sich damit zu [84]:

$$S_{k,i \rightarrow f} = \frac{\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}}{hc\nu_R} \cdot E_L \Omega l \eta \cdot X_k n N_A \quad (2.39)$$

Im Zähler des ersten Terms steht der von der Temperatur T , der Spezies k und der Frequenz des Lasers ν_L abhängige differentielle Wirkungsquerschnitt. Der Nenner des ersten Terms von Gl. 2.39 beschreibt die Energie eines einzelnen gestreuten Photons $E_p = hc\nu_R$ bei der Frequenz der Raman-Streuung ν_R . Im zweiten Term sind neben dem effektiven Öffnungswinkel Ω und der Energie des Lasers E_L zwei weitere Variablen enthalten, welche die experimentellen Randbedingungen abbilden. Die Variable l beschreibt die Länge entlang des Laserstrahls, aus dem die

Photonen gesammelt werden und η ist das von der Frequenz ν_R abhängige Produkt aus der Transmissionseffizienz aller optischen Elemente sowie der Quanteneffizienz des Detektors. Der letzte Term in Gl. 2.39 beschreibt die Abhängigkeit von $S_{k,i \rightarrow f}$ in Relation zur Anzahl der Moleküle im Probevolumen. Die Teilchenzahl N wird hier über die Stoffmenge n und die Avogadro-Konstante N_A ausgedrückt und X_k ist der Teilchenzahlanteil von Spezies k (vgl. Gl. 2.3).

Der differentielle Wirkungsquerschnitt (eng. *cross section*) der Rayleigh-Streuung bei einem Beobachtungswinkel von 90° zur Ebene der anregenden Polarisation (Ausrichtung der elektrischen Feldstärke des Lasers) kann ausgedrückt werden über [84, 88]:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{Rayleigh}} = 4\pi^2\nu_L^4 \left(\frac{n_i - 1}{N_L}\right)^2 \quad (2.40)$$

Hierbei beschreibt n_i den Brechungsindex und N_L ist die Loschmidt-Konstante. In einer Gasmischung ist die gesamte Rayleigh Cross Section die Summe aus den mit dem entsprechenden Stoffmengenanteil x_i gewichteten individuellen Cross Sections (vgl. Gl. 3.20 in Kap. 3.4.6).

Der differentielle Wirkungsquerschnitt der Raman-Streuung in der identischen geometrischen Anordnung ist wie folgt definiert [85]:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_{\text{Raman}} = \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} f_i(T) \nu_R^4 \Phi(\vec{\alpha}) \quad (2.41)$$

In den Gleichungen 2.40 und 2.41 ist zu erkennen, dass die differentielle Cross Section eines Moleküls proportional mit ν^4 skaliert. Setzt man die zuvor definierten Gleichungen in Gleichung 2.39 ein, skaliert die Anzahl der gestreuten Photonen und damit das gemessene Signal mit ν^3 . Eine logische Konsequenz für ein hohes Messsignal wäre demnach eine möglichst kurzwellige Anregungswellenlänge. Allerdings wächst bei einer Anregung mit kleineren Wellenlängen die Wahrscheinlichkeit von Interferenzen, welche beispielsweise durch Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) oder Radikalen wie C_2 entstehen. Diese Störsignale können die Intensität des eigentlich zu messenden Raman-Signals um ein Vielfaches übersteigen. Die Wellenlänge von 532 nm ist in vielen Fällen ein guter Kompromiss zwischen der verfügbaren Energie (vgl. Plancksche Beziehung in Gl. 2.25) und der technischen Verfügbarkeit von Laser-Systemen (frequenzverdoppelter Nd:YAG). Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm für die Anregung der Raman- und Rayleigh-Streuung genutzt.

Weiterhin liegen die Stokes-Raman-Signale der für die Verbrennung relevanten Spezies bei dieser Anregungswellenlänge im sichtbaren Wellenlängenbereich, was

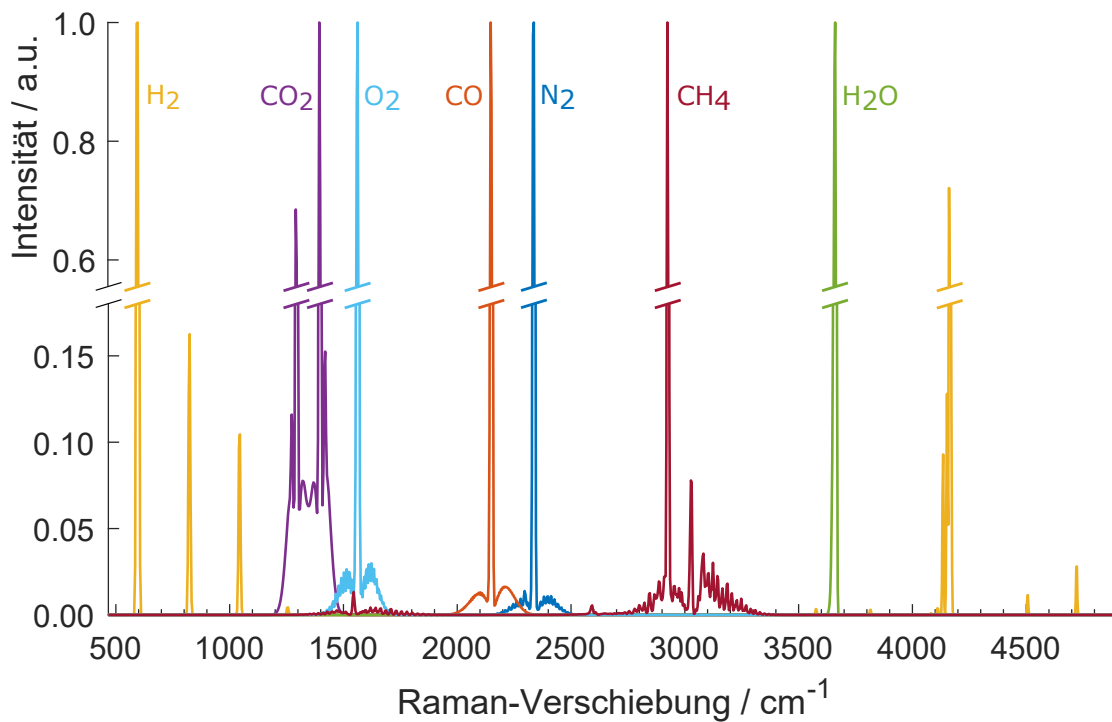


Abbildung 2.4: Synthetisches Raman-Spektrum aller Hauptspezies in einer Methan-Flamme bei 293 K. Die einzelnen Spektren sind jeweils auf ihre maximale Intensität normiert.

bzgl. der Transmission von Optiken sowie der Quanteneffizienz der Detektoren weitere Vorteile mit sich bringt (vgl. Gl. 2.39).

Die zuvor genannten Effekte sorgen dafür, dass verschiedene Moleküle durch ihre unterschiedliche Molekülstruktur und Polarisierbarkeit charakteristische und temperaturabhängige Raman-Spektren aufweisen. Die unterschiedlichen Formen und Raman-Verschiebungen der zugehörigen Moleküle bilden somit die messtechnische Grundlage der Raman-Spektroskopie, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wird.

Abbildung 2.4 zeigt ein beispielhaftes Raman-Spektrum von allen Spezies, die in relevanten Stoffmengenanteilen bei der Verbrennung von Methan auftreten. Die in Abbildung 2.4 gezeigten Raman-Spektren beruhen allerdings nicht auf experimentell erzeugter Raman-Streuung, sondern wurden quantenmechanisch berechnet [31, 93]. Die quantenmechanischen Übergänge wurden bei einer Temperatur von 293 K berechnet und mit einer Gauß-Funktion gefaltet (vgl. Kap. 3.3.5). Abbildung 2.4 soll an dieser Stelle nur dem Verständnis zum qualitativen Erscheinungsbild eines Raman-Spektrums dienen. Einzelheiten zur Simulation von Raman-Spektren sind in den entsprechenden Kapiteln im Detail erläutert (vgl. Kap. 3.3.5 ff.).

Kapitel 3

Aufbau der Raman-Spektrometer und Auswertung der Messdaten

Vereinzelte Inhalte sowie Abbildungen dieses Kapitels wurden in veränderter Form bereits im "Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer" unter dem Titel "Development of a Raman spectrometer for the characterization of gaseous hydrocarbons at high temperatures" veröffentlicht [94]. Die Inhalte sind mit der Genehmigung des Verlags (Elsevier) wiedergegeben. Die Beiträge der Autoren gliedern sich wie folgt:

- K. Dieter:** *Urheber der Publikation, Durchführung der Experimente, Entwicklung und Anwendung der Auswerte-Algorithmen, Erstellen der Abbildungen sowie Interpretation der wissenschaftlichen Ergebnisse.*
- K. Koschnick:** *Unterstützung bei den Experimenten, Diskussionen und Korrekturlesen.*
- J. Lill:** *Weiterentwicklung und Bereitstellung von RAMSES (Algorithmus für die Berechnung von Raman-Spektren).*
- G. Magnotti:** *Korrekturlesen.*
- A. Weinmann:** *Diskussionen zu RESTIFI (Algorithmus für die Modellierung von experimentellen Raman-Spektren anhand von Sticks).*
- A. Dreizler:** *Diskussionen und Korrekturlesen.*
- D. Geyer:** *Entwicklung von RAMSES, Diskussionen und Korrekturlesen.*

In diesem Kapitel wird zunächst der experimentelle Aufbau (Anregung und Detektion) des speziell für diese Arbeit entwickelten CW Raman-Spektrometers erläutert. Der experimentelle Aufbau eines weiteren Raman-Spektrometers, welches für die gleichzeitige Raman- und Rayleigh-Messung mehrerer an einem Verbrennungsprozess beteiligter Spezies mit starker Hintergrundstrahlung (Flammen) genutzt wurde, ist in Kapitel 3.2 beschrieben. Abschließend sind in den Kapiteln 3.3 und 3.4 die jeweiligen Datenauswertungsprozesse für die mit den beiden Spektrometern erzeugten Daten erläutert.

3.1 CW Raman-Transmissionsspektrometer

Wie bereits in Kapitel 1.3 erläutert, ist das vorrangige Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der temperaturabhängigen Raman-Spektren verschiedener, gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Die Anforderung an dieses Raman-Spektrometer unterscheiden sich deshalb in einigen Punkten von Raman-Spektrometern mit gepulsten Lasern, welche vorrangig für die Untersuchung in reaktiven Strömungen (Flammen) konzipiert werden.

Zum einen ist bei erhitzten Gasströmungen keine spektral breitbandige Hintergrundstrahlung zu erwarten, wie sie z. B. im Fall von Flammen durch Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) oder Strahlung von Rußpartikeln entstehen kann. Zum anderen sind bei Untersuchungen von Flammen meistens die simultanen Skalardaten aller am Verbrennungsprozess beteiligten Spezies von Interesse, um damit den thermochemischen Zustand detailliert auflösen und beschreiben zu können. Da sich die verschiedenen Spezies über einen weiten Bereich von Wellenzahlen (vgl. Abb. 2.4 in Kap. 2.1) erstrecken, bedingt die simultane Detektion eine entsprechende spektrale Auflösung. Das für diese Arbeit entwickelte Raman-Spektrometer kann deshalb eine weitaus höhere spektrale Auflösung besitzen, da sich die relevanten Raman-Signale der zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe auf kleinere spektrale Bereiche beschränken.

Weiterhin ist für die Anwendung der Raman-Spektroskopie in turbulenten Flammen oder instationären Strömungen eine hohe zeitliche und räumliche Auflösung der Messdaten von Interesse. Hierfür werden in der Regel gepulste Lasersysteme in Verbindung mit zeitlich synchronisierten Detektionsmethoden und damit einhergehender Komplexität entwickelt und angewendet. Unter Voraussetzung einer räumlich homogenen und zeitlich stationären Gasströmung kann deshalb im nachfolgend beschriebenen Spektrometer für die Anregung der Raman-Streuung ein *Continuos Wave* (CW) Laser genutzt werden.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 wird bereits an dieser Stelle auf Abbildung A.15 in Anhang A.2.1 verwiesen, die den gesamten experimentellen Aufbau des nachfolgend beschriebenen CW Raman-Spektrometers schematisch darstellt.

3.1.1 Anregung

Für die Anregung der Raman- und Rayleigh-Streuung wird ein frequenzverdoppelter Faser-Laser¹ (532 nm spezifiziert²) mit einer maximalen Leistung von 20 W

¹ IPG GLR-20

² Mit einem Messgerät (Toptica Photonics HF-ANGSTROM WS/6-USB) wurde die Wellenlänge des Lasers mit 531,88 nm gemessen.

genutzt. Der fasergekoppelte Laserkopf ist mit einem auf 20 °C geregelten Peltier-Umlauf-Kühler³ temperaturstabilisiert.

Der vom Laserkopf emittierte Laserstrahl trifft zunächst auf eine $\lambda/2$ -Platte⁴ (① in Abb. 3.1). Über das Drehen der $\lambda/2$ -Platte um die Laserstrahlachse kann die ursprünglich senkrechte Polarisationsrichtung des Laserstrahls um einen entsprechenden Winkel verändert werden. Die dielektrische Beschichtung des nachgeschalteten polarisierenden Strahlteilers⁵ reflektiert den senkrecht polarisierten Anteil und transmittiert den parallel polarisierten Anteil der eintreffenden Laserstrahlung (② in Abb. 3.1). Der reflektierte Anteil dissipiert in einer Strahlfalle (eng. *beam dump*). Die Polarisationsrichtung des transmittierten Anteils wird im Anschluss über eine zweite $\lambda/2$ -Platte wieder in die zur Tischoberfläche senkrechte Polarisationsrichtung gedreht (① in Abb. 3.1). Über das Drehen der ersten $\lambda/2$ -Platte und dementsprechendes Erhöhen des reflektierten Anteils kann somit die Leistung des Laserstrahls stufenlos eingestellt werden, wobei dessen ursprüngliche, senkrechte Polarisationsrichtung bewahrt wird.

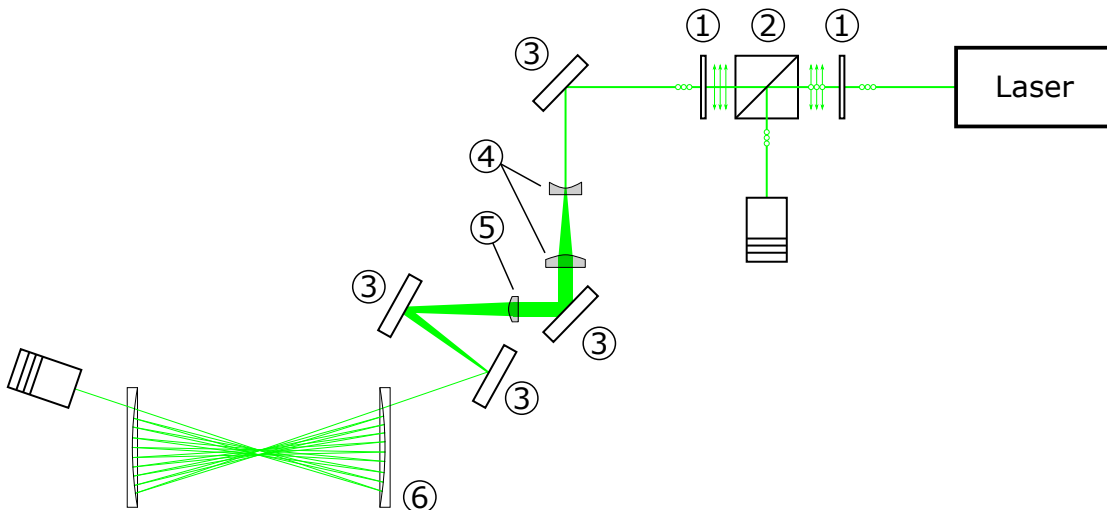


Abbildung 3.1: Schematische Abbildung der Anregung im CW Raman-Spektrometer. Der Verlauf des zur Anregung der Raman-Streuung verwendeten Laserstrahls ist in grün dargestellt. 1: $\lambda/2$ -Platten. 2: Strahlteiler. 3: Periskop. 4: Teleskop. 5: Fokus-Linse. 6: Multipass-Zelle.

Zu Justage-Zwecken trifft der Laserstrahl nun auf ein aus zwei dichroitischen Spiegeln bestehendes Periskop, das ihn um 90° umlenkt und die Höhe des Laserstrahls über der Tischoberfläche verringert (③ in Abb. 3.1). Im späteren Probevolumen ist eine möglichst hohe Laserleistungsdichte vorteilhaft für die Intensität der

³ Telemeter Electronic MRC300

⁴ Thorlabs WPH10E-546

⁵ Thorlabs CCM1-PBS25-532

anzuregenden Raman-Streuung. Da der Strahldurchmesser eines Gaußstrahls im Fokus einer Linse invers proportional zum Durchmesser des auf die Linse auftreffenden Strahls ist, wird dieser zunächst über ein Galilei-Teleskop (④ in Abb. 3.1) vergrößert [95]. Hierzu wird eine Plan-Konkav-Linse⁶ mit einer Brennweite von $f = -28$ mm und eine Plan-Konvex-Linse⁷ mit einer Brennweite von $f = 83,8$ mm kombiniert, sodass der eintreffende Laserstrahl mit einem $1/e^2$ -Durchmesser von 0,9 mm um den Vergrößerungs-Faktor $V = 2,99$ auf den theoretischen Wert von 2,69 mm erhöht wird. Anschließend wird der Laserstrahl über ein weiteres Periskop erneut um 90° umgelenkt und auf die von der Detektions-Optik benötigte Höhe über der Tischoberfläche gebracht (③ in Abb. 3.1).

Eine Plan-Konvex-Linse⁸ mit einer Brennweite von $f = 762,5$ mm fokussiert den zuvor aufgeweiteten Laserstrahl im späteren Probevolumen auf einen theoretisch berechneten Strahltaillendurchmesser von $48 \mu\text{m}$ (⑤ in Abb. 3.1).

Um die anregende Laserleistung im Probevolumen weiter zu verstärken, wurde in der vorliegenden Arbeit eine sog. *Multipass-Zelle* eingesetzt, welche das abschließende Element des Anregungsstrahlengangs darstellt (⑥ in Abb. 3.1) [96]. Die Multipass-Zelle verstärkt das angeregte Raman-Signal, indem ein Laserstrahl mehrfach zwischen zwei Spiegeln reflektiert wird und dabei mehrfach das Probevolumen passiert [97]. Sie besteht aus zwei konfokal angeordneten, dielektrisch beschichteten Hohlspiegeln⁹ mit einer Brennweite von $f = 200$ mm und einem Durchmesser von $\varnothing = 4''$. Die Spiegel weisen am Rand der Spiegeloberfläche einen 12 mm hohen und 13 mm breiten Schlitz auf, durch den der Laserstrahl beim ersten Spiegel in die Zelle ein- und beim zweiten Spiegel wieder austreten kann.

Abhängig von der Justage bzw. Ausrichtung der Spiegel und des Laserstrahls kann diese Zelle mehrere geometrische Formen erzeugen. Die beiden Ausprägungen mit der größten Anzahl an Laser-Reflexionen innerhalb der Zelle sind der sog. Ring-Modus und der sog. Zwei-Punkt-Modus [98]. Beim Ring-Modus bilden sich in der Mitte der Zelle mehrere Fokuspunkte in Form eines achsparallelen Rings aus. Im Zwei-Punkt-Modus hingegen bilden sich in der Mitte der Zelle zwei horizontal nebeneinander liegende Fokuspunkte aus. Die beiden Fokuspunkte liegen hierbei in der Ebene der Spiegel-Achse und sind in orthogonaler Richtung zu dieser Achse separiert. Versuche mit beiden Modi haben gezeigt, dass der Zwei-Punkt-Modus vor allem in Verbindung mit der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Detektionsoptik sowohl stabiler betrieben werden kann als auch eine höhere Verstärkung des Raman-Signals zur Folge hat.

Da die Signalverstärkung in der Multipass-Zelle mit der Anzahl der Durchläufe des Laserstrahls durch die Fokuspunkte skaliert, wird der Laserstrahl über zwei

⁶ CVI PLCC-10.0-12.9-UV-532

⁷ CVI PLCX-25.4-38.6-UV-532

⁸ PLCX-25.4-386.3-C-532

⁹ Rocky Mountain Instrument Corp. Sonderanfertigung, Reflexionsgrad $\rho > 99,7\%$

dielektrisch beschichtete Spiegel in einem horizontalen Winkel von $12,7^\circ$ zur Spiegelachse in die Zelle eingekoppelt. Unter diesem Winkel liegt der Laserstrahl nicht im Mittelpunkt der konzentrisch angeordneten Zelle, sondern passiert diesen mit einem Abstand von ca. 1 mm (vgl. [99]). Nachdem er von der gegenüberliegenden Spiegeloberfläche reflektiert wurde, passiert der Strahl den Mittelpunkt erneut mit einem Abstand von ca. 1 mm, dieses Mal jedoch auf der anderen Seite des Mittelpunkts. Die Geometrie der Spiegel und der Einfallswinkel des Laserstrahls bedingen, dass der Laserstrahl die Zelle anschließend nicht wieder verlässt, sondern auf die gegenüberliegende Spiegeloberfläche direkt neben dem Schlitz auftrifft. Durch die erneute Reflektion passiert der Laserstrahl den ersten Fokuspunkt erneut, bevor er wieder auf die gegenüberliegende Spiegeloberfläche trifft. Dieser Prozess der Laserstrahlausbreitung zwischen den Spiegeln wiederholt sich ca. 12 Mal, bis der Laserstrahl die Multipass-Zelle durch den Schlitz des gegenüberliegenden Spiegels verlässt und in einer Strahlfalle dissipiert.

Dadurch bilden sich die zwei bereits beschriebenen Fokuspunkte mit einem horizontalen Abstand von ca. 2 mm in der Mitte der Multipass-Zelle aus. Im Vergleich mit einer Anregung mit nur einem einfachen Laserstrahl (*Single-Pass-Modus*) kann die Signalstärke der Raman-Streuung durch die Verwendung der Multipass-Zelle bei ansonsten gleichen Bedingungen um einen Faktor von ca. 8 verstärkt werden¹⁰.

Detaillierte Spezifikationen der zuvor genannten Geräte und Bauteile können in Anhang A.1 eingesehen werden. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den zuvor beschriebenen Aufbau zur Anregung der Raman-Streuung.

3.1.2 Detektion

Die in der Multipass-Zelle angeregte Raman-Streuung wird zunächst von einer achromatisch korrigierten Linsengruppe¹¹ mit einer Brennweite von $f = 160$ mm gesammelt, die in einer 90° -Anordnung zur Spiegelachse der Multipass-Zelle angebracht ist (① in Abb. 3.2, vgl. Abb. 2.3 in Kap. 2.4) und nachfolgend vereinfacht als *Achromat* bezeichnet wird. Der 4f-Aufbau des Achromats erzeugt eine 1:1-Abbildung der Objektebene, welche auf den axial näher gelegenen Fokuspunkt in der Multipass-Zelle justiert ist. Die rechnerische Schärfentiefe des Achromats beträgt $\Delta_d = 1,08$ mm.

In der Bildebene des Achromats ist ein verstellbarer, vertikaler Spalt¹² platziert, der dazu dient, potentiell Streulicht aus der Multipass-Zelle zu unterdrücken (② in Abb. 3.2). Hinter dem mechanischen Spalt befindet sich zunächst ein Foto-

¹⁰ gemessen am integrierten N_2 -Raman-Signal bei $T = 20^\circ\text{C}$

¹¹ Sonderanfertigung, Eintrittslinsen- \varnothing : 123 mm, $f/1.3$

¹² Thorlabs VA100

Objektiv¹³ mit einer Brennweite von $f = 50 \text{ mm}$ (③ in Abb. 3.2). Die Sensor-Seite des Objektivs ist auf die Bildebene des Achromats fokussiert und erzeugt in der ∞ -Einstellung hinter dem Objektiv einen kollimierten Strahl.

Dieser kollimierte Strahl trifft zunächst auf einen Strahlteiler¹⁴, der die Rayleigh-Streuung um 45° zum Einfallswinkel reflektiert (④ in Abb. 3.2). Die Raman-Streuung oberhalb der Wellenlänge von 550 nm wird vom Strahlteiler transmittiert. Der reflektierte Rayleigh-Strahl wird von einem weiteren Foto-Objektiv¹⁵ gesammelt und auf den Sensor einer CCD-Kamera¹⁶ fokussiert (⑤ in Abb. 3.2). Das Signal der Rayleigh-Streuung kann bei Experimenten im Single-Pass-Modus für die Temperaturbestimmung und im Multipass-Modus für eine qualitative Aussage zur Laserstrahl-Lage im Probevolumen genutzt werden.

Der vom Strahlteiler (④ in Abb. 3.2) transmittierte Teil, der hauptsächlich das Raman-Signal enthält, trifft nach dem Strahlteiler zunächst auf einen holographischen Kerbfilter¹⁷ (eng. *notch filter*, ⑥ in Abb. 3.2). Dieser filtert verbleibende Anteile an Rayleigh-Streuung bei der Wellenlänge von 532 nm heraus. Unmittelbar nach dem Kerbfilter ist ein drehbar gelagerter, absorbierender Polarisationsfilter¹⁸ im Strahlengang platziert (⑦ in Abb. 3.2). Dieser filtert alle Anteile der Strahlung heraus, die nicht linear in der Achse des Filters polarisiert sind. Die Drehung des Filters ermöglicht somit die unabhängige Detektion des p- oder s-polarisierten Teils des Raman-Signals.

Der kollimierte Strahl wird im Anschluss an die optischen Filter von einem zweiten, baugleichen Foto-Objektiv¹³ gesammelt und bildet damit in Kombination mit dem vorderen Objektiv eine Relais-Optik mit einer 1:1-Abbildung (③ in Abb. 3.2).

Das gefilterte Raman-Signal wird anschließend auf dem vertikalen Eintrittsspalt ($25 \mu\text{m}$ Spaltbreite) des Spektrografen¹⁹ abgebildet (⑧ in Abb. 3.2). Innerhalb des Spektrografen wird der durch den Spalt eintretende Strahl erneut durch ein Objektiv ($f/1.8$, $f = 75 \text{ mm}$) kollimiert. Der Strahl trifft hier auf ein holographisches Transmissions-Gitter²⁰, welches das einfallende Raman-Signal entsprechend seiner Wellenlänge beugt. Die räumlich separierten Signalanteile werden nun von einem weiteren Objektiv ($f/1.8$, $f = 85 \text{ mm}$) gesammelt und auf dem Sensor der Raman-Kamera²¹ abgebildet. Weiterführende technische Eigenschaften wie z. B.

¹³ Nikon Nikkor AF-S, $f/1.8$

¹⁴ Barr Associates Sonderanfertigung, Filter- \varnothing : 60 mm

¹⁵ Nikon Nikkor AF, $f/1.8$

¹⁶ Princeton Instruments VersArray:1300

¹⁷ Kaiser Optical Systems, $\text{OD} > 4$

¹⁸ CODIXX colorPol VIS 700 BC3 CW03, Kontrast $> 1000:1$

¹⁹ Kaiser Optical Systems HoloSpec $f/1.8$

²⁰ Kaiser Optical Systems

²¹ Princeton Instruments ProEM[®] +:1600⁴

Pixel- und Sensorgröße der Raman-Kamera sind in Anhang A.1.2 aufgeführt. Die Raman-Kamera ist über ein Umwälzthermostat²² in ihrer Temperatur stabilisiert. Durch die unterschiedlichen Brennweiten der Objektive im Spektrografen entsteht eine räumliche Vergrößerung von $V = 1,1\bar{3}$. Abbildung 3.2 zeigt schematisch den zuvor beschriebenen Aufbau zur Anregung der Raman-Streuung.

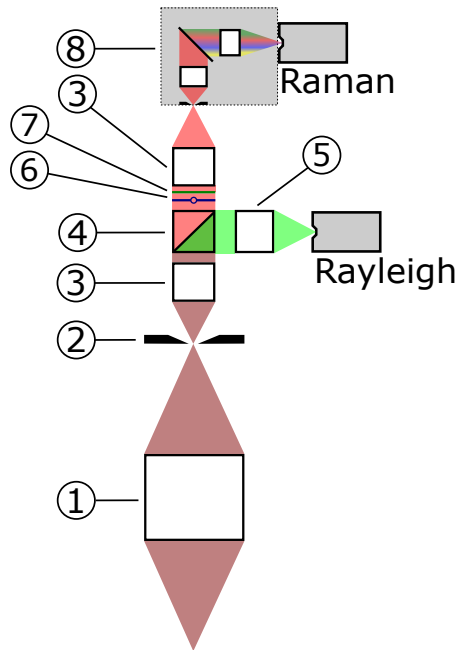


Abbildung 3.2: Schematische Abbildung der Detektion im CW Raman-Spektrometer. 1: Achromat. 2: Spalt. 3: Objektiv. 4: Strahlteiler. 5: Objektiv. 6: Notch Filter. 7: Polarisationsfilter. 8: Spektrograf.

An der Stelle des holographischen Transmissions-Gitters können über repositionierbare Grundplatten verschiedene Gitter verwendet werden, mit denen jeweils unterschiedliche Wellenlängenbereich mit unterschiedlichen Disperisonen untersucht werden können (vgl. Tab. 3.1). Das Gitter mit der niedrigsten Dispersion (*HSG 632.8*) bildet das Raman-Signal in einem Wellenlängenbereich von 592 bis 677 nm ab. In diesem Wellenlängenbereich liegt sowohl das ro-vibronische Raman-Spektrum von Stickstoff (600 - 615 nm) als auch das Raman-Signal der CH-Streckschwingung der zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe (620 - 650 nm). Die gleichzeitige Detektion des Stickstoff-Raman-Signals kann in der Datenauswertung als (simulierbares) Referenzspektrum und zur Temperaturbestimmung genutzt werden (vgl. Kap. 3.3.5). Wie bereits in Kapitel 1.2 erläutert, überlagern sich die Raman-Signale aller intermediären Kohlenwasserstoffe in diesem Wellenlängenbereich sehr stark. Für die temperaturabhängige Charakterisierung der

²² LAUDA Loop L 250

Raman-Spektren ist es daher von Vorteil, diesen Wellenlängenbereich mit einer höheren spektralen Auflösung zu untersuchen. Hierzu wird ein weiteres Gitter (HDG 631) im CW Raman-Spektrometer verwendet, welches den Wellenlängenbereich von 615 bis 650 nm mit einer entsprechend höheren spektralen Auflösung abbildet. Diese hohe Auflösung wird über eine spezielle Konstruktion des Gitters erreicht, die diesem Gitter-Typ gleichzeitig die Bezeichnung *Grism* verleiht. Der Begriff *Grism* leitet sich von den beiden Elementen *Gitter* (eng. *Grating*) und *Prisma* (eng. *Prism*) ab, aus denen es besteht. Das eigentliche Gitter ist demnach zusätzlich von zwei Prismen umgeben, durch die der Einfallswinkel (Luft zu Gittersubstrat) sowie Reflexionsverluste verringert und damit eine höhere spektrale Auflösung erzielt wird [100]. Ein weiteres Grism (HDG 573) wird genutzt, um den Wellenlängenbereich von 557 bis 588 nm mit einer vergleichbar hohen spektralen Auflösung zu detektieren. In diesem Wellenlängenbereich liegt das Raman-Signal der CH₂-Biegeschwingungen der zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe, welches eine spektrale Überlappung mit den Raman-Signalen der Hauptspezies CO₂ und O₂ haben kann.

Tabelle 3.1: Übersicht der Transmissions-Gitter mit den jeweiligen optischen Eigenschaften.

Name	Typ	Linienpaare [1/mm]	Raman Shift Bereich [cm ⁻¹] & [nm]	D ⁻¹ [nm/mm]	spektrale Bandbreite [cm ⁻¹] & [nm]
HSG 632.8	Gitter	2211	1907 - 4032 592 - 677	3,3289	2,0755 0,0832
HDG 631	Grism	4165	2548 - 3406 615 - 650	1,3397	0,8376 0,0335
HDG 573	Grism	4165	829 - 1776 557 - 588	1,2101	0,9252 0,0303

Die spektrale Auflösung der verschiedenen Gitter kann über die lineare reziproke Dispersion D^{-1} ausgedrückt werden [101, 102]:

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dx} \quad (3.1)$$

In Gleichung 3.1 beschreibt $d\lambda$ den auf dem Kamerasensor abgebildeten Wellenlängenbereich und dx die räumliche Ausdehnung dieses Wellenlängenbereichs in der Sensorebene. Multipliziert man die lineare reziproke Dispersion mit der Breite des Eintrittsspalts, erhält man die theoretische spektrale Bandbreite des

jeweiligen Gitters [102, 103]. Hierbei ist zu beachten, dass die lineare reziproke Dispersion D^{-1} sowie die spektrale Bandbreite theoretisch berechnete Werte sind und in der Realität z. B. durch Beugungseffekte abweichen können. Diese und weitere optische Eigenschaften der drei verwendeten Gitter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Technische Spezifikationen der wichtigsten zuvor genannten Geräte und Bauteile können Anhang A.1 entnommen werden.

3.2 Gepulstes Raman-Transmissionsspektrometer

Die Entwicklung und der experimentelle Aufbau (Kapitel 3.2.1 und 3.2.2) des gepulsten Raman-Spektrometers sind kein Teil der vorliegenden Arbeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Spektrometer lediglich geringfügig modifiziert sowie vor den jeweiligen Experimenten justiert und kalibriert, um die in Kapitel 6.8 dargestellten Ergebnisse zu erzielen. Aus diesem Grund ist der experimentelle Aufbau dieses gepulsten Raman-Transmissionsspektrometers im Folgenden zusammengefasst. Für die Einzelheiten zur Entwicklung und den technischen Details dieses Raman-Spektrometers wird auf die zugehörigen Arbeiten verwiesen [104–107].

Wie bereits zu Beginn von Kapitel 3.1 erläutert, ist das CW Raman-Spektrometer nicht dafür ausgelegt, um Raman- und Rayleigh-Signale von mehreren Spezies in einer reagierenden Strömung sowie mit einer hohen zeitlichen und räumlichen Auflösung zu erfassen. Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit neben der Charakterisierung von Raman-Spektren auch Flammen mittels kombinierter Raman- und Rayleigh-Spektroskopie untersucht. Der experimentelle Aufbau des hierfür genutzten Raman-Spektrometers ist in den folgenden Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 dargestellt. Dieses Spektrometer, welches für die Untersuchung von Flammen genutzt wurde, wird für eine bessere Unterscheidung fortan als *gepulstes Raman-Spektrometer* bezeichnet.

Zum besseren Verständnis der folgenden Kapitel wird bereits an dieser Stelle auf Abbildung A.17 in Anhang A.2.3 verwiesen, welche alle wesentlichen Elemente des gepulsten Raman-Spektrometers schematisch abbildet.

3.2.1 Anregung

Das Lasersystem des gepulsten Raman-Spektrometers besteht aus einer Überlagerung von vier getrennten Nd:YAG-Festkörper-Lasern²³. Die vier Laser werden in einem zeitlichen Abstand von 125 ns mit einer Repetitionsfrequenz von $f_{laser} = 5$ Hz individuell über Güteschalter (eng. *Q-Switch*) ausgelöst (auch *getriggert*) und haben eine spezifizierte Pulsdauer von $t_{laser} \approx 7-8$ ns bei einer Wellenlänge von $\lambda_L = 1064$ nm. Im Laser-Gehäuse (① in Abb. 3.3) wird der vom ersten Laser emittierte Laserstrahl ($\lambda = 1064$ nm) zunächst über einen KDP-Kristall frequenzverdoppelt ($\lambda = 532$ nm) und über mehrere dichroitische Spiegel mit dem Laserstrahl des nachfolgenden Lasers ($\lambda = 1064$ nm) räumlich überlagert. Nach erneuter Frequenzverdopplung des zweiten Laserstrahls wird diese Strahlkombination bis zum vierten Laser wiederholt. Am Austritt des Lasers bilden die vier Laserstrahlen

²³ Innolas Spitlight 1000, $E_L > 600$ mJ bei $\lambda_L = 532$ nm

einen räumlich überlagerten Laserstrahl mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$. Betrachtet man hingegen die zeitliche Überlagerung der vier Laserpulse, so würde es aufgrund des Intensitäts-Maximums zu optischen Durchbrüchen (Ionisierung) im Probevolumen kommen. Die Folgen solcher optischen Durchbrüche können von einer Verfälschung der Messergebnisse bis hin zur irreversiblen Beschädigung der Kamera-Sensoren führen. Damit diese optischen Durchbrüche weitestgehend vermieden werden, aber dennoch die gesamte zur Verfügung stehende Laserenergie zur Anregung der Raman- und Rayleigh-Streuung genutzt wird, werden die vier Laserpulse mittels einer optischen Verzögerungsstrecke auf eine Gesamt-Pulsdauer von $t_{laser} \approx 500 \text{ ns}$ gestreckt. Das geschieht über drei Schleifen, die mit Hilfe von teilreflektierenden Strahlteilern²⁴ (② in Abb. 3.3) erzeugt werden. Alle anderen in diesem Aufbau verwendeten Spiegel sind für den jeweiligen Einfallswinkel optimiert und besitzen Reflexionsgrade von $\rho > 99,8\%$. Nachdem die Teilpulse die jeweiligen Schleifen (L1 $\approx 8,4 \text{ m}$, L2 $\approx 4,2 \text{ m}$, L3 $\approx 2,1 \text{ m}$) durchlaufen haben, werden sie über die Strahlteiler wieder überlagert.

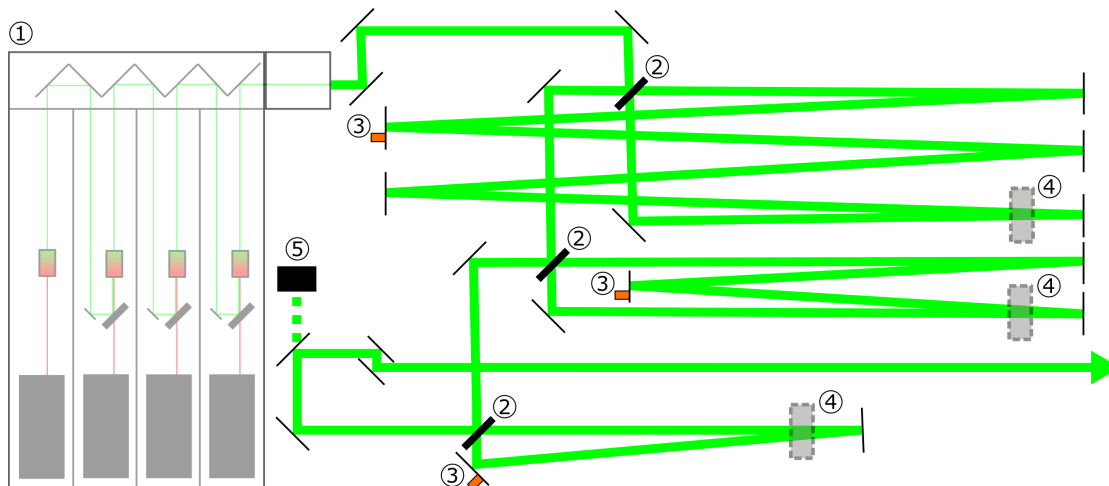


Abbildung 3.3: Schematische Abbildung der Anregung des gepulsten Raman-Spektrometers zur Untersuchung von Flammen (in Anlehnung an [107]). Grün: Laserstrahl. Schwarz dünn: Spiegel. Schwarz dick: Strahlteiler. 1: Laser. 2: Strahlteiler. 3: Piezo-Spiegelhalter. 4: Schaltbare beam dumps. 5: Kamera.

Die räumliche Überlagerung der vier Laserstrahlen ist für die spätere Anregung der Raman- und Rayleigh-Streuung im Probevolumen von zentraler Bedeutung, weshalb diese vor und während einer Messung mit Hilfe von extern schaltbaren beam dumps²⁵ (④ in Abb. 3.3), piezoelektrisch verstellbaren Spiegelhaltern (③ in

²⁴ Lattice Electro Optics, Sonderanfertigung, Reflexionsgrad $\rho = 39\%$

²⁵ Newport Picomotor™, Auflösung $< 30 \text{ nm}$

Abb. 3.3) und einer CCD-Kamera²⁶ (⑤ in Abb. 3.3) überwacht und gegebenenfalls angepasst wird. Schlussendlich wird der Laserstrahl noch über eine Reihe von Spiegeln auf die im Probevolumen (② in Abb. 3.4) benötigte axiale Position gebracht [104].

Eine schematische Darstellung des zuvor beschriebenen Aufbaus ist in Abbildung 3.3 zu finden.

3.2.2 Detektion

Für die Detektion der Raman- und Rayleigh-Streuung wird der von dem zuvor beschriebenen Laser-System erzeugte Laserstrahl zunächst durch eine Plan-Konvex-Linse (① in Abb. 3.4, $f = 600$ mm) auf einen mit dem Rayleigh-Signal gemessenen $1/e^2$ - \varnothing von 190 ± 10 μm fokussiert. Die Strahltaile liegt dann mittig im 6 mm langen Probevolumen (vgl. Abb. 2.3 in Kap. 2.4), welches zugleich die Objektebene des Achromats²⁷ (*Linsengruppe 1*, kurz: LG1 in Abb. 3.4) bildet. Nach der Anregung der Raman- und Rayleigh-Streuung im Probevolumen (② in Abb. 3.4) treffen die Laserpulse auf einen Energiemesskopf²⁸ (③ in Abb. 3.4), welcher die Pulsenergie zwecks der späteren Einzelschuss-Energierferenzierung detektiert.

Das vom Achromat gesammelte Signal beinhaltet neben der Raman- und Rayleigh-Streuung auch noch spektral breitbandige Signale, die z. B. aus dem Eigenleuchten der untersuchten Flammen resultieren und das schwache Raman-Signal maßgeblich überlagern können. Um diese Signale möglichst effizient zu unterdrücken, haben sich mechanische Shutter-Systeme bewährt, die den optischen Strahlengang über einen rotierenden Spalt periodisch öffnen bzw. verschließen. Ein solches Shutter-Design bietet beispielsweise gegenüber einer mittels Bildverstärker oder einem elektro-optischen Shutter versehenen Kamera deutliche Vorteile hinsichtlich Quanteneffizienz, Transmission, räumlicher Auflösung und Dynamikbereich [108, 109].

Im vorliegenden Fall wird das vom Achromat im Probevolumen gesammelte Signal zunächst über ein Periskop (④ in Abb. 3.4) umgelenkt und auf einem stationären Spalt (Breite: 4 mm) fokussiert. Unmittelbar hinter diesem Spalt rotiert eine mit einem weiteren Spalt (Breite: 7,84 mm, zentriert bei $r = 70$ mm) versehene Scheibe mit einer Drehzahl von $n = 3000$ min^{-1} (⑤ in Abb. 3.4). Nur wenn sich die beiden Spalte zum Zeitpunkt der Laserpulse überlagern, ist der optische Strahlengang für eine Dauer von $t_{exp} = 361$ μs freigegeben und das Signal kann den Aufbau passieren. Um Mehrfachbelichtungen zu vermeiden, folgt auf

²⁶ WATEC 902B, monochrom

²⁷ Linos Photonics Sonderanfertigung, Objektfeld: $f/2$, Bildfeld: $f/4$, Eintrittslinsen- \varnothing : 150 mm

²⁸ Coherent EnergyMax J-50MB-YAG, Energiebereich: 2,4 mJ - 3 J

die rotierende Scheibe ein elektrischer Iris-Shutter²⁹ (Ⓒ in Abb. 3.4), der die Scheiben-Öffnungsfrequenz von $f = 50$ Hz auf die vom Lasersystem vorgegebene Repetitionsfrequenz von $f_{laser} = 5$ Hz reduziert.

Der divergente Strahl wird anschließend von einem Objektiv³⁰ (LG2.1 in Abb. 3.4) kollimiert und auf einen in einem Winkel von 45° angeordneten Langpassfilter³¹ (Ⓓ in Abb. 3.4) geleitet, der das Rayleigh-Signal (532 nm) reflektiert und das Raman-Signal im Bereich von 560 - 700 nm transmittiert. Das reflektierte Rayleigh-Signal wird von einem Objektiv³² (LG2.2 in Abb. 3.4) auf dem Sensor der Rayleigh-Kamera³³ abgebildet. Zuvor wird es jedoch über einen Bandpassfilter³⁴ (Ⓔ in Abb. 3.4) mit einer Bandbreite von $\Delta\lambda = 532 \pm 2$ nm (FWHM) gefiltert. Bei Bedarf kann die Rayleigh-Signalintensität über Neutraldichtefilter (ND-Filter, Ⓔ in Abb. 3.4) reduziert werden, um eine Überbelichtung des Kamera-Sensors zu vermeiden.

Das vom Strahlteiler transmittierte Raman-Signal passiert zunächst zwei weitere optische Filter. Als erstes wird das Raman-Signal mit einem Bandpassfilter³⁵ (Ⓕ in Abb. 3.4) gefiltert. Anschließend werden alle Signalanteile, die nicht s-polarisiert sind, von einem Polarisationsfilter³⁶ (Ⓖ in Abb. 3.4) herausgefiltert. Das gefilterte Raman-Signal wird dann über ein Objektiv³⁷ (LG3 in Abb. 3.4) auf dem $500 \mu\text{m}$ breiten Spalt (zentriert bei $r = 70$ mm) einer weiteren rotierenden Scheibe (Ⓗ in Abb. 3.4) abgebildet. Diese Scheibe rotiert mit einer Drehzahl von $n = 21000 \text{ min}^{-1}$ in der entgegengesetzten Drehrichtung zur ersten Scheibe. Die Belichtungszeit des mit dem Laserpuls ($t_{laser} = 500$ ns) erzeugten Raman-Signals reduziert sich damit auf $t_{exp} = 3,4 \mu\text{s}$, wodurch das Eigenleuchten der Flammen effizient unterdrückt wird. Beide Scheiben werden über pulsweitenmodulierte (PWM) DC-Motoren³⁸ angetrieben, deren Regelung über ein FPGA³⁹ erfolgt.

Nach der schneller drehenden Scheibe wird das Raman-Signal von einem Objektiv⁴⁰ (LG4 in Abb. 3.4) kollimiert und auf einen Strahlteiler⁴¹ (Ⓖ in Abb. 3.4) geleitet, der es im Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda = 400 - 700$ nm zu gleichen Teilen (50/50) aufteilt.

²⁹ Vincent Associates Uniblitz VS25, $t_{FWHM} = 40$ ms

³⁰ Canon EF 100 mm f/2 USM

³¹ Barr Associates

³² Zeiss Makro Planar T2 | 100 mm, f/2

³³ Princeton Instruments Pixis: 400F

³⁴ Semrock, OD > 6 außerhalb von 532 ± 8 nm

³⁵ Semrock 532 nm EdgeBasic™, Grenzwellenlänge $\lambda = 542$ nm, OD > 6 unterhalb von 535 nm

³⁶ CODIXX colorPol VIS 700 BC3 CW03, Kontrast > 1000:1

³⁷ Nikon AF Nikkor 50 mm 1:1.4D

³⁸ Kugler Precision

³⁹ National Instruments cRIO-9074

⁴⁰ Zeiss Planar T* 1.4/85

⁴¹ Edmund Optics 50/50 VIS Beamsplitter

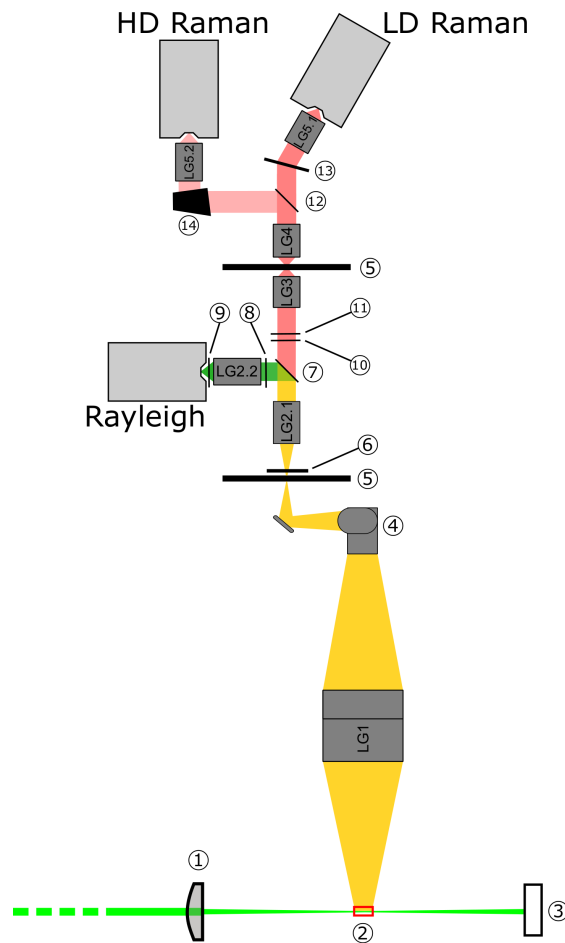


Abbildung 3.4: Schematische Abbildung der Detektion des gepulsten Raman-Spektrometers zur Untersuchung von Flammen (in Anlehnung an [107]). 1: Fokuslinse. 2: Probevolumen. 3: Energiemesskopf. 4: Periskop. 5: Rotierende Scheiben. 6: Shutter. 7: Langpassfilter. 8: ND-Filter. 9: Bandpassfilter. 10: Bandpassfilter. 11: Polarisationsfilter. 12: Strahlteiler. 13: Gitter.

Der vom Strahlteiler transmittierte Teil des Raman-Signals trifft auf ein holographisches Transmissions-Gitter⁴² (13 in Abb. 3.4), welches das Raman-Signal in einem Wellenlängenbereich von 544 bis 707 nm auf dem CCD-Sensor der Kamera abbildet. Die Dispersion dieses Gitters ist vergleichsweise niedrig (LD, eng. *low dispersion*) ausgeführt, sodass alle am Verbrennungsprozess beteiligten Hauptspezies detektiert werden können (vgl. Abb. 2.4 in Kap. 2.4). Das entspricht der

⁴² Kaiser Optical Systems VPH 625, Sonderanfertigung, 22° Eintritts- und Austrittswinkel

Wellenlänge räumlich gebeugte Raman-Signal wird nun über ein letztes Objektiv⁴³ (LG5.1 in Abb. 3.4) auf dem Sensor der LD Raman-Kamera⁴⁴ abgebildet.

Der vom Strahlteiler um 45° reflektierte Teil des Raman-Signals trifft ebenfalls auf ein holographisches Transmissions-Gitter, welches das Raman-Signal in einem Wellenlängenbereich von 616 bis 640 nm mit einer höheren Dispersion (HD, eng. *high dispersion*) beugt (⊕ in Abb. 3.4). Dieses Gitter ist baugleich zu dem im CW Raman-Spektrometer verwendeten Grism (vgl. Kapitel 3.1.2). Das damit gebeugte Signal wird mit einem Objektiv⁴⁵ (LG5.2 in Abb. 3.4) auf dem Sensor der baugleichen HD Raman-Kamera⁴⁴ abgebildet. Eine Auflistung der verbauten Foto-Objektive findet sich in Tabelle A.12 in Anhang A.2.3. Eine schematische Darstellung des beschriebenen Aufbaus ist in Abbildung 3.4 zu finden.

Tabelle 3.2: Übersicht der Transmissions-Gitter mit den jeweiligen optischen Eigenschaften.

Name	Typ	Linien- paare [1/mm]	Raman Shift Bereich [cm ⁻¹] & [nm]	D ⁻¹ [nm/mm]	spektrale Bandbreite [cm ⁻¹] & [nm]
VPH 625	Gitter	1200	755 - 4647	5,8629	45,1646
			544 - 707		1,7692
HDG 631	Grism	4165	2572 - 3167	0,9028	6,9087
			616 - 640		0,2724

Dieser Aufbau ermöglicht die Detektion aller am Verbrennungsprozess beteiligten Haupt-Spezies, wobei der Wellenlängenbereich, in dem das Raman-Signal der CH-Streckschwingungen der intermediären Kohlenwasserstoffe liegt, gleichzeitig mit einer höheren Dispersion detektiert wird. Eine Übersicht der optischen Eigenschaften der beiden verwendeten holographischen Transmissionsgitter bietet Tabelle 3.2.

Weiterführende Informationen und Details zu dem zuvor beschriebenen Aufbau des gepulsten Raman-Spektrometers finden sich in vorangegangenen Arbeiten [104–107]. Für detaillierte Spezifikationen der verwendeten Kameras wird auf Anhang A.1.10 verwiesen.

⁴³ Zeiss Sonnar T* 2/135 135

⁴⁴ Princeton Instruments Pixis: 1300B

⁴⁵ Sigma 135mm F1,8 DG HSM | Art

3.3 Datenauswertung Spektren-Bibliothek

Bevor die mit dem CW Raman-Spektrometer (vgl. Kapitel 3.1) aufgenommenen Daten ausgewertet werden können, müssen sie zunächst in mehreren Kalibrations- und Bearbeitungsschritten aufbereitet werden. Die durchgeführten Schritte sind in den nachfolgenden Kapiteln im Detail erläutert. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die mit dem CW Raman-Spektrometer (vgl. Kapitel 3.1) aufgenommenen Signale stets über einen Zeitraum von mehreren Minuten und mit einer variablen Anzahl an Bildern (eng. *frames*) von der CW Raman-Kamera detektiert wurden. Ein Datensatz einer Spezies bei einer Temperatur T besteht also zunächst immer aus einer Vielzahl von Frames, welche durch die nachfolgend genannten Bearbeitungsschritte zu einem zweidimensionalen Raman-Spektrum (Intensität über Raman-Shift) verarbeitet werden. Nach der Anwendung aller in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Kalibrations- und Datenverarbeitungsverfahren werden die Raman-Spektren für jede Spezies und bei verschiedenen, diskreten Temperaturen in einer Datenbank zusammengefasst. Diese Datenbank wird im folgenden als *Spektren-Bibliothek* bezeichnet. Eine schematische Darstellung aller Elemente der Datenverarbeitung ist in Anhang A.3 in Abbildung A.18 zu finden.

3.3.1 Spektrale Zuordnung

Die von der CW Raman-Kamera erzeugten Daten liegen nach einem Experiment zunächst als Pixel-Matrizen mit einem Dynamikbereich von 16 Bit pro Pixel vor. Die 1600 Pixel-*Spalten* bilden hierbei die spektrale und die 400 Pixel-*Reihen* die räumliche Achse ab. Da der Eintrittsspalt des Spektrografen orthogonal zum Laserstrahl in der Multipass-Zelle angeordnet ist, besteht das abgebildete Probevolumen (unter idealisierten Annahmen) aus einem Rechteck mit der Höhe des Laserstrahl-Durchmessers und der Breite des Eintrittspalts. Aufgrund von Abweichungen dieser idealisierten Annahmen (z. B. durch *beam steering*, optische Vergrößerung etc.) wird das Raman-Signal zwar auf mehreren, aber längst nicht auf allen der 400 Pixel-*Reihen* abgebildet. Um die Auslesezeit des Sensors zu verringern und gleichzeitig das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) zu erhöhen, wird ein relevanter Bereich (ROI, eng. *region of interest*) von Pixel-*Reihen* definiert und die Pixel in der räumlichen Richtung auf dem Sensor zu sogenannten Super-Pixeln zusammengefasst (eng. *hardware binning*). Auf Pixeln außerhalb dieser ROI ist kein Raman-Signal detektierbar. Die SNR ist allgemein definiert über [110]:

$$SNR = \frac{I}{\sigma_{noise}} \quad (3.2)$$

Hierbei beschreibt I die gemessene Intensität eines Signals und σ_{noise} die zugehörige Standardabweichung. Abhängig von den experimentellen Rahmenbedingun-

gen des Experiments können unterschiedliche Definitionen der zuvor genannten Variablen erforderlich sein [102]. Beispielsweise kann für I der Wert eines Pixels (oder einem Ensembles von Pixeln) des Raman-Peaks mit der höchsten gemessenen Intensität verwendet werden. Gibt es einen spektralen Bereich in dem gemessenen Raman-Spektrum, in denen weder ein Raman-Signal noch Hintergrundstrahlung vorhanden ist, kann für σ_{noise} beispielsweise die Standardabweichung der Intensitäten von diesem Pixel-Ensemble verwendet werden [110]. Bei mehreren Frames des gleichen Raman-Spektrums können für I bzw. σ_{noise} auch die über die Anzahl der Frames gemittelten bzw. errechneten Werte für den Raman-Peak mit der höchsten Intensität definiert werden [102]. Bei dieser Definition liegt die SNR für den Q-branch von Stickstoff für das CW Raman-Spektrometer beispielhaft⁴⁶ im Bereich von SNR = 160.

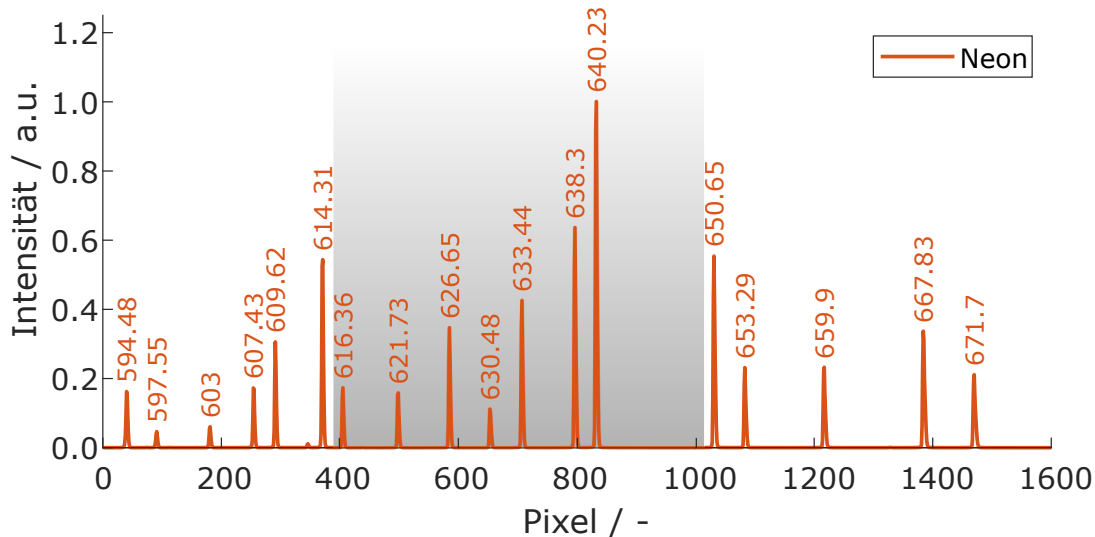


Abbildung 3.5: Spektrum der Neon-Lampe, das zur Wellenlänge-Pixel-Zuordnung des HSG 632.8-Gitters genutzt wird. Grau: Wellenlängen-Bereich, welcher vom HDG 361-Gitter abgebildet wird.

In den 1600 Pixel-Spalten entspricht jede Spalte einem gewissen (kumulierten) Wellenlängenbereich. Diese Achse ist nicht zu Super-Pixeln zusammengefasst, damit die Daten die maximale spektrale (Pixel-)Auflösung erhalten. Für die Auswertung der Daten ist der erste Schritt eine Wellenlängen-Kalibrierung, also die Zuordnung einer diskreten Wellenlänge zu jedem Pixel. Hierzu wird vor jedem Experiment eine Spektral-Lampe im Probevolumen platziert, welche diskrete spek-

⁴⁶ Dieser Wert wurde in der Raum-Luft bei einer Temperatur von $T = 302$ K und mit einer Frame-Anzahl von 100 ermittelt. Die Belichtungszeit des CCD-Sensors beträgt hierbei $t_{exp} = 400$ ms und der Faktor des hardware binnig der Pixel in der ROI wurde zu 32 eingestellt.

trale Linien bei dokumentierten und spezifizierten Wellenlängen emittiert. Je nach eingebautem Transmissionsgitter im Spektrografen kommen hierfür verschiedene Spektral-Lampen zum Einsatz (*HSG 632.8* und *HDG 631*: Neon⁴⁷; *HDG 573*: Quecksilber⁴⁸). Da die Spektral-Lampe den gesamten Spalt (vertikale Länge: 10 mm) des Spektrografen ausleuchtet, sind die Linien auf allen Pixel-Reihen bzw. als diskrete Peaks (dt. spitze Merkmale eines Spektrums) erkennbar. Für jede Pixel-Reihe kann damit ein Polynom dritten Grades an die Wellenlängen-Position der Peaks angenähert und damit jedem Pixel eine diskrete Wellenlänge zugeordnet werden. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft das Spektrum der Neonlampe in einer Pixel-Reihe, welches über das Gitter *HSG 632.8* auf der CW Raman-Kamera abgebildet wurde. Die Peaks sind mit den spezifizierten Wellenlängen beschriftet. Der vom *HDG 631*-Gitter abgebildete Wellenlängenbereich ist schematisch in Abbildung 3.5 als graue Fläche gekennzeichnet. Dabei wird ersichtlich, dass die Neon-Lampe auch für die spektrale Zuordnung des *HDG 631*-Gitters genutzt werden kann.

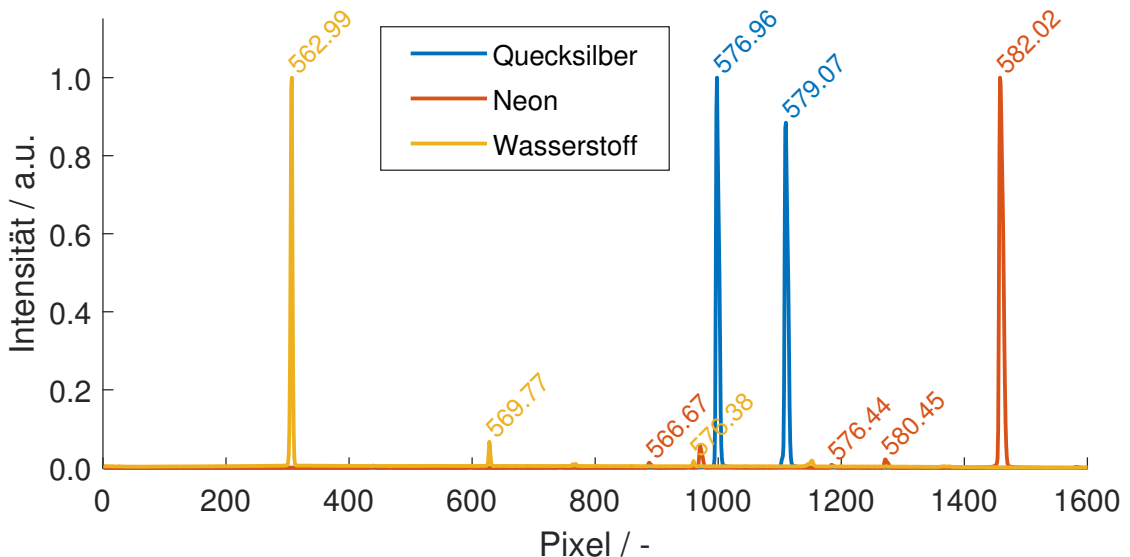


Abbildung 3.6: Zusammengesetztes Spektrum aus einer Quecksilber-Lampe, einer Neon-Lampe und dem Wasserstoff Raman-Spektrum, das zur Wellenlänge-Pixel-Zuordnung des *HDG 375*-Gitters genutzt wird.

Bei der Wellenlängen-Zuordnung des *HDG 573*-Gitters werden zunächst die diskreten Peaks einer Quecksilber-Lampe genutzt. Da das Quecksilber aber nur zwei eng aneinander liegende Peaks im abgebildeten Wellenlängenbereich aufweist, bestehen für die Annäherung des Polynoms über den gesamten Wellenlängenbereich

⁴⁷ Oriol® Instruments 6032

⁴⁸ Oriol® Instruments 6035

erhebliche Unsicherheiten. Um dieser Unsicherheit in der spektralen Zuordnung der Wellenlängen entgegenzuwirken, werden neben dem Quecksilber-Spektrum auch Rotations-Raman-Übergänge von Wasserstoff (H_2) sowie weitere Peaks der Neon-Lampe genutzt. Die H_2 -Übergänge werden detektiert, indem ein Gemisch aus H_2 und Helium bei Raumtemperatur durch den Helium-Gaserhitzer (vgl. Kapitel 4.1) geleitet und in der Multipass-Zelle durch den CW Laser (vgl. Kapitel 3.1.1) angeregt werden. Das zuvor beschriebene Spektrum ist für eine Pixel-Reihe beispielhaft in Abbildung 3.6 dargestellt. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Grenzen dieses Bereichs nicht auf die Abszisse sondern auf die Wellenlänge bezogen sind.

Ein typisches Merkmal von Spektrografen mit Objektiven, die zueinander und zum Eintrittsspalt axial ausgerichtet sind, ist der so genannte *Bowing*-Effekt [102]. Dieser Effekt erzeugt auf dem Sensor eine gekrümmte (eng. *bowed*) Abbildung des geraden Eintrittsspalts und wird hauptsächlich durch optische Beugung außerhalb der Transmissionsgitter-Ebene hervorgerufen [111]. Um die Krümmung zu korrigieren, wird die Lage der spektralen Peaks in jeder Pixel-Reihe bestimmt und die entsprechenden Verschiebungen (im Pixel-Bereich) zueinander korrigiert. Abschließend können die Pixel-Reihen in der räumlichen Richtung kumuliert werden (eng. *software binning*), wobei die SNR erhöht wird, ohne die spektrale Auflösung zu verringern.

3.3.2 Hotpixel

Während der Belichtung des CCD-Sensors der CW Raman-Kamera kommt es in unregelmäßigen Abständen zu Artefakten, die sich in Form von sehr scharfen Peaks äußern. Das zufällige Auftreten der Peaks kann dabei in jedem Pixel des Sensors erfolgen, ist häufig an einer sehr hohen Signalintensität erkennbar (eng. *hotpixel*) und umfasst meist nur wenige Pixel ($FWHM < 2$ Pixel). Diese Hotpixel werden durch hochenergetische, kosmische Strahlung verursacht, die den Sensor während der Belichtung treffen und damit eine Ladung induzieren [112]. Da es sich bei diesen Artefakten nicht um Raman-Signale handelt, müssen sie für eine quantitative Auswertung der eigentlichen Raman-Spektren aus den aufgenommenen Daten entfernt werden.

Da es statistisch sehr unwahrscheinlich ist, dass der selbe Pixel während der Aufnahme von mehreren Frames (z. B. 200 Stück) mehrmals von einem kosmischen Partikel getroffen und dadurch zu einem Hotpixel wird, findet in der vorliegenden Arbeit ein Median-Filter für die automatische Detektion der Hotpixel Verwendung.

Hierzu wird in jedem Frame der Median und die zugehörige Standardabweichung σ für jeden Pixel berechnet. Wenn die Signalintensität eines einzelnen Pixels in einem bestimmten Frame den Median der Pixelwerte im Frame um einen

zuvor definierten Faktor der Standardabweichung übersteigt, wird die entsprechende Hotpixel-Intensität bzw. der Pixel-Wert in den nachfolgenden Bearbeitungsschritten ausgeschlossen (NaN, eng. *not a number*, z. B. ist dieser Wert bei der Mittelwertbildung über mehrere Frames nicht enthalten). Abbildung 3.7 zeigt beispielhaft das Raman-Spektrum von Stickstoff (Raman-Shift Bereich von 2150 bis 2500 cm^{-1}) und zwei detektierte Hotpixel bei einem Raman-Shift von 2535 und 2624 cm^{-1} .

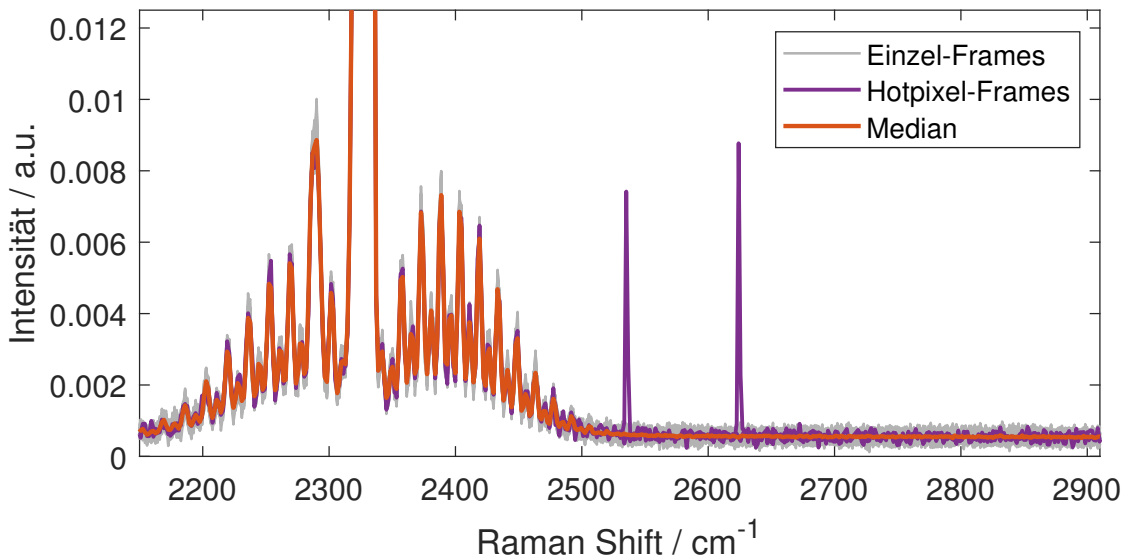


Abbildung 3.7: Raman-Spektrum von Stickstoff (Atmosphäre) mit einer Belichtungszeit von 400 ms. Grau: 100 Einzel-Frames. Rot: Median der Einzel-Frames. Lila: Frames mit Hotpixel.

3.3.3 Hintergrund

Neben den zuvor im vorherigen Kapitel behandelten Hotpixeln enthalten die gemessenen Daten noch weitere Anteile, die nicht dem eigentlichen Raman-Signal zuzuordnen sind. Hierzu zählt zunächst ein konstantes Level an Pixel-Werten, welches durch die Analog-Digital-Wandlung (ADW) des CCD-Sensors hervorgerufen wird (eng. *offset*). Damit dieser Offset von den eigentlichen Messdaten abgezogen werden kann, wird vor jeder Messung eine Aufnahme mit den gleichen experimentellen Einstellungen, aber ohne die Anregung der Raman-Streuung durch den Laser vorgenommen.

Außerdem kann Umgebungslicht sowie von dem experimentellen Aufbau erzeugte Hintergrundstrahlung auf den Sensor treffen und das eigentlich zu messende Signal überlagern. Gerade bei sehr hohen Temperaturen des Helium Gaserhitzers

(siehe Kapitel 4.1.2) und langen Belichtungszeiten kann die spektral breitbandige Hintergrundstrahlung der Heizelemente die Intensität der schwachen Raman-Strahlung übersteigen. Da die Ausprägung der überlagernden Hintergrundstrahlung stark von der Temperatur und der räumlichen Koordinate (Pixel-Reihe auf dem Sensor) abhängt, kann sie nicht durch einen global angewendeten Algorithmus mit festen Koeffizienten (z. B. durch eine polynomiale Approximation) eliminiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Ansätze und Methoden [113–117] adaptiert, wobei keiner dieser Ansätze bei einer vollständigen Automatisierung zufriedenstellende Ergebnisse geliefert hat. Aus diesem Grund wird die Hintergrundstrahlung (sofern vorhanden) zunächst über einen automatisierten Algorithmus mit einem Polynom dritten Grades angenähert und im Fall einer großen Abweichung zu vorherigen Datensätzen oder synthetischen Raman-Spektren manuell angepasst.

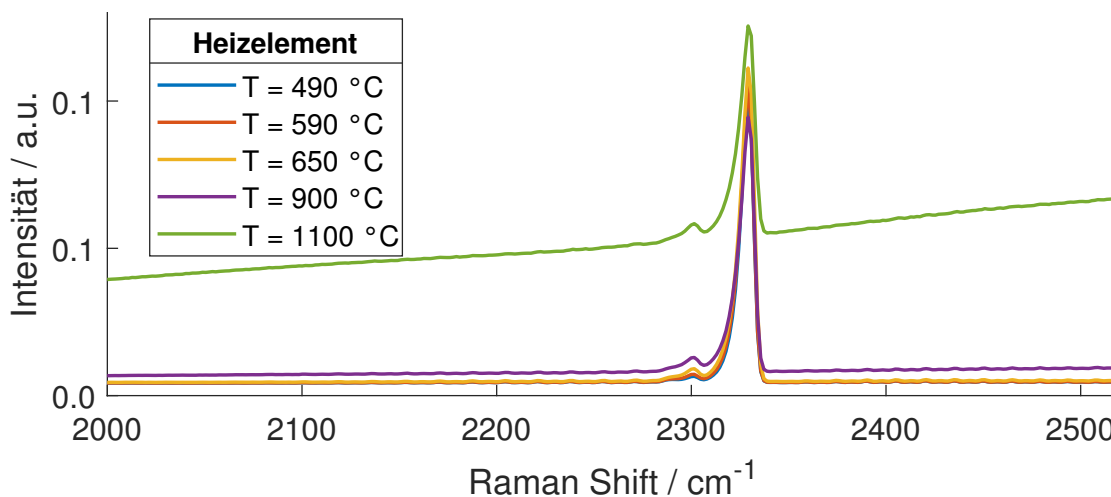


Abbildung 3.8: Durch den Helium Gaserhitzer verursachte Hintergrundstrahlung bei verschiedenen Temperaturen des Heizelements.

Abbildung 3.8 zeigt beispielhaft das detektierte Raman-Spektrum von Stickstoff sowie die überlagerte Hintergrundstrahlung des Helium Gaserhitzers bei verschiedenen Temperaturen. Hierbei ist anzumerken, dass es sich bei dem gezeigten Beispiel um eine verhältnismäßig einfach anzunähernde Hintergrundstrahlung handelt. Bei komplexeren Raman-Spektren der Kohlenwasserstoffe versagen die im vorherigen Absatz genannten, automatisierten Ansätze. Das ist zum einen darin begründet, dass diese Ansätze hauptsächlich für qualitative Auswertungen genutzt werden, bei denen die Spektren eine wesentlich geringere spektrale Auflösung aufweisen. Zum anderen erstrecken sich diese Spektren meist über einen sehr weiten Raman-Shift Bereich, sodass die Ergebnisse dieser Methoden die Ansprüche

der Spektren-Bibliothek an eine möglichst geringe Verfälschung des Spektrums nicht automatisiert erfüllen können.

3.3.4 Transmission

Die Optiken, Filter und Transmissionsgitter des CW Raman-Spektrometers besitzen jeweils eine wellenlängenabhängige Transmissionseffizienz, welche zu einer variablen Signalintensität auf dem CCD-Sensor führt. Der CCD-Sensor selbst weist ebenfalls eine wellenlängenabhängige Quanteneffizienz auf. Um die mit dem Spektrometer aufgenommenen Daten quantitativ auszuwerten, auf andere Experimente zu übertragen oder mit Simulationen und Literaturwerten vergleichen zu können, müssen die Daten entsprechend korrigiert werden. Hierzu wird vor jeder Messung eine homogene und kalibrierte Lichtquelle⁴⁹ (auch *Ulbricht-Kugel*) in der Mitte der Multipass-Zelle platziert, welche den Eintrittsspalt über die vorherigen Objektive und optischen Filter mit einer konstanten Leuchtdichte L_v ausleuchtet. Das auf dem Sensor der CW Raman-Kamera detektierte Signal weicht entsprechend von der spektralen Strahldichte L_λ der Lichtquelle ab.

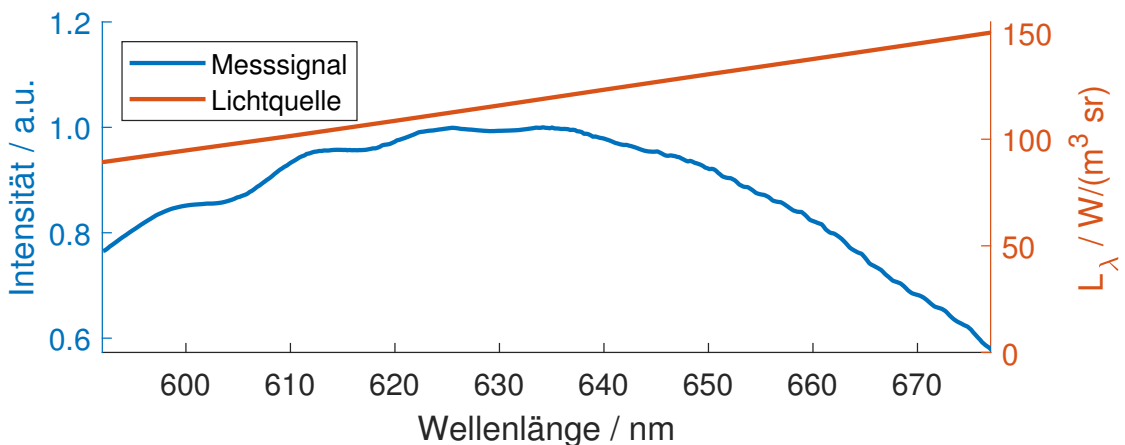


Abbildung 3.9: Exemplarische Transmissionseffizienz des CW Raman-Spektrometers für eine Pixel-Reihe. Das Messsignal wurde mit dem im Spektrografen verbauten HSG 632.8-Gitter erzeugt. Die Werte der relativen spektralen Strahldichte L_λ der Lichtquelle wurden dem Kalibrierschein der Ulbricht-Kugel entnommen.

Das Verhältnis zwischen der gemessenen und der relativen spektralen Strahldichte entspricht somit dem wellenlängenabhängigen Transmissionsfaktor des CW Raman-Spektrometers, welcher für jeden Pixel bzw. (als Korrektur-Funktion) für jede Pixel-Reihe berechnet werden kann.

⁴⁹ Gigahertz Optik ISS-17-VA-V06

Abbildung 3.9 zeigt exemplarisch den Verlauf der relativen spektralen Strahl-dichte L_λ der Lichtquelle sowie das zugehörige normierte Messsignal in einer der Pixel-Reihen des CCD-Sensors.

3.3.5 N₂-Thermometrie

*Die Entwicklung der Algorithmen zum Erstellen der Stick Spektren sowie zum Bestimmen der Temperatur (Unterkapitel **Stick Spektren** und **Temperatur Fitting**) sind kein Teil der vorliegenden Arbeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Algorithmen lediglich geringfügig modifiziert und anschließend verwendet, um die in Kapitel 6 dargestellten Ergebnisse zu erzielen. Einzelheiten zur Entwicklung der Algorithmen können in den zugehörigen Arbeiten nachgelesen werden [31, 93].*

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die temperaturabhängige Charakterisierung des Raman-Signals von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, womit die Temperatur der experimentellen Messdaten inhärent von zentraler Bedeutung ist. Hierfür ist eine möglichst genaue Temperaturmessung nötig, welche räumlich und zeitlich mit der eigentlichen Diagnosemethode korreliert. Eine Temperaturmessung mittels eines Thermoelements ist nicht praktikabel, da das Thermoelement nicht exakt im Probevolumen des Laserstrahls platziert werden kann und aufgrund von nicht quantifizierbaren Korrekturfaktoren bei hohen Temperaturen (z. B. Emissionskoeffizient ϵ des Thermoelements) große Messfehler beinhaltet. Darüber hinaus handelt es sich hierbei um eine intrusive Messmethode, bei der die Randbedingungen des zu untersuchenden Prozesses (z. B. das Strömungsfeld) unkontrolliert verändert werden würden.

Eine Möglichkeit zur nicht-intrusiven Temperaturmessung bietet die Kombination der eigentlichen Messmethode bzw. deren Messsignal (Raman-Streuung) mit der Rayleigh-Streuung (vgl. Kapitel 2.4). In Kapitel 3.1.2 wurde der experimentelle Aufbau zur getrennten Detektion der Raman- und Rayleigh-Streuung zum Zweck der Temperaturbestimmung bereits beschrieben. Allerdings ist für eine genaue Temperaturbestimmung mit dieser Methode unter anderem die Kenntnis der zur Anregung genutzten Laser-Energie E_L notwendig. Die Verwendung der Multipass-Zelle und dadurch auftretende Effekte wie z. B. beam steering oder eine veränderliche Überlagerung der Laserstrahlen in den Fokuspunkten verhindern jedoch die Quantifizierung der instantanen Laserenergie im Probevolumen. Außerdem wäre die Kenntnis der Rayleigh-Wirkungsquerschnitte erforderlich, welche für die meisten komplexen Kohlenwasserstoffe bislang nicht verfügbar sind [30].

Eine andere, nicht-intrusive Methode für die Bestimmung der Temperatur ist der spektrale Vergleich (Approximation) zwischen einem Spektrum mit bekannter Temperatur und dem gemessenen Spektrum. Arbeiten mit einer höheren spektra-

len Auflösung haben gezeigt, dass mit dieser Methode Genauigkeiten von ± 9 K bei Flammentemperaturen von bis zu 1750 K erreicht werden können [96]. Wie bereits in Kapitel 3.1.2 erläutert, bietet das HSG 632.8-Gitter die Möglichkeit der simultanen Detektion der Kohlenwasserstoff-Raman-Signale sowie dem ro-vibronischen Raman-Signal von Stickstoff. Da letzteres mit dem vorliegenden Ansatz spektral weitestgehend exponiert detektiert wird, eignen sich die mit dem HSG 632.8-Gitter detektierten Daten für diese Methode.

Das ro-vibronische Raman-Spektrum von Stickstoff zeigt bei steigenden Temperaturen vergleichsweise starke spektrale Änderungen (auch *hot bands*) und wurde in einschlägiger Literatur bereits umfassend untersucht, charakterisiert und dokumentiert [118, 119]. Weiterhin existieren für Stickstoff quantenmechanische Modelle, die eine Simulation der Übergänge mit hoher Genauigkeit erlauben.

Der in dieser Arbeit für die Berechnung der Stickstoff-Übergänge genutzte Algorithmus ist im nachfolgenden Kapitel *Stick Spektren* beschrieben. Die in den darauffolgenden Kapiteln beschriebene Methode der N₂-Thermometrie basiert damit auf der Berechnung und Erzeugung von synthetischen Stickstoff Raman-Spektren, welche durch ihre charakteristische, temperaturabhängige und spektrale Form an das experimentelle Raman-Spektrum approximiert werden. Ferner wird die Annahme getroffen, dass die Temperatur des experimentellen Raman-Spektrums der Temperatur des synthetischen Raman-Spektrums mit der geringsten Abweichung entspricht.

Stick Spektren

Bei den mit dem Raman-Spektrometer detektierten Spektren handelt es sich in der Regel um mehrere Rotations- oder Vibrations-Übergänge von einem bzw. mehreren Molekülen. Sie werden durch die Linienbreite des Lasers, intermolekulare Verbreiterungseffekte und die optischen Eigenschaften des Raman-Spektrometers als quasi-kontinuierliche Peaks detektiert, die sich in der Regel über eine variable Anzahl an Datenpunkten (bzw. Pixel) erstrecken. Tatsächlich handelt es sich bei einem Raman-Übergang aber um einen quantifizierten Zustand mit einer relativen Intensität und einer eindeutigen Wellenzahl. Visualisiert man diese beiden Merkmale für mehrere Stokes-Raman-Übergänge von Stickstoff bei einer Temperatur von $T = 293$ K, ergibt sich das in Abbildung 3.10 gezeigte Spektrum.

Basierend auf Abbildung 3.10 werden die berechneten Übergänge im Folgenden als *Sticks* bezeichnet. Der in der vorliegenden Arbeit genutzte Algorithmus für die Berechnung der Stickstoff Sticks lautet RAMSES (*Raman Scattering Experiment Simulator*) und ermöglicht die Berechnung von Stick Spektren in beliebigen Temperatur-Schritten [31].

Abbildung 3.10 (oben) zeigt insgesamt 5704 Stokes-Raman-Übergänge von Stickstoff, welche auf die Intensität des stärksten Übergangs der Q-branch normiert

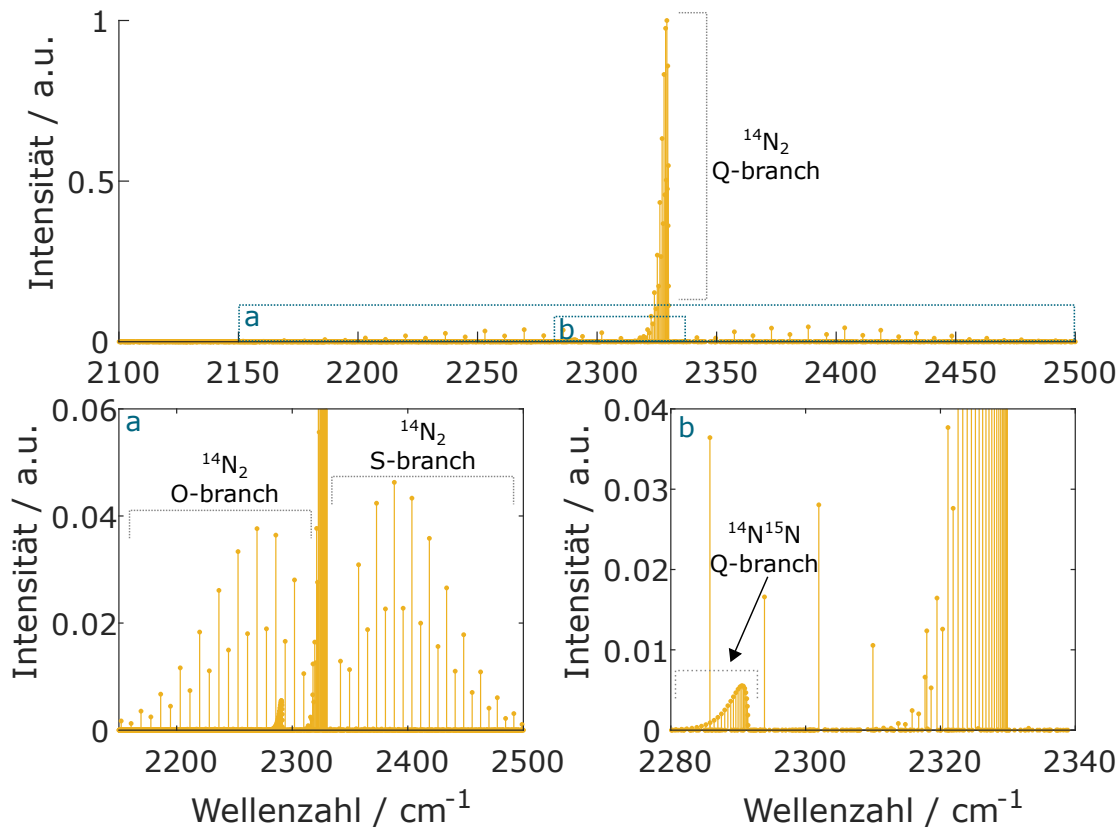


Abbildung 3.10: S-polarisiertes Stick-Spektrum von Stickstoff bei einer Temperatur von $T = 293$ K. Oben: Normierte Stokes-Übergänge in einem Wellenzahl-Bereich von 2100 bis 2500 cm^{-1} . Die Übergänge mit der höchsten relativen Intensität gehören zur Q-branch von N_2 . a: O- und S-branches von N_2 . b: Q-branch des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ Isotops.

sind. Zur Visualisierung der O- und S-branches von Stickstoff ist die Ordinate von Abbildung 3.10 (a) auf einen Wert von 0,06 skaliert. Die Skalierung in Abbildung 3.10 (b) ist so gewählt, dass die Stokes-Raman-Übergänge des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ Isotops sichtbar sind. Dieses Isotop macht zwar nur 0,7299 % des Stickstoffs aus, ist aber wegen der vergleichsweise hohen spektralen Auflösung des HSG 632.8-Gitters in den experimentellen Daten erkennbar und darf nicht vernachlässigt werden [93, 120, 121]. Um die Genauigkeit der Berechnung im Gegensatz zu früheren Modellen [96] zu erhöhen ($< 1\%$), wurden die Werte der Energie-Level, der dynamischen Polarisierbarkeiten und deren Ableitungen an die Erkenntnisse der einschlägigen Veröffentlichungen angepasst [122–124]. Da die Entwicklung von RAMSES kein Teil der vorliegenden Arbeit ist, wird für weiterführende Informationen auf die damit verbundenen Vorarbeiten verwiesen [31, 93].

Apparatefunktion

Im vorherigen Kapitel wurden die Effekte bereits erläutert, die dazu führen, dass die Raman-Spektren nicht als Sticks, sondern als quasi-kontinuierliche Peaks auf dem CCD-Sensor der Raman-Kamera erfasst werden. Diese spektrale Verbreiterung wird maßgeblich durch das Raman-Spektrometer verursacht, weshalb die Transferfunktion zwischen den Sticks und den experimentellen Messdaten nachfolgend als *Apparatefunktion* bezeichnet wird. Neben den durch das Spektrometer begründeten Effekten der spektralen Verbreiterung (Eintrittsspalt sowie Aberrationen der verwendeten Optiken und optischen Filter), gibt es weitere Effekte, deren Ursache in der Interaktion der Moleküle (hier Stickstoff) und dem anregenden Laser liegt. Hierzu zählt zunächst die sogenannte *natürliche Linienbreite* $\Delta\nu$ einer Spektrallinie, welche aus der Heisenberg'schen Unschärferelation hergeleitet werden kann [95]:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\tau_k} \quad (3.3)$$

Sie hängt damit immer von der Energieunschärfe ΔE bzw. der Lebensdauer τ_k des angeregten Zustandes ab. Da die natürliche Linienbreite jedoch im Bereich von $\Delta\nu \approx 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ liegt, kann sie für das Raman-Spektrometer und dessen spektrales Auflösungsvermögen in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt werden [125, 126].

Betrachtet man eine Menge von frei beweglichen Molekülen, kann es untereinander zu intermolekularen Kollisionen kommen. Dabei kann es zu einem Energietransfer und infolgedessen zu einer verkürzten durchschnittlichen Lebenszeit τ_k eines Zustandes kommen, was gemäß Gleichung 3.3 in einer Linienverbreiterung resultiert. Dieser Effekt wird als *Stoßverbreiterung* bezeichnet, wobei die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes neben der Relativgeschwindigkeit und dem Stoßquerschnitt der Stoßpartner hauptsächlich von der Dichte abhängt [95]. Deshalb kommt sie erst bei hohen Gasdrücken zum tragen und wird daher oftmals auch als *Druckverbreiterung* bezeichnet. Die hierdurch hervorgerufene Druckverbreiterung $\Delta\nu_S$ ergibt sich aus [88]:

$$\Delta\nu_S = p_t \sum_{i=1} x_i \cdot 2\gamma_{B-A} \quad (3.4)$$

In Gleichung 3.4 steht p_t für den Totaldruck des gasförmigen Mediums. Er wird mit dem Produkt aus Stoffmengenanteil x_i und Druckverbreiterungskoeffizient γ_{B-A} multipliziert (aufsummiert über alle Spezies i). Die Notation $B - A$ beschreibt die Linienverbreiterung des Moleküls B , die durch den Kollisionspartner A hervorgerufen wird. Der Druckverbreiterungskoeffizient⁵⁰ beträgt

⁵⁰ Gemessen in Wellenzahl (HWHM) pro physikalische Atmosphäre, 1 atm = 101,325 kPa.

für den Übergang mit der größten relativen Intensität bei der Wellenzahl von $2329,182 \text{ cm}^{-1}$ $\gamma_{N_2-Luft} = \gamma_{N_2-N_2} = 0,0469 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ ($T_0 = 296 \text{ K}$) [120]. Eingesetzt in Gleichung 3.4 ergibt sich die Druckverbreiterung für Atmosphärendruck zu $\Delta\nu_S = 0,0938 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Die Änderung des Druckverbreiterungskoeffizienten γ bei einer höheren Temperatur T kann mit folgender Gleichung angenähert werden [88]:

$$2\gamma_{B-A}(T) = 2\gamma_{B-A}(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^N \quad (3.5)$$

Der Temperaturkoeffizient für Stickstoff beträgt $N \approx 0,7$ [120]. Damit ergibt sich der Druckverbreiterungskoeffizient bei einer Temperatur von $T = 1000 \text{ K}$ zu $\gamma_{N_2-Luft} = 0,0200 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Die entsprechende Druckverbreiterung ergibt sich damit zu $\Delta\nu_S = 0,0400 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. Obwohl diese Linienverbreiterung unterhalb des Auflösungsvermögens des Raman-Spektrometers liegt und die Charakterisierung der Raman-Signale in der vorliegenden Arbeit unter Atmosphärendruck erfolgt, ist die Druckverbreiterung bei der Berechnung der Übergänge in RAMSES berücksichtigt.

Ein weiterer Effekt, der eine Linienverbreiterung induziert und vorrangig bei Gasen unter niedrigem Druck auftritt, ist die sog. *Doppler-Verbreiterung*. Bewegt sich ein Molekül mit der Geschwindigkeit u in die gleiche Richtung wie die Emissionsrichtung des anregenden Lasers, verursacht die Relativgeschwindigkeit eine Doppler-Verschiebung und damit eine Linienverbreiterung. Die Größe der Doppler-Verbreiterung ist in erster Linie von der Temperatur abhängig, da diese die Geschwindigkeit der Moleküle ändert. Die durch Doppler-Verbreiterung hervorgerufene Änderung der FWHM $\Delta\nu_D$ eines spezifischen Übergangs ν_0 berechnet sich mit [88]:

$$\Delta\nu_D = \nu_0 (7,1623 \cdot 10^{-7}) \cdot \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

In Gleichung 3.6 steht T für die Temperatur und M für die molare Masse von Stickstoff. Setzt man für ν_0 die Wellenzahl des Stokes-Übergangs mit der größten relativen Intensität bei $2329,182 \text{ cm}^{-1}$ ein, ergibt sich eine Doppler-Verbreiterung von $\Delta\nu_D = 5,395 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ($T = 293 \text{ K}$) und $\Delta\nu_D = 9,967 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ($T = 1000 \text{ K}$). Verglichen mit der spektralen Auflösung des verwendeten Raman-Spektrometers von ca. $2,0755 \text{ cm}^{-1}$ kann die Doppler-Verbreiterung damit in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt werden, ist aber aus Gründen der Vollständigkeit dennoch in RAMSES berücksichtigt.

Mathematisch betrachtet handelt es sich bei der Transfer- bzw. Apparatefunktion also um einen Faltungskern (eng. *convolution kernel*), der durch die Faltung eines Sticks zu einer Funktion mit endlicher spektraler Breite (bzw. FWHM) wird. Führt

man diese Faltung für alle verfügbaren Sticks aus und summiert alle Übergänge auf, erhält man das quasi-kontinuierliche, verbreiterte und simulierte Raman-Spektrum.

Die Form des Faltungskerns für eine isolierte Linie nennt man *Linienformfunktion* $\Phi(\nu)$. Sie ist so definiert, dass das Integral über alle Frequenzen bzw. Wellenzahlen 1 ergibt [88]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\nu) d\nu = 1 \quad (3.7)$$

Die beiden zuvor beschriebenen Effekte der Linienverbreiterung werden über unterschiedliche Linienformfunktionen beschrieben. Im Fall der Stoßverbreiterung handelt es sich um eine Lorentz-Funktion [88]:

$$\Phi_L(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_S}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} \quad (3.8)$$

Die Linienformfunktion der Doppler-Verbreiterung wird hingegen über eine gewöhnliche Gauß-Funktion beschrieben [88]:

$$\Phi_D(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2\right] \quad (3.9)$$

Dabei ist ν_0 die zentrale Frequenz, bei der die jeweilige Linienformfunktion $\Phi(\nu_0)$ ihren maximalen Wert annimmt. Die spektrale Bandbreite des anregenden Lasers kann idealisiert ebenfalls über eine Gauß-Funktion beschrieben werden. Dabei wird deutlich, dass es sich bei der spektralen Verbreiterung sowohl um optische als auch molekulare Einflussgrößen handelt, wobei die optischen Effekte (z. B. Eintrittsspalt, Aberrationen der Linsen etc.) den größten Einfluss auf die Apparatefunktion besitzen. Da in der vorliegenden Arbeit alle Effekte berücksichtigt werden, muss die resultierende Linienformfunktion eine Kombination aus $\Phi_L(\nu)$ und $\Phi_D(\nu)$ sein. Mathematisch ausgedrückt handelt es sich hierbei um eine Faltung, welche wie folgt definiert ist [88]:

$$\Phi_V(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_D(\tau) \Phi_L(\nu - \tau) d\tau \quad (3.10)$$

Die somit erhaltene Linienformfunktion, welche durch die Lösung des Integrals in Gleichung 3.10 im Rahmen der vorliegenden Arbeit Verwendung findet, nennt man Voigt-Funktion [88]:

$$\Phi_V(\nu) = \Phi_D(\nu_0) \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{a^2 + (w - y)^2} \quad (3.11)$$

In Gleichung 3.11 steht a für den Voigt-Parameter, der das Verhältnis⁵¹ zwischen Doppler- und Druck-Verbreiterung beschreibt. Er ist wie folgt definiert [88]:

$$a = \frac{\sqrt{\ln 2} \Delta \nu_S}{\Delta \nu_D} \quad (3.12)$$

Der dimensionslose Abstand vom Zentrum der Linienformfunktion ist in Gleichung 3.11 mit w beschrieben und wird ausgedrückt über die folgenden Beziehung [88]:

$$w = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_D} \quad (3.13)$$

Die zur vollständigen mathematischen Beschreibung des Voigt-Profiles (vgl. Gleichung 3.11) erforderliche Integrationsvariable y ist wie folgt definiert [88]:

$$y = \frac{2\tau\sqrt{\ln 2}}{\Delta \nu_D} \quad (3.14)$$

Zur Bestimmung der Apparatefunktion wird vor dem Beginn und am Ende einer Messserie mit dem Raman-Spektrometer eine Messung in reiner, trockener Luft durchgeführt. Der in der Atmosphäre enthaltene und vom Laser angeregte Stickstoff führt zu dem in den vorherigen Abbildungen 3.8 und 3.7 gezeigten Raman-Signal. Ist die Temperatur der Luft im Probevolumen bekannt (üblicherweise Raumtemperatur, gemessen mit einem Thermoelement), kann das Stickstoff Stick Spektrum mittels RAMSES bei der gleichen Temperatur berechnet werden.

Die Apparatefunktion wird ermittelt, indem der Funktionsparameter a der Voigt-Funktion so angepasst wird, dass die Summe der Fehlerquadrate zwischen dem gefalteten Stick Spektrum und dem experimentellen Stickstoff Spektrum minimal wird (Zielfunktion). Das genannte Optimierungsproblem wird von einem Algorithmus⁵² gelöst, der auf dem Nelder-Mead-Verfahren basiert [127]. Zusätzlich zum Voigt-Parameter wird in diesem Schritt auch eine globale Verschiebung des Raman-Shifts und ein Skalierungs-Faktor optimiert, um Unsicherheiten bei der Wellenlängen-Zuordnung (vgl. Kapitel 3.3.1) oder der Hintergrund-Korrektur (vgl. Kapitel 3.3.3) auszugleichen.

Im ersten Schritt wird die Apparatefunktion mit jeweils willkürlichen Startparametern erstellt. Jeder Stick wird dann mit dieser Funktion gefaltet und mit den anderen addiert, um das quasi-kontinuierliche Spektrum zu erhalten. Sowohl das experimentelle als auch das simulierte Spektrum werden anschließend auf ihre integrierte Intensität normiert (vgl. Gleichung 3.7). Weichen die beiden Integral-Werte voneinander ab, wird das simulierte Spektrum zusätzlich mit dem bereits

⁵¹ a wird größer, wenn der Anteil der Druck-Verbreiterung zunimmt.

⁵² Matlab R2020b, `fminsearch`

genannten Skalierungs-Faktor multipliziert. Das simulierte Spektrum wird dann vom experimentellen Spektrum subtrahiert, um die Residuen zu berechnen. Der Zielfunktionswert wird hierbei über die Summe der Fehlerquadrate berechnet. Zusätzlich sind die Fehlerquadrate mit der Signal-Varianz eines Pixels gewichtet, die sich über die Anzahl der Frames errechnet. Die Gewichtung der Residuen mit der Varianz der Frames hat den Vorteil, dass hohe Residuen im Q-branch weniger stark gewichtet werden als die Residuen im O- und S-branch, wodurch ein Gleichgewicht zwischen den branches entsteht. Basierend auf dem Zielfunktionswert variiert der Optimierer die Parameter und wiederholt die zuvor genannten Schritte, bis er konvergiert.

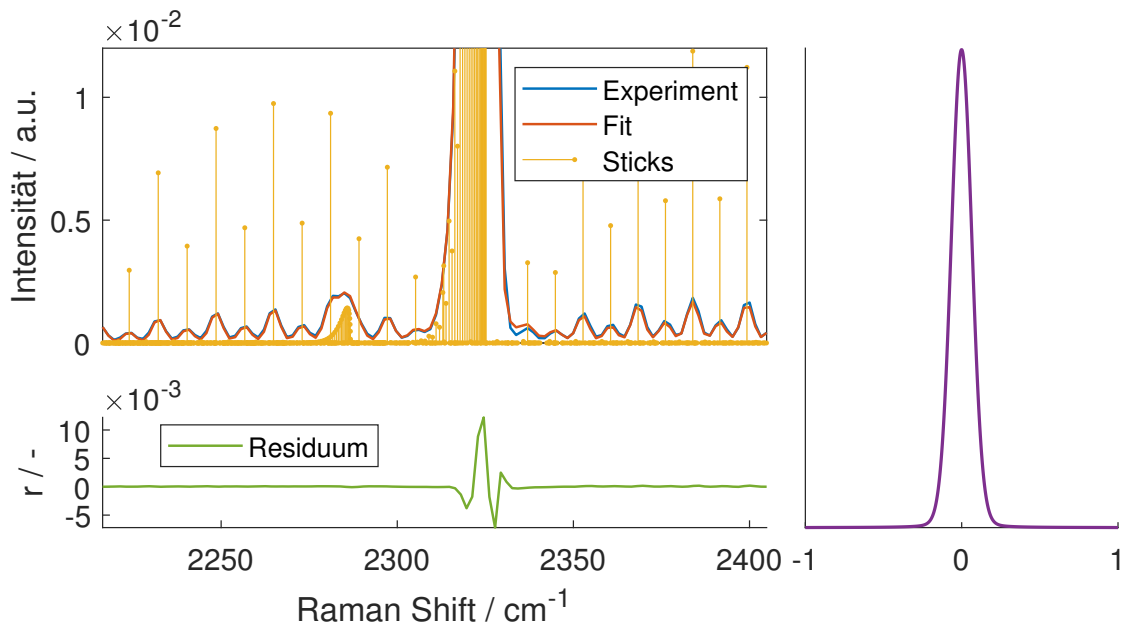


Abbildung 3.11: Ermittlung der Apparatefunktion anhand eines experimentellen Stickstoff Spektrums bei einer Temperatur von 302 K. Links oben: Experiment in blau, Sticks in gelb und mit der Apparatefunktion gefaltete Sticks in rot. Links unten: Absolutes Residuum r zwischen experimentellem und gefaltetem Spektrum. Rechts: Voigt Apparatefunktion.

Die Pixel des CCD-Sensors diskretisieren das Raman-Spektrum in Abhängigkeit der Pixel-Position. Mathematisch handelt es sich hierbei um eine stückweise Integration des experimentellen Spektrums an der jeweiligen Pixel-Position bzw. Pixel-Breite. Der Optimierungsalgorithmus bildet dieses Verhalten durch eine stückweise Interpolation ab, wobei die gewählte Diskretisierung der Apparatefunktion um Größenordnungen höher (2000 Punkte pro Voigt-Funktion mit einer FWHM von ca. 4 cm^{-1} bzw. $0,15 \text{ nm}$) als die tatsächliche Pixel-Diskretisierung ist, um Diskretisierungsfehler zu vermeiden. Abbildung 3.11 zeigt beispielhaft

die Ermittlung der Apparatefunktion anhand eines experimentellen Stickstoff Spektrums.

Eine weitere Methode für die Bestimmung der Apparatefunktion ist die Verwendung der Neon-Linien einer Spektral-Lampe. Der Vorteil liegt darin, dass die Messdaten aus der Wellenlängen-Kalibration bereits vorliegen (vgl. Kapitel 3.3.1). In der vorliegenden Arbeit wird diese Variante nicht verwendet, da Versuche gezeigt haben, dass Abnutzungserscheinungen der Spektral-Lampe sowie thermische Schwankungen und eine ungenaue Position im Probevolumen signifikante Abweichungen in der ermittelten Apparatefunktion bewirken. Weiterhin sind bei dieser Methode die experimentellen Einflüsse wie die der Laser-Anregung (Laser-Linienbreite und Form des Laserstrahls) nicht enthalten.

Temperatur Fitting

In den vorherigen Kapiteln wurden die Schritte erläutert, welche zur Temperaturbestimmung über das experimentelle Stickstoff Raman-Signal benötigt werden. Hierzu zählen die Berechnung der Stick Spektren bei verschiedenen Temperaturen sowie die Ermittlung der Apparatefunktion.

Die weiterführenden Schritte zum Bestimmen der Temperatur gestalten sich wie folgt. In einem ersten Schritt werden alle Stick Spektren im relevanten Temperaturbereich des Experiments mit der Apparatefunktion gefaltet und gespeichert. Anschließend wird ein Temperaturbereich definiert (z. B. ± 100 K), dessen Mittelwert der mit den Thermoelementen gemessenen Temperatur entspricht. Innerhalb dieses Temperaturbereichs werden die synthetischen Stick Spektren mit dem experimentellen Raman-Spektrum in Schritten von 10 K über eine Subtraktion verglichen. Der Zielfunktionswert ist auch hier wieder die Summe der Fehlerquadrate, gewichtet mit der Signal-Varianz des entsprechenden Pixels. Da es zwischen den Kalibrierdaten (reine Luft, Raumtemperatur) und den experimentellen Daten (Stickstoff und Kohlenwasserstoffe, hohe Temperaturen) zu minimalen optischen Verschiebungen (eng. *drifts*) kommen kann, wird in diesem Schritt erneut der Skalierungs- und Wellenlängenverschiebungs-Faktor optimiert (vgl. Kapitel 3.3.5). Die Temperatur bzw. das synthetische Spektrum mit dem kleinsten Funktionswert wird für die nachfolgenden Schritte verwendet.

Im nächsten Schritt wird das Verfahren wiederholt, nun aber in Schritten von 1 K und für einen kleineren Temperaturbereich, gleichmäßig verteilt um die im ersten Schritt ermittelte Temperatur. Auch in diesem zweiten Schritt wird der kleinste Funktionswert als Kriterium für die zu ermittelnde Temperatur verwendet. Ist diese ermittelt, werden hier zusätzlich zu dem Skalierungs- und Wellenlängenverschiebungs-Faktor die Parameter der Apparatefunktion optimiert, um temperaturabhängige Effekte zu berücksichtigen. Damit werden geringfügige optische Drifts des Versuchsaufbaus bei höheren Temperaturen berücksichtigt

bzw. korrigiert. Hierbei ist anzumerken, dass die Änderung der Voigt-Parameter der Apparatefunktion (vgl. Gleichung 3.12) in Bezug auf die Ausgangswerte für alle Messungen und Temperaturen eine geringe Standardabweichung im Bereich von 0,05 % für den Gauß-Anteil und 0,03 % für den Lorentz-Anteil besitzt. Weichen die Parameter der Apparatefunktion von den vorherigen ab, werden die Sticks mit den neuen Parametern gefaltet und die Temperatur mit dem bereits genannten Verfahren erneut ermittelt. Weicht die neue Temperatur mit dem niedrigsten Funktionswert von der vorherigen (mit den Ursprungs-Parametern der Apparatefunktion) ab, werden die zuvor genannten Schritte wiederholt, bis die gefundene Temperatur auf einen Wert konvergiert. Konvergiert die Temperatur nicht innerhalb von ca. drei Iterationen und wechselt zwischen zwei benachbarten Temperaturen, wird das Verfahren abgebrochen. Für den Fall, dass die Temperaturen konvergieren wird diese Temperatur für die nachfolgenden Auswertungen der Raman-Spektren verwendet.

Das genannte Verfahren ermöglicht damit eine nicht-intrusive Temperaturbestimmung mit einer Genauigkeit von ca. ± 10 K [128]. Unter der Annahme, dass der Stickstoff und der zu untersuchende Kohlenwasserstoff homogen gemischt und damit gleichmäßig aufgeheizt sind, wird diese Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Temperaturen verwendet.

3.3.6 Experimentelle Stick Spektren

Die mit dem CW Raman-Spektrometer charakterisierten Raman-Spektren sind durch Anwendung der zuvor beschriebenen Verfahren bereits so weit korrigiert bzw. kalibriert (z. B. Transmission, Hintergrund etc.), dass ein qualitativer Vergleich der experimentellen Daten z. B. mit Literaturdaten möglich ist.

Um die erzeugte Spektren-Bibliothek jedoch auch für die Auswertung von Raman-Daten verwenden zu können, die in Flammen gemessen wurden, müssen sie die folgenden zwei Anforderungen erfüllen. Erstens muss die spektrale Form der Raman-Spektren nicht nur bei den in dieser Arbeit untersuchten, diskreten Temperaturen, sondern bestenfalls auch bei allen Zwischen-Temperaturen (z. B. in 1 K-Schritten) in der Spektren-Bibliothek vorliegen. Zweitens muss die spektrale Form der Raman-Spektren auch auf andere experimentelle Prüfstände übertragbar sein, da das in dieser Arbeit beschriebene CW Raman-Spektrometer nicht für Messungen in Flammen geeignet ist.

Zusammengefasst sind die zuvor genannten Anforderungen also darin begründet, dass unabhängig davon, ob ein spektraler Fit [32] oder die Hybrid-Matrix-Inversionsmethode (MI) [34] für die Auswertung von Raman-Spektren aus Flammen verwendet wird, andere Prüfstände abweichende experimentelle Eigenschaf-

ten wie z. B. spektrale und optische Auflösung, Dispersion, Wellenlängenbereich usw. besitzen.

Um diese beiden Anforderungen an die Spektren-Bibliothek zu erfüllen, wurde im Rahmen dieser Arbeit der RESTIFI-Algorithmus (*Reversed Stick Fit*) entwickelt. Dieser Algorithmus hat zum Ziel, die experimentellen Daten bzw. die Raman-Spektren bei der jeweiligen Temperatur in der Spektren-Bibliothek als Summe einzelner, synthetischer Sticks zu modellieren. Die Amplitude und spektrale Lage der Sticks wird ermittelt, indem alle zuvor definierten Sticks mit der Apparatefunktion gefaltet und aufsummiert werden, um möglichst gut der experimentellen, stetigen Raman-Signalintensität zu entsprechen. Jeder der einzelnen Sticks wird mit demselben Apparate-Profil gefaltet, dessen Voigt-Parameter bereits mit der in Kapitel 3.3.5 beschriebenen Methode bestimmt wurden.

Da es sich hierbei gewissermaßen um die Umkehrfunktion der in Kapitel 3.3.5 beschriebenen Methode zur Ermittlung der Apparatefunktion handelt, wird das Verfahren als *Reversed Stick Fit* bezeichnet. Hierbei gilt es zu beachten, dass die nachfolgend beschriebenen Sticks nicht auf quantenmechanischen Berechnungen (wie bei N_2 bzw. RAMSES) beruhen und damit keine physikalische Darstellung von molekularen Rotations- und Schwingungsübergängen sind (vgl. Kapitel 3.3.5). Um Verwechslungen zu vermeiden, werden die mit diesem Verfahren ermittelten Sticks fortan als *RESTIFI-Sticks* bezeichnet.

Die spektrale Auflösung der Spektren-Bibliothek ist um einen Faktor von ca. 8,25 höher wie die spektrale Auflösung des gepulsten Raman-Spektrometers, das im Rahmen dieser Arbeit für die Untersuchung von Flammen verwendet wird (vgl. Tabellen 3.1 und 3.2). Damit können die Raman-Spektren bzw. die ermittelten RESTIFI-Sticks der Spektren-Bibliothek, durch eine Faltung mit einer Apparatefunktion mit höherer FWHM bzw. niedrigeren spektralen Auflösung, auf Spektren eines anderen experimentellen Raman-Spektrums übertragen werden.

Die Position eines jeden RESTIFI-Sticks entspricht der Stelle eines jeden Datenpunktes bzw. Pixels. Über die Faltung eines einzelnen RESTIFI-Sticks mit dem Voigt-Profil trägt dieser in Bezug auf die aufsummierte experimentelle Intensität nicht nur zum Datenpunkt an seiner eigenen spektralen Position, sondern auch auf alle anderen Datenpunkte bei. Bei mehreren benachbarten Pixeln in spektraler Richtung muss die Amplitude jedes RESTIFI-Sticks also so gewählt werden, dass die Summe aller gefalteten RESTIFI-Sticks der Intensität der experimentellen Spektren entspricht. Dieses Optimierungsproblem lässt sich mathematisch wie folgt beschreiben:

$$f(x) = \frac{1}{2} \|Ax - b\|_2^2 \rightarrow \min \quad (3.15)$$

Hier wird die zu minimierende Funktion $f(x)$ über den Wert der quadrierten euklidischen Norm definiert, welcher minimiert werden soll. Dabei ist A eine Matrix,

welche das Voigt-Profil beschreibt und x ist der Vektor, welcher der Amplitude des jeweiligen RESTIFI-Sticks entspricht. Die Signalintensität der experimentellen Daten wird über b beschrieben. Da es sich um ein glattes und konvexes Optimierungsproblem handelt, bietet sich zur Lösung des Problems ein Gradientenabstiegsverfahren an. Der Gradient der Funktion $f(x)$ ergibt sich dementsprechend zu:

$$\nabla f(x) = A^T \cdot (Ax - b) \quad (3.16)$$

Aus Gleichung 3.16 ergibt sich der Schritt des Gradientenabstiegs zu:

$$x_{(k+1)} = x_k - \left[A^T \cdot (Ax_k - b) \right] \cdot \epsilon \quad (3.17)$$

Hierbei ist ϵ ein Parameter, um die Schrittweite des Gradientenabstiegs zu beeinflussen. Eine kleinere Schrittweite führt unter Umständen zu einem geringeren Funktionswert, wobei eine größere Schrittweite den minimal möglichen Funktionswert mit weniger Iterationsschritten k und damit schneller erreicht. Der Gradientenabstieg wird über k Schritte iteriert, bis die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\|x_{k+1} - x_k\| < 0 \quad (3.18)$$

Abbildung 3.12 zeigt das Ergebnis des zuvor beschriebenen Optimierungsverfahrens beispielhaft anhand eines experimentellen Stickstoff-Spektrums bei 306 K.

Die Ermittlung der RESTIFI-Sticks wurde hier nur für einen kleinen spektralen Bereich durchgeführt, der sowohl die Q-branch als auch die O- und S-branch des Stickstoff Raman-Spektrums enthält. Im oberen Bereich der Abbildung ist zunächst (im Hintergrund) das experimentell detektierte Raman-Spektrum bei Raumtemperatur gezeigt. Durch die Optimierung und Superposition der in grün dargestellten RESTIFI-Sticks erhält man das in rot dargestellte synthetische Spektrum. Zur Visualisierung der RESTIFI-Stick-Amplituden ist nur die Q-branch (oben links) sowie das gesamte Spektrum mit einer geänderten Skalierung (mittig) dargestellt. Weiterhin sind sowohl die RESTIFI-Sticks als auch das experimentelle Spektrum auf ihre jeweils höchste Intensität normiert. Der untere Teil von Abbildung 3.12 zeigt das absolute Residuum (lila) zwischen dem experimentellen und dem synthetischen Spektrum. Die maximale Abweichung von unter 1 % liegt hier im gleichen Bereich wie das Residuum der Apparateprofil-Bestimmung (vgl. Abbildung 3.11) und kann auch durch eine höhere Anzahl an RESTIFI-Sticks oder eine kleinere Schrittweite nicht wesentlich reduziert werden.

Die Anwendung dieses Optimierungsverfahrens auf die bei den diskreten Temperaturen gemessenen Raman-Spektren ergibt unterschiedliche Amplituden für jeden RESTIFI-Stick am jeweils gleichen spektralen Ort (bei verschiedenen Temperaturen). Für die Erstellung einer temperaturabhängigen Spektren-Bibliothek

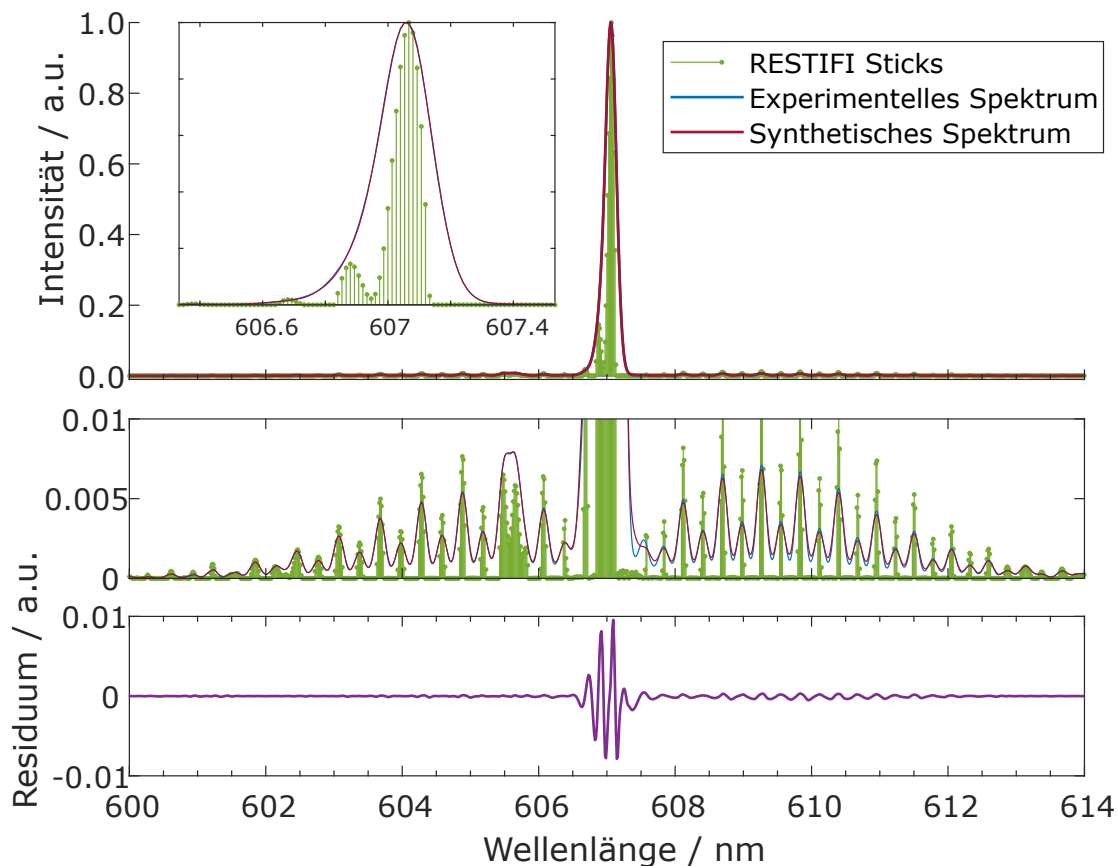


Abbildung 3.12: Grafische Darstellung des RESTIFI-Algorithmus. Oben: Experimentelles Stickstoff Raman-Spektrum mit optimierten RESTIFI-Sticks und zugehörigem synthetischem Spektrum. Mitte: Gleiches Spektrum skaliert auf 1% der jeweils maximalen Intensität. Unten: Absolutes Residuum zwischen experimentellem und synthetischem Spektrum.

werden diese Amplituden-Werte nun durch ein Polynom dritter Ordnung in der Temperatur-Achse angenähert. Durch Faltung und Aufsummierung der RESTIFI-Stick-Amplituden an anderen als den Spektren-Bibliothek-Stützpunkten der Polynomfunktion werden synthetische Spektren bei anderen als den experimentellen Temperaturen erzeugt. Darüber hinaus ermöglicht die Faltung der RESTIFI-Sticks mit Voigt-Parametern aus einem anderen Versuchsaufbau die Übertragung der temperaturabhängigen spektralen Form dieser Arbeit auf andere Experimente.

Abbildung 3.13 zeigt das Ergebnis der zuvor beschriebenen Interpolation. Hierfür wurde, erneut am Beispiel des Stickstoff Raman-Spektrums, der RESTIFI-Algorithmus auf experimentelle Spektren bei verschiedenen Temperaturen angewendet. Die damit ermittelten Amplituden der RESTIFI-Sticks wurden anschließend genutzt, um ein Polynom dritter Ordnung in der Temperatur-Achse anzunä-

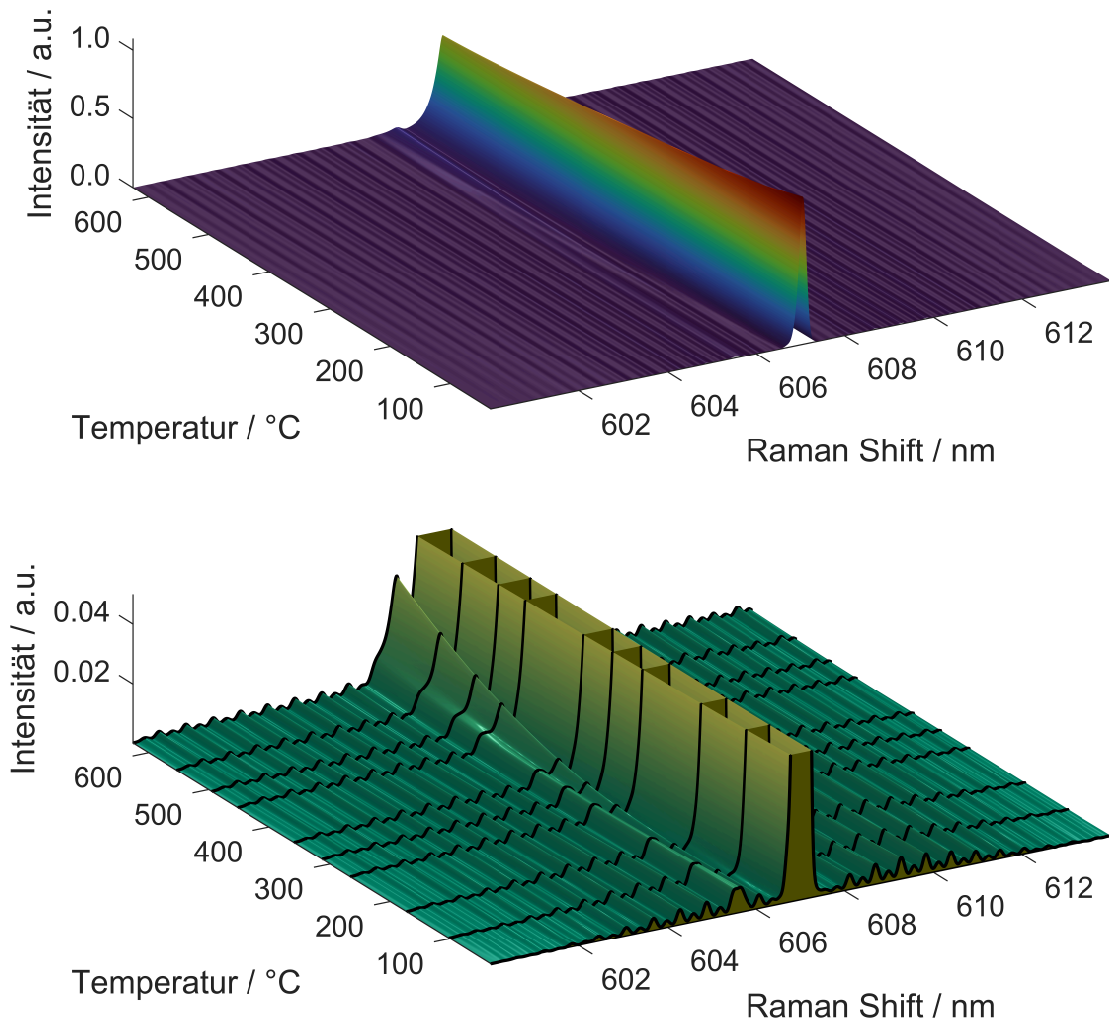


Abbildung 3.13: Oben: 3D-Oberfläche des experimentellen Stickstoff Raman-Spektrums im Raman-Shift Bereich von 600 bis 614 nm. Der Farbverlauf kennzeichnet die Intensität, welche auf den höchsten Wert bei einer Temperatur von 33 °C normiert ist. Unten: Intensität normiert auf 5%, die experimentellen Spektren sind mit schwarzen Linien gekennzeichnet.

hern. Die Werte des für jeden RESTIFI-Stick angenäherten Polynoms entsprechen nun den Amplituden der RESTIFI-Sticks zwischen den Stützpunkten. Dargestellt ist ein dreidimensionales Oberflächen-Diagramm, das man über die Faltung und Superposition aller RESTIFI-Sticks in 1 K-Schritten erhält. Auf der x-Achse ist hier der Raman-Shift aufgetragen und die y-Achse kennzeichnet die Temperatur. Die

Intensität ist auf der z-Achse angegeben und die Werte sind normiert auf die höchste Intensität bei 33 °C. Im unteren Bereich von Abbildung 3.13 ist das gleiche Oberflächen-Diagramm abgebildet, wobei die Intensität auf 5 % skaliert (Stickstoff Q-branch ist abgeschnitten) und die Farbgebung geändert ist. Weiterhin sind die experimentellen Stützpunkt-Spektren mit schwarzen Linien gekennzeichnet. So wird der temperaturabhängige Verlauf der interpolierten Intensität am Beispiel der für Stickstoff charakteristischen Bande (Übergang der Vibrationsquantenzahl von $v = 1$ auf $v = 2$ bei höheren Temperaturen) bei einem Raman-Shift von ca. 606 nm sichtbar, welche bei steigender Temperatur zunehmend die Q-branch des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ Isotops (bei einem Raman-Shift von ca. 605,5 nm) überlagert.

Die Anwendung des RESTIFI-Algorithmus auf alle Spezies der Spektren-Bibliothek ermöglicht damit die Auswertung von Raman-Daten, die mit einem anderen Raman-Spektrometer und bei anderen Temperaturen (z. B. in Flammen) detektiert wurden.

Die adiabatische Flammentemperatur einer stöchiometrischen Ethanol-Flamme⁵³ beträgt $T_{ad} = 2242$ K. Bei der in Kapitel 6 beschriebenen temperaturabhängigen Charakterisierung der verschiedenen Intermediate liegen die maximalen Temperaturen, bedingt durch apparative Limitierungen, im Bereich zwischen 826 K und 995 K (vgl. Kap. 4.1). Die temperaturabhängigen Raman-Spektren müssen also für die spätere Detektion der Intermediate in Flammen-Regionen mit hoher Temperatur entsprechend erweitert werden.

Wie bereits in Kapitel 1.2 erläutert wurde, gibt es keine adäquaten Modelle, welche die spektrale Form der Raman-Spektren von langkettigen Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen verlässlich vorhersagen können. Aus diesem Grund werden auch hierfür die zuvor erstellten RESTIFI-Sticks genutzt, um die spektrale Form der Raman-Spektren für die spätere Identifizierung im gesamten Verbrennungsprozess nutzen zu können. Dazu werden die bereits ermittelten Polynome eines jeden RESTIFI-Sticks über die letzte Stützstelle (bei der höchsten Temperatur der Charakterisierung) hinaus verlängert. Dabei wird der Wirkungsquerschnitt des Kohlenwasserstoffs in dem jeweiligen spektralen Bereich integriert (vgl. Gl. 2.41 in Kap. 2.4 und Abb. 6.18 in Kap. 6.6). Anschließend wird die stark vereinfachte Annahme getroffen, dass sich der differentielle Wirkungsquerschnitt des jeweiligen Moleküls wie der eines zweiatomigen Moleküls verhält. Diese zweiatomigen Moleküle kann man (ebenfalls stark vereinfacht) als harmonischen Oszillator betrachten, wodurch sich die Änderung des differentiellen Wirkungsquerschnitts

⁵³ Berechnet mit Cantera unter der Verwendung des ELTE-Mechanismus [36].

in Abhängigkeit der Temperatur und der Anregungswellenlänge für die Q-branch berechnen lässt [84, 88]:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_Q = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)_Q \frac{1 - e^{(-hc\omega_e/kT_0)}}{1 - e^{(-hc\omega_e/kT)}} \quad (3.19)$$

Die Änderung des differentiellen Wirkungsquerschnitts in Bezug zu einer Referenztemperatur T_0 ist damit allein von der Temperatur T und der harmonischen Schwingungsfrequenz ω_e abhängig. Für ω_e wird bei jedem Kohlenwasserstoff der Raman-Shift der maximalen Intensität der Q-branch verwendet ($\omega_e = \nu_{vib}/c$). Unter dieser Annahme können die Amplituden der RESTIFI-Sticks des jeweiligen Kohlenwasserstoffs zu noch höheren Temperaturen erweitert werden. Hierbei gilt es zu beachten, dass diese Erweiterung auf einer sehr starken Vereinfachung beruht und die somit ermittelten spektralen Formen und Wirkungsquerschnitte mit nicht genau zu spezifizierenden Unsicherheiten behaftet sind.

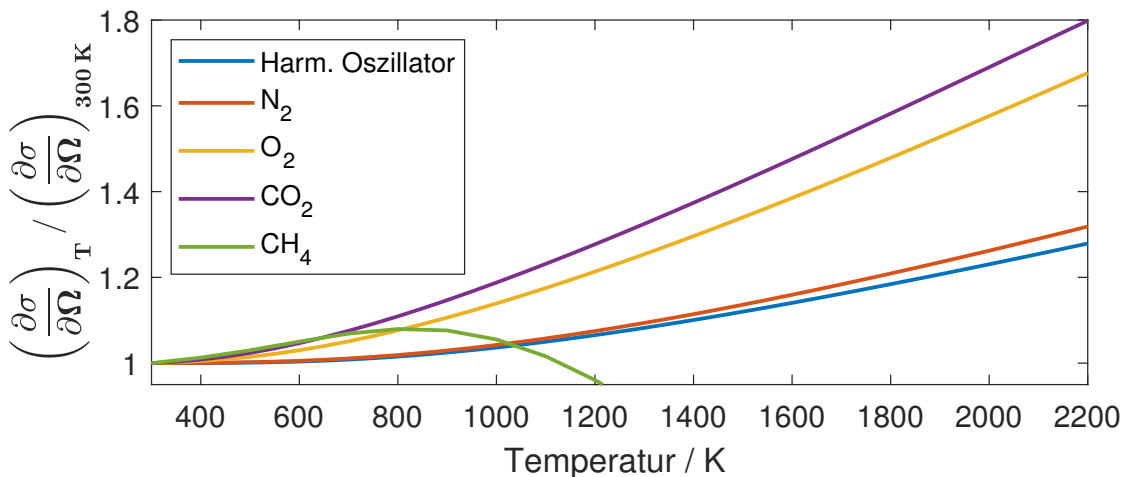


Abbildung 3.14: Simulierte Temperaturabhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts verschiedener Spezies sowie eines harmonischen Oszillators (N₂, blau). Die Wirkungsquerschnitte sind jeweils auf den Wert bei 300 K normiert.

Diese Unsicherheiten können jedoch mit Hilfe von Abbildung 3.14 eingeordnet werden, in der die Temperaturabhängigkeit des auf 300 K normierten differentiellen Wirkungsquerschnitts verschiedener Spezies im Vergleich zum vereinfachten Modell des harmonischen Oszillators von N₂ (vgl. Gl. 3.19) dargestellt ist. Die Temperaturabhängigkeit der integrierten und normierten differentiellen Wirkungsquerschnitte von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid wurde mit RAMSES berechnet. Der integrierte und normierte differentielle Wirkungsquerschnitt von Methan wurde mit dem von Richard et al. [35] entwickelten Modell berechnet und zeigt einen stark abfallenden Wert bei höheren Temperaturen. Wie bereits

in Kapitel 1.2 erläutert, lässt das auf eine limitierte Anzahl an inkludierten Übergängen schließen, was die Verwendung dieser Daten in der vorliegenden Arbeit auf die in Kapitel 3.4.5 erläuterte Methode zur Bestimmung der Apparatefunktion beschränkt.

3.4 Datenauswertung Flammen

In Analogie zu den in Kapitel 3.3 getroffenen Aussagen, müssen auch die Daten des gepulsten Raman-Spektrometers (vgl. Kapitel 3.2) vor der Auswertung mehrere Kalibrations- und Bearbeitungsschritten durchlaufen. Einige Schritte basieren auf den gleichen Verfahren und Algorithmen wie die der Datenauswertung des CW Raman-Spektrometers (vgl. Kapitel 3.3). Dennoch unterscheiden sich die Messdaten in ihrer Struktur, dem Umfang (2 x Raman und 1 x Rayleigh) und der zusätzlichen räumlichen Koordinate. Aus diesem Grund sind in den nachfolgenden Kapiteln 3.4.1 bis 3.4.6 die einzelnen Kalibrations- und Bearbeitungsschritte aufgeführt.

3.4.1 Spektrale Zuordnung

Im Gegensatz zur Wellenlängen-Kalibrierung des CW Raman-Spektrometers (vgl. Kapitel 3.3.1) kann beim gepulsten Raman-Spektrometer aufgrund der deutlich niedrigeren spektralen Auflösung allein auf die Verwendung einer Neon-Spektral-Lampe⁵⁴ zurückgegriffen werden. Allerdings besitzt das gepulste Raman-Spektrometer im Gegensatz zum CW Raman-Spektrometer keinen Eintrittsspalt, welcher vorrangig die spektrale Auflösung der Neon-Linien bestimmen würde. Deswegen wird für die Wellenlängen-Zuordnung ein mechanischer Spalt (Breite: 100 μm) in der Ebene des Lasers platziert und von der Rückseite mit der Spektral-Lampe beleuchtet. Die Wellenlängen-Kalibrierung erfolgt in identischer Weise für beide Raman-Kameras (LD und HD) und mit den gleichen Algorithmen wie in Kapitel 3.3.1.

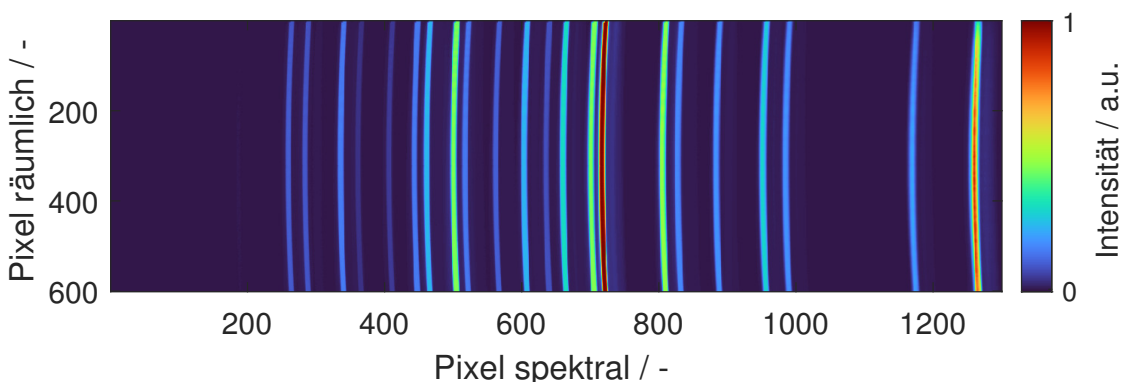


Abbildung 3.15: Neon-Linien auf dem CCD-Sensor der LD Raman-Kamera.

⁵⁴ LOT-Oriel, LSP032

Der bereits beschriebene Bowing-Effekt findet sich auch in den Messdaten des gepulsten Raman-Spektrometers wieder (vgl. Abbildung 3.15). Im Gegensatz zu den Daten des CW Raman-Spektrometers wird der Bowing-Effekt hier nicht korrigiert, da man die von der räumlichen Koordinate abhängige Wellenlängen-Zuordnung für die spätere Auswertung benötigt.

3.4.2 Hotpixel

Wie auch die CCD-Sensoren der Kameras im CW Raman-Spektrometer sind die CCD-Sensoren im gepulsten Raman-Spektrometer anfällig für die kosmische Strahlung, welche hauptsächlich scharfe, nicht physikalische Peaks mit hoher Intensität in den gemessenen Daten verursacht. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich bei den Daten der beiden Raman-Kameras um Langzeitbelichtungen von mehreren hundert Sekunden (vgl. Tabelle C.3 in Anhang C). Das bedeutet jedoch, dass z. B. der in Kapitel 3.3.2 beschriebene Median-Filter oder andere statistisch basierte Filter für die Erkennung von Hotpixeln in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet werden können. Aus diesem Grund wird für die Bereinigung der Hotpixel in den Raman-Daten des gepulsten Raman-Spektrometers ein für die zweidimensionale Bildverarbeitung entwickelter Algorithmus verwendet (*Block-Matching and 3D-filtering*, BM3D [129]). Dieser Filter arbeitet mit einer 3D-Transformation von mehreren Pixel-Blöcken, einer Verkleinerung des Transformationsspektrums und einer anschließenden inversen 3D-Transformation. Da die sich die Peaks der Raman-Spektren im Gegensatz zu den Hotpixeln nicht auf einen Pixel beschränken, können letztere durch die zuvor beschriebene Gruppierung von Pixel-Blöcken effizient detektiert und korrigiert werden. Die Frames der Rayleigh-Kamera werden hingegen mit der in Kapitel 3.3.2 erläuterten Methode um Hotpixel bereinigt.

3.4.3 Räumliche Zuordnung

Wie bereits im vorherigen Kapitel 3.4.1 erläutert, ist die räumliche Koordinate für die Auswertung der Messdaten des gepulsten Raman-Spektrometers von zentraler Bedeutung. Da die Raman- und Rayleigh-Streuung in einem 6 mm langen Probevolumen detektiert wird (vgl. Kapitel 3.2.2), können die späteren Spektren über die nachfolgend beschriebene Kalibration einer absoluten räumlichen Koordinate in diesem Probevolumen zugeordnet werden. Weiterhin dient die gleichzeitige, räumliche Kalibration aller drei Kameras (LD, HD und Rayleigh) als Referenz bei der Zuordnung von Spektren und Rayleigh-Daten.

Um den jeweiligen Pixeln der LD und HD Raman-sowie der Rayleigh-Kamera eine räumliche Koordinate zuzuordnen, wird eine sog. *Punktmaske* im Probevolumen platziert und rückseitig mit einer breitbandig emittierenden Taschenlampe

(in einem Abstand von ca. 1 m) beleuchtet. Die Punktmaske⁵⁵ besteht aus einer 2" großen Scheibe, auf der insgesamt 73 Bohrungen angebracht sind. Ausgehend von einer zentralen Bohrung, befinden sich weitere Bohrungen mit unterschiedlichen Abständen in horizontaler und vertikaler Richtung. Diese Bohrungen werden als Punkte bzw. Linien auf allen drei Kameras abgebildet und werden mit Hilfe des bereits genannten Algorithmus durch ein Polynom dritten Grades angenähert. Abbildung 3.16 zeigt beispielhaft das Signal der Punktmaske auf dem CCD-Sensor der LD Raman-Kamera. Ausgehend von der zentralen Linie (Pixel räumlich: 340 - 350) beträgt die Separation der Linien bzw. Bohrungen auf der Punktmaske in Richtung der absteigenden Pixel-Zahlen 0,25 mm. In Richtung der aufsteigenden Pixel-Zahlen beträgt die Separation 0,5 mm.

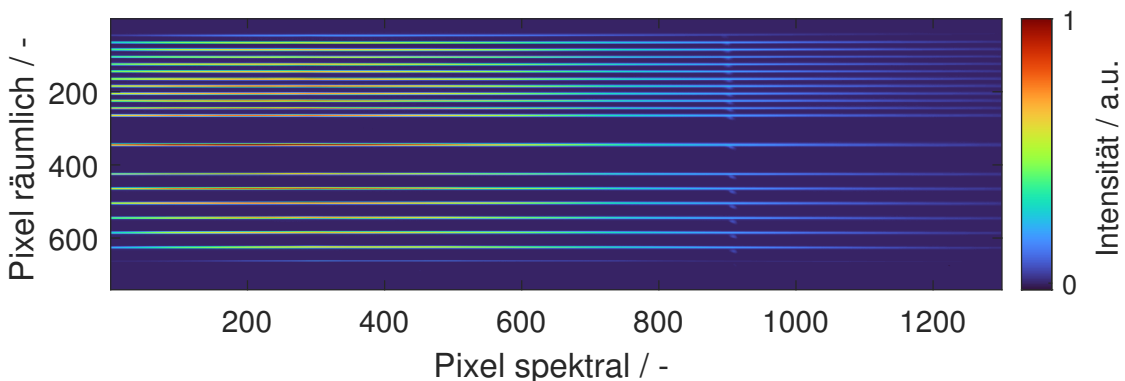


Abbildung 3.16: Punktmasken-Linien auf der LD Raman-Kamera.

Über die Pixel-Größe bzw. -Anzahl auf dem Sensor und die Zuordnung der räumlichen Koordinaten der entsprechenden Kamera werden die Vergrößerungsfaktoren V berechnet. So beträgt die tatsächliche, optische Vergrößerung⁵⁶ auf der LD Kamera 1,6 und auf der HD Kamera 1,51. Auf der Rayleigh-Kamera wird das Probevolumen mit einem Vergrößerungsfaktor von $V = 2$ abgebildet.

3.4.4 Transmission

Die für das CW Raman-Spektrometer getroffenen Aussagen und Gegebenheiten zur wellenlängenabhängigen Transmission (vgl. Kapitel 3.3.4) treffen auch für das gepulste Raman-Spektrometer und dessen Signale auf den CCD-Sensoren der LD und HD Kamera zu. Dementsprechend wird auch hier für die Korrektur der wellenlängenabhängigen Transmission eine homogene und kalibrierte Lichtquelle⁵⁷

⁵⁵ Material: Messing, $\varnothing = 2''$, Dicke: 0,5 mm, Bohrungs- $\varnothing = 0,08 + 0,005$ mm drahterodiert

⁵⁶ Die über die Brennweiten der verwendeten Foto-Objektive theoretisch berechnete Vergrößerung $V = f_2/f_1$ beträgt für beide Kameras $V = 1.5882$

⁵⁷ Gigahertz Optik UMBB-300 / LPS-100-BT

im Probevolumen platziert und für jeden Pixel ein Transmissionsfaktor berechnet. Begründet durch die Ähnlichkeit zu Abbildung 3.9 in Kapitel 3.3.4 wird an dieser Stelle auf eine beispielhafte Abbildung sowie weitere Erläuterungen verzichtet.

3.4.5 Apparatfunktionen

In Kapitel 3.3.6 wurde bereits erläutert, dass die Raman-Spektren in der Spektren-Bibliothek auf andere Experimente übertragen und diese damit ausgewertet werden können, wenn die RESTIFI-Sticks (vgl. Kapitel 3.3.6) mit der Apparatfunktion des entsprechenden Experiments gefaltet werden. Dementsprechend müssen auch die Apparatfunktionen der LD und HD Kamera des gepulsten Raman-Spektrometers ermittelt werden.

Für die Ermittlung der Apparatfunktion der LD Kamera des gepulsten Raman-Spektrometers besteht prinzipiell kein Unterschied zu dem Verfahren des CW Raman-Spektrometers. Auch hier wird vor und nach jedem Experiment eine Raman-Messung in reiner Luft durchgeführt. Das somit gemessene Raman-Signal des in der Luft enthaltenen Stickstoffs wird auch hier genutzt, um in Verbindung mit den über RAMSES berechneten Stick Spektren die Apparatfunktion bei der in der Luft gemessenen Temperatur zu ermitteln. Detaillierte Erläuterungen zu den Stick Spektren und den Algorithmen zur Ermittlung der Apparatfunktion sind in Kapitel 3.3.5 zu finden.

Für die Ermittlung der Apparatfunktion der HD Kamera ist das zuvor beschriebene Vorgehen nicht direkt anwendbar. Das ist darin begründet, dass das Raman-Signal des Stickstoffs aufgrund des HDG 631 Gitters und dessen Raman-Shift Bereichs nicht auf dem Sensor der HD Kamera abgebildet wird (vgl. Tabelle 3.2 in Kapitel 3.2.2). RAMSES ermöglicht zwar auch die quantenmechanische Berechnung weiterer di- und triatomarer Spezies wie z. B. CO_2 , O_2 oder H_2O , aber auch die Raman-Signale dieser Spezies liegen nicht in dem von der HD Kamera detektierten Raman-Shift Bereich und können damit auch nicht für die Ermittlung der Apparatfunktion verwendet werden. Die einzige Spezies, für die es bereits ein quantenmechanisches Modell zur Berechnung der Stick Spektren gibt und deren Raman-Signal auch von der HD Kamera detektiert wird, ist CH_4 . Aus diesem Grund wird zusätzlich zu den Luft Aufnahmen der LD Kamera vor und nach jedem Experiment eine Raman-Messung durchgeführt, bei der das Probevolumen mit Methan bei bekannter Temperatur (im Bereich der Raumtemperatur) durchströmt wird. Für die Simulation der CH_4 Sticks bei den entsprechenden Temperaturen werden die von Ba et al. [52] sowie Richard et al. [35] entwickelten Datenbanken verwendet. Damit basiert die Ermittlung der Apparatfunktion der HD Kamera auf dem gleichen Verfahren wie bei allen anderen Kameras, mit dem Unterschied, dass die Apparatfunktion über das Raman-Spektrum von CH_4 ermittelt wird. Ab-

Abbildung 3.17 zeigt das Stick-Spektrum sowie das experimentelle Raman-Spektrum von Methan auf der HD Kamera bei einer Temperatur von 294 K.

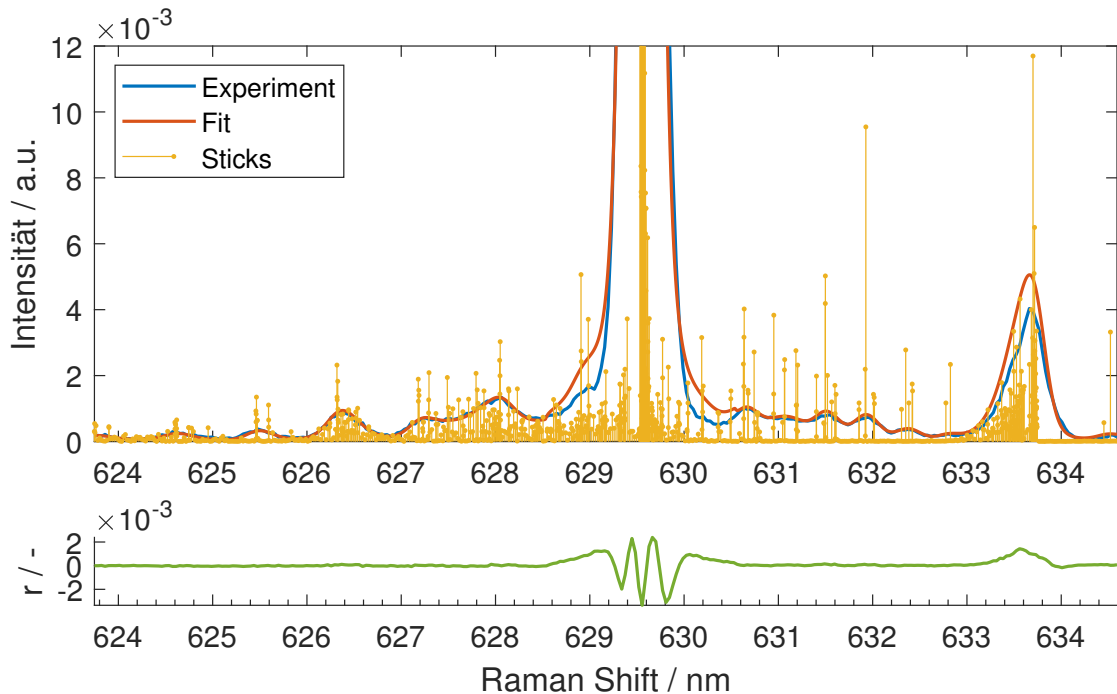


Abbildung 3.17: Ermittlung der Apparatefunktion der HD Kamera des gepulsten Raman-Spektrometers anhand eines experimentellen Methan-Spektrums bei einer Temperatur von 294 K. Oben: Experiment in blau, Sticks in gelb und mit der entsprechend angepassten Apparatefunktion gefaltete Sticks in rot. Unten: Absolutes Residuum r zwischen experimentellem und gefaltetem Spektrum.

3.4.6 Rayleigh-Thermometrie

Für die Auswertung der mit dem gepulsten Raman-Spektrometer detektierten Daten spielt neben der räumlichen und spektralen Kalibration vor allem auch die Bestimmung der lokalen Temperatur eine bedeutende Rolle. Hierfür gibt es verschiedenste Methoden, wobei sich bei den vorliegenden Daten z. B. auch wieder die bereits in Kapitel 3.3.5 beschriebene N_2 -Thermometrie anbieten würde. Bei Raman-Spektren von Flammen, bei denen keine signifikante Hintergrundstrahlung in den Daten enthalten ist und eine ausreichend hohe spektrale Auflösung des N_2 -Spektrums gegeben ist, eignet sich diese Methode gut für die Bestimmung der Temperatur. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber auch Raman-Spektren mit zum Teil sehr starker und nur schwer korrigierbarer Hintergrundstrahlung (z. B. durch C_2 -Fluoreszenz, vgl. Kap. 6.8) untersucht werden und die spektrale

Auflösung der LD Raman-Kamera vergleichsweise gering ist, würde die zuvor genannte Methode zu starken Unsicherheiten in der Temperaturbestimmung führen.

Aus diesem Grund kommt im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine andere Methode zum Einsatz, bei der die Temperatur über eine 1D-Simulation der im Experiment untersuchten Flamme bestimmt wird. Hierzu wird zunächst eine Cantera-Simulation [20] mit den Randbedingungen des Experiments durchgeführt. Die genannten Randbedingungen beinhalten die Brennstoff- und Luft-Massenströme des Experiments, die man aus den gemessenen und dokumentierten MFC-Werten erhält. Da diese Werte mit der Frequenz des Lasers (5 Hz) gespeichert werden und eine geringe Standardabweichung von $\sigma_{MFC} < 0,6\%$ besitzen, werden diese Werte für die Eingabe in die Simulation über die Dauer des Experiments gemittelt. Eine weitere Randbedingung für die Simulation ist die Temperatur des Brennstoff-Luft-Gemisches am Austritt der Brennerdüse. Diese wird vor jedem Experiment mit einem Thermoelement am Austritt des Brenners (ohne Flamme) gemessen. Geometrische Randbedingungen wie z. B. der Abstand der Düsen werden in der vorherigen Justage des Brenners ermittelt bzw. festgelegt. Weitere globale Randbedingungen wie beispielsweise der verwendete Reaktions- und Transportmechanismus sind für eine twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0,9$ in Tabelle C.1 in Anhang C zusammengefasst.

Das Ergebnis der 1D Simulation ist zunächst der über die Brenner-Achse räumlich aufgelöste Temperaturverlauf T_x sowie die Stoffmengenanteile x_i aller Spezies. Mit der Kenntnis der zuvor genannten Größen kann ein synthetisches Rayleigh-Signal $S_{Ray,x}$ mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$S_{Ray,x} = \frac{\sum_i x_{i,x} \cdot \sigma_{Ray,i}}{T_x} \quad (3.20)$$

In Gleichung 3.20 steht $\sigma_{Ray,i}$ für die Rayleigh-Wirkungsquerschnitte (eng. *cross section*) der jeweiligen Spezies und x für die räumliche Koordinate auf der Brenner-Achse. Diese molekulspezifischen Werte wurden der Literatur [30, 130] entnommen und sind in Tabelle C.2 in Anhang C dokumentiert.

Das Ergebnis aus Gleichung 3.20 ist damit ein simulierter Rayleigh-Signal-Verlauf auf der Brenner-Achse. Dieser kann nun mit dem tatsächlich im Experiment von der Rayleigh-Kamera detektierten Signal verglichen werden. Hierzu müssen zunächst die relativen räumlichen Koordinaten beider Datensätze (Experiment und Simulation) miteinander übereinstimmen. Die Differenz⁵⁸ kann aus Abweichungen der räumlichen Kalibration, durch beam steering, durch Fluktuationen der Flammenfront-Position (MFCs, äußere Störung, etc.) sowie durch

⁵⁸ In der vorliegenden Arbeit betrug diese Differenz maximal 205 μm .

nicht vollständig erfüllte Annahmen der Simulation (z. B. plug flow Geschwindigkeitsprofil) erfolgen. Für die Anpassung der Koordinaten wird in beiden Signalverläufen die Koordinate des maximalen Gradienten bestimmt. Anschließend wird die Koordinaten-Achse der Simulation so verschoben, dass die absoluten Koordinaten des jeweiligen maximalen Gradienten übereinstimmen. Der simulierte Temperaturverlauf wird ebenfalls verschoben und kann anschließend auf die Koordinaten-Achse des Experiments interpoliert werden.

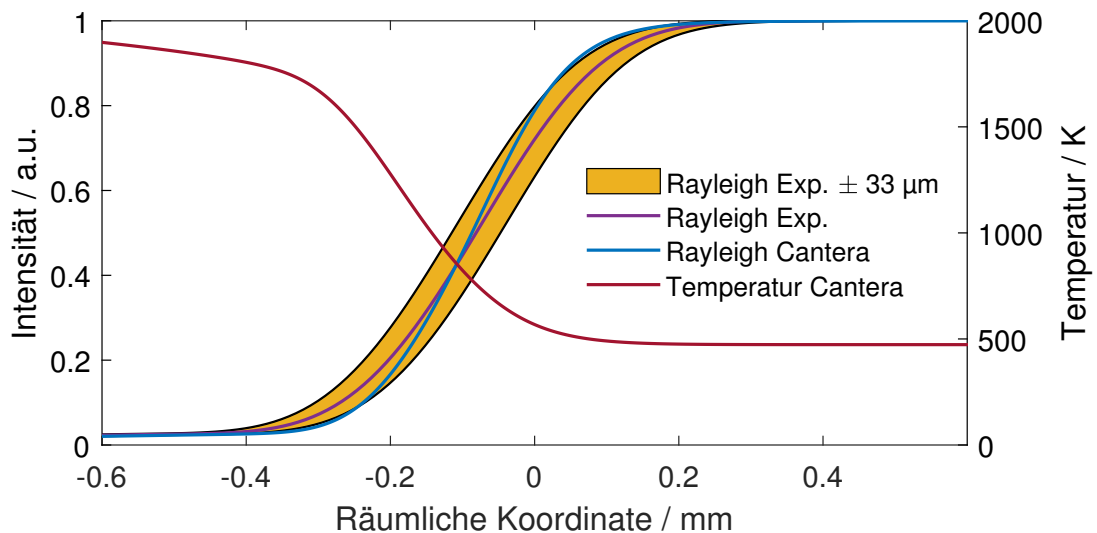


Abbildung 3.18: Temperaturbestimmung der twin-flame mit dem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$. Ordinate rechts: Temperatur der Simulation (rot). Ordinate links: Normierte und gemittelte Intensität des experimentellen (lila) sowie simulierten (blau) Rayleigh-Signals. Abszisse: Relative räumliche Koordinate.

Abbildung 3.18 zeigt beispielhaft die Bestimmung der lokalen Temperatur anhand eines experimentellen Rayleigh-Signalverlaufs aus einer Ethanol twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$. Bei den Rayleigh-Daten handelt es sich im Gegensatz zu den Raman-Daten nicht um eine Langzeitbelichtung sondern um zeitlich separierte Frames, die mit der Frequenz des Lasers (5 Hz) detektiert und gespeichert werden. Die zeitlichen bzw. räumlichen Fluktuationen der Flammenfront über die Dauer der Aufnahme sind in den Frames ersichtlich. Damit kann die Position des maximalen Gradienten für jeden Laserschuss ausgewertet und eine Standardabweichung berechnet werden. Die normalverteilte Standardabweichung für das Beispiel der mageren Ethanol twin-flame beträgt $\sigma = 33 \mu\text{m}$ (gelbe Fläche in Abb. 3.18). Es ist deutlich zu erkennen, dass der simulierte Rayleigh-Signalverlauf für das vorliegende Beispiel innerhalb dieser räumlichen Standardabweichung liegt. Die maximale Unsicherheit dieser Temperaturbestimmung wurde anhand der Flamme mit einem Äquivalenzverhältnis von

$\Phi = 3,50$ an der Stelle der größten Standardabweichung ($\pm 59 \mu\text{m}$) mit $\pm 97 \text{ K}$ bestimmt (vgl. Abb. D.10 in Anhang D.3).

Kapitel 4

Strömungsapparaturen zur Untersuchung von Raman-Spektren

Vereinzelte Inhalte sowie Abbildungen des Kapitels 4.1 wurden in veränderter Form bereits im "Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer" unter dem Titel "Development of a Raman spectrometer for the characterization of gaseous hydrocarbons at high temperatures" veröffentlicht [94]. Vereinzelte Inhalte sowie Abbildungen des Kapitels 4.2 wurden in veränderter Form bereits in den "Proceedings of the Combustion Institute" unter dem Titel "Temperature dependent Raman spectra of pure, gaseous formaldehyde for combustion diagnostics" veröffentlicht [131]. Die Inhalte sind mit der Genehmigung des Verlags (Elsevier) wiedergegeben. Die Beiträge der Autoren gliedern sich wie folgt:

- K. Dieter:** Urheber der Publikation sowie Erstellen der Abbildungen.
K. Koschnick: Unterstützung bei den Experimenten, Diskussionen und Korrekturlesen.
M. Richter: Unterstützung bei den Experimenten, Diskussionen und Korrekturlesen.
J. Trabold: Korrekturlesen.
F. Schael: Diskussionen.
A. Dreizler: Diskussionen und Korrekturlesen.
D. Geyer: Diskussionen und Korrekturlesen.

In diesem Kapitel wird zunächst der experimentelle Aufbau des für diese Arbeit entwickelten Helium Gaserhitzers erläutert. Hierzu gehört die Auslegung, Konzeptionierung und der experimentelle Aufbau der zugehörigen Apparatur. Weiterhin bedarf es für die Untersuchung der Aldehyde einer entsprechenden apparativen Erweiterung des Prüfstands, welche in Kapitel 4.2 beschrieben ist. Abschließend ist der experimentelle Aufbau des laminaren Gegenstrombrenners genannt, welcher in dieser Arbeit für Raman-Messungen in Flammen genutzt wurde.

4.1 Helium Gaserhitzer

Die temperaturabhängige Charakterisierung von Raman-Spektren erfordert das Erhitzen der verschiedenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe auf unterschiedliche Temperaturen. Aus Gründen optischer Zugänglichkeit (Multipass-Zelle), langer Verweilzeit und technischer Komplexität scheidet beispielsweise die Erhitzung der Kohlenwasserstoffe im Inneren einer Zelle aus. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe müssen also in einer atmosphärischen Strömungsapparatur auf definierte Temperaturen erhitzt werden, welche in der Mitte der Multipass-Zelle platziert werden kann.

Die Verwendung eines Durchfluss-Gaserhitzers, in dem die Kohlenwasserstoffe über elektrische Heizelemente geleitet und dabei aufgeheizt werden, wäre hierfür eine naheliegende Lösung. Allerdings bedingt die erforderliche konvektive Wärmeübertragung zwischen Heizelement und strömendem Gas bereits für relativ geringe Gastemperaturen sehr hohe Oberflächentemperaturen der Heizelemente. Die Problematik hierbei ist, dass es beim Kontakt der Kohlenwasserstoffe mit den heißen Oberflächen der Heizelemente zur thermischen Zersetzung kommen kann [47, 64].

Durch die unkontrollierte und partielle thermische Zersetzung des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs verändert sich zum einen die molare Zusammensetzung. Zum anderen entstehen bei der thermischen Zersetzung unter Umständen andere, Raman-aktive Kohlenwasserstoff-Spezies, die das Raman-Signal der ursprünglich zu untersuchenden Spezies spektral überlagern können. Dieser Effekt beschränkt die temperaturabhängige Charakterisierung der Raman-Spektren auf niedrige Temperaturen und vermindert damit signifikant die Qualität der Spektren-Bibliothek im oberen Temperaturbereich (vgl. Kap. 5.1).

Aus den zuvor genannten Gründen wurde in dieser Arbeit ein Gaserhitzer entwickelt, dessen Konzept sowie der zugehörige apparative Aufbau in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben ist.

4.1.1 Helium-Gaserhitzer-Konzept

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erläutert, muss ein Kontakt mit den heißen Oberflächen der Heizelemente vermieden werden, um die thermische Zersetzung der zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe beim Aufheizen zu verhindern. Anstatt der konvektiven Wärmeübertragung zwischen Heizelement und Kohlenwasserstoff, kann man sich die Wärmeübertragung durch Stofftransport zwischen Gasen unterschiedlicher Ausgangstemperatur zu Nutze machen. Hierfür wird ein inertes und thermisch stabileres Gas mittels eines elektrischen Heizelements erhitzt, welches seine thermische Energie anschließend über Mischungsprozesse

in einer Strömung auf den Kohlenwasserstoff überträgt. Hierbei muss wiederum darauf geachtet werden, dass die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe mit dem für den Wärmetransport gewählten Gas nicht zu lang ist, da ansonsten erneut die Gefahr der thermischen Zersetzung besteht.

Helium ist dank mehrerer vorteilhafter Eigenschaften ein für die Wärmeübertragung geeignetes Medium. Zum einen besitzt Helium mit $c_p = 5193 \text{ J}/(\text{kg K})$ eine große spezifische Wärmekapazität und weist mit $\lambda = 0,156 \text{ W}/(\text{m K})$ die nahezu größte Wärmeleitfähigkeit aller Gase auf [132]. Zudem gewährleistet Helium mit einem Diffusionskoeffizient¹ von $D = 6,50 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ eine schnelle Durchmischung mit dem zu untersuchenden Kohlenwasserstoff [133].

Zur theoretischen Überprüfung der zuvor beschriebenen Methode sind nachfolgend die Ergebnisse einer mit Cantera [20] erstellten Simulation beschrieben. Dabei soll sowohl die direkte Erhitzung über ein Heizelement als auch die Helium-Methode exemplarisch für Ethanol berechnet und verglichen werden. Die Berechnung erfolgt durch eine Verkettung eines kontinuierlich gerührten, idealen Reaktors (eng. *Continuously Stirred Tank Reactor*, CSTR) mit vor- und nachgeschalteten Reservoirs. In beiden Fällen tritt eine Mischung aus 80 % Helium sowie eine Mischung aus 10 % Stickstoff und 10 % Ethanol aus den Reservoirs in den Reaktor ein. Die Verweilzeit τ der Gase im Reaktor² beträgt in beiden Fällen $\tau = 44 \text{ ms}$. Für den ersten Fall, der direkten Erhitzung über ein Heizelement, treten alle Spezies mit einer Temperatur von $T = 400 \text{ K}$ in den Reaktor ein, dessen Wandtemperatur in der Simulation schrittweise erhöht wird. Für den zweiten Fall, der Ethanol-Erhitzung über Helium, wird hingegen die Reaktor-Temperatur konstant gelassen und die Temperatur des eintretenden Heliums schrittweise erhöht. Das dem Reaktor nachgeschaltete Reservoir beschreibt die molare Zusammensetzung sowie die Temperatur des gesamten Gemischs. Abbildung 4.1 zeigt den Stoffmengenanteil des Gemischs am Austritt des Reaktors (nachgeschaltetes Reservoir) über der Temperatur des Ethanols.

Die gelbe Linie in Abbildung 4.1 zeigt den Stoffmengenanteil des Ethanols für den Fall der beheizten Wand. Der Beginn der thermischen Zersetzung des Ethanols ist mit einem gelben Punkt markiert, bei dem der ursprüngliche Stoffmengenanteil von 10 % um mehr als 1 % abgenommen hat. Die Temperatur des Ethanols beträgt an diesem Punkt $T_{td} = 748 \text{ K}$, wobei die beheizte Wand (bzw. die Oberfläche des simulierten Heizelements) $T = 1130 \text{ K}$ beträgt. Bei niedrigeren Wandtemperaturen ist die resultierende Temperatur des Ethanols niedriger und es kommt zu keiner thermischen Zersetzung (vgl. Stoffmengenanteil x_i für $T < 748 \text{ K}$ in Abb. 4.1). Mit steigender Temperatur ist ein weiterer Abfall des ursprünglichen Stoffmengenanteils zu erkennen, wobei sich durch die thermische Zersetzung

¹ Diffusion in Wasser bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, vgl. Stickstoff: $D = 2,00 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

² Das entspricht den späteren Versuchsbedingungen im Helium-Gaserhitzer (vgl. Kap. 4.1.2).

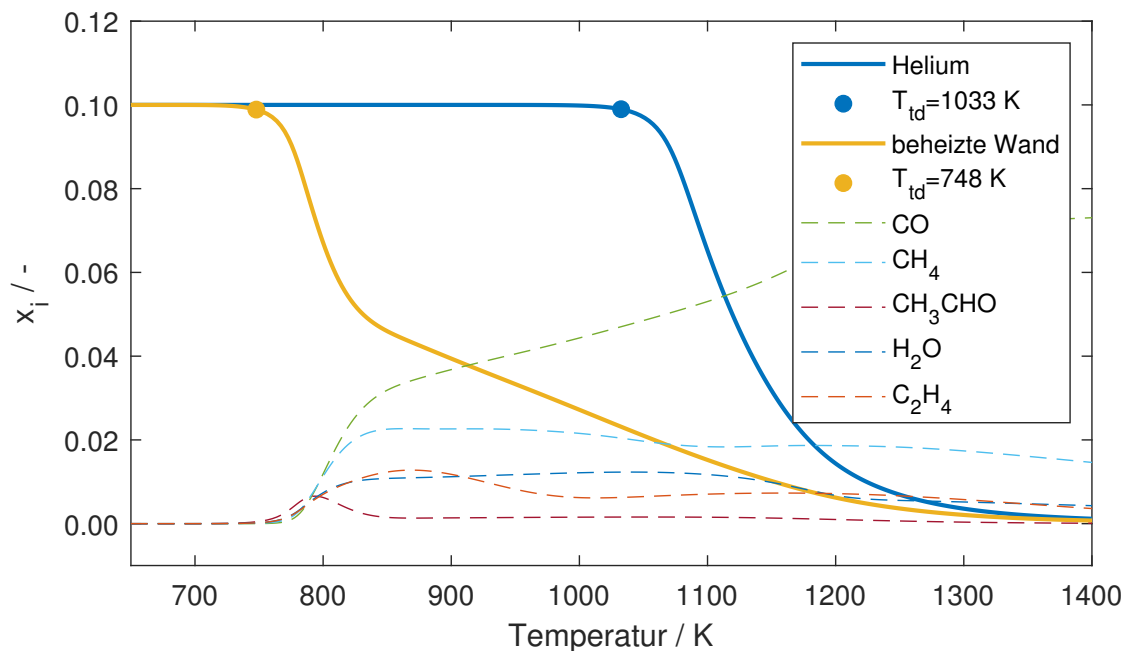


Abbildung 4.1: Verlauf des Stoffmengenanteils x_i über der Temperatur des Gesamt-Gemischs. Durchgezogene Linien (gelb und blau): Stoffmengenanteil des Ethanol. Punkte: Beginn des thermischen Zerfalls von Ethanol bei der Temperatur T_{td} , bei der mehr als 1% des ursprünglichen Ethanol-Stoffmengenanteils zerfallen ist. Gestrichelte Linien: Stoffmengenanteile der Heizelement-Methode entstehenden Spezies.

des Ethanol's andere Spezies bilden. Frühe Experimente haben gezeigt, dass bei der Zersetzung von Ethanol hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid (Summenformel CO), Acetaldehyd (Summenformel CH_3CHO), Wasser (Summenformel H_2O) und Ethylen (Summenformel C_2H_4) entstehen [134]. Die mit der fortlaufenden thermischen Zersetzung ansteigenden Stoffmengenanteile der zuvor genannten Spezies sind mit gestrichelten Linien unterschiedlicher Farbe dargestellt.

Die blaue Linie in Abbildung 4.1 zeigt ebenfalls den Stoffmengenanteil des Ethanol's über der Temperatur, wobei das Ethanol für diesen Fall über die Mischung mit einem Helium-Gasstrom erhitzt wird. Der Beginn des thermischen Zerfalls des Ethanol's ist erst bei einer Temperatur von $T_{td} = 1033 \text{ K}$ zu erkennen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Stoffmengenanteile der Zerfallsprodukte für diesen Fall nicht dargestellt.

Die Ergebnisse dieser Simulation zeigen, dass die Methode der Helium-Erhitzung am Beispiel von Ethanol um bis zu 285 K höhere Temperaturen ermöglicht, als das mit der konventionellen Erhitzung mittels Heizelementen der Fall ist. Da alle am Beispiel von Ethanol entstandenen Spezies zusätzlich Raman-aktiv sind, wurde das Ergebnis der zuvor beschriebenen Simulation mit einem Experiment validiert. Die in Kap. 5.1 gezeigten Ergebnisse zeigen sowohl eine gute Übereinstimmung

mit der Simulation als auch die spektrale Überschneidung der bei der thermischen Zersetzung entstehenden Spezies.

4.1.2 Experimenteller Aufbau

Das zentrale Bauteil des Helium Gaserhitzers bildet ein Durchfluss-Gaserhitzer³ (eng. *inline flow heater*) mit einer maximalen Austrittstemperatur von $T = 1100\text{ °C}$. Im Inneren des Durchfluss-Gaserhitzers strömt das zu erhitzende Helium durch ein Paket aus 9×9 Keramik-Röhren, das von einem Heizdraht mäanderförmig durchzogen ist. Um den Wärmeverlust des Durchfluss-Gaserhitzers und die thermische Belastung der umgebenden Bauteile zu minimieren, ist dieser mit drei Lagen aus mikroporösem Material⁴ isoliert.

Am Austritt des Durchfluss-Gaserhitzers ist zunächst ein Keramik-Aufsatz⁵ platziert. Da die innere Lage des mikroporösen Isolier-Materials fertigungsbedingt nicht an die äußere Kontur des Aufsatzes angepasst werden kann, ist der Aufsatz zusätzlich mit einem Dämmungs-Ring aus keramischer Faser⁶ umhüllt. Neben der Reduzierung des Strömungsdurchmessers von $60,3\text{ mm}$ (Austrittsdüse des Durchfluss-Gaserhitzer) auf $40,7\text{ mm}$ dient dieser Aufsatz der Halterung einer keramischen Mischer-Platte⁷ mit insgesamt 23 Bohrungen und einem Durchmesser von jeweils 4 mm . Im Anschluss an die Mischer-Platte strömt das erhitzte Helium in einen Zylinder aus Quarz-Glas mit einem Innendurchmesser von $39,9\text{ mm}$. Über eine seitliche Zuführung wird ein Gemisch aus Stickstoff und dem zu untersuchenden Kohlenwasserstoff in den Glas-Zylinder geführt.

Die Mischung der Kohlenwasserstoffe mit dem Stickstoff erfolgt über ein ebenfalls aus Quarz-Glas bestehendes Y-Stück, das über eine S19-Kugelschliff-Verbindung mit der seitlichen Zuführung des Glas-Zylinders verbunden ist. Damit die resultierende maximale Temperatur des gesamten Gasgemischs am Austritt des Helium Gaserhitzers möglichst hoch ist, wird der Stickstoff Gasstrom zusätzlich mit einem Durchfluss-Gaserhitzer⁸ auf bis zu $T = 600\text{ °C}$ erhitzt. Weiterhin verhindert der erhitzte Stickstoff Gasstrom das Kondensieren von vor-verdampften Kohlenwasserstoffen (vgl. Kap. 4.1.4) an den Wänden des Y-Stücks und des Glas-Zylinders.

Trifft das Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Gemisch nun im Glas-Zylinder auf den erhitzten Helium-Gasstrom, wird über die Mischung mit dem hoch-diffusiven Helium die Temperatur des Gemischs erhöht. Die gegenläufig angeschrägten

³ Kanthal Flow Heater 3,5 kW

⁴ Promat Microtherm, pyrogenes Siliciumdioxid, $\lambda = 0,034\text{ W/(m K)}$ bei $T = 800\text{ °C}$

⁵ Henze Boron Nitride Products HeBoSint CL-S 200

⁶ Kanthal Fibrothal F17/LS-Faser, $\lambda = 0,21\text{ W/(m K)}$ bei $T = 800\text{ °C}$

⁷ Henze Boron Nitride Products HeBoSint CL 100

⁸ Osram Sylvania Series III

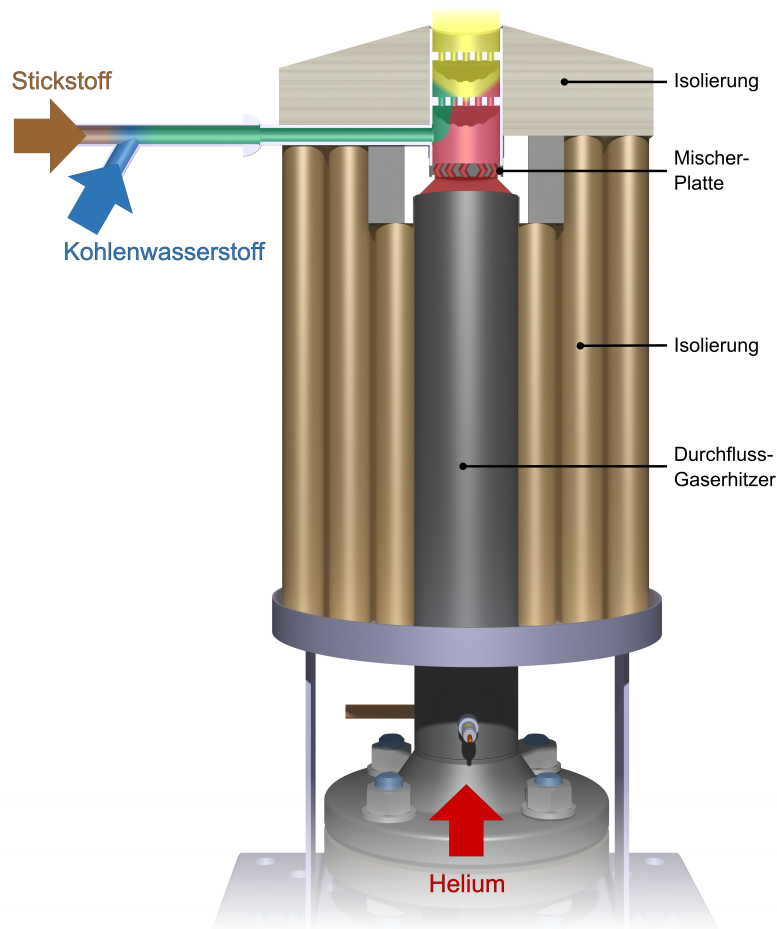


Abbildung 4.2: CAD-Schnittansicht des Helium Gaserhitzers. Alle farblich dargestellten Strömungen bilden nicht die tatsächlichen Strömungsverhältnisse im Inneren des Helium Gaserhitzers ab sondern dienen lediglich der Visualisierung. Rot: Mit dem Durchfluss-Gaserhitzer erhitzte Helium-Strömung. Braun/Blau/Grün: Stickstoff, entsprechender Kohlenwasserstoff und Gemisch. Gelb: Gesamt-Gemisch.

Bohrungen der Mischer-Platte verbessern hierbei zusätzlich die Durchmischung des Gas-Gemischs (vgl. Abb. 4.2). Um ein homogenes Gesamt-Gemisch am Auslass des Glas-Zylinders zu gewährleisten, sind in diesem zusätzlich zwei statische Mischer-Elemente einbracht. Die Länge des Glas-Zylinders bzw. der Mischungs-Strecke wurde mit 80 mm so gewählt, dass die Verweilzeit von 44 ms bei einem Gesamtvolumenstrom von $\dot{V} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$ am Austritt des Glaszylinders erreicht wird und die Wärmeverluste möglichst gering ausfallen. Ein Dämmungs-Ring aus keramischer Faser⁶ sorgt am oberen Teil des Glas-Zylinders zusätzlich für möglichst wenig Wärmeverlust. Das Probevolumen, in dem der Laser mit dem

erhitzten Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Helium-Gemisch interagiert, befindet sich ca. 6,11 mm über dem oberen Ende des Glas-Zylinders. Die Dämmung ist an der Oberseite mit einem Winkel von 16° angeschrägt, um den optischen Zugang des Achromats (vgl. Kap. 3.1.2) zum Probevolumen nicht zu beschneiden.

Die Dichtung zwischen den zuvor genannten keramischen Bauteilen wird über Labyrinth-Dichtungen realisiert, die nach den Wärmeausdehnungskoeffizienten der beteiligten Werkstoffe ausgelegt sind. Für die Dichtung zwischen Glas-Zylinder und Mischer-Platte findet eine Kombination aus Labyrinth-Dichtung und temperaturstabilem Keramik-Dichtungsband⁹ auf der Zylinderfläche des Glas-Zylinders Verwendung.

Abbildung 4.2 zeigt die Schnittansicht des CAD-Modells des Helium Gaserhitzers mit den verschiedenen, farblich gekennzeichneten Gasströmungen.

4.1.3 Regelung des Helium Gaserhitzers

Für die temperaturabhängige Charakterisierung der jeweiligen Raman-Signale ist eine definierte und konstante molare Zusammensetzung zwischen Helium, Stickstoff und Kohlenwasserstoff von zentraler Bedeutung. Hierzu kommen Massendurchflussregler (eng. *Mass Flow Controller*, MFC) zum Einsatz, welche die jeweiligen Gasströme mittels dem kalorimetrischen Wärmeleitungs-Prinzip regeln.

Weiterhin muss der Volumenstrom des Gesamt-Gemischs am Austritt des Helium-Gaserhitzers über alle Austrittstemperaturen konstant sein, damit die Verweilzeit τ der Kohlenwasserstoffe im Helium Gaserhitzer für alle Versuche konstant ist. Hierzu sind am Austritt des Helium Gaserhitzers zwei Thermoelemente (Typ K) angebracht, über deren Wert der entsprechende Volumenstrom geregelt wird.

Die Bedienung und Regelung des Helium Gaserhitzers erfolgt über ein eigens entwickeltes LabView-Programm mit grafischer Benutzeroberfläche (eng. *Graphical User Interface*, GUI). Hierin können sämtliche Temperaturen, Massen- bzw. Volumenströme und molare Zusammensetzungen gesteuert und überwacht werden.

Somit ist für alle Gemischzusammensetzungen sichergestellt, dass die Stoffmengenkonzentration des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs im Probelvolumen für alle Temperaturen konstant ist. Für die mit dem HSG 632.8 detektierten Raman-Spektren wird das zusätzlich über einen Vergleich zwischen dem detektierten und dem mit RAMSES simulierten Stickstoff-Raman-Signal bei der jeweiligen Temperatur sichergestellt.

⁹ UFALUX BAND5015WS

4.1.4 Vor-Verdampfung von Ethanol

Ethanol (auch *Ethylalkohol*, Summenformel C_2H_5OH) ist bei Standardbedingungen (eng. *Standard Ambient Temperature and Pressure*, SATP) eine farblose, leichtentzündliche Flüssigkeit [135]. Da eine homogene und konstante Verdampfung im Helium Gaserhitzer nicht sichergestellt werden kann, muss das zu untersuchende Ethanol verdampft werden, bevor es dem Helium Gaserhitzer zugeführt wird. Von besonderer Relevanz ist hierbei eine pulsationsfreie Verdampfung sowie eine konstante und präzise Dosierung des Ethanol-Massenstroms.

Da die MFCs für eine gasförmige Dosierung einen Vordruck von $p = 3 - 8$ bar benötigen und die Siedetemperatur von Ethanol bei Standardbedingungen $T = 78^\circ C$ beträgt, kommt eine Dosierung in der Gasphase nicht in Frage. Aus diesem Grund kommt hierfür ein Massendurchflussregler¹⁰ für Flüssigkeiten zum Einsatz, der auf dem Coriolis-Prinzip beruht. Abbildung 4.3 zeigt den schematisch den nachfolgend beschriebenen experimentellen Aufbau.

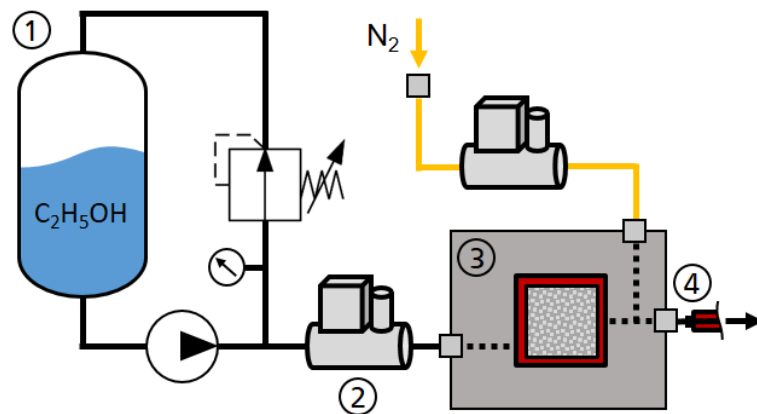


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der apparativen Erweiterung für die Dosierung von Ethanol (blau). 1: Rückhaltebehälter. 2: Massendurchflussregler. 3: Verdampfer. 4: Heizschlauch.

Um den für die Durchflussreglung benötigten Vordruck von $p = 5$ bar herzustellen, wird das Ethanol aus einem atmosphärischen Rückhaltebehälter (① in Abb. 4.3) mittels einer schmierungsfreien Zahnradpumpe¹¹ gegen einen Druckminderer gefördert. Über einen Bypass vor dem Druckminderer gelangt das unter Druck stehende Ethanol zum Massendurchflussregler (② in Abb. 4.3). Das nicht dosierte Ethanol fließt über den Druckminderer zurück in den Rückhaltebehälter. Der entsprechende flüssige Massenstrom wird aus der Zustandsgleichung von Peng-Robinson [136] über die Dichte des Ethanols in der Gasphase und die gemessenen

¹⁰ Bronkhorst Cori-Flow

¹¹ Speck Pumpen ZY-1-MK.0003

Temperaturen am Austritt des Gaserhitzers berechnet. Das flüssige Ethanol wird in einem Direktverdampfer¹² pulsationsfrei in die Dampfphase überführt (③ in Abb. 4.3).

Im Anschluss an die Verdampfung wird das gasförmige Ethanol mit einem vorgeheizten Stickstoff Trägergasstrom gemischt. Um eine Kondensation auf der Strecke zwischen Direktverdampfer und Helium Gaserhitzer zu verhindern, wird das Stickstoff-Ethanol-Gemisch auf dieser Strecke durch einen Heizschlauch¹³ gefördert (④ in Abb. 4.3). Das Y-Stück des Helium Gaserhitzers ist zusätzlich mit einem Heizband¹⁴ ummantelt. Sowohl das Verdampfersystem, der Heizschlauch als auch die Heizbänder sind mit PID-Reglern ausgestattet, um die Temperatur des Ethanols über das gesamte Strömungssystem zu stabilisieren und reproduzierbare Randbedingungen zu gewährleisten.

¹² aDrop Feuchtemeßtechnik aSteam DV2S, $P = 2,4 \text{ kW}$ elektrisch, $T_{max} = 300 \text{ °C}$, Dynamik 1:40, $\dot{m}_{max} = 200 \text{ g/h}$

¹³ Winkler WSKX1282, $P = 540 \text{ W}$ elektrisch, $T_{max} = 200 \text{ °C}$

¹⁴ Hillesheim HSTD-Heizband, $P = 130 \text{ W}$ elektrisch, $T_{max} = 300 \text{ °C}$

4.2 Erweiterung der Messtechnik für die Untersuchung der Aldehyde

In Kapitel 1.1 wurden die für die Ethanol-Verbrennung relevanten intermediären Spezies bereits genannt. Neben Ethanol als Brennstoff sind diese Stoffe hauptsächlich Methan, Ethylen, Acetaldehyd und Formaldehyd. Die beiden letztgenannten gehören zur Gruppe der Aldehyde und haben, im Gegensatz zu Methan oder Ethylen, chemische und physikalische Eigenschaften, die eine apparative Erweiterung des zuvor erläuterten Versuchsaufbaus erfordern. Die hierfür entwickelten Apparate und Anpassungen sind in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

4.2.1 Acetaldehyd

Acetaldehyd (auch *Ethanal*, Summenformel: C_2H_4O) ist eine farblose Flüssigkeit mit stechendem Geruch. Für die Handhabung, Präparation und Dosierung dieses Stoffes sind jedoch vor allem die folgenden chemischen und physikalischen Eigenschaften bei SATP von Bedeutung [135]:

- Die Flüssigkeit ist extrem entzündlich
- Acetaldehyd ist leicht flüchtig und die Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische (untere Explosionsgrenze: 4 Vol.-%, obere Explosionsgrenze: 57 Vol.-%, Zündtemperatur $T_z = 155\text{ °C}$)
- Siedepunkt von $T_{Sdp} = 20\text{ °C}$
- Akute oder chronische Gesundheitsgefahren; Vorrangig Toxizität sowie Reizung der Augen und Atemwege (MAK: 50 ml/m^3 bzw. 91 mg/m^3)

Die präzise und genaue Dosierung von Acetaldehyd ist, wie auch für alle anderen relevanten Spezies, von zentraler Bedeutung für die vorliegende Arbeit. Vor diesem Hintergrund spielt zunächst die Siedetemperatur von $T_{Sdp} = 20\text{ °C}$ eine große Rolle. Da sich die Umgebungstemperatur im nicht klimatisierten Labor zeitweise sowohl unter, als auch über dieser Siedetemperatur befindet, kann ein definierter Aggregatzustand des zu dosierenden Acetaldehyds ohne entsprechende Maßnahmen nicht sichergestellt werden. Der für die Dosierung benötigte Aggregatzustand des Acetaldehyds muss also über einen erhöhten Druck (flüssig), eine aktive Kühlung (flüssig) oder eine vorgelagerte Verdampfung (gasförmig) sichergestellt werden. Aus verfahrenstechnischen Gründen ist die Dosierung im flüssigen Aggregatzustand mittels aktiver Kühlung die für diese Arbeit präferierte Methode [137].

4.2 Erweiterung der Messtechnik für die Untersuchung der Aldehyde

Hierzu bedarf es, ähnlich der in Kapitel 4.1.4 genannten Vorgehensweise, eines Druckkreislaufs für Flüssigkeiten, eines Massendurchflussreglers für Flüssigkeiten (kurz *Cori-Flow*) sowie eines Direktverdampfers (③ in Abb. 4.4). Für die Temperierung aller Komponenten auf 8 °C wird eine Kühltruhe¹⁵ verwendet (① in Abb. 4.4). In dieser Kühltruhe befinden sich ein kompakter Druckkreislauf¹⁶ sowie der zur Massenstromregelung genutzte Cori-Flow (② in Abb. 4.4). Der Cori-Flow ist mechanisch von der Kühltruhe entkoppelt, da die Vibrationen des Kühlaggregat-Kompressors das Coriolis-Messprinzip beeinflussen würden. Alle mit Acetaldehyd in Kontakt stehenden Materialien bestehen aus Edelstahl oder Polytetrafluorethylen (PTFE), um chemische Reaktionen im Strömungssystem zu vermeiden. Wie auch bei der Dosierung von Ethanol, kommt zur Vermeidung von Kondensation auf der Strecke zwischen Direktverdampfer und Helium Gaserhitzer ein Heizschlauch zum Einsatz (④ in Abb. 4.4). Um eine potentielle Kondensation des im Y-Stück beigemischten Stickstoffs zu verhindern, wird dieser Stickstoffstrom mit dem bereits in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Durchfluss-Gaserhitzer vorgeheizt (⑤ in Abb. 4.4).

Der zuvor beschriebene Aufbau ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt.

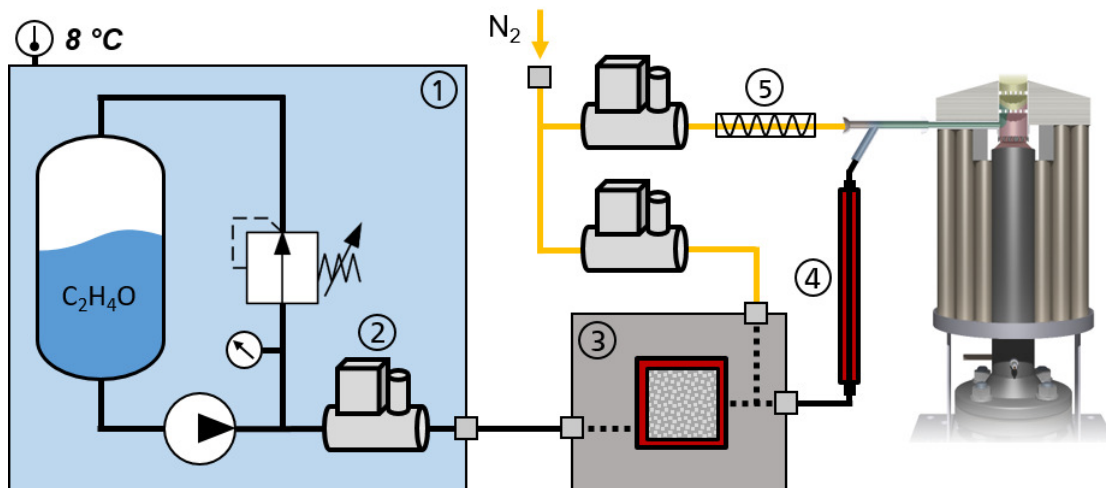


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der apparativen Erweiterung für die Dosierung von Acetaldehyd (blau). 1: Kühltruhe. 2: Massendurchflussregler. 3: Verdampfer. 4: Heizschlauch. 5: Durchfluss-Gaserhitzer.

¹⁵ Liebherr FT 3300, Fassungsvermögen 291 L, $T = +2$ bis $+15$ °C

¹⁶ aDrop Feuchtemeßtechnik aPRESSUP-1804-1

4.2.2 Formaldehyd

Formaldehyd (auch *Methanal*, Summenformel: CH_2O) ist kommerziell nur in verschiedenen konzentrierten, wässrigen Lösungen (auch *Formalin*) erhältlich. Formaldehyd als Reinsubstanz in der Gasphase, z. B. in einer Gasflasche oder einem anderen Gebinde, ist im Handel nicht erhältlich¹⁷ [138]. Der Grund hierfür ist, dass das farblose, stechend riechende Formaldehyd in der reinen Gasphase rasch zur exothermen Polymerisation neigt [139, 140]. Diese Polymerisationsaktivität wird zusätzlich durch Verunreinigungen wie beispielsweise Säuren, Laugen und Wasser verstärkt [141]. Da es aber auch in wässrigen Lösungen zur Bildung von Polymeren neigt, sind diese Lösungen meist mit geringen Mengen Methanol (auch *Methylalkohol*, Summenformel: CH_4O , vgl. Tabelle B.2) stabilisiert [142, 143]. Neben der starken Neigung zur Polymerisation stellen aber auch die folgenden chemischen und physikalischen Eigenschaften bei SATP eine Herausforderung für die vorliegende Arbeit dar [135]:

- Extrem entzündbares Gas (untere Explosionsgrenze: 7 Vol.-%, obere Explosionsgrenze: 73 Vol.-%)
- Schmelzpunkt von $T_{Smp} = -117\text{ °C}$, Siedepunkt von $T_{Sdp} = -19\text{ °C}$
- Akute oder chronische Gesundheitsgefahren; Vorrangig Toxizität, Karzinogenität und Keimzellenmutagenität (MAK: $0,3\text{ ml/m}^3$ bzw. $0,37\text{ mg/m}^3$)

Trotz der zuvor genannten Eigenschaften besitzt Formaldehyd mit einer weltweiten Jahresproduktion von ca. 31,94 Mio. Tonnen (2006) eine große wirtschaftliche Bedeutung [144]. Die Hauptanwendungsgebiete von industriellem Formaldehyd liegen in der Verwendung als Rohstoff für die Farbstoff-, Kunststoff-, Klebstoff- und Textil-Verarbeitung sowie als Ausgangsstoff für andere chemische Verbindungen [145].

Die gezielte Darstellung von Formaldehyd im industriellen Maßstab basiert aufgrund der hohen Konversionsrate und Wirtschaftlichkeit überwiegend auf der im Jahre 1867 von August Wilhelm von Hofmann entwickelten Methode. Bei dieser Methode wird Methanol-Dampf und Luft über eine beheizte Platin-Spirale geleitet und der Methanol-Dampf somit dehydriert [143].

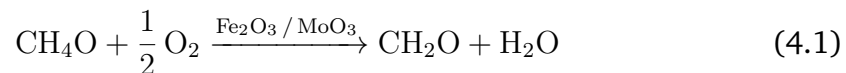
Neben der zuvor genannten Methode stehen aber auch noch weitere Herstellungsverfahren für Formaldehyd zur Verfügung, die sich hauptsächlich im verwendeten Ausgangsstoff, der Komplexität des Verfahrens, der erzielbaren Menge sowie der Reinheit des erzeugten Formaldehyds unterscheiden. Da vor allem der letztgenannte Aspekt für diese Arbeit von zentraler Bedeutung ist, werden in

¹⁷ Die maximal erhältliche Konzentration in einer Gasflasche liegt bei $\leq 200\text{ ppm}$ gasförmigem Formaldehyd in Stickstoff.

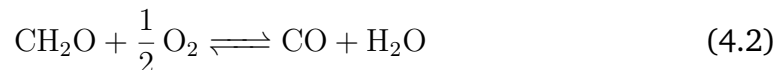
den nachfolgenden Kapiteln die nach dem jeweiligen Ausgangsstoff gegliederten Herstellungsverfahren und deren Eignung vorgestellt.

Methanol

Eine der beiden am häufigsten genutzten Verfahren ist die katalytische Oxidation von Methanol (auch *Formox-Verfahren*). Hierbei wird gasförmiges Methanol über einem Eisen(III)-Oxid- oder Molybdän(VI)-Oxid-Katalysator in einem Temperaturbereich von $T = 270 - 400\text{ °C}$ oxidiert. Die Reaktionsgleichung für diesen exothermen Prozess ($\Delta H_R = -159\text{ kJ mol}^{-1}$) lautet wie folgt [143]:



Eine mögliche Nebenreaktion in diesem Prozess ist die vollständige Oxidation des Formaldehyds, welche ab einer Temperatur von $T > 470\text{ °C}$ stark zunimmt. Die Reaktionsgleichung für diese exotherme Nebenreaktion ($\Delta H_R = -215\text{ kJ mol}^{-1}$) lautet wie folgt [143]:



Eine weitere Methode zur Darstellung von monomerem Formaldehyd ist die oxidative Dehydrierung von Methanol [146]. Diese Reaktion findet üblicherweise unter Atmosphärendruck und bei Katalysator-Temperaturen von $T = 600 - 720\text{ °C}$ statt. Die Reaktionsgleichung für diese endotherme Reaktion ($\Delta H_R = +84\text{ kJ mol}^{-1}$) lautet wie folgt [143]:



Eine Nebenreaktion in diesem Prozess ist die weitere Oxidation (an Luft) des entstandenen Wasserstoffs zu Wasser. Die Reaktionsgleichung für diese exotherme Nebenreaktion ($\Delta H_R = -243\text{ kJ mol}^{-1}$) lautet wie folgt [143]:



Beide der zuvor genannten Verfahren haben gemeinsam, dass das produzierte monomere Formaldehyd am Ende des Prozesses in Wasser gelöst ist (siehe Reaktionsgleichungen 4.1, 4.2 und 4.4). Außerdem enthalten die wässrigen Formaldehyd-Lösungen neben substanziellen Mengen Methanol prozessbedingt weitere Substanzen wie Methylformiat, Methan und Methansäure (auch *Ameisensäure*) [143]. Die nachträgliche Trennung des Formaldehyds von Wasser und insbesondere den weiteren Stoffen ist aufgrund des geringen Dampfdrucks technisch sehr aufwendig [147]. Aus diesem Grund sind die zuvor genannten Verfahren zur Herstellung und Dosierung eines variablen Formaldehyd-Massenstroms nicht geeignet.

Paraformaldehyd

Eine weitere mögliche Quelle für monomeres Formaldehyd ist dessen kurzket- tiger Polymer Paraformaldehyd (Summenformel $(\text{CH}_2\text{O})_n$, Polymerisationsgrad $n = 8 \dots 100$) [135]. Paraformaldehyd ist ein weißer Feststoff in Pulverform, der neben Wasser prozessbedingt insgesamt bis zu 5 Vol.-% Methanol und Ameisensäure enthält [148]. Weitere relevante Stoffdaten von Paraformaldehyd können Tabelle B.2 entnommen werden. Bereits 1892 wurde durch Erhitzen von Paraformaldehyd und anschließendem Kondensieren des Destillats flüssiges, monomeres Formalde- hyd dargestellt [149]. Da aber auch in der flüssigen Phase die Verunreinigungen Wasser, Methanol und Ameisensäure enthalten sind, polymerisiert das flüssige Formaldehyd bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperaturen von $T = 20^\circ\text{C}$ schon nach kurzer Zeit. Durch einen erheblichen apparativen Aufwand kann das enthaltene Wasser in der flüssigen Phase abgeschieden werden, wodurch das flüs- sige Formaldehyd bei Temperaturen von $T = -30^\circ\text{C}$ zumindest bis zu 4 Stunden keine Polymerisation zeigt [150].

Durch die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe ergibt sich jedoch auch die Möglichkeit, die Verunreinigungen bereits in der Gas- phase vom monomeren Formaldehyd zu trennen. In Tabelle 4.1 sind die Stoffdaten von Paraformaldehyd und den darin enthaltenen Verunreinigungen aufgeführt.

Tabelle 4.1: Stoffdaten von Paraformaldehyd und den enthaltenen Verunreinigungen [135].

Stoffname	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dampfdruck
	T_{Smp}	T_{Sdp}	$p_s(T)$
Paraformaldehyd	ca. 130°C	n.a.	2 hPa (25°C)
Methanol	-98°C	65°C	129 hPa (20°C)
Ameisensäure	8°C	101°C	44,6 hPa (20°C)
Wasser	0°C	100°C	23 hPa (20°C)

Mit Hilfe dieser Stoffdaten lassen sich zwei Temperaturbereiche identifizieren. Zum einen befinden sich ab einer Temperatur von $T > 100^\circ\text{C}$ alle Stoffe bei SATP in der Gasphase. Zum anderen befinden sich in einem Temperaturbereich zwischen $T = -19$ bis 0°C das Wasser und die Ameisensäure im festen und Methanol im flüssigen Aggregatzustand (unter Atmosphärendruck). Über ein Auskondensieren bzw. -frieren bei einer geeigneten Temperatur, können also alle Verunreinigungen vom gasförmigen Formaldehyd getrennt werden. Da diese Methode nach Boyles und Toby [139] für die vorliegende Arbeit als geeignete Möglichkeit zur Darstel- lung von reinem, gasförmigem und dosierbarem Formaldehyd identifiziert wurde,

wird nachfolgend der Aufbau und die Anwendung einer hierzu durchgeführten Machbarkeitsstudie beschrieben.

Um das Paraformaldehyd¹⁸ zu verdampfen, wird das Pulver in einem 3-Hals Rundkolben¹⁹ erhitzt, welcher sich wiederum in einem Öl-Bad befindet (① in Abb. 4.5). Das Öl-Bad wird über eine Heizplatte²⁰ temperiert. Durch schrittweises Erhöhen der Öl-Temperatur auf $T = 180\text{ °C}$, entsteht gasförmiges, monomeres Formaldehyd neben den bereits genannten Verunreinigungen in nicht spezifizierten Anteilen. Durch eine der Öffnungen des Rundkolbens tritt Stickstoff mit einem Volumenstrom von $\dot{V} = 0,04\text{ m}^3/\text{h}$ ein. Der Stickstoff dient zum einen der Vermeidung einer oxidativen Atmosphäre im Inneren der Anlage und zum anderen als Trägergasstrom. Somit wird das verdampfte Gasgemisch über eine weitere Öffnung des Rundkolbens in 3 aufeinander folgende Kühlfallen geleitet (② in Abb. 4.5).

Die Kühlfallen befinden sich jeweils in einem Dewar-Gefäß²¹, das mit einer 30 % Calcium-Chlorid-Wasser-Lösung (Summenformel CaCl_2) bei -40 bis -45 °C gefüllt ist. In diesen Kühlfallen sammeln sich neben geringen Mengen Formaldehyd hauptsächlich Wasser, Ameisensäure und Methanol in flüssiger und fester Phase. Das verbleibende Formaldehyd wird nun in einen eigens für diesen Zweck gefertigten Edelstahl-Behälter geleitet, der ebenfalls von einem Dewar-Gefäß²² umgeben ist. Das Dewar-Gefäß ist hier allerdings mit flüssigem Stickstoff gefüllt, was den Behälter auf eine Temperatur von $T = -196\text{ °C}$ herunterkühlt (③ in Abb. 4.5).

Das einströmende Stickstoff-Formaldehyd-Gemisch wird in dem Behälter resublimiert, wodurch sich am Boden des Behälters reines Formaldehyd in fester Phase bildet. Dieses Formaldehyd erinnert im Aussehen und von den strömungstechnischen Eigenschaften an (Schnee-)Flocken. In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass ein großer Teil der Formaldehyd-Flocken durch den Stickstoff-Trägergasstrom wieder aus dem Behälter herausgetragen wird. Hierzu wurden auf der Austrittsseite des Behälters Bleche in den Strömungsverlauf eingebracht, die den Abtransport der Formaldehyd-Flocken durch eine entsprechende Strömungsführung verhindern. Nicht ausgefrorenes Formaldehyd, welches zusammen mit dem Stickstoff den Behälter verlässt, wird aus Sicherheitsgründen mittels einer Gaswaschflasche in Wasser gelöst, bevor es in den Abzug gelangt (④ in Abb. 4.5).

Da Sauerstoff neben der Explosionsgefahr auch die Polymerisation des gasförmigen Formaldehyds erhöht, wird die gesamte Anlage vor dem Verdampfen des Paraformaldehyds mit einer Vakuumpumpe evakuiert. Wenn das gesamte

¹⁸ Sigma-Aldrich Paraformaldehyd Pulver, 95 %

¹⁹ Schott 500 mL

²⁰ VWR VMS-C7

²¹ KGW Isotherm 9 C, 1 L

²² KGW Isotherm 31 C-AL, 10 L

eingebraachte Paraformaldehyd aus dem Rundkolben verdampft ist, kann der mit flüssigem Stickstoff gekühlte Behälter verschlossen und transportiert werden. Selbst bei einem Versagen der Kühlung würde der Behälter dem mit $p = 6,05$ bar berechneten Dampfdruck des darin befindlichen Formaldehyds standhalten. Über ein möglichst schnelles Erwärmen des Behälters und Dosieren des monomeren, gasförmigen Formaldehyds, beispielsweise mit einer beheizten Kolbenpumpe, kann das gasförmige Formaldehyd anschließend mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Raman-Transmissionsspektrometer untersucht werden. Der zuvor beschriebene experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt.

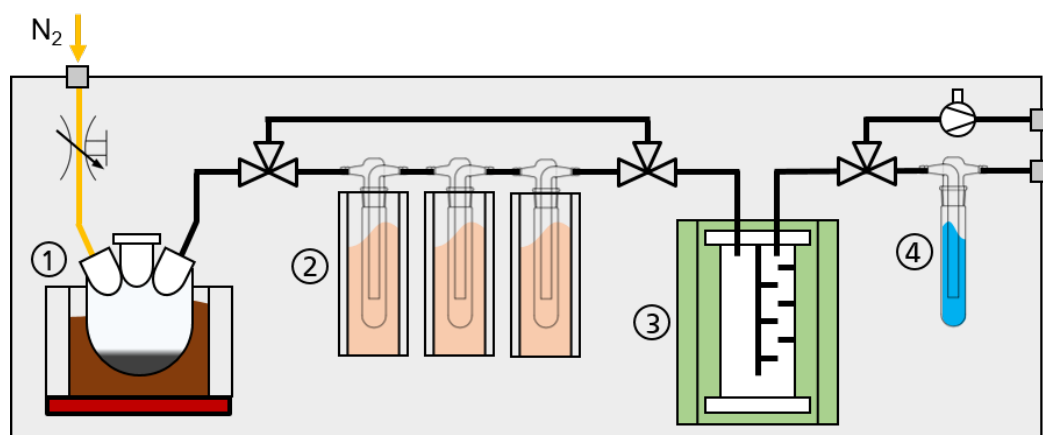


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Paraformaldehyd-Anlage. Grau: Paraformaldehyd. Gelb: Stickstoff-Trägergasstrom. Beige: Kühlfallen in Calciumchlorid-Lösung (CaCl_2). Grün: Behälter in Flüssigstickstoff. Blau: Gaswaschflasche. 1: Öl-Bad. 2: Kühlfallen. 3: Formaldehyd-Behälter. 4: Gaswaschflasche.

Aus Sicherheitsgründen konnten in einer Machbarkeitsstudie nur 20 g Paraformaldehyd eingewogen, verdampft und im Behälter ausgefroren werden. Um eine Aussage über die Leistung der Anlage zu erhalten, wurde der Behälter im Anschluss an den Versuch in einem Wasserbad erwärmt und das entstehende gasförmige Formaldehyd aus dem Behälter in einer definierten Menge Wasser gelöst.

Mittels eines IR Spektrometers²³ wurde die Konzentration der Ameisensäure in der Lösung zu 0,25 Vol.-% bestimmt. Der enthaltene Anteil an Methanol wurde mittels eines kommerziellen Raman-Spektrometers²⁴ zu 1,21 Vol.-% bestimmt [151]. Dieses Ergebnis zeigt, dass es mit der beschriebenen Methode möglich ist, gasförmiges Formaldehyd mit einer Reinheit von ca. 98,54 Vol.-% herzustellen. Allerdings zeigte sich in bei den Versuchen auch, dass eine partielle Polymerisation

²³ Mettler Toledo FlowIR

²⁴ Kaiser Optical Systems Raman Rxn

des Formaldehyds an den Glasoberflächen und im Behälter nicht verhindert werden kann. Selbst durch eine Beheizung der Glasleitungen zwischen den Kühlfällen und dem Behälter mittels eines elektrischen Heizbands, konnte die Polymerisation im Leitungssystem nicht vollständig vermieden werden. So fanden sich nach den Versuchen insgesamt bis zu 6 g Polymerisat in den Leitungen und Ventilen der Anlage sowie bis zu 4 g als Rest im Behälter.

In einem ergänzenden Versuch wurde das feste Formaldehyd mit einem vorgeheizten Helium Gasstrom im Behälter erhitzt und damit wesentlich schneller in die Gasphase überführt. Damit konnte der Polymerisat-Rückstand im Behälter zwar reduziert werden, es befanden sich nach dem Versuch aber weiterhin substantielle Mengen Polymerisat an den inneren Oberflächen des Behälters.

Zusammengefasst findet diese Methode trotz der erzielten Reinheit des gasförmigen Formaldehyds für die vorliegende Arbeit aus den folgenden Gründen keine Verwendung. Zum einen ist die maximal mögliche Menge an Paraformaldehyd, die im Öl-Bad verdampft werden kann, aus Sicherheitsgründen auf 20 g beschränkt. Selbst bei einer kompletten Umsetzung würde die produzierte Menge Formaldehyd nur für wenige Minuten einer Messung bei nur einer Temperatureinstellung ausreichen. Zum anderen erfordert die zuvor genannte Methode zum Bereitstellen des Formaldehyds im Behälter einen zeitlichen Aufwand von bis zu 10 Stunden. Hinzu kommt, dass die limitierte Menge an nutzbarem Formaldehyd im Behälter durch die Polymerisation weiter verringert wird und der gesamten Herstellungsprozess mit einem erheblichen apparativen Aufwand verbunden ist.

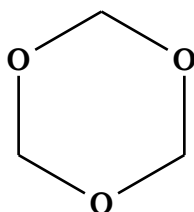
Trioxan

Als Ausgangsstoff zur Darstellung von monomerem Formaldehyd eignet sich auch Trioxan (auch *1,3,5-Trioxan*, Summenformel $C_3H_6O_3$), welches der heterocyclische Trimer von Formaldehyd ist. Im Gegensatz zu Paraformaldehyd enthält Trioxan keinerlei weitere Spezies, ist aber trotzdem chemisch stabil (bei SATP). Trioxan ist kommerziell erhältlich und bei Raumtemperatur als farbloses, kristallines Granulat gut lagerbar. Der Schmelzpunkt von Trioxan liegt bei $T_{Smp} = 61 - 62\text{ °C}$ und die Siedetemperatur liegt bei $T_{Sdp} = 115\text{ °C}$ (bei SATP) [152]. Weitere Stoffdaten von Trioxan können Tabelle B.2 in Anhang B.1 entnommen werden.

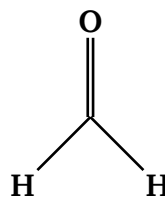
Die Darstellung von monomerem, gasförmigem Formaldehyd aus Trioxan kann zum einen über eine acidolytische Depolymerisation des Trioxans erfolgen. Hierzu wird Trioxan verdampft und über einem Stickstoffstrom an einem auf $T = 160\text{ °C}$ geheizten Pyrophosphorsäure-Kontakt vorbeigeleitet. An diesem Kontakt depolymerisiert das gasförmige Trioxan zu monomerem Formaldehyd [153]. In Abhängigkeit der Prozessparameter Temperatur, Druck, Säuremenge, Kontaktzeit und Reinheit des verwendeten Trioxans entsteht jedoch über eine Tischtschenko-Nebenreaktion Ameisensäuremethylester, welches im Anschluss erneut über Kühlfällen entfernt

werden muss [154]. Aufgrund der hohen Sensitivität hinsichtlich der Prozessparameter bietet diese Methode für die vorliegende Arbeit nicht die nötige Flexibilität. Diese und weitere Methoden der acidolytischen Depolymerisation können zwar auch mit wässrigen und organischen Trioxan-Lösungen angewendet werden, bieten dann aber hinsichtlich genannten Anforderungen in der vorliegenden Arbeit keine Vorteile [152].

Zum anderen kann Trioxan aber auch über eine gezielte thermische Zersetzung (auch *Thermolyse*) in gasförmiges, monomeres Formaldehyd überführt werden [155]. Da bei diesem Prozess keine weiteren Edukte oder katalytische Materialien verwendet werden, enthält das entstehende Produkt, im Gegensatz zu den zuvor genannten Verfahren, keinerlei verfahrensbedingte Verunreinigungen [156]. Die Reaktionsgleichung für diesen Prozess sowie die zugehörigen Strukturformeln lauten wie folgt [157]:



Trioxan



Formaldehyd

Für die technische Umsetzung dieser Reaktion bietet sich ein Strömungsrohrreaktor an, bei dem das Medium (in diesem Fall gasförmiges Trioxan) durch ein geschlossenes und von außen beheiztes Rohr strömt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat diese Methode zunächst den Vorteil, dass damit ein kontinuierlicher Betrieb mit einem definierten Massenstrom an Formaldehyd erzielt werden kann. Es müssen somit keine großen Mengen an Formaldehyd dargestellt und zwischengelagert werden (vgl. Kap. 4.2.2). Weiterhin kann die Dosierung des resultierenden Formaldehyd-Massenstroms über das wesentlich einfacher zu handhabende Trioxan erfolgen. Außerdem ist die Menge an gasförmigem Formaldehyd auf das Leitungsvolumen des Reaktors und der nachgeschalteten Leitungen beschränkt, was weitere Vorteile hinsichtlich etlicher Sicherheitsaspekte (Toxizität, Explosionsgefahr, etc.) zur Folge hat. Aus diesen Gründen wird die Thermolyse von Trioxan mittels einem Strömungsrohrreaktor als Methode für die vorliegende Arbeit gewählt, um die Charakterisierung der Raman-Spektren von unimolekularem, gasförmigem Formaldehyd zu realisieren.

Die Konzeptionierung, Entwicklung und konstruktive Umsetzung des Strömungsrohrreaktors sowie der zugehörigen Peripherie zum Dosieren des Trioxans ist in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

4.2.3 Strömungsrohrreaktor-Anlage

Wie bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben, soll die Darstellung von reinem, gasförmigem Formaldehyd mittels eines Strömungsrohrreaktors erfolgen. Die temperaturabhängige Charakterisierung der Raman-Spektren unter Verwendung des CW Raman-Spektrometers (vgl. Kap. 3.1) und des Helium Gaserhitzers (vgl. Kap. 4.1) erfordert zudem einen zeitlich konstanten und definierten Massenstrom. Hierfür wurde ein Anlagenkonzept entwickelt, das grundlegend aus drei Teilsystemen besteht. Diese Teilsysteme gliedern sich entsprechend der Reihenfolge des jeweiligen Prozessschritts in die drei Elemente Dosiersystem, Verdampfer und Strömungsrohrreaktor. Abbildung 4.6 zeigt schematisch die drei Prozessschritte und den zugehörigen Aggregatzustand des Trioxans bis zum gasförmigen Formaldehyd.



Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der drei Teilsysteme der Strömungsrohrreaktor-Anlage mit den zugehörigen Aggregatzuständen des Trioxans bzw. Formaldehyds.

Die Konzeptionierung und Entwicklung dieser drei Teilsysteme ist in den nachfolgenden Kapiteln erläutert. Die konstruktive Umsetzung der gesamten Anlage ist in Kapitel 4.2.4 dargestellt.

Dosiersystem

Eine gezielte Dosierung des festen, kristallinen Trioxans kommt aus verfahrenstechnischen Gründen nicht in Frage. Die Dosierung in der Gasphase scheidet ebenfalls aus, da kommerzielle MFCs für dieses Medium nicht erhältlich sind. Eine Dosierung in der flüssigen Phase ist technisch die am einfachsten zu realisierende Lösung, wobei sich das Trioxan zur Erhaltung der flüssigen Phase in einem Temperaturbereich befinden muss, der sich zwischen der Schmelz- und Siedetemperatur befindet ($T = 61 - 115\text{ °C}$, vgl. Tab. B.2). Für Temperaturen zwischen 62 °C und 100 °C beträgt die dynamische Viskosität $\eta = 0,905\text{ mPa s}$ und ist damit vergleichbar mit der dynamischen Viskosität von Wasser [158, 159].

Für die Dosierung von Flüssigkeiten steht eine Vielzahl von kommerziellen Pumpen mit entsprechenden Wirkungsweisen zur Verfügung. Beispielfhaft seien hier Zahnrad-, Kolben-, Membran-, Exzentrerschnecken- und peristaltische Schlauchpumpen sowie einfache oder alternierend betriebene Spritzenpumpen genannt. Die Vor- und Nachteile aller Pumpen wurden unter Berücksichtigung der chemischen, thermischen und physikalischen Anforderungen von flüssigem Trioxan gegeneinander abgewogen [160]. Nach der Erarbeitung und Bewertung von verschiedenen Konzepten anhand von Bewertungskriterien (Funktionssicherheit, Präzision und Genauigkeit, Reinheit bzgl. Schmiermittel, Chemikalienbeständigkeit und Temperierbarkeit) hat sich die Dosierung mittels einer Spritzenpumpe für die vorliegende Arbeit als am besten geeignet herausgestellt.

Das zentrale Element des Dosiersystems ist somit eine Spritzenpumpe²⁵ (eng. *Syringe Pump*), bestehend aus einem Zylinder mit einer maximalen Kapazität von 1015 ml und je einem Ein- bzw. Auslass im Kopf des Zylinders. Die Spritzenpumpe ist mit einem Drucksensor ausgestattet und kann mit einer Heizmanschette²⁶ temperiert werden. Der Massenstrom wird durch die Vorschubbewegung des Kolbens im Zylinder erzeugt, dessen Genauigkeit von der Fertigungsgenauigkeit der Kolbenspindel und deren Antrieb abhängig ist und vom Hersteller mit einer maximalen Abweichung von $\pm 0.5\%$ vom eingestellten Wert angegeben wird. Weitere technische Eigenschaften der verwendeten Spritzenpumpe sind in Anhang A.1.7 zu finden.

Vorversuche zur Verflüssigung des kristallinen, granulären Trioxans haben ergeben, dass der Schmelzvorgang eine homogene Beheizung, eine optische Überprüfung und eine gewisse mechanische Durchmischung der beiden Phasen (fest und flüssig) bedingt. Bei den Vorversuchen zur vollständigen Verflüssigung des Trioxans wurden weiterhin weiße Flocken in der flüssigen Phase beobachtet, die sich auch nach langem Beheizen und Rühren nicht auflösten. Hierbei handelt es sich um Polyoxymethylen (POM), das über eine Polymerisation des Trioxans beim Phasenübergang von fest zu flüssig entsteht [161]. Diese kationische Polymerisation wird über geringste Mengen von monomerem Formaldehyd initiiert und kann technisch nur sehr schwer verhindert werden [162]. Aus diesen Gründen kann das Trioxan nicht in der Spritzenpumpe verflüssigt werden, sondern muss von dieser aus einem beheizten Vorhaltebehälter angesaugt werden. Die vorherige Verflüssigung und Entfernung des POMs aus dem flüssigen Trioxan sowie der gesamte experimentelle Aufbau des Dosiersystems, werden in Kapitel 4.2.4 näher beschrieben.

Ausgehend von einer für die Dosierung vorgesehenen Temperatur des flüssigen Trioxans im Bereich von 90 °C, muss der zugehörige Dampfdruck des Trioxans

²⁵ Teledyne Isco 1000D, Förderbereich 0,1 - 408 ml/min

²⁶ HORST HMT Heizmanschette, $T_{max} = 250\text{ °C}$, 420 W

vor allem beim Ansaugen beachtet werden. Ein unkontrolliertes Verdampfen des flüssigen Trioxans würde zu erheblichen Abweichungen bei der Dosierung führen. Hierzu wurde die Dampfdruckkurve von Trioxan analytisch berechnet und ausgewertet. Die Herleitung und Auswertung kann in Kapitel B.2 in Anhang B eingesehen werden. Daraus geht hervor, dass bei einer Temperatur von 90 °C ein Druck von $p < 0,44$ bar nicht unterschritten werden darf, um das Verdampfen des Trioxans zu vermeiden. Aufgrund der bereits beschriebenen Viskosität des flüssigen Trioxans wird dieser Druck im regulären Betrieb (Ansaugen und Dosieren) nicht erreicht und muss lediglich bei potentiellen Störfällen beachtet werden.

Verdampfung

Für einen zeitlich konstanten Massenstrom von gasförmigem Formaldehyd am Auslass der Anlage muss auch die Verdampfung des flüssigen, von der Spritzenpumpe dosierten Trioxans pulsationsfrei erfolgen. Ein entsprechender Verdampfer muss gleichzeitig ein schnelles Ansprechverhalten bei transienten Massenströmen aufweisen. Bei kommerziellen Verdampfer-Systemen wird die gleichmäßige Verdampfung von Flüssigkeitsströmen meistens über elektrisch beheizte Oberflächen mit großem Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis (z. B. poröse Sintermetalle) realisiert. Allerdings muss hierbei die Zuleitung zum Verdampfungs-Element thermisch gekoppelt bzw. aktiv gekühlt werden, da ansonsten Wärmeleitung in die Zuleitung mit geringerem Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis auftritt. Das würde bereits in der Zuleitung zu einer partiellen Verdampfung der Flüssigkeit (2-Phasen-Gemisch) und infolgedessen zu erheblichen Druck- bzw. Massenstrom-Pulsen führen [163]. Ein Verdampfer, wie er z. B. für die pulsationsfreie Verdampfung von Ethanol in dieser Arbeit genutzt wurde (vgl. Kap. 4.1.4), kann für die Verdampfung von Trioxan folglich nicht verwendet werden, da dieser eine nicht regelbare Kühlung in der Zuleitung besitzt. Die Kühlung des flüssigen Trioxans auf eine Temperatur von $T < 62$ °C würde in der Zuleitung ein sofortiges Erstarren des flüssigen Trioxans zur Folge haben.

Vor diesem Hintergrund kommt für die pulsationsfreie Verdampfung des flüssigen Trioxans ein Verdampfer zum Einsatz, der in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) der Universität Stuttgart für den Einsatz in der vorliegenden Arbeit ausgelegt und gefertigt wurde. Die Verdampfung erfolgt hierbei in engen Kanälen, die mittels einer elektrischen Heizpatrone homogen beheizt sind. Die Regelung des Heizelements erfolgt über eine PID-Steuerung, die über drei im Verdampfer eingebaute Thermolemente auf wechselnde Massenströme reagiert. Die Kühlung bzw. Temperierung des flüssigen Trioxans vor dem Eintritt in die Kanäle erfolgt aus den bereits genannten Gründen über extern temperiertes Wasser, welches diesen Bereich des Verdampfers durchströmt [164]. Über die Regelung der Wassertemperatur kann die Zuleitung des Verdampfers

gekühlt werden, ohne dass die Schmelztemperatur $T_{Smp} = 62\text{ °C}$ des Trioxans unterschritten wird.

Die Verdampfungstemperatur wird je nach Massenstrom angepasst, befindet sich aber im Bereich von 120 - 140 °C. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 erläutert, wird bei der späteren Charakterisierung der Raman-Spektren der Volumenstrom am Auslass des Helium Gaserhitzers über einen weiten Temperaturbereich konstant gehalten. Dementsprechend ergibt sich bei einem eingestellten Anteil von 10 Vol.-% Formaldehyd im Gaserhitzer und einem Temperaturbereich von ca. 120 - 1100 °C ein entsprechender Massenstrombereich von $\dot{m}_{CH_2O} = 988 - 266\text{ g/h}$. Dieser Massenstrom- bzw. Dynamikbereich kann vom Verdampfer abgebildet werden. Weitere technische Eigenschaften des Trioxan-Verdampfers können in Anhang A.1.8 eingesehen werden.

Strömungsrohrreaktor

Für die Auslegung und Dimensionierung des Strömungsrohrreaktors wird zunächst die Primärreaktion (vgl. Reaktionsgleichung 4.5) für die Thermolyse von Trioxan zu monomerem Formaldehyd in Betracht gezogen. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung [156, 165] und bei einer vollständigen Umsetzung ist das einzige Produkt dieser Reaktion monomeres Formaldehyd [156, 166].

Für die Ermittlung der für eine vollständige Umsetzung des Trioxans benötigten Länge und Temperatur wird der Strömungsrohrreaktor als idealer Strömungsreaktor (PFTR, eng. *plug flow tubular reactor*) angenommen. Der ideale Reaktor

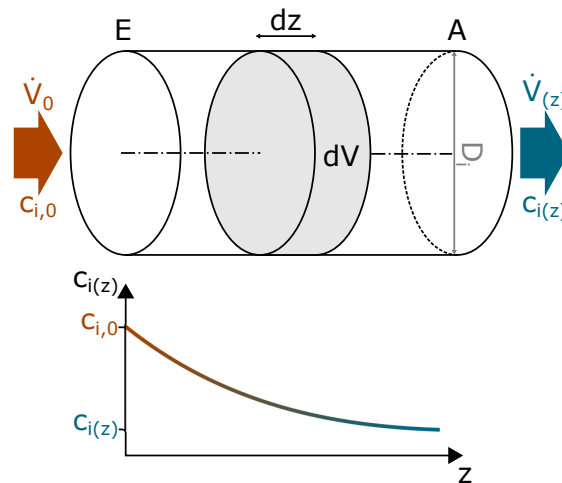


Abbildung 4.7: Prinzipische Skizze eines idealen Strömungsrohrreaktors und schematischer Verlauf der Konzentration in Abhängigkeit der Länge z .

zeichnet sich hierbei, im Vergleich zu einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor (CSTR), durch keinerlei axiale Rückvermischung und eine homogene Vermischung in radialer Richtung aus. Abbildung 4.7 zeigt die Prinzipskizze eines idealen Strömungsrohrreaktors und Gleichung 4.6 beschreibt die zugehörige allgemeine Stoffbilanz [167]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u_z \cdot c_i)}{\partial z} + \sum_{j=1}^M \nu_{i,j} r_j \quad (4.6)$$

Darin steht c_i für die Stoffmengenkonzentration c der Spezies i . Der zeitliche Mittelwert der Strömungsgeschwindigkeit über der axialen Koordinate des Strömungsrohrreaktors z wird mit u_z beschrieben. Die Variable $\nu_{i,j}$ ist der stöchiometrische Koeffizient der Spezies i für die Reaktion j , wobei die gesamte Anzahl der Reaktionen mit M bezeichnet wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit r der Reaktion j und ist eine der zentralen Größen zum Beschreiben des Reaktionsfortschritts. Sie ist abhängig von Konzentration, Druck und Temperatur und ist bei einer homogenen Fluidreaktion definiert als [167]:

$$r = k \cdot c_1^{n_1} \cdot \dots \cdot c_N^{n_N} = k \cdot \prod_{i=1}^N c_i^{n_i} \quad (4.7)$$

Der Exponent n_i beschreibt hierbei die Ordnung der Spezies i und die Gesamtsumme aller Zerfallsreaktionen ist N , wobei alle zuvor genannten Parameter im vorliegenden Fall 1 betragen. Die Reaktionsgeschwindigkeit r weist im vorliegenden Fall eine starke Temperaturabhängigkeit auf. So zeigten Experimente [168] in einem 1 m langen und beheizten Strömungsrohrreaktor, dass Trioxan bei einer Reaktor-Temperatur von $T = 800$ K bereits nach einer Verweilzeit von $\tau = 9$ ms zu 80 % zu Formaldehyd zerfällt. Bei einer Reduktion der Reaktor-Temperatur auf $T = 700$ K und ansonsten gleichbleibenden Randbedingungen beträgt die Reaktionszeit für den Zerfall von 80 % Trioxan bereits 450 ms [168].

Die Temperaturabhängigkeit wird über die in Gleichung 4.7 enthaltene Geschwindigkeitskonstante k beschrieben. Diese ist wiederum gemäß der Arrhenius-Gleichung definiert als [167]:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A/R_m T} \quad (4.8)$$

Der präexponentielle Koeffizient k_0 entspricht dem Grenzwert der Geschwindigkeitskonstanten k bei einer unendlich hohen Temperatur T . Da die Aktivierungsenergie E_A von chemischen Reaktionen mehrere 100 kJ/mol betragen kann [167], wird anhand von Gleichung 4.8 ersichtlich, dass bereits geringe Veränderungen der Reaktor-Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit r haben.

Somit ist Gleichung 4.6 vollständig beschrieben und kann für eine überschlägige Dimensionierung der physischen Reaktor-Abmessungen und -Temperaturen analytisch gelöst werden, wozu jedoch weitere Annahmen und Vereinfachungen getroffen werden müssen. Zunächst enthält Gleichung 4.6 bereits die Annahme eines konstanten differentiellen Bilanzvolumens dV . Diese Annahme impliziert, dass die Dichte ρ_z und damit auch die Strömungsgeschwindigkeit u_z über die gesamte Reaktorlänge konstant bleiben. Weiterhin wird für die Berechnung davon ausgegangen, dass das vom Verdampfer erzeugte, gasförmige Trioxan beim Eintritt in den Reaktor bereits die Reaktor-Temperatur T_R besitzt. Darüber hinaus verändert sich bei Annahme eines isothermen Reaktors diese Temperatur über die gesamte Reaktorlänge nicht ($T(z) = T_R$). Zusammengefasst wird also angenommen, dass der Reaktor stationär ist, wodurch der Akkumulationsterm (zeitliche Ableitung der Stoffmengenkonzentration c_i nach der Zeit t) entfällt und Gleichung 4.6 damit von einer partiellen zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung übergeht. Durch Anwenden der zuvor genannten Annahmen sowie Integration nach dc_i und dz ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die Stoffmengenkonzentration des in den Strömungsrohrreaktor eintretenden Trioxans über der Reaktorlänge z in Abhängigkeit der Temperatur:

$$c_{TR}(z) = c_{TR,E} \cdot e^{\nu_{TR}kz/u_z} \quad (4.9)$$

Dabei ist $c_{TR,E}$ die Stoffmengenkonzentration des Trioxans am Eintritt des Reaktors bei der entsprechenden Reaktor-Temperatur T_R . Über die Reaktionslaufzahl ξ (vgl. Gl. B.19 in Anhang B.3) erhält man die sich ändernde Gesamtstoffmenge n und kann somit den Stoffmengenanteil in Abhängigkeit der Reaktor-Koordinate z bestimmen. Das Ergebnis dieser analytischen Berechnung ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Aus Abbildung 4.8 geht hervor, dass die unter vereinfachten Annahmen berechnete und technisch realisierbare Reaktorlänge bei einer Reaktor-Temperatur von $T_R = 750$ K im Bereich von $z \approx 2,5$ m liegt. Die Herleitung sowie die eingesetzten Werte von Gleichung 4.9 sind in Anhang B.3 dokumentiert.

Da die bisher getroffenen Annahmen für die optimale Reaktorlänge eine große Unsicherheit beinhalten, wird zusätzlich eine numerische Berechnung der Reaktorlänge durchgeführt. Im Gegensatz zur bisherigen Betrachtung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit u_z , wird in der numerischen Berechnung eine Lagrangesche bzw. teilchenfeste Betrachtungsweise angewendet. Hierbei wird ein instationäres Fluidteilchen betrachtet, das sich auf einer axialen Stromlinie durch den Reaktor bewegt. Über eine Vorwärtsintegration in der Zeit kann die Zustandsänderung und damit auch die Geschwindigkeit des Fluidteilchens berechnet werden. Das Ergebnis dieser numerischen Berechnung, die mittels Cantera [20] und dem Reaktionsmechanismus von Hochgreb et al. [166] durchgeführt wurde,

4.2 Erweiterung der Messtechnik für die Untersuchung der Aldehyde

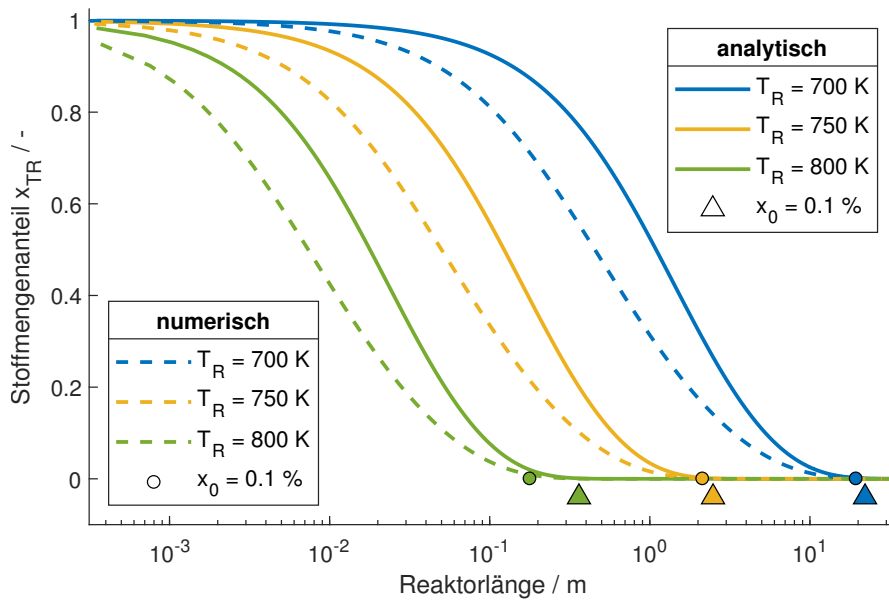


Abbildung 4.8: Örtlicher Stoffmengenanteil x_{TR} von Trioxan logarithmisch über der Reaktorlänge z für jeweils drei verschiedene Temperaturen T . Durchgezogene Linien: Ergebnis der analytischen Berechnung mit Gleichung 4.9. Gestrichelte Linien: Ergebnis der numerischen Berechnung mit Cantera. Die Reaktorlänge für eine Reduktion des initialen Stoffmengenanteils x_{TR} um 99,9 % ist jeweils mit der Spitze eines aufwärts gerichteten Dreiecks (analytisch) und einem Kreis (numerisch) gekennzeichnet.

ist ebenfalls in Abbildung 4.8 zu sehen. Die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen der analytischen und numerischen Berechnung sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die etwas kürzeren Reaktorlängen der numerischen Berechnung sind mit der längeren Verweilzeit des Trioxans zu begründen, welche durch die zunächst langsamere Strömungsgeschwindigkeit zu Beginn des Reaktors hervorgerufen wird.

Tabelle 4.2: Benötigte Reaktorlängen für einen Zerfall von 99,9 % der jeweiligen Gehaltsgröße bei verschiedenen Reaktortemperaturen T_R .

Gehaltsgröße	$T_R = 700$ K	$T_R = 750$ K	$T_R = 800$ K
$c_{TR,99,9\%}$ analytisch	30,711 m	3,148 m	0,429 m
$x_{TR,99,9\%}$ analytisch	22,093 m	2,482 m	0,361 m
$x_{TR,99,9\%}$ numerisch	19,300 m	2,123 m	0,177 m

Für die zuvor genannten Berechnungen der Reaktorlänge wurde die Annahme getroffen, dass das gasförmige Trioxan beim Eintritt in den Reaktor bereits die Reaktor-Temperatur von $T_R = 750\text{ K}$ besitzt. Im realen Strömungsrohrreaktor wird das Trioxan jedoch mit ca. 130 °C (bzw. $T_{TR} = 403,15\text{ K}$) in den Reaktor eintreten. Für die Dimensionierung des realen Reaktors muss also auch die Länge des Strömungsrohrs bestimmt werden, die benötigt wird, um das in den Reaktor eintretende Trioxan auf eine Reaktortemperatur $T_R = 750\text{ K}$ zu erhitzen. Die hierfür erforderliche Länge l errechnet sich über die folgende Gleichung für die Wärmeübertragung in durchströmten Röhren [169]:

$$l = \frac{\dot{Q}}{\pi d \alpha (T_R - T_{TR})} \quad (4.10)$$

In Gleichung 4.10 steht d für den Durchmesser des Strömungsrohrs und α ist der Wärmeübergangskoeffizient. Der für die vorliegende Temperaturdifferenz $\Delta T_{R \rightarrow TR}$ erforderliche Wärmestrom ist mit \dot{Q} bezeichnet. Dieser Wärmestrom wird über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik für ein offenes, stationäres System berechnet [132]:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot \left[\Delta h + \frac{1}{2} (u_A^2 - u_E^2) \right] \quad (4.11)$$

Der erforderliche Wärmestrom wurde mit Gleichung 4.11 zu $\dot{Q} \approx 160\text{ W}$ berechnet. Zusammen mit dem Wärmeübergangskoeffizient $\alpha = 15,68\text{ W}/(\text{m}^2\text{ K})$ ergibt sich die erforderliche Länge für die Erwärmung des Trioxans auf Reaktor-Temperatur mit Gleichung 4.10 zu $l = 1,174\text{ m}$. Für diese Berechnung wurde die Annahme getroffen, dass es sich bei der Rohrströmung um reines Trioxan handelt. Die Zerfallsreaktion (Trioxan \rightarrow Formaldehyd) hat in diesem Bereich des Strömungsrohrreaktors also noch nicht stattgefunden. Diese Annahme wird mit der starken Temperaturabhängigkeit der Zerfallsreaktion (vgl. 4.9) begründet.

In Anhang B.4 und B.5 sind die Herleitung sowie die eingesetzten Werte für die zuvor genannten Gleichungen 4.10 und 4.11 erläutert. Die mindestens benötigte Gesamtlänge des Reaktors, bestehend aus der Länge für das Aufheizen und der Länge für den 99,9%-igen Zerfall des Trioxans, ergibt sich für den Massenstrom von $\dot{m}_{TR} = 1\text{ kg/h}$ und einer Reaktortemperatur von 750 K folglich zu $3,297\text{ m}$.

Beide Berechnungen für die erforderliche Reaktorlänge basieren außerdem auf der Annahme einer räumlich vollständig homogenen Vermischung, wodurch keine Konzentrations- oder Temperaturgradienten in radialer Richtung und keine Rückvermischung in axialer Richtung auftreten (eng. *plug-flow*). Ein realer Strömungsrohrreaktor weicht aber in der Regel von dieser Ideal-Vorstellung ab, was eine Auswirkung auf das individuelle Verweilzeitverhalten (auch *Verweilzeitverteilung*) der Fluidelemente²⁷ zur Folge hat. Beispielsweise würde sich bei einer

²⁷ Teilvolumen eines strömenden Fluids.

vollständig ausgeprägten laminaren Rohrströmung ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil im Reaktor ausbilden, was in Abhängigkeit der Konvektion und molekularen Diffusion zu unterschiedlichen Verweilzeiten τ und infolgedessen zu unterschiedlichen Reaktorlängen für die einzelnen Fluidelemente einer Strömung führt. Für die Berechnung der benötigten Reaktorlänge muss die Annahme eines plug-flows im Strömungsrohrreaktor also zwingend überprüft werden.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der spezifischen Verweilzeiten t einer Fluidelement-Menge wird in der chemischen Reaktionstechnik über die sogenannte Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$ oder (durch Differentiation nach t) die Verweilzeit-Verteilungsfunktion $E(t)$ beschrieben. Bei einem idealen Strömungsrohrreaktor mit plug-flow würden alle Fluidelemente die exakt gleiche Verweilzeit besitzen und die Verweilzeit-Verteilungsfunktion $E(t)$ wäre eine unendlich scharfe Verteilungsfunktion (vertikale Gerade) bei $t = \tau$.

Die Verweilzeit-Verteilungsfunktion des vorliegenden, realen Strömungsrohrreaktors kann auf Grundlage des Dispersionsmodells beschrieben werden. Hierzu wird die Gleichung für die allgemeine Bilanzgleichung des idealen Strömungsrohrreaktors (vgl. Gleichung 4.6) um den Dispersionsterm erweitert und ergibt sich zu [167]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u_z \cdot c_i)}{\partial z} + D_{e,z} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \sum_{j=1}^M \nu_{i,j} r_j \quad (4.12)$$

Der Parameter $D_{e,z}$ quantifiziert hierbei die axiale Rückvermischung über der Reaktorkoordinate z und ist abhängig von strömungsmechanischen (Turbulenz, Geschwindigkeitsprofil) und stoffspezifischen (molekulare Dispersion) Systemgrößen. Die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung führt über eine entsprechende Anfangsbedingung am Eintritt des Reaktors zur Verweilzeit-Summenfunktion [167]:

$$\frac{c_i(t)}{c_{1,0}} F(t) = F(t/\tau) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{Bo}}{2} \cdot \frac{1 - t/\tau}{\sqrt{t/\tau}} \right) \right) \quad (4.13)$$

Der axiale Dispersionskoeffizient wird dabei über die dimensionslose Bodenstein-Zahl Bo ausgedrückt, welche das Verhältnis zwischen konvektivem Stofftransport und axialer Vermischung beschreibt. Durch die Differentiation von Gleichung 4.13 nach t erhält man die Verweilzeit-Verteilungsfunktion [167]:

$$E(t/\tau) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{Bo}}{\pi \cdot t/\tau} \cdot \exp \left(-Bo \cdot \frac{(1 - t/\tau)^2}{4 \cdot t/\tau} \right) \quad (4.14)$$

Zur Veranschaulichung sind beide Funktionen für verschiedene Bodenstein-Zahlen Bo über der dimensionslosen Verweilzeit t/τ in Abbildung 4.9 dargestellt.

Für einen idealen Strömungsrohrreaktor geht die axiale Vermischung gegenüber der Konvektion gegen Null, woraus $Bo \rightarrow \infty$ folgt. Dieser Fall ist mit den bereits diskutierten Geraden dargestellt. Die Bodenstein-Zahl für den vorliegenden Strömungsrohrreaktor ergibt sich zu $Bo \approx 111$ und ist ebenfalls in Abbildung 4.9 dargestellt.

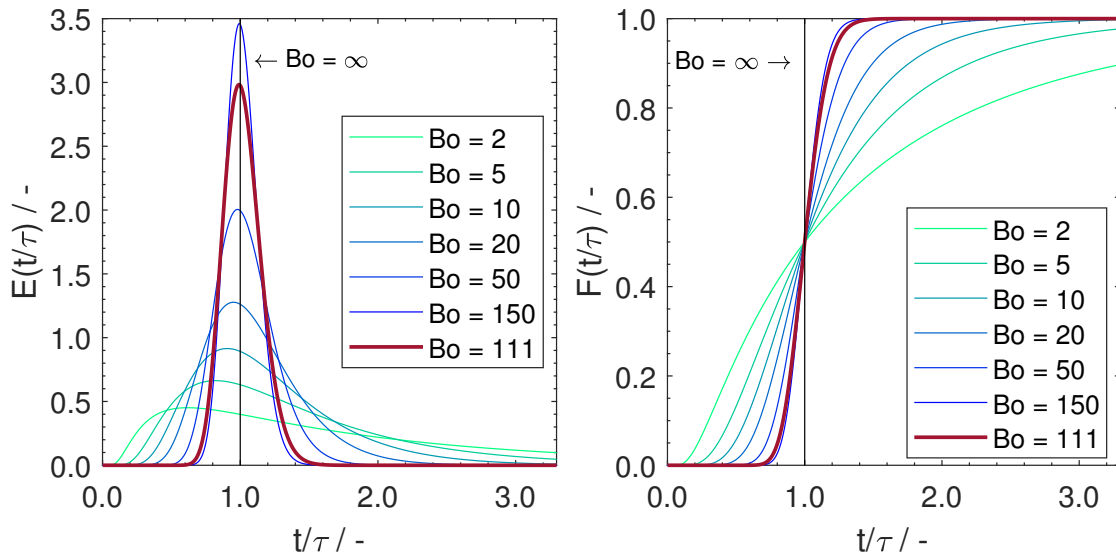


Abbildung 4.9: Links: Verweilzeit-Verteilungsfunktion. Rechts: Verweilzeit-Summenfunktion für den realen Strömungsrohrreaktor nach dem Dispersionsmodell. Blau: Verschiedene Bodensteinzahlen. Rot: Bodensteinzahl des vorliegenden Strömungsrohrreaktors.

Da die Verweilzeit-Verteilungsfunktion bei dieser Bodenstein-Zahl symmetrisch zum Schwerpunkt $t/\tau = 1$ ist, kann die Annahme eines idealen Strömungsrohrreaktors für den vorliegenden Fall mit ausreichender Genauigkeit getroffen werden. Die Herleitung der zuvor genannten Gleichungen und Zahlenwerte ist in Kapitel B.6 dokumentiert.

Basierend auf diesen Ergebnissen kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die Reaktorlänge z für den vollständigen Zerfall des größten zu erwartenden Trioxan-Massenstroms ($\dot{m}_{TR} \approx 1 \text{ kg/h}$) bei einer Reaktortemperatur von $T_{Reaktor} = 750 \text{ K}$ (bzw. $476,85 \text{ °C}$) und (gegebenenfalls unter Anwendung eines Sicherheitsfaktors) größer als $z = 3,297 \text{ m}$ sein muss. Allerdings können neben der zuvor berechneten Primärreaktion (vgl. Reaktionsgleichung 4.5) auch Sekundärreaktionen auftreten. Hierzu zählt vor allem die thermische Zersetzung (auch *Pyrolyse*) des gasförmigen Formaldehyds im Strömungsrohrreaktor. Das Auftreten der Sekundärreaktion ist in erster Linie von der Temperatur und Verweilzeit τ ab-

hängig. In einem Temperaturbereich von $150\text{ °C} < T < 350\text{ °C}$ sind die folgenden Reaktions-Produkte zu erwarten [170]:



Des Weiteren kann bei Temperaturen von $T > 300\text{ °C}$ [170] sowie für Temperaturen von $T > 400\text{ °C}$ [171] die folgende Sekundärreaktion beobachtet werden:



Neben beiden zuvor genannten Reaktionen treten bei langen Verweilzeiten ($\tau > 2\text{ min.}$) und erhöhten Temperaturen ($230\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$) Spuren von Methan und Kohlenstoffdioxid auf [171, 172]:



Die Gefahr der Sekundärreaktionen führt also dazu, dass die Länge z des Reaktors nicht um einen beliebigen Betrag länger sein darf als die für den vollständigen Zerfall des Trioxans benötigte Länge. Wäre das der Fall, würde sich das produzierte Formaldehyd im Reaktor gemäß den Reaktionsgleichungen 4.15, 4.16 und 4.17 thermisch zersetzen und damit die Charakterisierung der Raman-Spektren verfälschen. Die Zielgröße für die Auslegung und den späteren Betrieb des Reaktors ist damit der vollständige Umsatz von Trioxan bei gleichzeitig möglichst geringer Verweilzeit des entstehenden Formaldehyds im Strömungsrohrreaktor. Aus diesem Grund muss das produzierte Formaldehyd im Anschluss an den Strömungsrohrreaktor möglichst schnell abgekühlt werden. Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass das gasförmige Formaldehyd nicht auf eine beliebige Temperatur (z. B. Raumtemperatur) abgekühlt werden darf, da reines, gasförmiges Formaldehyd bei niedrigen Temperaturen eine starke Polymerisationsaktivität aufweist. Die Polymerisationsrate nimmt (ausgehend von der Raumtemperatur) zunächst mit steigender Temperatur zu und sinkt ab einer Temperatur von $T > 80\text{ °C}$ wieder ab [173]. Allerdings wird die Polymerisationsrate des gasförmigen Formaldehyds durch Verunreinigungen (Wasser, Ameisen- und Essigsäure) und hohe Drücke verstärkt [140, 141, 174–176]. Weiterhin ist die Beschaffenheit und das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Reaktoroberfläche, auf der das gasförmige Formaldehyd als weißer Feststoff (POM) polymerisiert, für die Initiierung der Polymerketten-Bildung von großer Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit führt ein Rohrdurchmesser von $D_i = 10\text{ mm}$ nach dem Strömungsrohrreaktor zu einem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis von $4,2\text{ cm}^{-1}$, was einen guten Kompromiss zwischen Polymerisationsaktivität und technischer Realisierung darstellt [139]. Alle bisherigen Untersuchungen zur Polymerisation von gasförmigem Formaldehyd haben jedoch gemein, dass die Polymerisierung bei erhöhten Temperaturen nahezu nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dieses Verhalten erfolgt unabhängig

davon, wie hoch der Grad an Verunreinigungen oder das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis ausgeprägt ist. Bei Temperaturen von $100 > T < 150\text{ °C}$ ist die Polymerisationsrate unter den herrschenden Bedingungen im Strömungsrohrreaktor damit vernachlässigbar [141, 143], wobei die *Ceiling-Temperatur* bei einem Druck von $p = 1\text{ bar}$ bei $T_c = 119,5\text{ °C}$ liegt [177, 178]. Für die konstruktive Umsetzung der Strömungsrohrreaktor-Anlage ist es also zweckmäßig, dass der produzierte Formaldehyd-Massenstrom nach dem eigentlichen Strömungsrohrreaktor möglichst schnell gekühlt und in einem Temperaturbereich zwischen 120 und 140 °C gehalten wird, bis er zum Helium-Gaserhitzer für die abschließende Temperierung gelangt.

Hinzu kommt, dass alle bisher getätigten Berechnungen vom maximal benötigten Trioxan bzw. Formaldehyd-Massenstrom $\dot{m} = 1\text{ kg/h}$ ausgegangen sind. In Kapitel 4.1.3 wurde bereits erläutert, dass für die Charakterisierung bzw. Erhitzung mit dem Helium Gaserhitzer über einen weiten Temperaturbereich variable Massen- bzw. Volumenströme benötigt werden. Nur so kann ein gleichbleibender Stoffmengenanteil sowie eine gleichbleibende Verweilzeit für alle Temperaturen am Auslass des Helium Gaserhitzers gewährleistet werden. Da die Länge des Strömungsrohrreaktors während des Betriebs der Anlage nicht verändert werden kann, muss für Massenströme von $\dot{m} < 1\text{ kg/h}$ die Verweilzeit des Trioxans entsprechend angepasst werden. Da die Verweilzeit im Strömungsrohrreaktor inhärent von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, wird dem gasförmigen Trioxan (vor dem Eintritt in den Strömungsrohrreaktor) über einen Bypass ein definierter Stickstoff-Massenstrom beigemischt. Stickstoff kann für die Zerfalls-Reaktion als inert betrachtet werden und dient für die spätere Charakterisierung als spektroskopische Referenz (vgl. Kap. 4.1.1). Basierend auf den zuvor entwickelten Berechnungs-Codes kann also für jeden Formaldehyd-Massenstrom $\dot{m}_{FA} = 0 - 1\text{ kg/h}$ ein entsprechender Stickstoff-Massenstrom berechnet werden, der dem gasförmigen Trioxan-Massenstrom vor dem Strömungsrohrreaktor beigemischt wird, um die benötigte Verweilzeit bei der konstanten Reaktorlänge z einzustellen.

Abschließend muss für die konstruktive Auslegung des Strömungsrohrreaktors der erforderliche Wärmestrom für die endotherme Zerfallsreaktion abgeschätzt werden, um die Annahme der isothermen Reaktionsführung erfüllen zu können. Ohne einen entsprechend zugeführten Wärmestrom würde die Reaktion im Strömungsrohrreaktor nach kurzer Zeit zum Erliegen kommen und damit zu einer unvollständigen Thermolyse des Trioxans führen. Für die Berechnung des erforderlichen Wärmestroms wird die molare Standardreaktionsenthalpie bei Reaktortemperatur berechnet und mit dem molaren Stoffstrom multipliziert:

$$\dot{Q}_R = \dot{N} \cdot \Delta_R H \quad (4.18)$$

Der für die isotherme Reaktionsführung erforderliche Wärmestrom bei einem Massenstrom von 1 kg/h ergibt sich damit zu $\dot{Q}_R = 359\text{ W}$. Die Herleitung und

Berechnung dieses Wertes ist in Kapitel B.7 dokumentiert. Neben dem insgesamt zuzuführenden Wärmestrom²⁸ von $\dot{Q} = 519 \text{ W}$ ist auch eine homogene Temperaturverteilung im Strömungsrohrreaktor für die Reaktionsführung von zentraler Bedeutung. Hierzu wird der Strömungsrohrreaktor als Spirale gefertigt und in ein Wirbelbettbad (eng. *fluidized sand bath*) getaucht. Das in dieser Arbeit verwendete Wirbelbettbad²⁹ besitzt einen zylindrischen Tank, der mit 12 l Aluminium-Oxid-Partikeln (96,12 % Al_2O_3 , 120 μm) gefüllt ist. Im Inneren des Tanks strömt beheizte Druckluft durch die poröse Bodenplatte und erzeugt damit eine Fluidisierung der im Tank befindlichen Al_2O_3 -Partikel. Der spiralförmige Strömungsrohrreaktor ist über einen Käfig im Tank fixiert, wodurch dessen Umströmung für eine homogene und stabil temperierte Wärmeübertragung sorgt. Weitere technische Spezifikationen des verwendeten Wirbelbettbads können in Kapitel A.1.9 eingesehen werden.

Die konstruktive bzw. apparative Integration der drei zuvor genannten Elemente und zugehörigen Peripherie-Geräte zu einer gesamten Strömungsrohrreaktor-Anlage ist im nachfolgenden Kapitel 4.2.4 beschrieben.

4.2.4 Konstruktive Umsetzung der gesamten Anlage

In diesem Kapitel wird die konstruktive Umsetzung und Bedienung der gesamten Strömungsrohrreaktor-Anlage beschrieben, welche auf den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Berechnungen und Konzeptfindungen (vgl. Kap. 4.2.3) für die drei Elemente (Dosiersystem, Verdampfung und Strömungsrohrreaktor) basiert. Aus Sicherheitsgründen befindet sich die Anlage in zwei getrennten Einhausungen, die durchgängig von einer Absauganlage³⁰ mit entsprechenden Adsorptionskohle-Filtern abgesaugt werden. In Abbildung 4.10 sind schematisch alle Bauteile gezeigt, die sich in der ersten Einhausung befinden und hauptsächlich zum Dosieren des flüssigen Trioxans dienen.

Der erste Prozessschritt beim Betrieb der Anlage besteht aus der Verflüssigung des kristallinen Trioxans. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben, sollte das Trioxan aufgrund der Polymerisierung beim Phasenübergang (Aufschmelzen) nicht in der Anlage (z. B. innerhalb der Spritzenpumpe) verflüssigt werden. Das Trioxan wird deshalb in seinem Glasgebilde über einem Wasserbad ($T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$) so lange erhitzt, bis der Inhalt vollständig verflüssigt ist. Anschließend wird das flüssige Trioxan in einen beheizten Trichter (① in Abb. 4.10) gegossen, in dem ein Netz (Maschenweite 1 mm) bereits die größten POM-Partikel herausfiltert.

²⁸ Wärmestrom zum Aufheizen des Trioxans auf Reaktor-Temperatur (160 W) und Wärmestrom für die isotherme Reaktionsführung (359 W).

²⁹ Techne IFB-52, 6 kW elektrisch

³⁰ IVH Absaugtechnik FEX 3000, $\dot{V}_{max} = 260 \text{ m}^3/\text{h}$

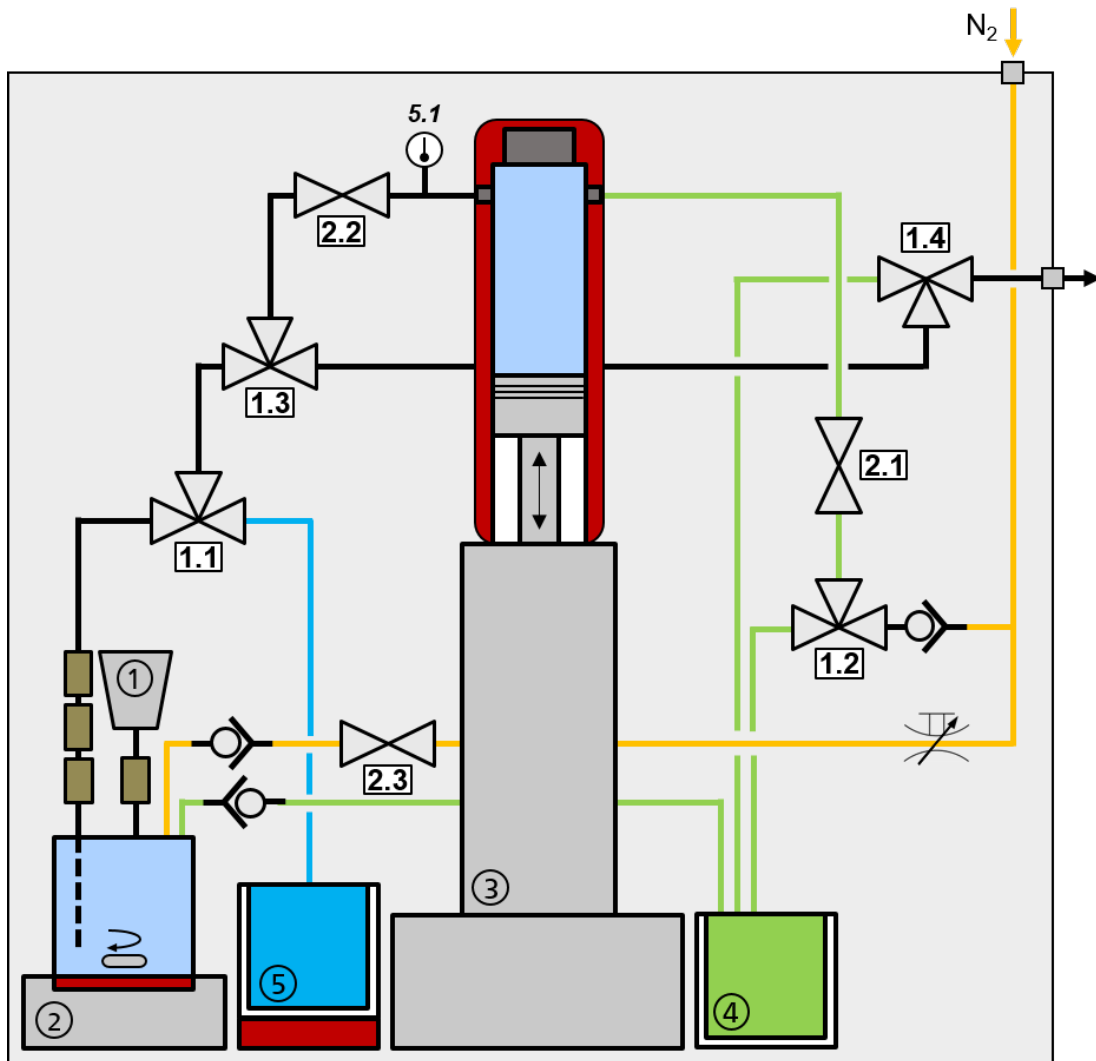


Abbildung 4.10: Schematische Abbildung der Anlage zur Dosierung von flüssigem Trioxan. Schwarz: Trioxan fördernde Leitungen. Gelb: Stickstoff. Blau: Wasser. Grün: Entlüftung. Rot: Heizelemente. 1: Einfülltrichter. 2: Magnetrührer. 3: Spritzenpumpe. 4: Spül-Behälter. 5: Wasser-Behälter.

Anschließend fließt das Trioxan durch einen Rohrleitungsfiter (eng. *Inline-Filter*, Porengröße 15 μm , gesinterter Edelstahl) in ein Reservoir, welches aus einem verschließbaren Edelstahl-Behälter³¹ besteht. Dieser Behälter steht auf einem beheizbaren Magnetrührer³² (② in Abb. 4.10) und ist zusätzlich an der Deckel- und Mantelfläche über Heizbänder und eine entsprechende Isolation temperiert. Mit

³¹ Industribedarf Klohk, 2l, Dichtung: PTFE

³² Heidolph Instruments Hei-Connect, $P = 800 \text{ W}$ elektrisch, $n = 100 - 1400 \text{ 1/min}$

Hilf dieses Aufbaus kann das verflüssigte Trioxan über einen ausreichend langen Zeitraum vorgelagert werden, um die Anlage für die nachfolgenden Prozessschritte vorzubereiten. Weiterhin ist die Gefahr einer Exposition mit gasförmigem Trioxan für den Bediener der Anlage minimiert. Das Innere des Behälters wird vor dem Befüllen über das Ventil [2.3](#) mit Stickstoff geflutet. Potentiell gasförmiges Trioxan oder überschüssiger Stickstoff kann den Behälter über ein Überdruck-Ventil verlassen, wodurch es über eine beheizte Leitung in einen Spül-Behälter (④ in Abb. 4.10) geleitet und dort in dem darin befindlichen Wasser gelöst wird.

Nachdem das Trioxan verflüssigt und in das Reservoir gefüllt wurde, sollte es nach Möglichkeit nicht mehr mit Sauerstoff in Kontakt kommen, da dieser zu einem späteren Zeitpunkt die Gefahr der Polymerisation oder gar einer Verpuffung erhöht. Aus diesem Grund ist das gesamte Leitungs-System der Anlage mit Stickstoff geflutet und die Kolbenposition der Spritzenpumpe (③ in Abb. 4.10) befindet sich am oberen Endanschlag (Zylinderkolben vollständig eingefahren). Für das Befüllen der Spritzenpumpe wird Ventil [2.1](#) geschlossen, Ventil [2.2](#) geöffnet und die Drei-Wege-Ventile [1.3](#) und [1.1](#) so geschaltet, dass die Verbindung zum Trioxan-Reservoir über die entsprechenden Leitungen hergestellt ist. Durch das Verfahren des Zylinderkolbens in Richtung des unteren Endanschlages wird das flüssige Trioxan über eine Steigleitung aus dem Reservoir in die Spritzenpumpe gefördert. Dabei durchfließt es zunächst noch eine Kaskade aus Inline-Filtern (150 µm, 50 µm und 1 µm), welche potentielle POM-Partikel herausfiltern. Der Druck wird bei diesem Vorgang von dem in der Spritzenpumpe integrierten Drucksensor überwacht, um ein ungewolltes Verdampfen des Trioxans zu vermeiden (vgl. Abb. B.1 in Kap. B.2). Die Temperatur wird gleichzeitig durch einen Temperatursensor (5.1 in Abb. 4.10) überwacht und dokumentiert. Wenn der Zylinderkolben am unteren Endanschlag angekommen ist, befindet sich kein Trioxan mehr im Reservoir und das Ventil [2.2](#) wird geschlossen. Anschließend wird der Zylinder der Spritzenpumpe entlüftet, indem das Ventil [2.1](#) geöffnet und das Drei-Wege-Ventil [1.2](#) so geschaltet wird, dass sich eine freie Leitung in den bereits genannten Spül-Behälter (④ in Abb. 4.10) ergibt. Nun wird der Zylinderkolben der Spritzenpumpe bei mäßiger Vorschubgeschwindigkeit verfahren, bis am Auslass von Ventil [1.2](#) flüssiges Trioxan zu sehen ist. In diesem Fall ist der Spritzenpumpen-Zylinder vollständig entlüftet und Ventil [2.1](#) kann geschlossen werden. Für die Entlüftung der nachfolgenden Leitung wird das Ventil [2.2](#) wieder geöffnet und das Drei-Wege-Ventil [1.3](#) so geschaltet, dass die Verbindung zum Drei-Wege-Ventil [1.4](#) hergestellt ist. Durch entsprechendes Schalten des Drei-Wege-Ventils [1.4](#) wird auch dieser Leitungs-Abschnitt über die zuvor genannte Methode entlüftet. Schlussendlich wird das Drei-Wege-Ventil [1.4](#) so geschaltet, dass das flüssige Trioxan über einen definierten Zylinderkolben-Vorschub über diese Leitung dosiert werden kann.

Im Anschluss an die Dosierung des flüssigen Trioxans bzw. nach der Durchführung des gesamten Experiments muss das im Leitungs-System verbliebene Trioxan aus der Anlage entfernt werden, da es bei Abschaltung der Heizelemente kristallisieren würde ($T_{Smp} = 61 - 62\text{ °C}$). Hierfür werden die Ventile [1.1](#), [1.3](#) und [2.2](#) so geschaltet, dass die Spritzenpumpe heißes Wasser (demineralisiert, $T_{H_2O} \approx 90\text{ °C}$) aus einem Wasser-Behälter (⑤ in Abb. 4.10) ansaugen kann. Damit wird das gesamte Leitungssystem vom wasserlöslichen Trioxan befreit und im Anschluss über das Drei-Wege-Ventil [1.2](#) mit einem Stickstoffstrom gespült [179].

Alle Leitungen und Trioxan-führenden Elemente sind mit temperaturgesteuerten Heizschnüren³³ und einem Isolationsmaterial³⁴ umwickelt, um das Trioxan während dem gesamten Prozess im flüssigen Aggregatzustand zu halten.

Abbildung 4.11 zeigt schematisch alle Bauteile, die sich in der zweiten Einhausung befinden und zur Verdampfung bzw. Thermolyse des Trioxans notwendig sind. Das flüssige und über die Spritzenpumpe dosierte Trioxan tritt über eine Verbindungsleitung in diese zweite Einhausung ein. Dort wird zunächst der Absolutdruck durch einen digitalen Drucksensor³⁵ ermittelt (5.2 in Abb. 4.11). Dieser dient dazu, eine mögliche Druckerhöhung (beispielsweise durch einen erhöhten Druckverlust des Verdampfers) zu detektieren und entsprechende Maßnahmen einleiten zu können. Treten an dieser Stelle der Anlage keine unnatürlichen Druckerhöhung oder Druckschwankungen auf, passiert der flüssige Trioxan-Massenstrom zunächst ein entsprechend geschaltetes Drei-Wege-Ventil ([1.5](#) in Abb. 4.11) und trifft auf ein weiteres, manuell betätigtes Drei-Wege-Ventil. Hier kann die bisher zurückgelegte Leitungs-Strecke erneut entlüftet werden, wobei nur noch flüssiges Trioxan (ohne Gasblasen) in den mit Wasser gefüllten Entlüftungs-Behälter fließt (① in Abb. 4.10).

Das flüssige Trioxan tritt nach der Entlüftung in den Verdampfer ein (② in Abb. 4.11). Wie bereits in Kapitel 4.2.3 erläutert, wird das Trioxan vor dem Eintritt in die Verdampfer-Kanäle temperiert, um eine unkontrollierte bzw. pulsierende Verdampfung zu vermeiden. Die Temperierung erfolgt hier mit einem Wasser-Kreislauf, der über ein Wärmethermostat³⁶ (⑤ in Abb. 4.11) mit einer Temperaturkonstanz von $\Delta T \pm 0,01\text{ K}$ auf eine Temperatur von $T = 75\text{ °C}$ geregelt wird. Im Anschluss an den Verdampfer wird das gasförmige Trioxan mit einem variablen Stickstoff-Strom gemischt, der für die Einstellung der Verweilzeit im späteren Strömungsrohrreaktor benötigt wird (vgl. Kap. 4.2.3). Dieser Stickstoff-Strom wird mit einem Heizschlauch³⁷ (③ in Abb. 4.11) auf die Temperatur des gasförmigen Trioxans von $T \approx 130\text{ °C}$ erhitzt.

³³ Hillesheim HST, $T_{max} = 250\text{ °C}$

³⁴ NMC Insulation & Tube Systems AEROFLEX®(HT), EPDM, $T_{max} = 175\text{ °C}$

³⁵ Sensoren Transmitter Systeme ECO2.0919.0347.42.T

³⁶ LAUDA ECO 4 S, $T = 20 - 200\text{ °C}$

³⁷ Winkler WAMX2620, $P = 270\text{ W}$ elektrisch, $T_{max} = 250\text{ °C}$, $l = 1,5\text{ m}$

4.2 Erweiterung der Messtechnik für die Untersuchung der Aldehyde

Der digitale Drucksensor 5.3 und der Temperatursensor 5.4 dienen der Überwachung des gasförmigen Trioxan-Stickstoff-Gemischs vor dem Eintritt in den Thermolyse-Reaktor. Abhängig von Druck und Temperatur in diesem Bereich der Anlage, könnte es wie auch bei der Dosierung (vgl. Kap. 4.2.3) zu einem ungewollten Phasenübergang (gasförmig → flüssig) des Trioxans kommen. Ein solcher Phasenübergang muss für den sicheren Betrieb der Anlage auch in diesem

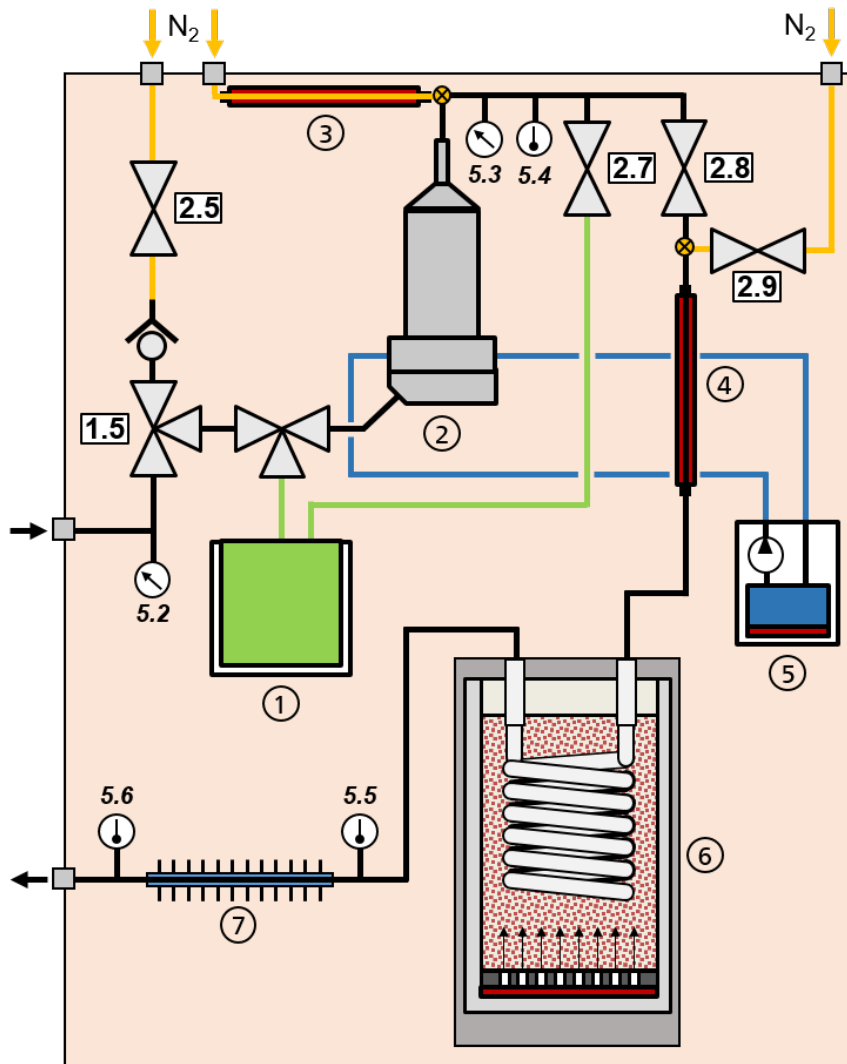


Abbildung 4.11: Schematische Abbildung der Anlage zur Verdampfung des Trioxans und Darstellung des gasförmigen Formaldehyds. Schwarz: Trioxan fördernde Leitungen. Gelb: Stickstoff. Blau: Temperiertes Wasser. Grün: Entlüftung. Rot: Heizelemente. 1: Spül-Behälter. 2: Verdampfer. 3: Heizschlauch. 4: Heizschlauch. 5: Wärmethermostat. 6: Wirbelbettbad/Strömungsrohrreaktor. 7: Kühlstrecke.

Bereich zwingend überwacht bzw. vermieden werden, da dieser aufgrund der Verdampfungsenthalpie eine Änderung der Reaktorparameter, eine unkontrollierte (pulsierende) Verdampfung oder gar die Gefahr einer Verstopfung zur Folge hätte. Die Auswertung der Dampfdruckkurve des Trioxans (vgl. Kap. B.2) ergibt bei einer Ziel-Temperatur von $T = 130\text{ °C}$ einen Druck von $p = 1,64\text{ bar}$, welcher nicht überschritten werden sollte.

Falls es trotz der zuvor genannten Überwachung zu einem Störfall kommen sollte, kann über eine Öffnung des Ventils [2.7] sowie gleichzeitige Schließung des Ventils [2.8] das gasförmige Trioxan-Stickstoff-Gemisch in einen mit Wasser gefüllten Spül-Behälter (① in Abb. 4.11) geleitet werden. Das Schalten dieser beiden Ventile kann zum einen über die manuelle Steuerung der Anlage erfolgen. Zum anderen nehmen die Ventile diesen Zustand aber auch im stromlosen Zustand ein (*stromlos geöffnet* bzw. *stromlos geschlossen*). Hiermit wird sichergestellt, dass auch im Fall einer Betätigung des Notausschalters oder eines Stromausfalls das sofortige Herunterfahren der Anlage erfolgt. Aus diesem Grund wurde auch das stromlos geöffnete Ventil [2.9] installiert, das den Reaktor beim Öffnen sofort mit Stickstoff spült.

Im Normalbetrieb wird das gasförmige Trioxan-Stickstoff-Gemisch über das geöffnete Ventil [2.8] zum Reaktor geleitet, wobei die für den gasförmigen Phasen-zustand benötigte Temperierung über einen Heizschlauch³⁸ sichergestellt wird (④ in Abb. 4.11). In Kapitel 4.2.3 wurde bereits erwähnt, dass der Strömungsrohrreaktor aus einem spiralförmig gebogenen Edelstahlrohr (Werkstoffnummer 1.4301) besteht, welches sich im Wirbelbettbad (⑥ in Abb. 4.11) befindet. Um sowohl die chemische Beständigkeit sicherzustellen, als auch katalytische Reaktionen im Strömungsrohrreaktor zu vermeiden, ist das Strömungsrohr auf der Innenseite mit einer Emaille-Schicht³⁹ überzogen, die auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Edelstahls angepasst ist. Im Wirbelbettbad befindet sich ein Thermoelement, welches die Temperatur des Wirbelbettbads misst und als Reaktor-Referenztemperatur für die benötigte Verweilzeit des Trioxans dient. Um die thermische Zersetzung sowie die Polymerisation des dargestellten Formaldehyds nach dem Reaktor zu vermeiden, muss es möglichst schnell auf eine Temperatur von $120 < T < 140\text{ °C}$ gebracht werden. Hierzu ist nach dem Reaktor eine Kühlstrecke installiert, die aus einem mit Lamellen bestückten Rohrstück (⑦ in Abb. 4.11) und zwei Thermoelementen 5.5 und 5.6 besteht. Dieses Rohr wird mit einem variabel einstellbaren Luftstrom konvektiv gekühlt, sodass sich am Thermoelement 5.6 die gewünschte Temperatur des gasförmigen Formaldehyds einstellt. Damit bildet die Kühlung bzw. Temperierung des gasförmigen Formaldehyds den letzten Prozessschritt der Strömungsrohrreaktor-Anlage.

³⁸ Hillesheim H-So5331-1,5-Q3, $P = 240\text{ W}$ elektrisch, $T_{max} = 250\text{ °C}$

³⁹ Kühn Email, Schicht-Dicke: 50 - 70 μm

Neben den beiden Einhausungen, die mit einer aktiven Absaugung ausgestattet sind, erhöht eine Gaswarnanlage⁴⁰ die Sicherheit, indem der Sauerstoff-Gehalt sowie gasförmiges Formaldehyd durch Sensoren innerhalb und außerhalb der Einhausungen überwacht bzw. detektiert werden.

Die Aufzeichnung und Verarbeitung der verschiedenen Messdaten sowie die Steuerung der Anlage erfolgen mittels einer eigens entwickelten LabView Bedienoberfläche. Die Analog-Digital-Wandlung erfolgt hierbei über einen modularen Controller⁴¹ sowie die seriellen Schnittstellen der jeweiligen Geräte (Magnetrührer, Spritzenpumpe, etc.).

Wie bereits erläutert, sind alle elektromechanischen Ventile der Anlage so konfiguriert, dass sie bei einer (gewollten oder ungewollten) Unterbrechung der Stromversorgung die Förderung von Trioxan bzw. Formaldehyd stoppen und die Anlage sofort mit Stickstoff spülen. Im Fall einer ungewollten Unterbrechung (z. B. bei einem Kurzschluss) kann es jedoch vorkommen, dass auch die Stromversorgung der Geräte unterbrochen wird, die für die Bedienung und Überwachung der Anlage dienen. Aus diesem Grund sind die wichtigsten Sensoren und Geräte mit einer unterbrechungsfreien Stromversorgung⁴² (USV) ausgestattet, welche die Anlagensteuerung und -überwachung auch im Falle eines Stromausfalls für einen ausreichend langen Zeitraum sicherstellt.

Weitere technische Spezifikationen zu den zuvor genannten Geräten sind in Anhang A.1 in den Kapiteln A.1.5, A.1.7, A.1.8 und A.1.9 zu finden. Für eine Übersicht über den gesamten experimentellen Aufbau (Dosiersystem und Rohrreaktor) wird an dieser Stelle auf Abbildung A.16 in Anhang A.2.2 verwiesen. In dieser Abbildung ist auch der zur Temperierung des gasförmigen Formaldehyds genutzte Heizschlauch⁴³ abgebildet, der die Verbindung zwischen der Strömungsrohrreaktor-Anlage und dem Helium-Gaserhitzer herstellt.

⁴⁰ Müller Elektronik ME 15, O₂: 0...25 %, CH₂O: 0...5 ppm

⁴¹ National Instruments cRIO-9035, Kintex-7-70T-FPGA

⁴² APC SMX1000I, 800 W

⁴³ Winkler WSKX1857, $P = 1080$ W elektrisch, $T_{max} = 250$ °C, $l = 6$ m

4.3 Laminarer Gegenstrombrenner

Die Entwicklung sowie der experimentelle Aufbau des in diesem Kapitel beschriebenen laminaren Gegenstrombrenners sind kein Teil der vorliegenden Arbeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Brenner lediglich kalibriert und in Betrieb genommen, um die in Kapitel 6.8 dargestellten Ergebnisse zu erzielen. Einzelheiten zu diesem Brenner wurden bereits in [107] veröffentlicht.

Für die Anwendung der Raman- und Rayleigh-Spektroskopie auf laminare, vorgemischte sowie vorverdampfte Ethanol-Gegenstromflammen unter Verwendung des gepulsten Raman-Spektrometers bedarf es eines generischen Brenners, der alle damit einhergehenden Anforderungen erfüllt. Der experimentelle Aufbau des hierfür entwickelten laminaren Gegenstrombrenners (LOJ, eng. *Laminar Opposed Jet*) ist nachfolgend beschrieben. Abbildung 4.12 zeigt das CAD-Modell des LOJ mit der zugehörigen Traversierung, mit der die Brennerdüsen in der Laserstrahl-Achse (grün dargestellt in Abb. 4.12) relativ zueinander ausgerichtet werden können. Mit Hilfe der Halterungen werden die Brennerdüsen jeweils in drei Translations- und Rotationsrichtungen zueinander justiert.

Der grundlegende Aufbau des LOJ unterscheidet sich nicht von den aus der Literatur bekannten und vielfach untersuchten laminaren oder turbulenten Gegenstrombrennern [180]. Er besteht ebenso aus zwei identischen, axial zentrierten und horizontal entgegengesetzt ausgerichteten Brennerdüsen, aus denen

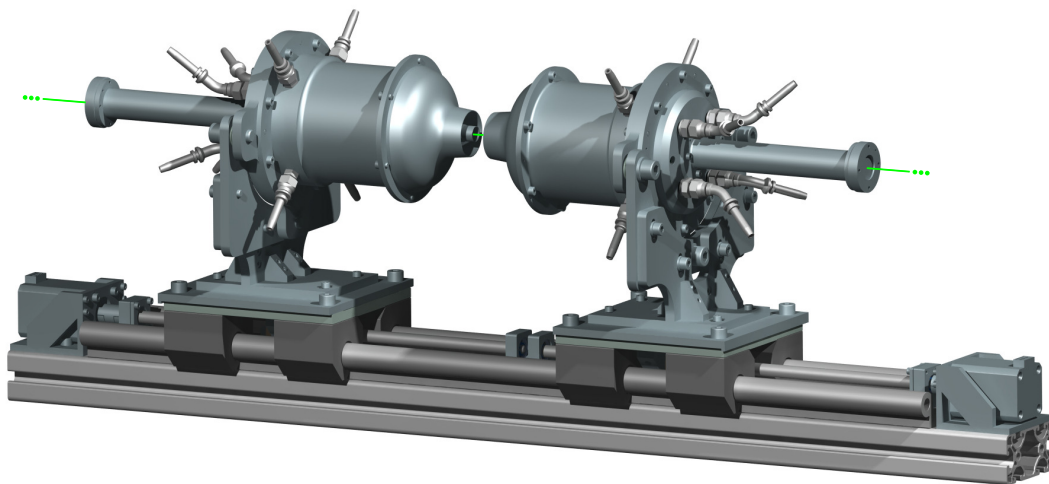


Abbildung 4.12: CAD-Modell des laminaren Gegenstrombrenners mit Traversierung. Grün: Laserstrahlverlauf (schematisch).

das Brennstoff-Luft-Gemisch ausströmt. Da der LOJ jedoch speziell für laminare Gegenstromflammen entwickelt wurde, werden besondere Maßnahmen zur Strömungshomogenisierung im Inneren des Brenners getroffen. Abbildung 4.13 zeigt exemplarisch einen Schnitt durch das CAD-Modell durch eine der beiden Brennerdüsen.

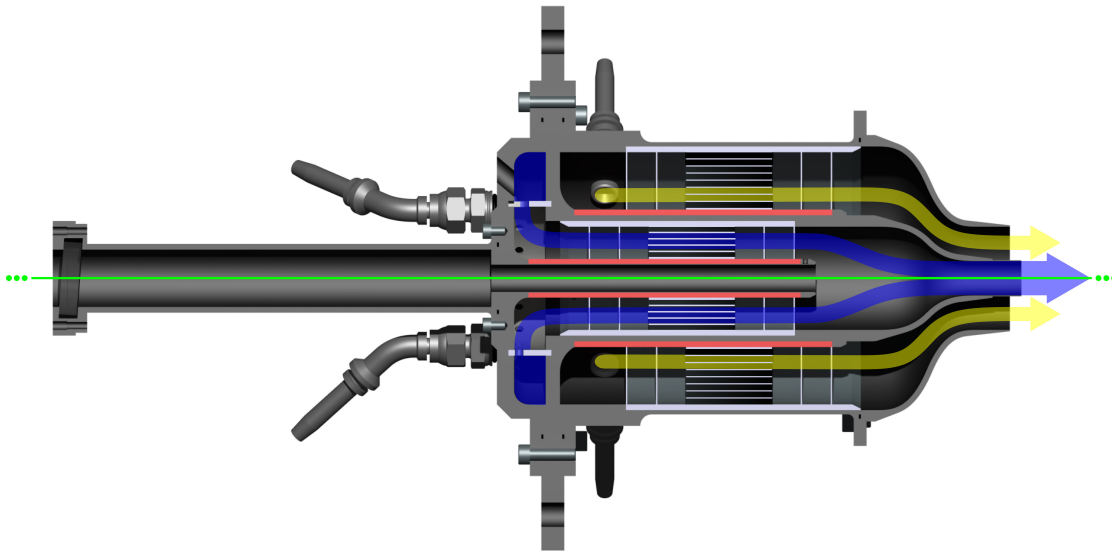


Abbildung 4.13: CAD-Schnittansicht einer Düse des laminaren Gegenstrombrenners. Grün: Laserstrahlverlauf (schematisch). Gelb: Strömungsverlauf Stickstoff (schematisch). Blau: Strömungsverlauf Ethanol-Luft-Gemisch (schematisch). Rot: Heizelemente.

Das Brennstoff-Luft-Gemisch wird zunächst von der Rückseite der Brennerdüsen eingebracht und über 16 in Umfangsrichtung angeordnete Löcher in radialer Richtung verteilt, um das in der Verschlauchung ausgebildete Rohrströmungsprofil möglichst stark aufzulösen. Potentielle Turbulenzen oder Drallströmungen im inneren der Brennerdüse werden reduziert, indem das Brennstoff-Luft-Gemisch nach der radialen Einströmung axial umgelenkt und durch eine Kombination aus Sieben und Wabenstrukturen strömt (grau dargestellt in Abb. 4.13). Zunächst reduzieren zwei Siebe (Maschenweite $250\ \mu\text{m}$) im Abstand von $10\ \text{mm}$ die Turbulenzintensität [181]. Auf die Siebe folgt eine Wabenstruktur ($\varnothing = 1/16''$), welche potentielle Drallströmungen reduziert [182]. Im Anschluss an die Wabenstruktur sind erneut zwei Siebe im Abstand von $10\ \text{mm}$ montiert. Bis zum Austritt der Brennerdüse verringert sich der Durchmesser auf $12\ \text{mm}$ (Kontraktionsverhältnis 9:1) über eine Düsenkontur (*Morel-Düse* [183]), die in radialer Richtung ein möglichst homogenes Geschwindigkeitsprofil erzeugt. Schlussendlich strömt das Brennstoff-Luft-Gemisch durch ein gerades Jet-Rohr (Länge $15\ \text{mm}$, Wandstärke $0,5\ \text{mm}$) aus der Brennerdüse heraus (blau dargestellt in Abb. 4.13). In der vorliegenden

Arbeit wurde der Abstand der beiden Brennerdüsen auf $12 \pm 0,04$ mm justiert, was in Kombination mit dem Austrittsdüsen-Durchmesser in dem dimensionslosen Abstand $L/D = 1$ resultiert.

Am Auslass der Brennerdüsen wird das Brennstoff-Luft-Gemisch von einem Stickstoff-Hüllstrom (eng. *coflow*) ummantelt (blau dargestellt in Abb. 4.13), der im Inneren der Brennerdüse zunächst die gleichen Strömungshomogenisierungselemente (Siebe und Wabenstruktur) passiert. Der Austrittsdurchmesser des Coflows wird ebenfalls über eine Morel-Düse auf 36 mm (Kontraktionsverhältnis 6:1) reduziert. Über entsprechend angepasste Relativgeschwindigkeiten zwischen Coflow und Brennstoff-Luft-Gemisch trägt er zu einer verringerten Scherung bei und verhindert gleichzeitig das Eintragen von Staub-Partikeln oder Umgebungsluft.

Die Anregung der Raman- und Rayleigh-Streuung durch den Laserstrahl erfolgt orthogonal zu der scheibenförmigen Reaktionszone (vgl. Kap. 2.1) zwischen den Brennerdüsen. Da sich die Laserstrahl-Achse und Brennerdüsen-Achse damit decken, ist ein entsprechender optischer und gasdichter Zugang über eine Quarzglas-Scheibe (Antireflexbeschichtung, Winkel 4°) implementiert. Aufgrund der hohen Energiedichte des konvergenten Laserstrahls (Fokuspunkt liegt mittig zwischen den Brennerdüsen, vgl. Kap. 3.2.2), ist die Quarzglas-Scheibe über ein Zylinderrohr mit einer Länge von 150 mm an der Rückseite der Brennerdüse montiert. Die Gesamtlänge einer Brennerdüse (inkl. Zylinderrohr) beträgt 338 mm.

Für die Untersuchung von vorverdampftem Ethanol-Gegenstromflammen muss die Kondensation von Ethanol im Inneren der Brennerdüsen verhindert werden. Hierfür befinden sich je zwei elektrisch beheizte und PID-geregelte Hülsen⁴⁴ (rot dargestellt in Abb. 4.12) in den Brennerdüsen. Sie sind auf der inneren sowie äußeren Mantelfläche der Strömungshomogenisierungs-Strecke des Brennstoff-Luft-Gemischs platziert und können bei Bedarf auf bis zu 250°C geregelt werden.

Die Strecke zwischen dem Ethanol-Verdampfer⁴⁵ und der Rückseite der Brennerdüsen wird über die Verwendung von elektrischen Heizschläuchen auf der benötigten Temperatur gehalten. Wie bereits in Kapitel 2.1 erläutert, werden für das Erzeugen einer twin-flame beide Brennerdüsen mit dem gleichen Brennstoff-Luft-Gemisch versorgt. Die Aufteilung des Gasstroms erfolgt in einem T-Stück direkt im Anschluss an den Verdampfer, an das jeweils ein Heizschlauch angeschlossen ist. Da kleinste Unterschiede im Druckverlust zwischen dem Verdampfer und dem Austritt der Brennerdüsen nicht ausgeschlossen werden können, befindet sich vor beiden Heizschläuchen je ein manuell einstellbares Kugelhahnventil. Hiermit kann die Lage der twin-flames zwischen den beiden Brennerdüsen justiert

⁴⁴ Hotset Hotslot Mini 400W

⁴⁵ aDrop Feuchtemeßtechnik aSteam DV2S, $T_{max} = 300^\circ\text{C}$, Dynamik 1:40, $\dot{m}_{max} = 200$ g/h

werden. Zur Vermeidung von Kondensation sind sowohl die Kugelhähne als auch das T-Stück mit einem elektrischen Heizband⁴⁶ ummantelt.

⁴⁶ Hillesheim HSTD-Heizband, $P = 130 \text{ W}$ elektrisch, $T_{max} = 300 \text{ °C}$

Kapitel 5

Charakterisierung der entwickelten Strömungsapparaturen

Vereinzelte Inhalte sowie Abbildungen dieses Kapitels wurden in veränderter Form bereits im "Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer" unter dem Titel "Development of a Raman spectrometer for the characterization of gaseous hydrocarbons at high temperatures" veröffentlicht [94]. Die Inhalte sind mit der Genehmigung des Verlags (Elsevier) wiedergegeben. Die Beiträge der Autoren gliedern sich wie folgt:

- K. Dieter:** *Urheber der Publikation, Durchführung der Experimente, Entwicklung und Anwendung der Auswerte-Algorithmen, Erstellen der Abbildungen sowie Interpretation der wissenschaftlichen Ergebnisse.*
- K. Koschnick:** *Unterstützung bei den Experimenten, Diskussionen und Korrekturlesen.*
- J. Lill:** *Weiterentwicklung und Bereitstellung von RAMSES (Algorithmus für die Berechnung von Raman-Spektren).*
- G. Magnotti:** *Korrekturlesen.*
- A. Weinmann:** *Diskussionen zu RESTIFI (Algorithmus für die Modellierung von experimentellen Raman-Spektren anhand von Sticks).*
- A. Dreizler:** *Diskussionen und Korrekturlesen.*
- D. Geyer:** *Entwicklung von RAMSES, Diskussionen und Korrekturlesen.*

In den folgenden beiden Kapiteln werden die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Strömungsapparaturen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Funktionsweise charakterisiert. Hierzu sind die Ergebnisse von Vorversuchen erläutert, welche zur Validierung der entwickelten Strömungsapparaturen dienen. Das betrifft hauptsächlich den in Kapitel 4.1 vorgestellten Helium Gaserhitzer sowie die in Kapitel 4.2.3 beschriebene Strömungsrohrreaktor-Anlage zur Darstellung von reinem, gasförmigem Formaldehyd.

5.1 Helium Gaserhitzer

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, dient der in dieser Arbeit entwickelte Helium Gaserhitzer dazu, gasförmige Kohlenwasserstoffe auf höhere Temperaturen zu erhitzen, als es mit konventionellen Gaserhitzern möglich ist. Die Limitierung der maximal erreichbaren Temperatur ist hierbei durch die partielle Pyrolyse des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs gekennzeichnet. Um die Funktionsweise des Helium Gaserhitzers zu validieren, wird die Temperatur der einsetzenden Pyrolyse am Beispiel von Ethanol mit der konventionellen Methode¹ untersucht und überprüft, ob diese Temperatur T_{td} mit dem Helium Gaserhitzer erhöht werden kann.

Zur Durchführung dieses Versuchs wurde der in Kapitel 4.1.2 beschriebene Aufbau des Helium Gaserhitzers verwendet. Der einzige Unterschied hierbei ist, dass dieser nicht mit Helium betrieben und das bereits verdampfte Ethanol-Stickstoff-Gemisch nicht über das Y-Stück in den Aufbau geführt wird. Stattdessen ist die seitliche Zuführung (das Y-Stück) verschlossen und das Ethanol-Stickstoff-Gemisch strömt unmittelbar über einen Heizschlauch in den Durchfluss-Gaserhitzer (vgl. Abb. 4.2 in Kap. 4.1.1). Auf diese Weise kommt das gasförmige Ethanol in direkten Kontakt mit den heißen Oberflächen der Heizelemente des Durchfluss-Gaserhitzers.

Alle weiteren Versuchsparameter sind identisch mit denen der späteren Messung im regulären Betrieb des mischungsbasierten Helium Gaserhitzers. Hierzu zählt beispielsweise die identische Verweilzeit von $\tau = 44$ ms sowie die konstante Mischung aus 80 Vol.-% Helium, 10 Vol.-% Stickstoff und 10 Vol.-% Ethanol. Entsprechend wurde die Temperatur des Durchfluss-Gaserhitzers beginnend bei einer Temperatur von $T = 500$ °C schrittweise erhöht (Schrittweite 100 °C) und das resultierende Raman-Spektrum mit dem HSG 632.8 Gitter detektiert. Abbildung 5.1 zeigt das Ergebnis dieses Versuchs, indem die Raman-Spektren entsprechend ihrer Temperatur auf der Y-Achse (nicht maßstäblich) verschoben sind. Hierbei ist anzumerken, dass die Daten mit allen in Kapitel 3.3 beschriebenen Datenauswertungsmethoden kalibriert und ausgewertet wurden.

Bei der niedrigsten untersuchten Gaserhitzer-Temperatur von $T = 500$ °C ist auf der x-Achse erwartungsgemäß das Raman-Spektrum des Ethanol-Stickstoff-Gemischs zu erkennen. Dabei ist der vergleichsweise scharfe Peak bei einem Raman-Shift von $2328,79$ cm^{-1} der Q-branch des Stickstoffs zuzuordnen. Dieses Raman-Signal wurde außerdem für die Temperaturbestimmung des Gemischs verwendet (vgl. Kap. 3.3.5), welche für dieses Spektrum 717 K beträgt. Die drei vergleichsweise breitbandigen Peaks in der Mitte des betrachteten Raman-Shift Bereichs sowie der Peak bei einem Raman-Shift von $3662,12$ cm^{-1} sind dem gas-

¹ Konvektive Erhitzung eines Gasstroms mit elektrischen Heizelementen.

förmigen Ethanol zuzuordnen. Charakteristische Peaks von möglichen Produkten der Ethanol-Pyrolyse sind bei dieser Temperatur noch nicht zu erkennen.

Im Gegensatz dazu ist im nächsten Raman-Spektrum bei einer Temperatur von 788 K bereits eine minimale Veränderung des Raman-Spektrums zu erkennen. Bei einem Raman-Shift von ca. 3020 cm^{-1} ist eine leichte Intensitätserhöhung erkennbar. Die Hochtemperaturpyrolyse von Ethanol führt vornehmlich zur Bildung von Kohlenmonoxid (CO), Acetaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), Wasser (H_2O) und Ethylen (C_2H_4) [134]. Da das Raman-Spektrum der letztgenannten Spezies einen Peak mit hoher Intensität bei einem Raman-Shift von 3020 cm^{-1} aufweist [184], ist die Intensitätserhöhung im Raman-Spektrum des Ethanols der Überlagerung des durch die partielle Pyrolyse gebildeten Ethylens geschuldet.

Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur des Gaserhitzers ist eine steigende Intensität im Raman-Shift Bereich des Ethylens zu beobachten ($T = 895\text{ K}$).

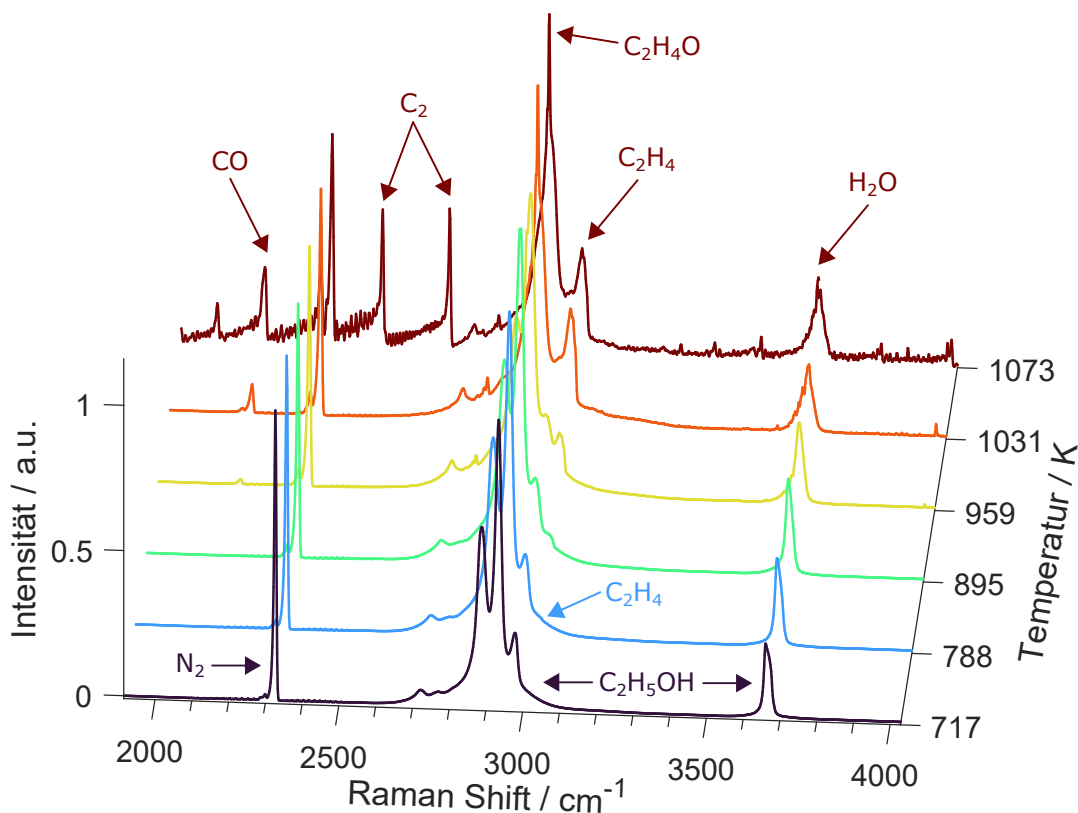


Abbildung 5.1: 3D Ansicht von Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen. X-Achse: Raman-Shift. Y-Achse: Temperatur. Z-Achse: Intensität skaliert auf die höchste Stickstoff-Intensität bei 717 K.

Bei einer Gastemperatur von $T = 959\text{ K}$ ist bereits eine deutlich Entartung des Raman-Spektrums von Ethanol zu erkennen und die Signale von weiteren Pyrolyse-Produkten sind deutlich erkennbar (z. B. der Peak von CO bei einem Raman-Shift von $2140,64\text{ cm}^{-1}$ [185]).

Bei einer eingestellten Heizelement-Temperatur von $T = 900^\circ\text{C}$ bzw. einer gemessenen Gastemperatur von $T = 1073\text{ K}$ wurde der Versuch beendet, da in diesem Spektrum fast ausschließlich die Produkte einer mutmaßlich vollständigen Pyrolyse des Ethanols zu erkennen sind. Hierzu zählen neben den bereits identifizierten Peaks von Kohlenmonoxid und Ethylen die überlagerten Raman-Spektren von Acetaldehyd und Wasser. Acetaldehyd hat bei dieser Temperatur den Peak mit der höchsten Intensität bei einem Raman-Shift von $2925,90\text{ cm}^{-1}$ [56]. Das Raman-Spektrum von Wasser überlagert die OH-Streckschwingung des Ethanols im Raman-Shift Bereich zwischen 3600 und 3700 cm^{-1} . Zusätzlich sind nahezu im gesamten Raman-Shift Bereich Swan² Banden erkennbar. Dabei handelt es sich um das durch LIF erzeugte Spektrum des C_2 -Radikals. Die scharfen Peaks werden hier durch den elektronisch angeregten Zustand hervorgerufen und die Bandenstrukturen in der Umgebung der Peaks werden durch eine simultane Änderung der ro-vibronischen Schwingungszustände hervorgerufen [187].

Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt, dass die Charakterisierung des Raman-Spektrums am Beispiel von Ethanol spätestens bei einer Temperatur von $T_{td} = 788\text{ K}$ nicht mehr möglich ist, da es dabei zu einer partiellen Pyrolyse des Ethanols kommt. Dieses experimentelle Ergebnis deckt sich mit dem Ergebnis der Simulation aus Kapitel 4.1.1. Diese Simulation wurde für die Konzeptionierung des Helium Gaserhitzers erstellt und besitzt hinsichtlich der Stoffmengenverteilung und Verweilzeit die gleichen Randbedingungen wie das zuvor beschriebene Experiment. Der Beginn der Pyrolyse wurde in der Simulation bei einer Temperatur von $T_{td} = 748\text{ K}$ berechnet, was einem Unterschied von lediglich 40 K entspricht (vgl. Abb. 4.1). Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse in Kapitel 6.3, dass bei der Verwendung des Helium Gaserhitzers Temperaturen von mindestens 934 K ohne Anzeichen einer Pyrolyse möglich sind (vgl. Abb. 6.9). Die korrekte Auslegung und Funktionsweise des Helium Gaserhitzers ist damit bestätigt.

² Benannt nach *William Swan*, welcher das C_2 -Spektrum im Jahr 1857 erstmals in einer Kerzenflamme charakterisierte [186].

5.2 Strömungsrohrreaktor

Wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben, ist die Aufgabe der Strömungsrohrreaktor-Anlage das Dosieren, Verdampfen und thermische Zersetzen von Trioxan, um am Auslass der Anlage gasförmiges Formaldehyd zu erzeugen. Eine der wichtigsten Anforderungen für die vorliegende Arbeit ist dabei die hohe erzielte Reinheit des Formaldehyds.

Um die Reinheit des mit der Strömungsrohrreaktor-Anlage produzierten Formaldehyds vor der eigentlichen Versuchsdurchführung zur Charakterisierung der Raman-Spektren zu verifizieren, wurde ein Vorversuch durchgeführt. Ziel dieses Vorversuchs war in erster Linie die Messung der Stoffmengenkonzentration des Formaldehyds in Bezug zu definierten Massenströmen von flüssigem Trioxan in der Spritzenpumpe. Damit kann zum einen die korrekte Betriebsweise der gesamten Anlage verifiziert sowie die Berechnung der erforderlichen Verweilzeit im Strömungsrohrreaktor validiert werden (vgl. Kap. 4.2.3).

Zur Durchführung des Versuchs wurde die Strömungsrohrreaktor-Anlage zunächst regulär in Betrieb genommen und die Spritzenpumpe mit flüssigem Trioxan gefüllt (vgl. Kap. 4.2.4). Anschließend wurden zwei verschiedene Massenströme von flüssigem Trioxan an der Spritzenpumpe eingestellt und die benötigte Verweilzeit bzw. der erforderliche Stickstoff-Massenstrom für den Strömungsrohrreaktor berechnet. Im Gegensatz zum regulären Betrieb war der Auslass der Strömungsrohrreaktor-Anlage bei diesem Versuch nicht über einen Heizschlauch am Helium-Gaserhitzer angeschlossen. Stattdessen wurde am Ende des Heizschlauchs ein temperiertes Abzweig-T-Ventil installiert, welches den produzierten Formaldehyd-Stickstoff-Massenstrom temporär in einen mit destillierten Wasser gefüllten Behälter leitet. Hierbei wurde die Masse des Wassers und die Dauer beim Einleiten des Formaldehyd-Stickstoff-Massenstroms exakt gemessen³, womit man anhand des eingestellten Trioxan-Massenstroms einen berechneten Wert für die Stoffmengenkonzentration des Formaldehyds im Wasser erhält. Die Annahme einer vollständigen Lösung im Wasser kann aufgrund der guten Wasserlöslichkeit von gasförmigem Formaldehyd getroffen werden [135]. Mittels eines IR Spektrometers⁴ kann dann die tatsächlich im Wasser gemessene Stoffmengenkonzentration des Formaldehyds ermittelt und mit dem berechneten Wert verglichen werden. Die Versuchsparameter und Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Anhand der berechneten Umsätze⁵ des Trioxans wird deutlich, dass bei beiden eingestellten Massenströmen praktisch das gesamte Trioxan im Strömungsrohrreaktor in Formaldehyd umgesetzt wurde. Die Abweichungen (-1,3 % und +0,3 %)

³ PCE Instruments PCE-BSH 10000, Auflösung 0,2 g, Messunsicherheit $\pm 0,6$ g

⁴ Mettler Toledo FlowIR

⁵ Hierbei handelt es sich um den gemessenen Umsatz.

Tabelle 5.1: Versuchsparameter und Ergebnisse der Versuchs zur Charakterisierung des Strömungsrohrreaktors.

\dot{m}_{Trioxan}	$t_{\text{Einleitung}}$	m_{Wasser}	c_{Trioxan}	$c_{\text{Formaldehyd}}$	Umsatz
200 g/h	20 min	9,0674 kg	0,0952 mol/l	0,2819 mol/l	98,70 %
400 g/h	11,5 min	13,9848 kg	0,0710 mol/l	0,2136 mol/l	100,30 %

von der theoretisch berechneten Stoffmengenkonzentration sind mit den Messfehlern bei der Masse des Wassers, der Dauer der Einleitung, den getroffenen Annahmen und der Bestimmung der Formaldehyd Stoffmengenkonzentration zu begründen.

Das Ergebnis dieses Versuch zeigt, dass das Modell des Strömungsrohrreaktors korrekt ausgelegt ist und die benötigte Verweilzeit für die vollständige Thermolyse des Trioxans, basierend auf diesem Modell, für variable Massenströme berechnet werden kann (vgl. Kap. 4.2.3).

Die zuvor beschriebene Charakterisierung der Strömungsrohrreaktor-Anlage wurde bei zwei diskreten Trioxan- bzw. Formaldehyd-Massenströmen durchgeführt. Da aber bei den Versuchen zur Charakterisierung der Raman-Spektren andere Massenströme von der Anlage benötigt werden, ist eine dauerhafte bzw. inhärente Überwachung der Reinheit des Formaldehyds vorteilhaft. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Möglichkeiten entwickelt.

Zum einen wurde eine eigens entwickelte Messzelle gefertigt, welche die Messung der Formaldehyd-Stoffmengenkonzentration mittels Absorptionsspektroskopie (TDLAS, eng. *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*) erlaubt. Die beheizte Messzelle kann zwischen dem Auslass der Anlage und dem Helium-Gaserhitzer eingebaut werden und liefert so zu jedem Zeitpunkt eine absolute Stoffmengenkonzentration von Formaldehyd. Aufgrund der technischen Komplexität einer weiteren Lasermesstechnik wurde für die in Kapitel 6.5 gezeigten Raman-Spektren jedoch noch eine andere Möglichkeit evaluiert.

Zum anderen kann in der vorliegenden Arbeit nämlich auch die angewendete Raman-Spektroskopie selbst zur Überwachung der Reinheit des Formaldehyds während der eigentlichen Messung verwendet werden. An dieser Stelle gilt es zu beachten, dass die Reinheit des Formaldehyds durch zwei Effekte mit unterschiedlichen Folgen beeinflusst wird. Einerseits kann eine zu hohe Verweilzeit im Strömungsrohrreaktor zur Pyrolyse des Formaldehyds führen. In diesem Fall führen die Sekundärreaktionen vorrangig zur Bildung von CO, H₂ und CH₄ (vgl. Kap. 4.2.3). Jede dieser Spezies weist in mindestens einem der untersuchten Raman-Shift Bereiche ein charakteristisches Raman-Signal auf. Die Pyrolyse des Formaldehyds würde also, sofern die neu gebildeten Stoffmengenanteile groß

genug sind, direkt im Raman-Spektrum der eigentlichen Messung ersichtlich werden. Andererseits kann eine zu kurze Verweilzeit im Strömungsrohrreaktor zu einer nicht vollständigen Thermolyse des gasförmigen Trioxans führen. Um auch diesen Fall während der Messung überwachen zu können, muss das monocyclische Trioxan in beiden untersuchten Raman-Shift Bereichen ein Raman-Signal aufweisen.

Da in der einschlägigen Literatur keine Informationen zum Raman-Spektrum von reinem, gasförmigem Trioxan zur Verfügung stehen, wurde diese Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführt.

Für die qualitative Charakterisierung des Raman-Spektrums von gasförmigem Trioxan wurde der in Kapitel 4.2.4 beschriebene Magnetrührer verwendet, der in Verbindung mit dem beheizten Behälter in der Strömungsrohrreaktor-Anlage eigentlich das Reservoir zum Befüllen der Spritzenpumpe darstellt. Der Deckel des zuvor mit Trioxan befüllten Behälters wurde mit einem Einlass und einem Auslass ausgestattet. Am Auslass des Behälters wurde ein ca. 20 cm langes und mit einem Heizband temperiertes Rohr angebracht. Der Behälter sowie der Magnetrührer wurden dann so platziert, dass das Ende des Rohrs ca. 5 mm unter den beiden von der Multipass-Zelle erzeugten Fokuspunkten des Lasers liegt (an der Stelle, an der sich normalerweise der Helium Gaserhitzer befindet). Für die Charakterisierung des gasförmigen Trioxans wurde die Temperatur der Heizbänder (Behälter und Auslass-Rohr) sowie des Magnetrührers auf $T = 120\text{ °C}$ eingestellt, was in einem Sieden des darin bei atmosphärischem Druck befindlichen Trioxans resultiert. Anschließend wurde trockene Luft über den Einlass des Deckels in den Behälter geleitet, welche als Trägergasstrom für das gasförmige Trioxan diente und es durch das Rohr am Auslass des Behälters in das Probevolumen des CW Raman-Spektrometers leitete. Die somit angeregte Raman-Streuung des Trioxans wurde entsprechend mit dem bereits in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Versuchsaufbau und unter Verwendung von drei verschiedenen Transmissions-Gittern detektiert (vgl. Tab. 3.1). Außerdem wurden die Messdaten mit allen notwendigen Kalibrations- und Bearbeitungsschritten ausgewertet (vgl. Kap. 3.3).

In Abbildung 5.2 ist das Raman-Spektrum von gasförmigem Trioxan im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass das obere Spektrum von Abbildung 5.2 mit dem HSG 632.8 Gitter (LD) und das untere Spektrum mit dem HDG 631 Gitter (HD) detektiert wurde und diese beiden Spektren zum Zweck der Übersichtlichkeit in einer Abbildung zusammengefasst sind.

Im oberen Spektrum von Abbildung 5.2 ist zunächst ein markanter Peak bei einem Raman-Shift von $2328,79\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Dieser Peak ist der Q-branch des Stickstoffs zuzuordnen, welcher in der als Trägergasstrom genutzten Luft enthalten ist. Das Raman-Signal des Trioxans ist in einem größeren Raman-Shift

Bereich zu erkennen. Beginnend bei dem Übergang mit der höchsten Intensität bei einem Raman-Shift von $3030,15 \text{ cm}^{-1}$ gibt es noch vier weitere signifikante Peaks mit absteigender Intensität und mit geringeren Raman-Shifts. Die in dieser Arbeit ermittelten Raman-Shift Werte aller identifizierten Peaks können in Anhang D.1.7 in Tabelle D.5 eingesehen werden. Basierend auf der Untersuchung von IR-Absorptionsspektren wurden diese Übergänge einer CH-Streckschwingung des Trioxan-Moleküls zugeordnet [184, 188]. Im unteren Spektrum von Abbildung 5.2 ist der vom HDG 631 Gitter detektierte und entsprechend vergrößerte Bereich dargestellt, welcher im oberen Spektrum schematisch mit einem gestrichelten Kasten angedeutet ist. Hier wird deutlich, dass die vier Peaks mit der größten Intensität im unteren Intensitätsbereich zusätzlich eine breite Bande aufweisen.

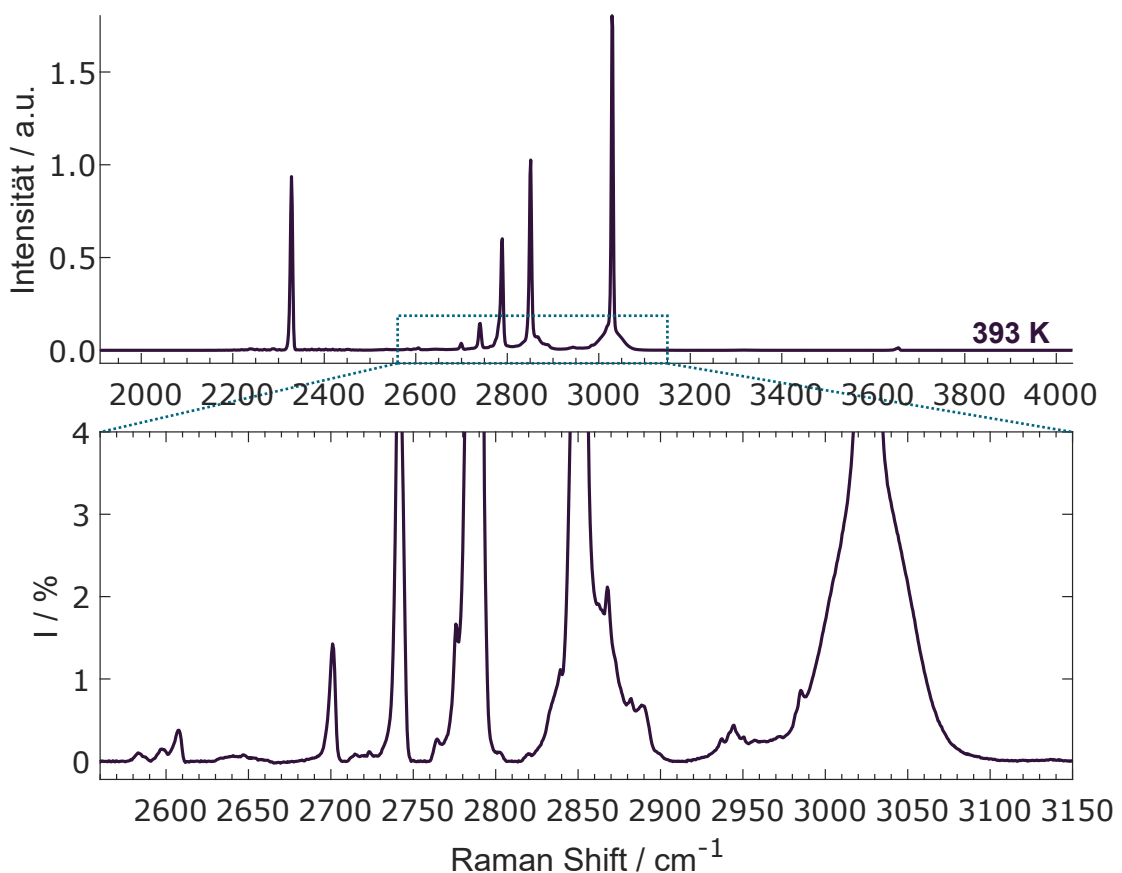


Abbildung 5.2: Raman-Spektren von Trioxan im Raman-Shift Bereich der CH-Streckschwingungen. Oben: Raman-Spektrum bei ca. 393 K, aufgetragen in einem Bereich von ca. 1910 bis 4035 cm^{-1} und normiert auf die höchste Stickstoff-Intensität (LD). Unten: Raman-Spektrum vergrößert auf $I = 4 \%$ der höchsten Trioxan-Intensität, aufgetragen von 2560 bis 3150 cm^{-1} (HD).

Außerdem sind weitere Peaks mit niedriger Intensität sichtbar, welche in der Literatur noch keinen spezifischen Schwingungen zugeordnet wurden.

Abbildung 5.3 zeigt das Raman-Spektrum von gasförmigem Trioxan im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen. Im größeren Raman-Shift Bereich ist die Q-branch ($1552,66\text{ cm}^{-1}$) sowie die Übergänge der O- und S-branches des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs zu erkennen. Der markanteste Peak des Trioxans mit der höchsten Intensität ist bei einem Raman-Shift von $980,49\text{ cm}^{-1}$ ersichtlich. Im unteren Bereich von Abbildung 5.3 sind noch weitere Peaks und Banden mit vergleichsweise niedriger Intensität zu erkennen, welche jedoch für die Verwendung in der vorliegenden Arbeit eine untergeordnete Rolle spielen.

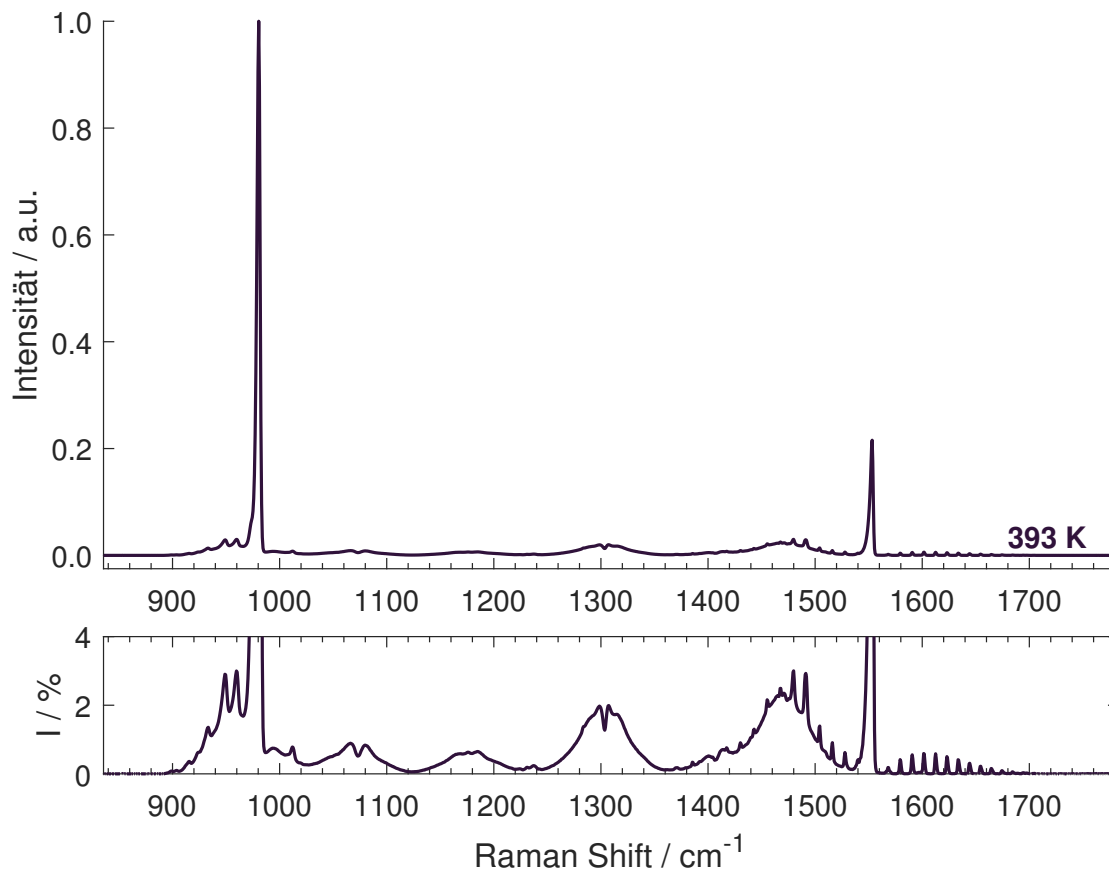


Abbildung 5.3: HD Raman-Spektren von Trioxan im Raman-Shift Bereich der CH_2 -Biegeschwingungen. Oben: Raman-Spektrum skaliert auf die höchste Trioxan-Intensität. Unten: Raman-Spektrum vergrößert auf $I = 4\%$ der höchsten Trioxan-Intensität bei ca. 393 K.

Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt neben der erstmaligen Charakterisierung des Raman-Spektrums von gasförmigem Trioxan, dass es in beiden Raman-Shift Bereichen ein charakteristisches Raman-Signal aufweist. Sollte es also in der

Strömungsrohrreaktor-Anlage durch eine zu kurze Verweilzeit zu einer nicht vollständigen Thermolyse des eingebrachten Trioxans kommen, kann man den verbleibenden Rest des gasförmigen Trioxans als spektral überlagertes, charakteristisches Raman-Spektrum identifizieren.

Eine Überprüfung der Reinheit bei dem Betrieb der Strömungsrohrreaktor-Anlage zur Charakterisierung des Formaldehyds ist damit inhärent sichergestellt.

Kapitel 6

Temperaturabhängige Raman-Spektren und deren Verwendung

Vereinzelte Inhalte sowie Abbildungen dieses Kapitels wurden in veränderter Form bereits im "Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer" unter dem Titel "Development of a Raman-Spektrenspectrometer for the characterization of gaseous hydrocarbons at high temperatures" und in den "Proceedings of the Combustion Institute" unter dem Titel "Temperature dependent Raman spectra of pure, gaseous formaldehyde for combustion diagnostics" veröffentlicht [94, 131]. Die Inhalte sind mit der Genehmigung des Verlags (Elsevier) wiedergegeben. Die Beiträge der Autoren in der jeweiligen Publikation gliedern sich wie folgt:

- K. Dieter:** Urheber der Publikationen, Entwicklung der Auswerte-Algorithmen sowie Erstellen der Abbildungen, Interpretation der wissenschaftlichen Ergebnisse.
- K. Koschnick:** Unterstützung bei den Experimenten, Diskussionen und Korrekturlesen.
- M. Richter:** Unterstützung bei den Experimenten, Diskussionen und Korrekturlesen.
- J. Trabold:** Korrekturlesen.
- J. Lill:** Weiterentwicklung und Bereitstellung von RAMSES (Algorithmus für die Berechnung von Raman-Spektren).
- G. Magnotti:** Korrekturlesen.
- F. Schael:** Diskussionen.
- A. Weinmann:** Diskussionen zu RESTIFI (Algorithmus für die Modellierung von experimentellen Raman-Spektren anhand von Sticks).
- A. Dreizler:** Diskussionen und Korrekturlesen.
- D. Geyer:** Entwicklung von RAMSES, Diskussionen und Korrekturlesen.

In diesem Kapitel sind die Raman-Spektren der für die Ethanol-Verbrennung relevanten Kohlenwasserstoff-Intermediate gezeigt, die mit dem CW Raman-Spektrometer und dem Helium Gaserhitzer sowie den zugehörigen Strömungsapparaturen erzeugt wurden. Die Raman-Spektren sind in zwei Raman-Shift Bereichen (CH-Streckschwingungen und CH₂-Biegeschwingungen) und im erstgenannten Bereich zusätzlich mit einer höheren spektralen Auflösung gezeigt. Anschließend sind die Ergebnisse der numerischen Simulationen zu den im nachfolgenden Kapitel 6.8 gezeigten Raman-Spektren der Gegenstromflammen dargestellt. Zuletzt werden ausgewählte Raman-Spektren der untersuchten Flammen mit einer 1D-Simulation verknüpft und die Raman-Spektren der einzelnen Spezies mit der Spektren-Bibliothek identifiziert.

Die gezeigten Spektren sind mit steigender Temperatur (nachfolgend als *Setpoint* bezeichnet) vertikal verschoben, um die spektralen Unterschiede besser erkennen zu können. Zusätzlich sind alle Setpoints spektral überlagert und vergrößert dargestellt, um auch Übergänge mit niedriger Intensität zu visualisieren. Sämtliche Experiment-Parameter (Belichtungszeit, Anzahl der Frames, Temperaturen, etc.) der nachfolgend gezeigten Ergebnisse sind zusätzlich zu den Angaben in den Kapiteln in Tabelle C.4 in Anhang C zusammengefasst. Alle dargestellten Raman-Spektren wurden zuvor mit den in Kapitel 3.3 beschriebenen Datenauswertungsmethoden aufbereitet (vgl. Abb. A.18 in Anhang A.3). Die beiden untersuchten Raman-Shift Bereiche werden nachfolgend vereinfacht als *stretch* Bereich (dt. Streckschwingungen) und *bend* Bereich (dt. Biegeschwingungen) bezeichnet. Die 3D-Molekülstrukturen aller Kohlenwasserstoffe sind in Anhang D.1.2 in Abbildung D.2 dargestellt.

6.1 Methan

Die in diesem Kapitel dargestellten Raman-Spektren von Methan (CH₄) wurden unter Verwendung des Helium Gaserhitzers (vgl. Kap. 4.1) und dem CW Raman-Spektrometer erzeugt (vgl. Kap. 3.1). Da Methan ein tetraederförmiges Molekül mit vier fundamentalen Schwingungsmoden ist, weist das Raman-Spektrum sog. *Polyaden* auf, welche ungefähr dem Verhältnis $\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx 2\nu_4$ entsprechen. Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Raman-Shift Bereiche werden deshalb in der Literatur oft mit *dyad-region* (bend, ν_2 und ν_4) und *pentad-region* (stretch, ν_1 und ν_3) bezeichnet [189].

Abbildung 6.1 zeigt das s-polarisierte Raman-Spektrum von Methan im stretch Bereich (LD) für verschiedene Temperaturen. Die Verteilung der Stoffmengenanteile beträgt hierbei für alle Temperaturen 5 % Methan, 15 % Stickstoff und 80 % Helium. Die gezeigten Spektren sind jeweils über 200 Frames gemittelt, wobei jeder Frame mit einer Belichtungszeit von 0,9 s detektiert wurde. Der Temperatur-

bereich der Charakterisierung erstreckt sich über 10 Setpoints zwischen 306 und 899 K.

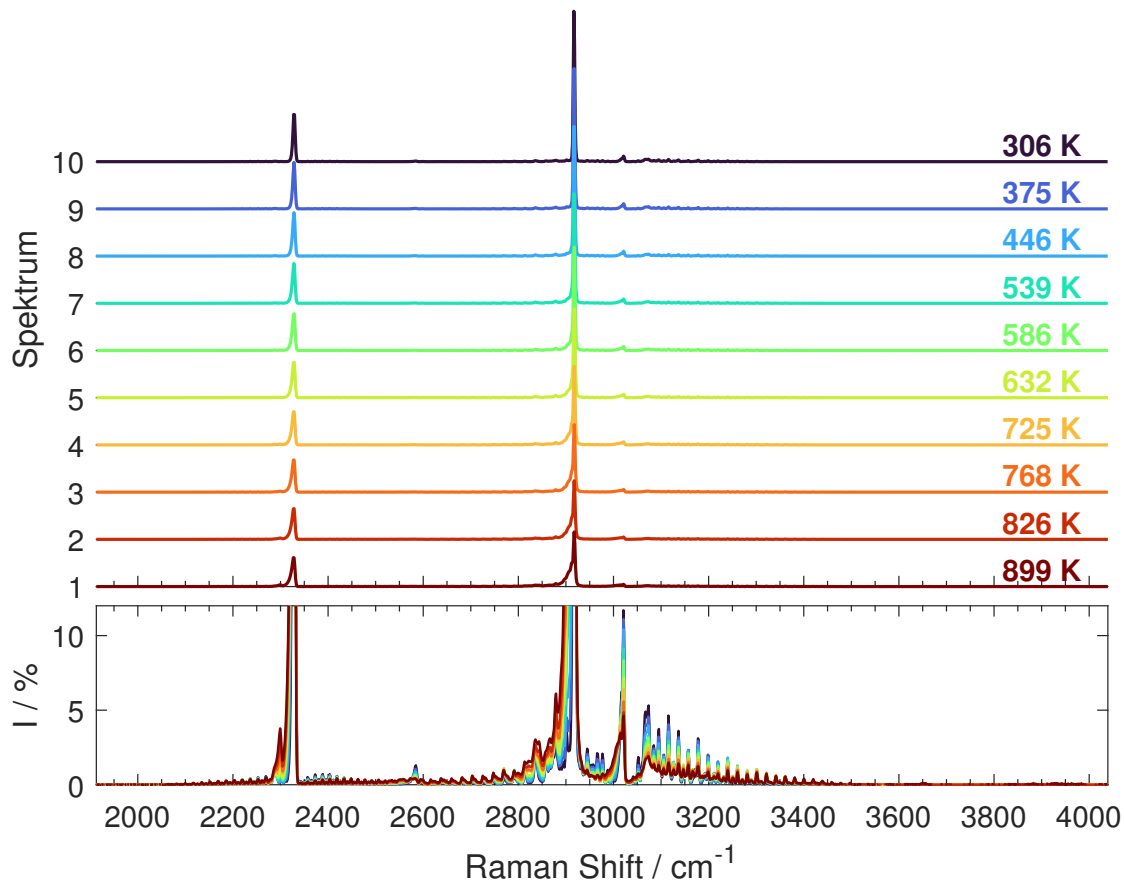


Abbildung 6.1: LD Raman-Spektren von Methan im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 12\%$ der höchsten Stickstoff-Intensität bei 306 K.

Neben dem bereits mehrfach dargestellt und charakterisierten Raman-Spektrum des Stickstoffs im Raman-Shift Bereich zwischen 2100 und 2500 cm^{-1} fällt bei Methan vor allem der Peak mit einem Raman-Shift von $2916,69\text{ cm}^{-1}$ auf. Es handelt sich hierbei um die fundamentale ν_1 -Mode, welche durch eine symmetrische CH-Streckschwingung verursacht wird [99, 190]. Die zweite fundamentale ν_3 -Mode, welche durch eine antisymmetrische CH-Streckschwingung verursacht wird, ist an dem Peak mit der zweitstärksten Intensität bei einem Raman-Shift von $3020,89\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Beide zuvor genannten Peaks zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit, indem die maximale Intensität mit zunehmender Temperatur abnimmt. Hierbei ist anzumerken, dass alle dargestellten Spektren

hinsichtlich ihrer absoluten Intensität auf die abnehmende Dichte bei steigender Temperatur korrigiert sind. Zusätzlich zu den beiden zuvor genannten fundamentalen Schwingungsmoden sind im unteren Bereich von Abbildung 6.1 zahlreiche weitere Banden mit einer vergleichsweise niedrigen Intensität zu erkennen. Zwei dieser Banden sind konkreten Oberton-Schwingungen zuzuordnen. Der Peak bei einem Raman-Shift von $2583,13 \text{ cm}^{-1}$ ist die $2\nu_4$ -Oberton-Mode und ein weiterer Peak bei einem Raman-Shift von $3070,04 \text{ cm}^{-1}$ ist die $2\nu_2$ -Oberton-Mode, wobei beide Banden aus einer antisymmetrischen Biegeschwingung resultieren [99]. Die Intensität dieser Banden nimmt im Verhältnis zu den erstgenannten Banden (ν_1 und ν_3) mit steigender Temperatur ab, was mit einer abnehmenden Fermi-Resonanz-Kopplung mit den fundamentalen Moden zusammenhängt [45, 191]. Da der Zuordnung der einzelnen Peaks der O- und S-branches eine untergeordnete

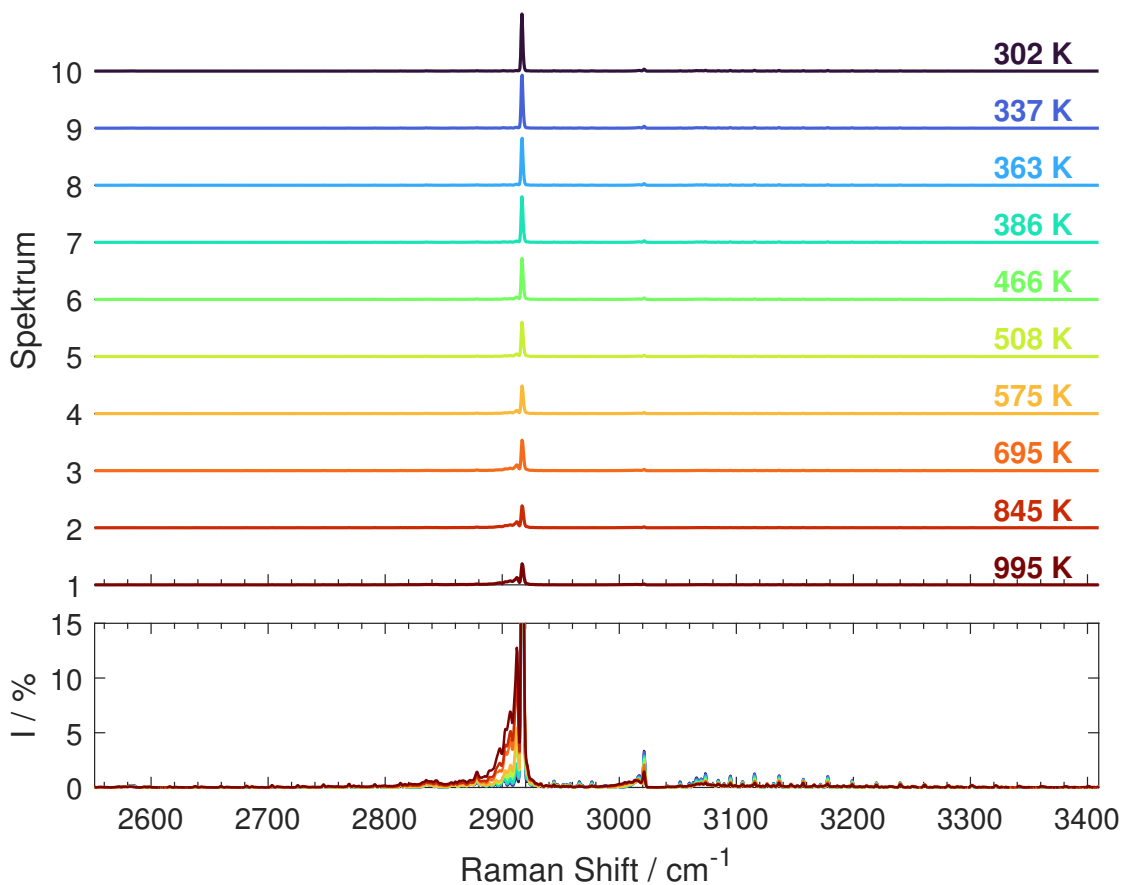


Abbildung 6.2: HD Raman-Spektren von Methan im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 15\%$ der höchsten Methan-Intensität bei 302 K.

Bedeutung für die vorliegende Arbeit zukommt, wird hierfür auf einschlägige Literatur verwiesen [45, 192].

Abbildung 6.2 zeigt ebenfalls das Raman-Spektrum von Methan, allerdings in einem kleineren Ausschnitt des stretch Bereichs und mit entsprechend höherer spektraler Auflösung. Aufgrund der niedrigeren Effizienz des HDG 631 Gitters und der daraus bedingten längeren Belichtungszeit wurde der Stoffmengenanteil des Methans für diese Messreihe auf 10 % erhöht. Der Stoffmengenanteil des Stickstoffs beträgt entsprechend nur noch 5 % und der des Heliums 85 %. Die resultierende Belichtungszeit für die maximale Nutzung des Dynamikbereichs der CCD-Kamera betrug damit 0,32 s bei 100 Frames je Setpoint. Der Temperaturbereich erstreckt sich über 10 Setpoints zwischen 302 und 995 K.

Die höhere spektrale Auflösung erlaubt zunächst eine verbesserte Charakterisierung der zuvor genannten Schwingungsmoden. Außerdem sind hier die Temperaturabhängigkeit und die ro-vibronischen Peaks der zugehörigen Hotbands deutlicher zu erkennen. Wie bereits in Kapitel 2.4 erläutert, ist bei den Hotbands eine deutliche Zunahme der Intensität mit steigender Temperatur zu verzeichnen, was durch eine höhere Population der Grundzustände hervorgerufen wird.

In Abbildung 6.3 ist das Raman-Spektrum von Methan in dem für die Verbrennung wichtigen Spektralbereich der Biegeschwingungen dargestellt (spektrale Überlagerung der Stokes-Raman-Signale von O₂ und CO₂).

Die Temperaturen reichen hier von 322 bis 934 K und sind in 8 Setpoints unterteilt. Da das Raman-Signal von Methan im bend Bereich insgesamt eine niedrigere Signalintensität als im stretch Bereich aufweist, musste die Belichtungszeit der CCD-Kamera auf 30 s erhöht, sowie der Stoffmengenanteil des Methans um weitere 5 % erhöht werden. Die Verteilung der Stoffmengenanteile für die Charakterisierung in diesem Raman-Shift Bereich lag damit bei 15 % Methan, 5 % Stickstoff und 80 % Helium.

Dominiert wird das Raman-Spektrum in diesem Bereich von der ν_2 -Mode bei einem Raman-Shift der Q-branch von 1534,71 cm⁻¹. Diese wird durch eine doppelt entartete antisymmetrische Biegeschwingung des Methans hervorgerufen [53]. Auch hier zeigt sich wieder eine starke Temperaturabhängigkeit der Intensität von Q-branch sowie der O- und S-branches. Die absolute Intensität der Q-branch bei 1534,71 cm⁻¹ sowie die Intensität der Banden von O- und S-branch sinken bei höheren Temperaturen, wobei die Intensität der zugehörigen Hotbands und damit auch die FWHM der Peaks stark ansteigt.

Die fundamentale ν_4 -Schwingung ist aufgrund der Auswahlregeln (vgl. Tab. 2.1) zwar theoretisch erlaubt, kann aber begründet durch die schwache Intensität in Abbildung 6.3 bei einem Raman-Shift von 1307,88 cm⁻¹ nicht eindeutig als solche identifiziert werden.

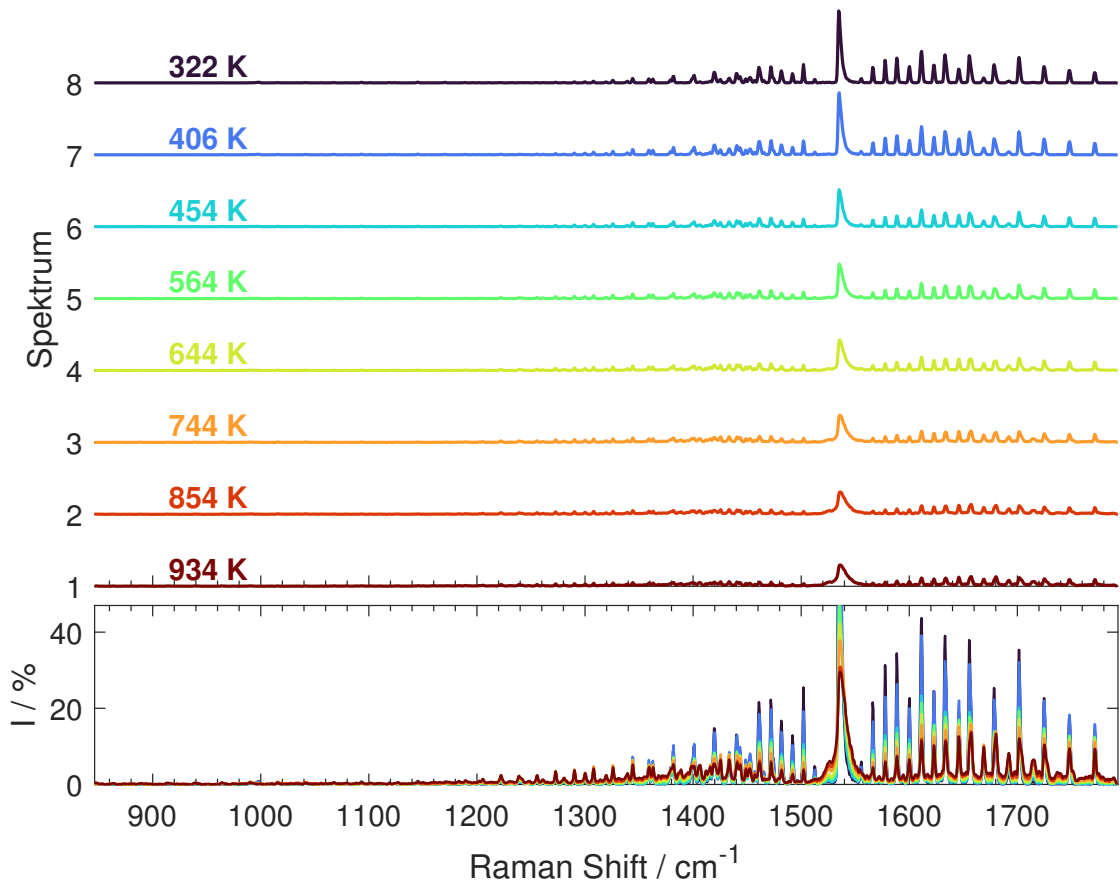


Abbildung 6.3: HD Raman-Spektren von Methan im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 47\%$ der höchsten Methan-Intensität bei 322 K.

Die zuvor gezeigten Raman-Spektren von Methan bilden durch den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Polarisationsfilter hauptsächlich den s-polarisierten Anteil der Raman-Streuung ab. Abbildung D.3 in Anhang D.1.3 zeigt ein exemplarisches Raman-Spektrum von Methan im stretch Bereich (LD), bei dem der Polarisationsfilter so eingestellt wurde, dass hauptsächlich der p-polarisierte Anteil der Raman-Streuung transmittiert bzw. detektiert wird. Anhand der geringen Intensität der Q-branch im Vergleich zur O- und S-branch wird deutlich, dass die ν_1 -Mode mit ihrer A_1 -Symmetrie fast vollständig s-polarisiert ist [48].

6.2 Ethylen

In Analogie zu den Raman-Spektren des vorherigen Kapitels wurden auch die nachfolgend gezeigten Raman-Spektren von Ethylen (C_2H_4) unter Verwendung des Helium Gaserhitzers und des CW Raman-Spektrometers erzeugt.

Abbildung 6.4 zeigt das Ergebnis dieses Versuchs, bei dem die Stoffmengenverteilung 5 % Ethylen, 15 % Stickstoff und 80 % Helium beträgt. Die gezeigten Spektren sind über 200 Frames gemittelt und wurden mit einer Belichtungszeit von 1,4 s detektiert. Das Raman-Spektrum von Ethylen wird im stretch Bereich (LD) von der zentralen ν_1 -Mode bei einem Raman-Shift von $3020,97\text{ cm}^{-1}$ dominiert, welcher durch eine symmetrische CH_2 -Streckschwingung hervorgerufen wird [190]. Die Q-branch der ν_1 -Mode zeigt eine sehr starke Temperaturabhän-

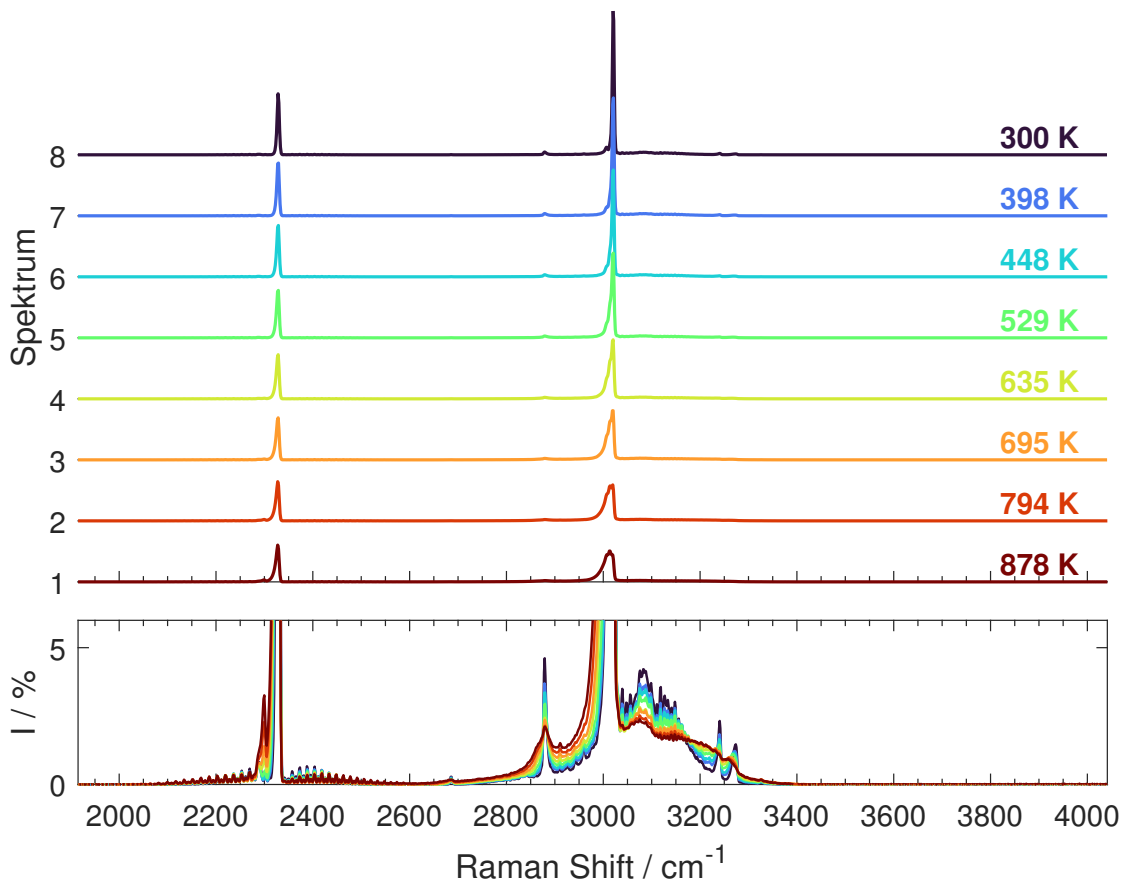


Abbildung 6.4: LD Raman-Spektren von Ethylen im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 6\%$ der höchsten Stickstoff-Intensität bei 300 K.

gigkeit, indem die Peak-Intensität bei einer Temperatur von 878 K auf unter 20 % der Intensität bei 300 K sinkt. Im Gegensatz dazu sind die zugehörigen Hotbands sehr stark ausgeprägt, wobei deren Intensität sogar die Peak-Intensität der Q-branch bei 878 K übersteigt. Im unteren Intensitätsbereich ist das Raman-Spektrum von Ethylen durch weitere Hotbands und diskrete Peaks gekennzeichnet. Einigen dieser Peaks konnten aus der Literatur entnommenen, diskreten Moden und Oberton-Schwingungen zugeordnet werden, welche in Tabelle D.2 in Anhang D.1.4 zusammengefasst sind.

Abbildung 6.5 zeigt das Raman-Spektrum von Ethylen mit einer höheren spektralen Auflösung als in Abbildung 6.4 (HD). Die Stoffmengenverteilung für diesen Versuch lag bei 10 % Ethylen, 5 % Stickstoff und 85 % Helium. Die dargestellten Spektren wurden über 100 Frames mit einer Belichtungszeit von je 0,68 s gemittelt.

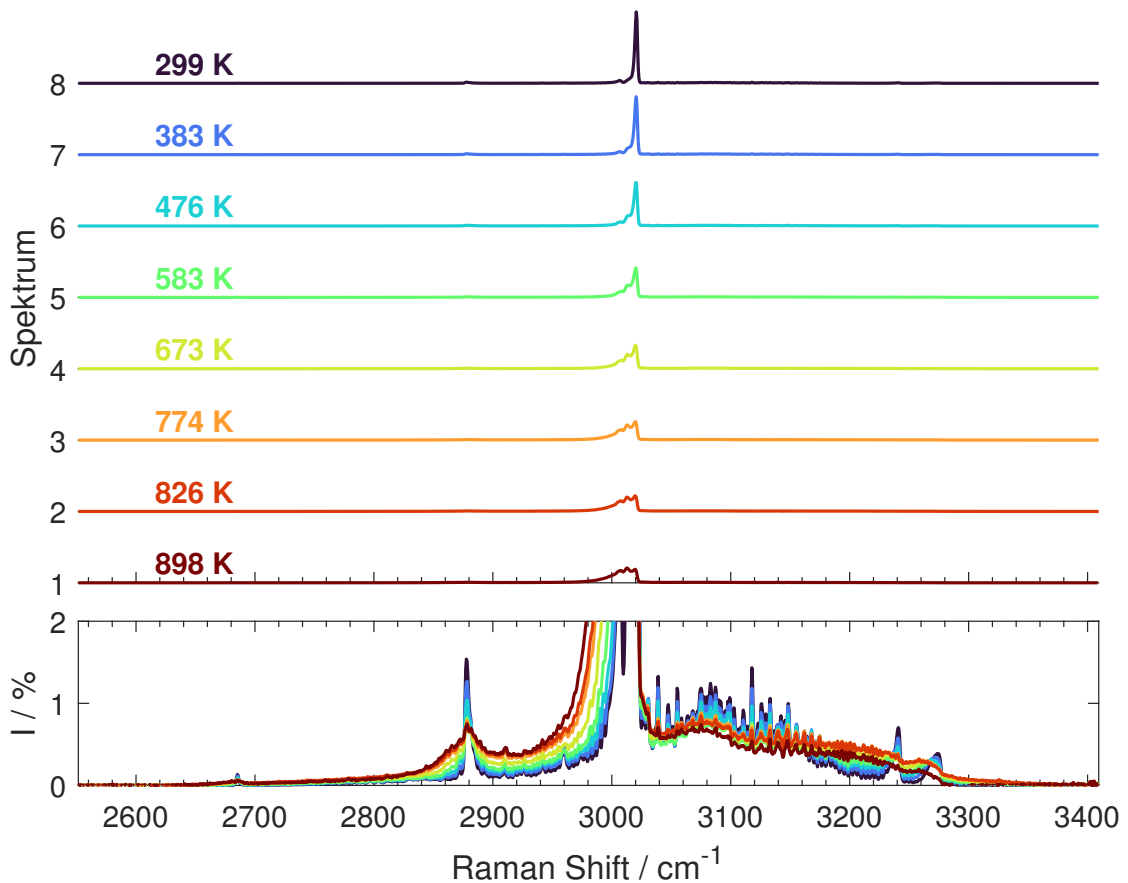


Abbildung 6.5: HD Raman-Spektren von Ethylen im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 2\%$ der höchsten Ethylen-Intensität bei 299 K.

Die starke Temperaturabhängigkeit der Q-branch und der zugehörigen Hotbands kann damit im Detail charakterisiert werden. Darüber hinaus ist die Struktur der Banden im niedrigen Intensitätsbereich spektral höher aufgelöst.

Das Raman-Spektrum von Ethylen im bend Bereich ist für einen Temperaturbereich von 299 bis 894 K in Abbildung 6.6 dargestellt.

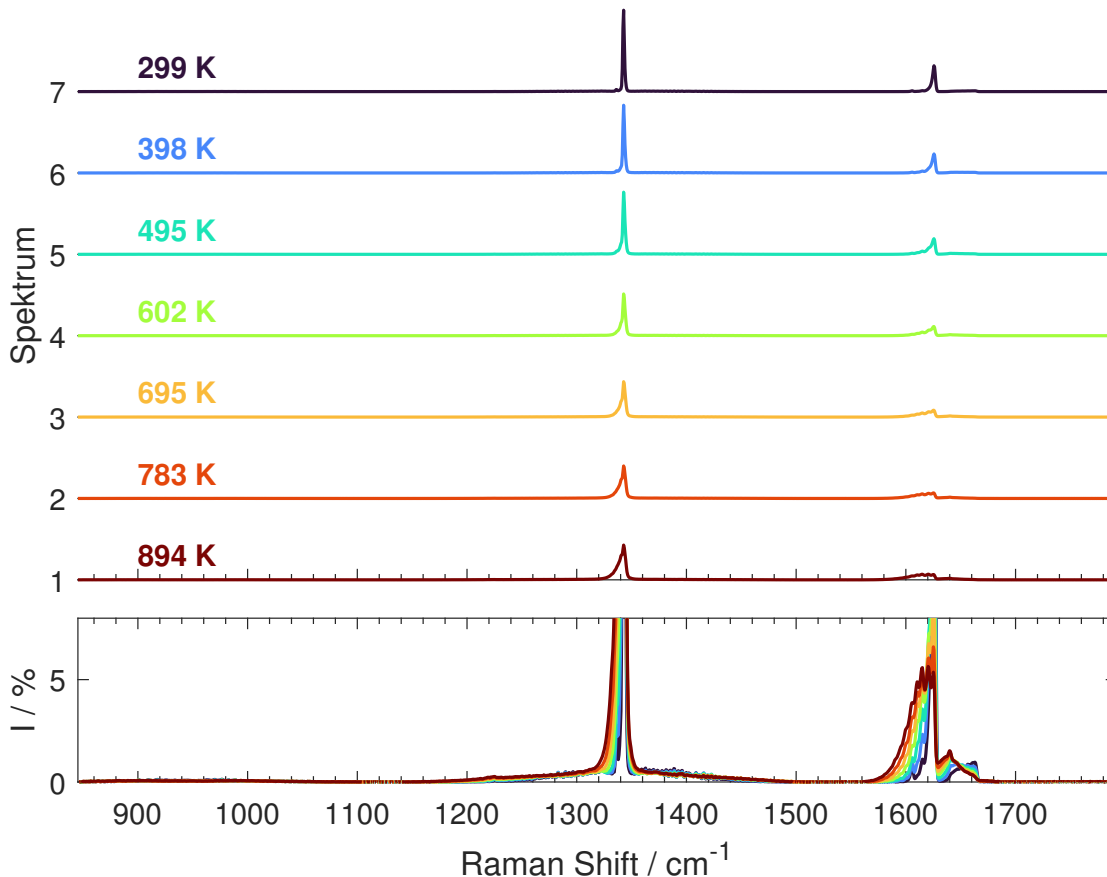


Abbildung 6.6: HD Raman-Spektren von Ethylen im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 8\%$ der höchsten Ethylen-Intensität bei 299 K.

Obwohl die Stoffmengenverteilung von Ethylen für alle gezeigten Raman-Spektren identisch zu der des Methans ist, unterscheidet sich die eingestellte Belichtungszeit für die nachfolgenden Raman-Spektren signifikant von denen des Methans sowie allen anderen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kohlenwasserstoffen. Bei einer Stoffmengenverteilung von 15 % Ethylen, 5 % Stickstoff und 80 % Helium, betrug die Belichtungszeit für die 100 detektierten Frames lediglich 0,6 s, was einem Faktor von 50 im Vergleich zu Methan entspricht. Obwohl das

einem rein qualitativen Vergleich entspricht (unterschiedliche absolute Transmissionseffizienz der verschiedenen Gitter), zeigt es dennoch den vergleichsweise hohen Wirkungsquerschnitt des Ethylens auf.

Im weiteren Vergleich mit Methan weist das Raman-Spektrum in diesem Bereich wesentlich weniger charakteristische Peaks auf. Der Peak mit der höchsten Intensität liegt bei einem Raman-Shift von $1342,75\text{ cm}^{-1}$, wobei diese ν_3 -Mode aus einer CH_2 -Scherenschwingung resultiert [190]. In Analogie zu der in Abbildung 6.5 charakterisierten ν_1 -Mode zeigt die Intensität der ν_3 -Mode sowie deren Hotbands erneut eine starke Temperaturabhängigkeit.

Ergänzt wird das Raman-Spektrum von Ethylen in diesem Raman-Shift Bereich von der ν_2 -Mode bei einem Raman-Shift von $1625,65\text{ cm}^{-1}$. Diese Mode wird von einer CC-Streckschwingung verursacht und zeigt bei steigender Temperatur die gleichen Charakteristiken wie die zuvor gezeigten Moden. Weitere Moden und Oberton-Schwingungen mit einer vergleichsweise geringen Intensität wurden den hier beobachteten Peaks und Banden in Tabelle D.2 in Anhang D.1.4 zugeordnet.

6.3 Ethanol

Im Gegensatz zu den zuvor charakterisierten Raman-Spektren in den Kapiteln 6.1 und 6.2 wurden die nachfolgend dargestellten Raman-Spektren mit gasförmigem Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) erzeugt, indem der Helium Gaserhitzer um die in Kapitel 4.1.4 beschriebene Apparatur zur vorherigen Verdampfung des flüssigen Ethanols erweitert wurde.

Dabei wurde das Ethanol für alle nachfolgend dargestellten Ergebnisse bei einer Temperatur von 523 K verdampft und die Temperatur des Heizschlauchs, der den Verdampfer mit dem Y-Stück ($T = 423 \text{ K}$) des Helium Gaserhitzers verbindet, wurde auf 463 K geregelt.

Abbildung 6.7 zeigt das Raman-Spektrum von gasförmigem Ethanol im stretch Bereich (LD) für Temperaturen von 446 bis 846 K. Die Verteilung der Stoffmengenanteile beträgt 10 % Ethanol, 10 % Stickstoff (5 % Y-Stück und 5 % Trägergasstrom im Verdampfer) und 80 % Helium. Pro Setpoint wurden 100 Frames mit einer Belichtungszeit von jeweils 4,5 s detektiert.

Abgesehen vom Raman-Signal des Stickstoffs, welches für die Bestimmung der Gastemperatur genutzt wurde (vgl. Kap. 3.3.5), fällt auf, dass das Raman-Spektrum des gasförmigen Ethanols im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Raman-Spektren von Methan und Ethylen in diesem Raman-Shift Bereich keine scharfen Peaks von Q-, O-, oder S-branches aufweist. Vielmehr wird das Spektrum von drei breiten Banden (2800 bis 3100 cm^{-1}) mit hoher Intensität und FWHM dominiert, welche von drei weiteren Banden bei niedrigeren Raman-Shifts (2600 bis 2800 cm^{-1}) begleitet werden. Die drei zuletzt genannten Banden mit der vergleichsweise niedrigen Intensität konnten in der betrachteten Literatur bisher noch keinen konkreten Schwingungen zugeordnet werden. Die zentrale Bande mit der höchsten Intensität bei einem Raman-Shift von $2938,38 \text{ cm}^{-1}$ wird durch Kombinationen von antisymmetrischen CH_2 - und symmetrischen CH_3 -Streckschwingungen hervorgerufen [39]. Die Bande mit der zweithöchsten Intensität bei einem Raman-Shift von $2884,74 \text{ cm}^{-1}$ resultiert aus symmetrischen CH_2 -Streckschwingungen, gepaart mit einer CH_3 -Fermi Resonanz [39]. Bei einem Raman-Shift von $2982,97 \text{ cm}^{-1}$ ist das dritte Band zu erkennen, was aus einer Kombination zwischen einer CH_2 -Fermi Resonanz und antisymmetrischen CH_3 -Streckschwingungen resultiert [39]. Mit steigender Temperatur ist bei allen drei Banden eine abnehmende Intensität zu beobachten, wobei sich die Verhältnisse bei einer Integration über die jeweilige Bande verändern. Weiterhin ist mit steigender Temperatur eine leichte spektrale Verbreiterung sowie eine Verschiebung zu niedrigeren Raman-Shifts zu beobachten.

Neben den zuvor beschriebenen Banden weist das Raman-Spektrum von gasförmigem Ethanol noch eine weitere Bande in einem Spektralbereich mit höheren

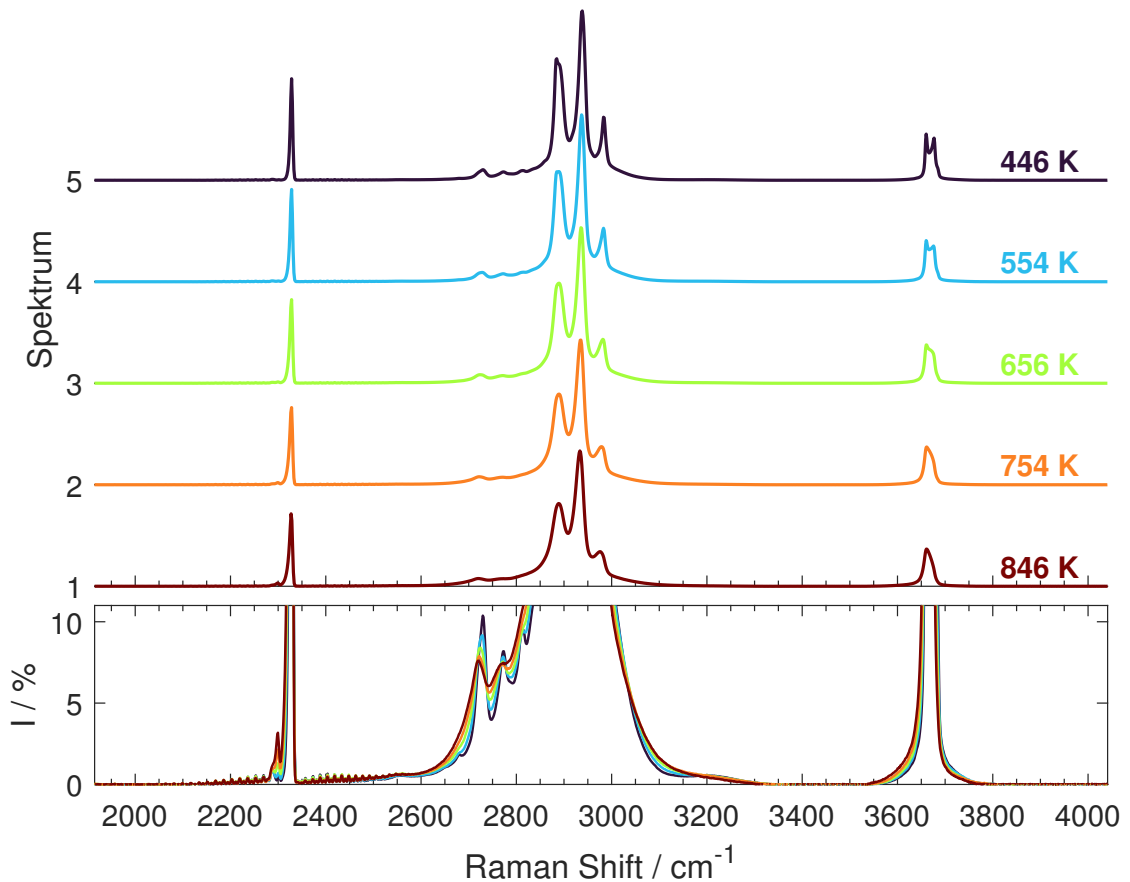


Abbildung 6.7: LD Raman-Spektren von Ethanol im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 11\%$ der höchsten Stickstoff-Intensität bei 446 K.

Raman-Shifts zwischen 3600 und 3700 cm^{-1} auf. Diese Bande zeigt eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit als die restlichen Banden des Ethanol Raman-Spektrums und ist für Verbrennungsprozesse von großer Bedeutung, da sie sich spektral mit dem Raman-Signal von Wasser (H_2O) überlagert. Abbildung 6.8 zeigt das Raman-Signal aus Abb. 6.7 in einem Raman-Shift Bereich zwischen 3550 und 3800 cm^{-1} .

Erzeugt wird diese Bande durch eine Streckschwingung der OH-Gruppe des Ethanols, welche aufgrund des hohen Raman-Shifts als weitestgehend isoliert von den zuvor charakterisierten CH_2 - und CH_3 -Streckschwingungen betrachtet werden kann. Bei der niedrigsten Temperatur von 446 K sind im oberen Intensitätsbereich der Bande außerdem zwei diskrete Peaks zu erkennen, welche im unteren Intensitätsbereich spektral verschmelzen und dann den Fuß der Bande bilden. Die

unterschiedlichen Raman-Shifts dieser beiden Peaks werden durch eine interne Rotation der OH-Gruppe (auch *Hydroxylgruppe*) um die Achse der C-O-Bindung hervorgerufen, welche dementsprechend mit der OH-Streckschwingungen interagiert [38]. Der Peak bei einem Raman-Shift von $3660,27\text{ cm}^{-1}$ entsteht, wenn das Wasserstoff-Atom der Hydroxylgruppe durch die Rotation jeweils in Richtung der Wasserstoff-Atome der CH_3 -Gruppe (auch *Methylgruppe*) zeigt. Diese beiden Ausrichtungen werden als *gauche*-Konformation¹ bezeichnet. Schwingt das Wasserstoff-Atom der Hydroxylgruppe hingegen in der Ebene der C-C-Verbindung des Ethanol-Moleküls, spricht man von der klassischen *trans*-Konformation. Diese ist für den Peak bei einem Raman-Shift von $3676,84\text{ cm}^{-1}$ verantwortlich [38]. Der Raman-Shift Bereich in der Mitte zwischen den beiden Peaks wird über weitere Streckschwingungen verursacht, die hauptsächlich der *gauche*-Konformation zuzuordnen sind. Bei einer Erhöhung der Temperatur kommt es wie auch bei allen anderen Banden des Ethanols zu einer leichten spektralen Verbreiterung. Auffällig ist allerdings, dass die zwei diskreten Peaks (bei einer Temperatur von 446 K) mit steigender Temperatur zu einer Bande transformieren. Dabei verliert die *trans*-Konformation wesentlich mehr Intensität und der Raman-Shift Bereich in der Mitte der beiden Peaks steigt in seiner Intensität. Dieser Effekt ist mit der relativen Zunahme der Anzahl von Molekülen mit der *gauche*-Konformation zu begründen, welche bei einer gleichen Population doppelt so hoch ist wie die Anzahl der Moleküle in der *trans*-Konformation [38].

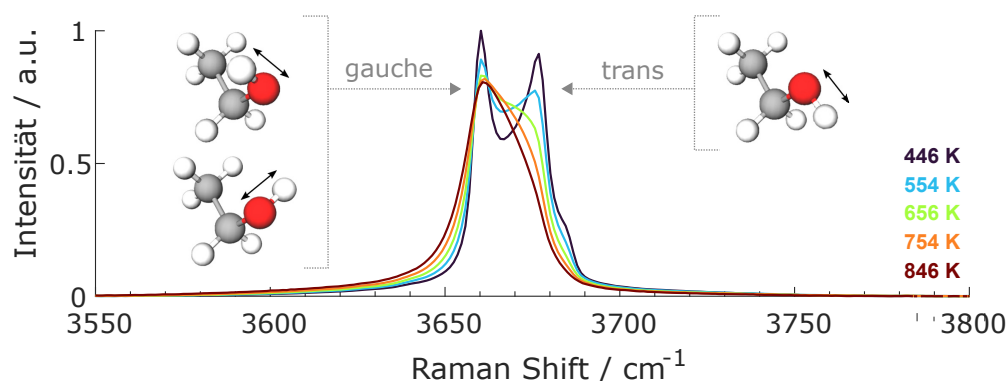


Abbildung 6.8: LD Raman-Spektren von Ethanol im Raman-Shift Bereich der OH-Gruppe zwischen 3550 und 3800 cm^{-1} . Die Ausrichtung und Schwingung der OH-Gruppe ist neben den Peaks schematisch anhand einer 3D-Molekülstruktur [193] dargestellt.

Abbildung 6.9 zeigt das Raman-Spektrum im stretch Bereich unter der Verwendung des HDG 631 Gitters. Die Stoffmengenanteile sind hierbei identisch zu denen in Abbildung 6.7, wobei die Belichtungszeit für insgesamt 50 Frames

¹ *Konformation* beschreibt den Drehwinkel bzw. die Orientierung zwischen unterschiedlichen Molekül-Bindungen im Raum.

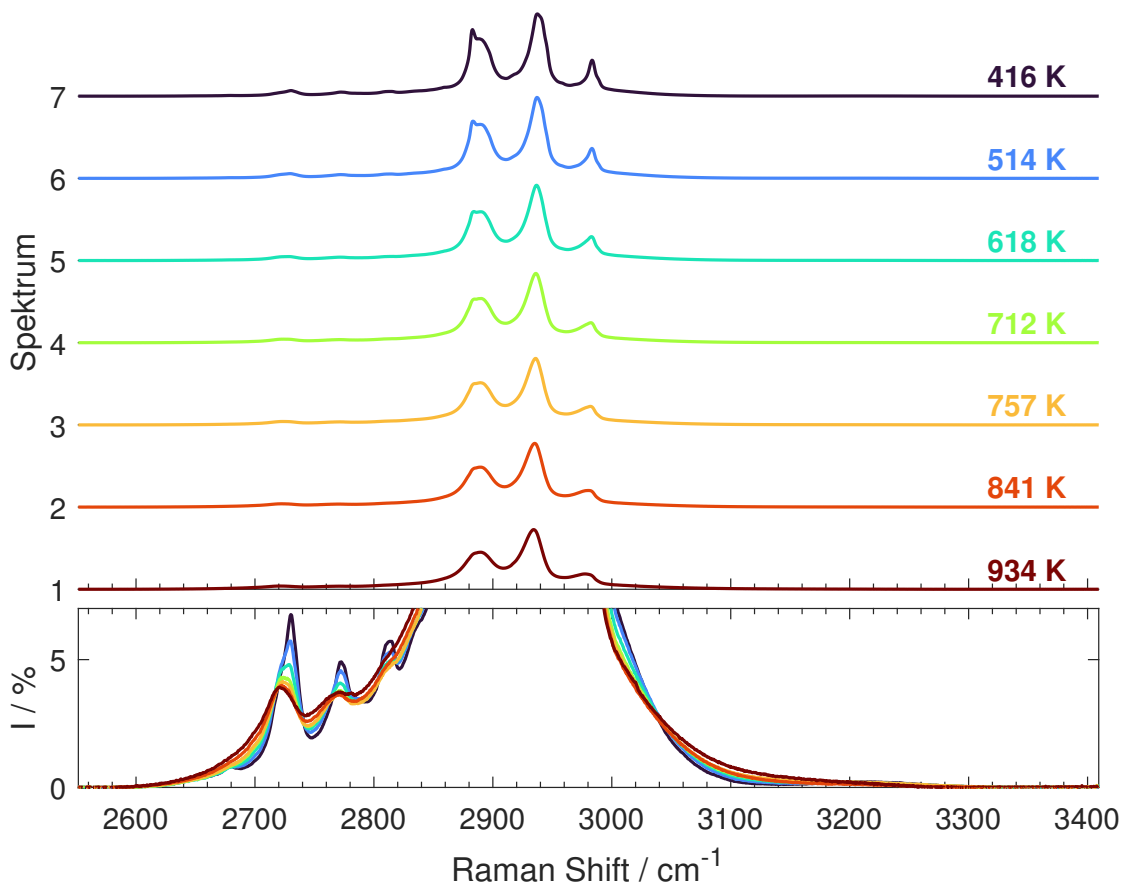


Abbildung 6.9: HD Raman-Spektren von Ethanol im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 7\%$ der höchsten Ethanol-Intensität bei 416 K.

auf 4,8 s erhöht wurde. Das Ergebnis ist ein Raman-Spektrum von gasförmigem Ethanol bei einer maximalen Temperatur von 943 K, wobei das Raman-Spektrum hierbei keine sichtbaren Anzeichen von Produkten einer partiellen Pyrolyse des Ethanols aufweist. Im Vergleich zu dem in Kapitel 5.1 dargestellten Ergebnis der Vorversuche wird damit erneut die Bedeutung und Funktionsweise des Helium Gaserhitzers verdeutlicht. Aufgrund der höheren spektralen Auflösung in Abbildung 6.9 wird bei dem Band mit der zweithöchsten Intensität und einem Raman-Shift von $2884,74\text{ cm}^{-1}$ ein zusätzlicher breitbandiger Peak ersichtlich. Dieser Peak hat im Vergleich zum Band eine kleinere FWHM, eine höhere Intensität und ist leicht in Richtung kleinerer Raman-Shifts verschoben. Mit steigender Temperatur sinkt die Intensität dieses Peaks so weit, dass er bei einer Temperatur von 712 K nicht mehr vom eigentlichen Band zu unterscheiden ist. Dieser Peak ist nur mit der

hier angewendeten spektralen Bandbreite von $0,8376 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar (vgl. Abb. 6.7). Da das Raman-Spektrum in der betrachteten Literatur bisher nur mit einer wesentlich geringeren spektralen Bandbreite (vgl. Kap. 1.2) untersucht wurde, bestehen noch keine Zuordnungen zu diskreten Schwingungsformen.

Das Raman-Spektrum von gasförmigem Ethanol im bend Bereich ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Aufgrund der vergleichsweise schwachen maximalen

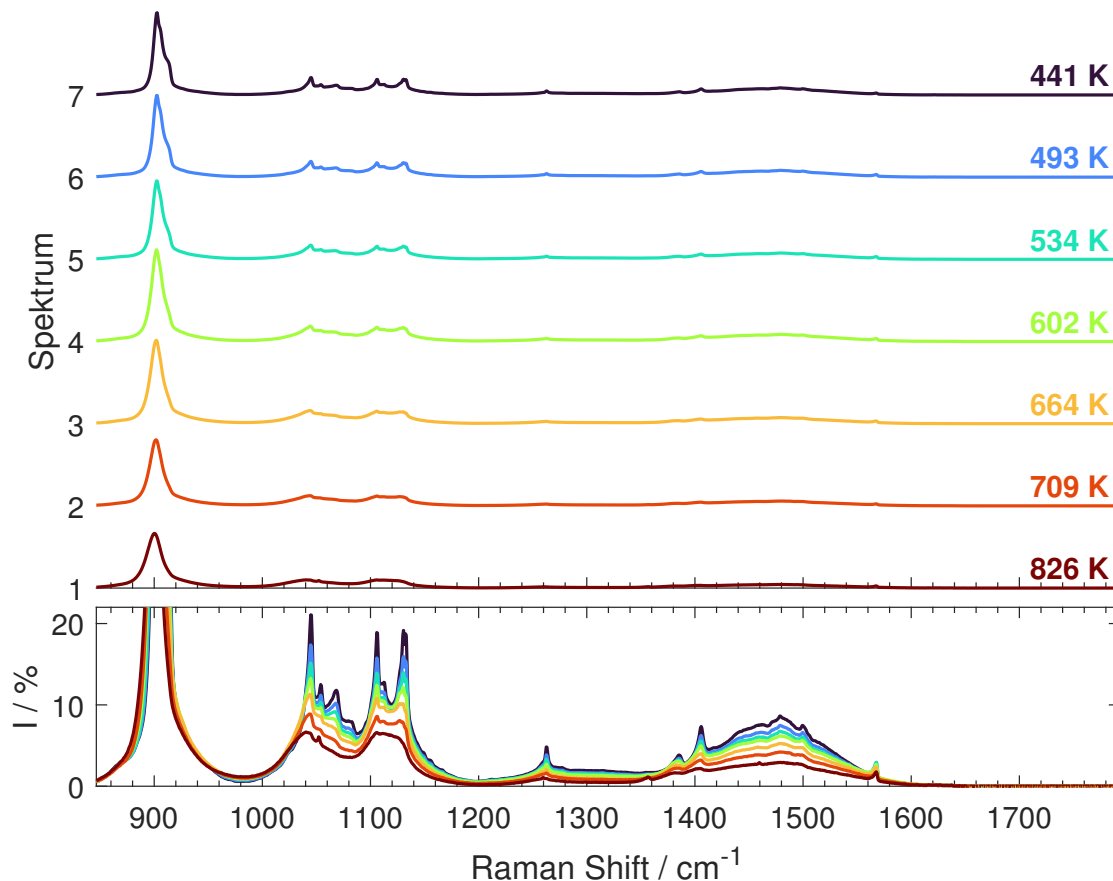


Abbildung 6.10: HD Raman-Spektren von Ethanol im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 22\%$ der höchsten Ethanol-Intensität bei 441 K.

Intensität des Ethanol-Signals in diesem Raman-Shift Bereich wurde die Belichtungszeit auf 25 s erhöht und der Stoffmengenanteil des Ethanols zusätzlich auf 20 % angehoben. Da der Stoffmengenanteil von Stickstoff weiterhin 10 % beträgt, wurde der Stoffmengenanteil des Heliums auf 70 % reduziert. Weiterhin sind die 7 Spektren in Abbildung 6.10 über 10 Frames gemittelt.

Auch in diesem Raman-Shift Bereich zeigt das Raman-Spektrum von Ethanol eine andere spektrale Form als z. B. Methan oder Ethylen. Zum einen ist das Raman-Signal fast über den gesamten betrachteten Raman-Shift Bereich verteilt und zum anderen enthält es im Hinblick auf die spektralen Charakteristiken eine Vielzahl an Bändern mit variierender spektraler Breite. Die Bande mit der höchsten Intensität befindet sich bei einem Raman-Shift von $902,821\text{ cm}^{-1}$. Da die vorliegende Charakterisierung von gasförmigem Ethanol in diesem Raman-Shift Bereich erstmals in der vorliegenden Arbeit stattfindet, wurden die Bänder in der einschlägigen Literatur noch keinen konkreten Schwingungsmoden zugeordnet. Die nachfolgende Zuordnung der Schwingungen basiert deshalb auf Untersuchungen von flüssigem Ethanol, wobei die darin angegebenen Raman-Shifts teilweise um bis zu 22 cm^{-1} von den hier ermittelten Raman-Shifts abweichen (vgl. Tab. D.3 in Anhang D.1.5). Demnach wird das zuvor genannte Band durch eine symmetrische CCO-Streckschwingung verursacht [194]. Im Raman-Shift Bereich zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} ist ein Ensemble von mehreren Bänder zu erkennen. Im Raman-Shift Bereich von O_2 und CO_2 weist das Raman-Spektrum weitere Bänder auf, die wie auch alle zuvor genannten Bänder eine abnehmende Intensität mit steigender Temperatur aufweisen.

Die bisher charakterisierten Raman-Spektren von gasförmigen Ethanol zeigen durch die Verwendung des Polarisationsfilters den s-polarisierten Anteil der Raman-Streuung. Ein beispielhaftes Spektrum des p-polarisierten Anteils bei einer Temperatur von 428 K ist in Abbildung D.4 in Anhang D.1.5 zu sehen. Dieses Spektrum unterscheidet sich signifikant von den bisher gezeigten Raman-Spektren im stretch Bereich. So ist anstatt der charakteristischen Form mit den drei Bändern im Raman-Shift Bereich von 2500 bis 3200 cm^{-1} in diesem Spektrum nur ein breites Band zu erkennen. Auch der p-polarisierte Anteil der OH-Streckschwingung ist wesentlich breitbandiger zu erkennen, wobei die beiden Banden der gauche- und trans-Konformation ($3660,27\text{ cm}^{-1}$ und $3676,84\text{ cm}^{-1}$) wesentlich schärfer ausgebildet sind. Das umgekehrte Intensitätsverhältnis beider Konformationen lässt auf die anisotrope Polarisierbarkeit schließen, wobei eine eingehende Analyse dieser Beobachtung kein Teil der vorliegenden Arbeit ist.

6.4 Acetaldehyd

Wie bereits in Kapitel 4.2 ausführlich beschrieben ist, wurde der Helium Gaserhitzer sowie das für Ethanol verwendete Verdampfer-System eigens für die Untersuchung von Acetaldehyd um ein entsprechend gekühltes Druck- und Dosiersystem erweitert. Hierbei wurde das Acetaldehyd bei einer Temperatur von 281 K dosiert und anschließend bei einer Temperatur von 373 K verdampft. In Analogie dazu wurde der Heizschlauch zwischen Verdampfer und Helium Gaserhitzer sowie das Y-Stück auf die gleiche Temperatur von 373 K geregelt.

Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist die Verteilung der Stoffmengenanteile identisch zu denen der Ethanol-Versuche gewählt. Damit wurden die in Abbildung 6.11 gezeigten Ergebnisse durch eine Stoffmengenverteilung von 10 %

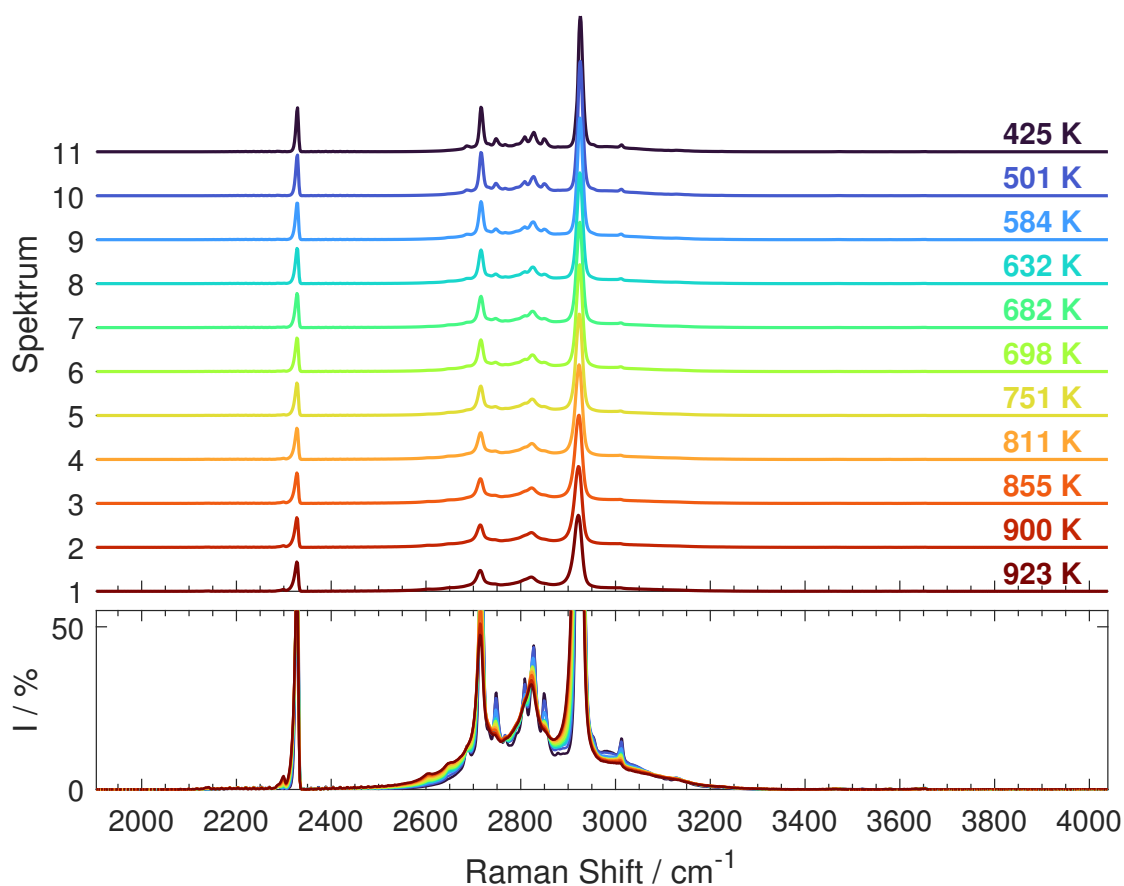


Abbildung 6.11: LD Raman-Spektren von Acetaldehyd im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen. Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 55\%$ der höchsten Stickstoff-Intensität bei 425 K.

Acetaldehyd, 10 % Stickstoff (5 % Y-Stück und 5 % Trägergasstrom im Verdampfer) und 80 % Helium erzielt. Das Raman-Spektrum von Acetaldehyd im stretch Bereich (LD) wurde mit diesen Einstellungen bei Temperaturen von 425 bis 923 K charakterisiert.

Grundsätzlich besteht das Raman-Spektrum von gasförmigem Acetaldehyd aus einem Ensemble von verschiedenen Bändern, die sich über einen Raman-Shift Bereich von 2500 bis 3300 cm^{-1} erstrecken. Das charakteristischste Band mit der höchsten Intensität liegt bei einem Raman-Shift von 2925,90 cm^{-1} . Da das Raman-Spektrum von Acetaldehyd in der verfügbaren Literatur bisher nur in der flüssigen Phase untersucht wurde, sind den jeweiligen Moden bzw. Peaks im gasförmigen Raman-Spektrum bisher noch keine konkreten Schwingungsformen zugeordnet. Aus diesem Grund ist eine Übersicht zu allen Raman-Shift Werten und

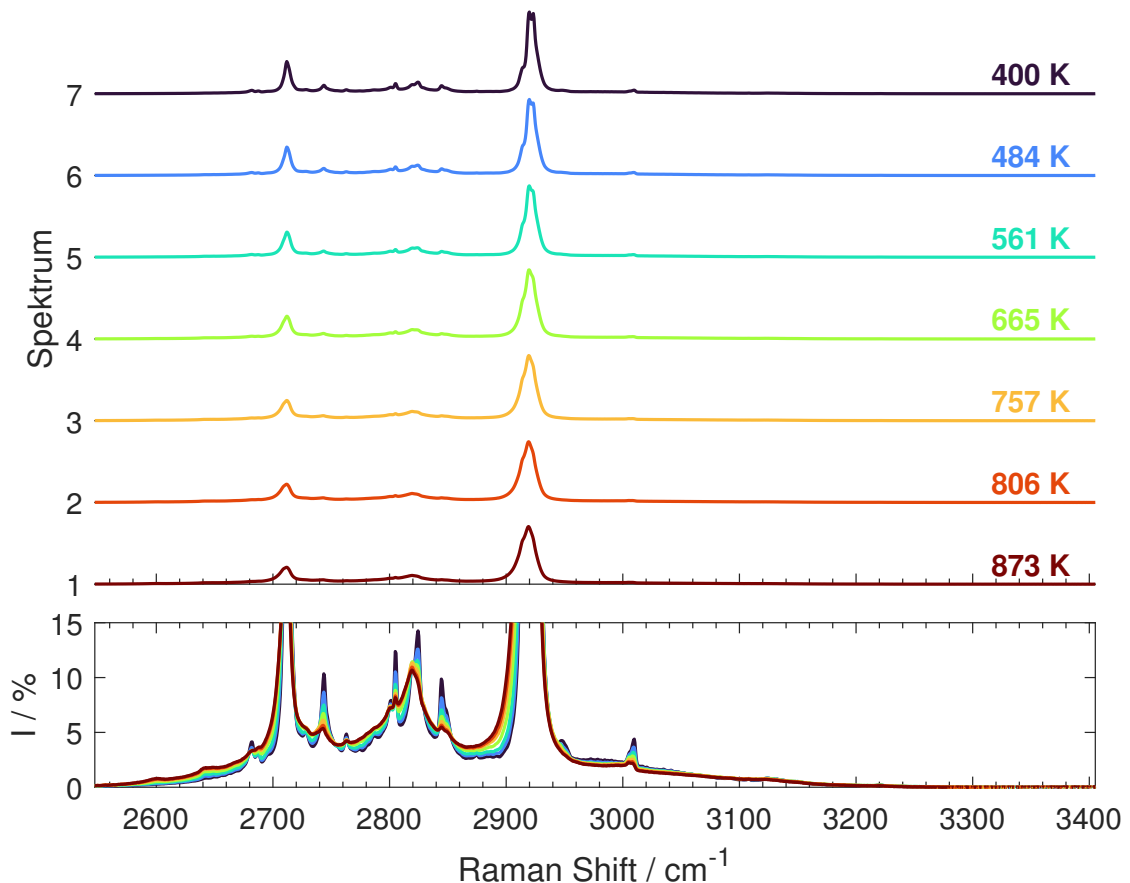


Abbildung 6.12: HD Raman-Spektren von Acetaldehyd im Raman-Shift Bereich der Streck-schwingungen. Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 15\%$ der höchsten Acetaldehyd-Intensität bei 400 K.

der Zuordnung der Schwingungsformen für das Raman-Spektrum der flüssigen Phase in Anhang D.1.6 in Tabelle D.4 gegeben.

In Abbildung 6.12 ist die Temperaturabhängigkeit des Raman-Spektrums von Acetaldehyd deutlich zu erkennen. So sinkt die maximale Intensität aller beobachteten Peaks mit steigender Temperatur, wobei die zugehörigen Hotbands sowie die FWHM in ihrer Intensität steigen. Besonders deutlich wird das anhand der drei Peaks mit den Raman-Shifts von $2808,53 \text{ cm}^{-1}$, $2827,38 \text{ cm}^{-1}$ und $2849,01 \text{ cm}^{-1}$. Bei einer Temperatur von 400 K sind diese drei Peaks noch unterscheidbar, wobei sie mit steigender Temperatur zu einem spektral verbreiterten Band kombinieren ($T = 873 \text{ K}$). Die Stoffmengenverteilung für diese Raman-Spektren beträgt weiterhin 10 % Acetaldehyd, 10 % Stickstoff und 80 % Helium.

Abbildung 6.13 zeigt erstmals das Raman-Spektrum von Acetaldehyd im bend Bereich mit Temperaturen von 360 bis 873 K.

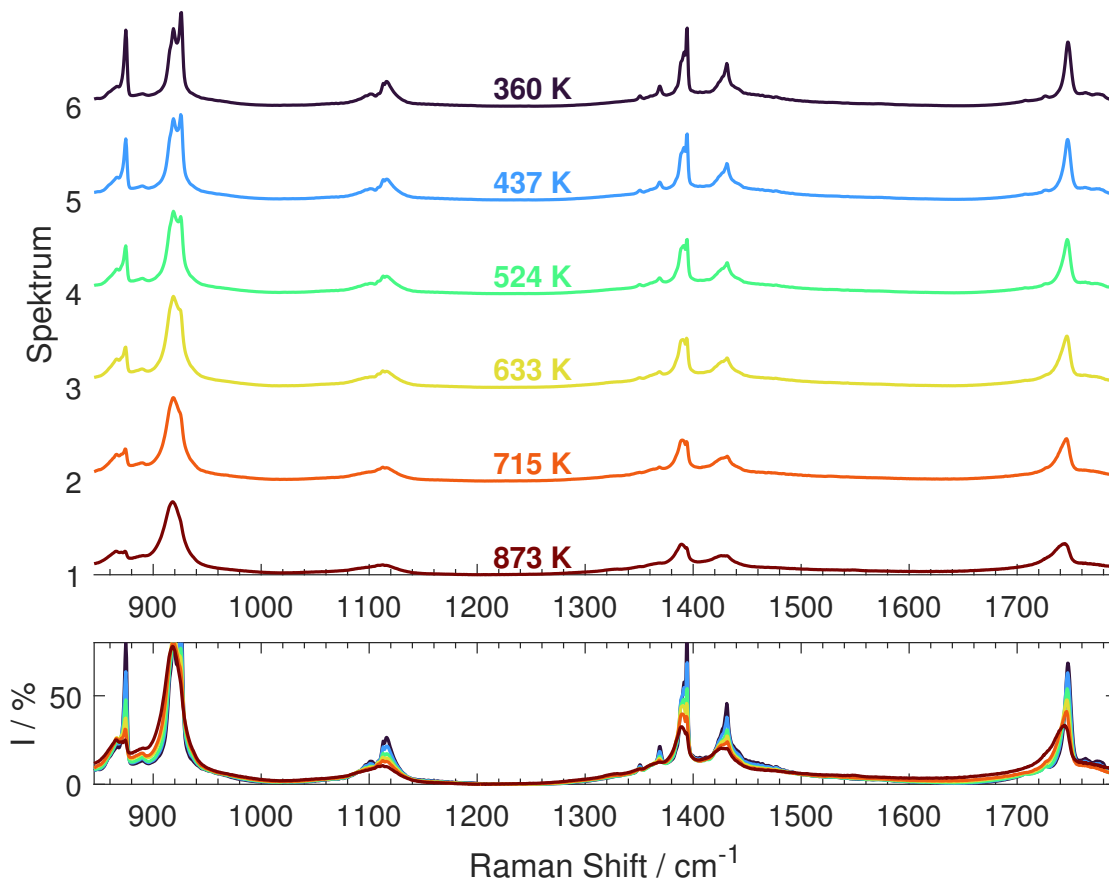


Abbildung 6.13: HD Raman-Spektren von Acetaldehyd im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen. Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 80 \%$ der höchsten Acetaldehyd-Intensität bei 360 K.

Wie auch Ethanol zeigt das Raman-Spektrum von gasförmigem Acetaldehyd Peaks und Banden, welche durch die komplexe Molekülstruktur über den gesamten Raman-Shift Bereich verteilt sind. Dabei beinhaltet das Spektrum mehrere Banden mit einer vergleichbaren Intensität aber unterschiedlicher FWHM. Die vier Banden mit der höchsten Intensität liegen bei Raman-Shifts von $874,64\text{ cm}^{-1}$, $926,18\text{ cm}^{-1}$ (höchste Intensität), $1394,52\text{ cm}^{-1}$ und $1747,29\text{ cm}^{-1}$. Auch hier sinkt die maximale Intensität bei steigender FWHM bei allen Banden mit steigender Temperatur. Hierbei ist jedoch zu beobachten, dass das Verhältnis des Intensitätsverlustes bei steigender Temperatur nicht konstant ist. Beispielhaft sei hier das Band bei einem Raman-Shift von $874,64\text{ cm}^{-1}$ genannt, was bei einer Temperatur von 873 K fast nicht mehr als Band zu erkennen ist. Das nächstgelegene Band bei einem Raman-Shift von $926,18\text{ cm}^{-1}$ steigt zwar auch hinsichtlich der FWHM, sinkt aber wesentlich weniger in seiner maximalen Intensität. Diese Merkmale sind im Hinblick auf eine spektrale Identifizierung der unterschiedlichen Intermediate in einem Raman-Spektrum einer Flamme von großer Bedeutung. Da die Verteilung der Stoffmengenanteile sowie die Belichtungszeit identisch zu denen des Ethanols war, ist von einem vergleichbaren Wirkungsquerschnitt in diesem Raman-Shift Bereich auszugehen. Wie auch im stretch Bereich beschränkt sich die Zuordnung der Banden zu konkreten Schwingungsformen auf das Raman-Spektrum von flüssigem Acetaldehyd. Der Vergleich zwischen den hier ermittelten Raman-Shifts und denen des flüssigen Acetaldehyds findet sich ebenfalls in Tabelle D.4 in Anhang D.1.6.

6.5 Formaldehyd

Für die Darstellung des reinen, gasförmigen Formaldehyds wurde der Prüfstand neben dem CW Raman-Spektrometer und dem Helium Gaserhitzer um die Strömungsrohrreaktor-Anlage erweitert. Die Funktionsweise und der experimentelle Aufbau dieser Anlage wurden bereits in Kapitel 4.2.3 ausführlich beschrieben.

Da das für die isotherme Reaktionsführung des Strömungsrohrreaktors genutzte Wirbelbettbad eine sehr große Wärmekapazität besitzt und dementsprechend mehrere Stunden Aufheizdauer benötigt, sind schnelle Temperaturänderungen im Betrieb der Anlage nicht möglich. Da es sich dennoch um ein Regelsystem handelt, unterliegt die Temperatur des Wirbelbettbads einer Schwankung von ca. ± 5 K zwischen den jeweiligen Messungen in verschiedenen Spektral-Bereichen. Über die Dauer der eigentlichen Messung bzw. Detektion der Raman-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen wurde keine Veränderung der Temperatur des Wirbelbettbads festgestellt.

Die Strömungsrohrreaktor-Temperatur befand sich für alle nachfolgend gezeigten Ergebnisse zwischen 723 und 733 K. Dementsprechend wurde für die Berechnung der erforderlichen Verweilzeit bzw. Menge an beigemischttem Stickstoff im Strömungsrohrreaktor die jeweils aktuelle Temperatur zum Zeitpunkt der Messung verwendet. Die Temperaturen von weiteren Bauteilen der Anlage während der Messung sind in Tabelle C.5 in Anhang C zusammengefasst.

Für alle nachfolgend gezeigten Raman-Spektren in allen Raman-Shift Bereichen wurde eine Verteilung der Stoffmengenanteile von 5 % Formaldehyd, 10 % Stickstoff und 85 % Helium eingestellt. Hierbei wurde der Stoffmengenanteil von 10 % Stickstoff bei jeder Temperatur bzw. benötigten Verweilzeit des Trioxans im Reaktor variabel zwischen dem Y-Stück des Helium Gaserhitzers und dem Strömungsrohrreaktor aufgeteilt (vgl. Abb. 4.2 in Kap. 4.1.1).

Das Ergebnis dieser Versuche ist anhand des Raman-Spektrums von reinem, gasförmigem Formaldehyd im stretch Bereich (LD) in Abbildung 6.14 zu sehen. Das Raman-Spektrum weist neben dem bereits vielfach erläuterten Signal des Stickstoffs nur einen charakteristischen Peak des Formaldehyds auf. Diese ν_1 -Mode liegt bei einem Raman-Shift von $2780,92 \text{ cm}^{-1}$ und wird durch die symmetrische CH_2 -Streckschwingung des Formaldehyd-Moleküls erzeugt [190]. Die maximal zu beobachtende Intensität dieses Peaks zeigt durch ihre Abnahme eine starke Temperaturabhängigkeit. Neben der zuvor genannten ν_1 -Mode besitzt das Formaldehyd-Molekül noch weitere fundamentale Moden, wobei im hier gezeigten Raman-Shift Bereich einzig die ν_5 -Mode bei einem Raman-Shift von $2847,45 \text{ cm}^{-1}$ auftritt. Diese Mode wird durch eine antisymmetrische CH-Streckschwingung hervorgerufen und ist aufgrund der sehr niedrigen Intensität in Abbildung 6.14 nur schwer zu identifizieren [195]. Weitere charakteristische Peaks mit einer niedrigen In-

intensität sind bei Raman-Shifts von $3000,63 \text{ cm}^{-1}$ und $3469,95 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Der erstgenannte Peak wird durch die Kombination aus der ν_2 -Mode und der ν_6 -Mode hervorgerufen, wobei der Peak mit der geringsten Intensität durch die $2\nu_2$ -Oberton-Mode hervorgerufen wird [196].

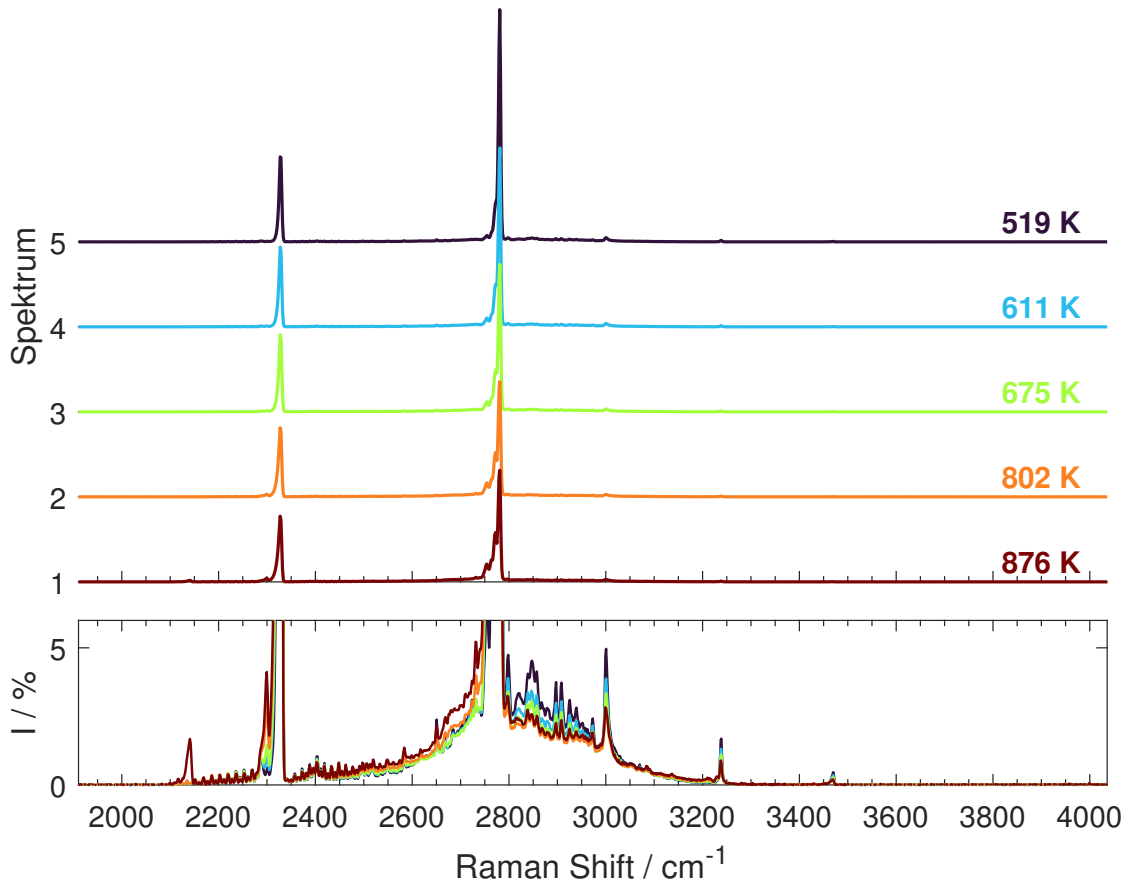


Abbildung 6.14: LD Raman-Spektren von Formaldehyd im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 6\%$ der höchsten Stickstoff-Intensität bei 519 K.

Da es sich bei den gezeigten Ergebnissen und der angewendeten Methode um die erstmalige Charakterisierung des Raman-Spektrums von reinem, gasförmigen Formaldehyd handelt, wurde auch der p-polarisierte Anteil der Raman-Streuung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Das Ergebnis dieses Versuchs ist in Abbildung 6.15 zu sehen, wobei die Temperatur des Formaldehyds zwischen 555 und 825 K variiert wurde.

Anhand der niedrigen Intensität der Q-branch im Vergleich zu den spektral breitbandigen Hotbands im unteren Intensitätsbereich wird deutlich, dass die ν_1 -

Mode des Formaldehyds überwiegend s-polarisiert ist. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität dieses Peaks ist vergleichbar mit dem s-polarisierten Anteil des Spektrums. Die Hotbands sowie der Peaks der in Abbildung 6.14 charakterisierten ν_5 -Mode zeigen ebenfalls eine vergleichsweise geringe Temperaturabhängigkeit.

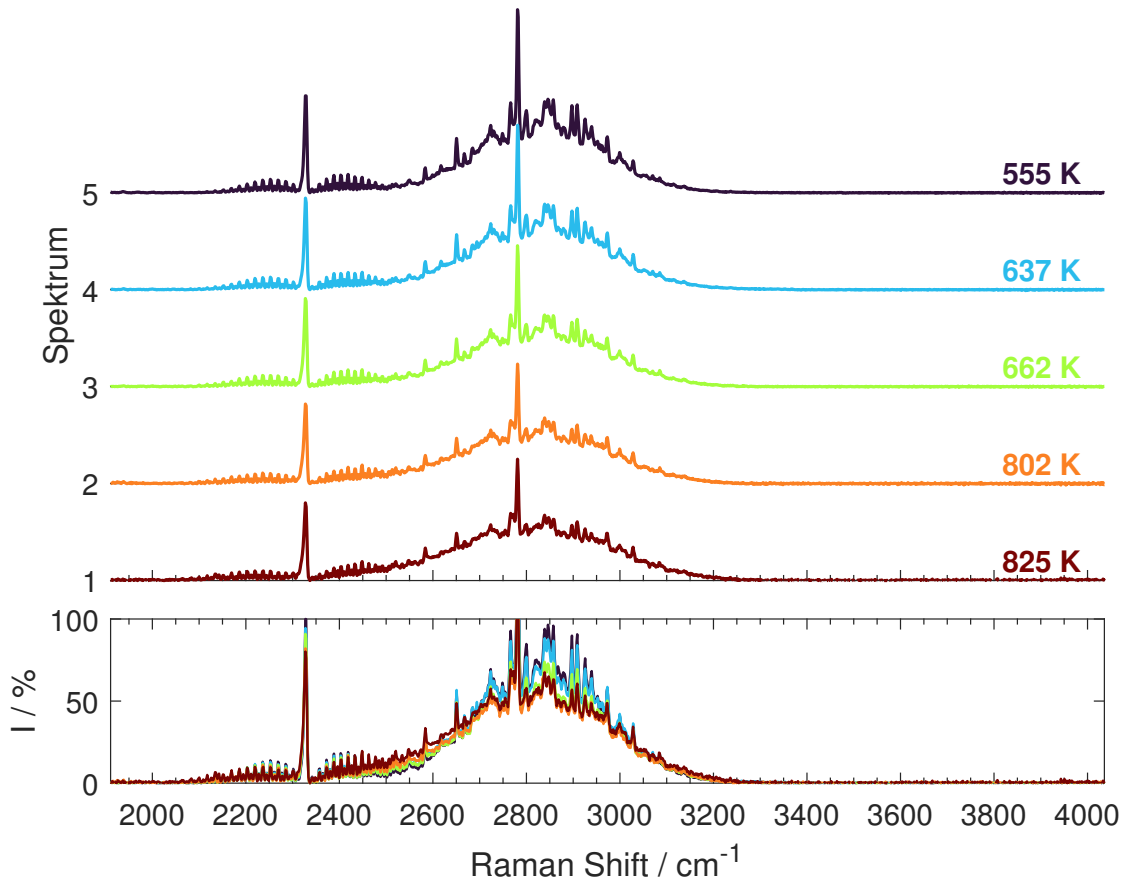


Abbildung 6.15: LD Raman-Spektren von Formaldehyd im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen. Dargestellt ist der p-polarisierte Anteil der Raman-Streuung. Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren skaliert auf die höchste Stickstoff-Intensität bei 555 K.

Darüber hinaus ist im unteren Ausschnitt von Abbildung 6.15 deutlich zu erkennen, dass es im Raman-Shift Bereich zwischen 2350 und 2550 cm^{-1} zu einer geringen spektralen Überlappung zwischen Stickstoff und Formaldehyd kommt. Aus diesem Grund wurde auch für die Temperaturbestimmung mittels N_2 -Thermometrie nur die O- und Q-branch des Stickstoffs für die Approximation benutzt (vgl. Kap. 3.3.5). Es ist zu beachten, dass die Raman-Spektren des p-polarisierten Anteils der Raman-Streuung für die Verwendung in dieser Arbeit eine untergeordnete Rolle spielen. Für zukünftige Anwendungsfälle, wie beispielsweise einer

polarisations-separierten Raman-Messung zur Unterdrückung von Interferenzen, sind die gezeigten Daten hingegen von großer Bedeutung [197].

Abbildung 6.16 zeigt das Raman-Spektrum von reinem, gasförmigem Formaldehyd im stretch Bereich (HD) für Temperaturen von 443 bis 886 K. Hier ist die Temperaturabhängigkeit des Raman-Spektrums deutlich zu erkennen. Die maximale Intensität der ν_1 -Mode nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab, wobei die zugehörigen Hotbands (2740 bis 2780 cm^{-1}) in ihrer maximalen Intensität deutlich steigen. Alle weiteren Peaks und Bänder im unteren Intensitätsbereich des Spektrums zeigen eine vergleichsweise geringe Temperaturabhängigkeit.

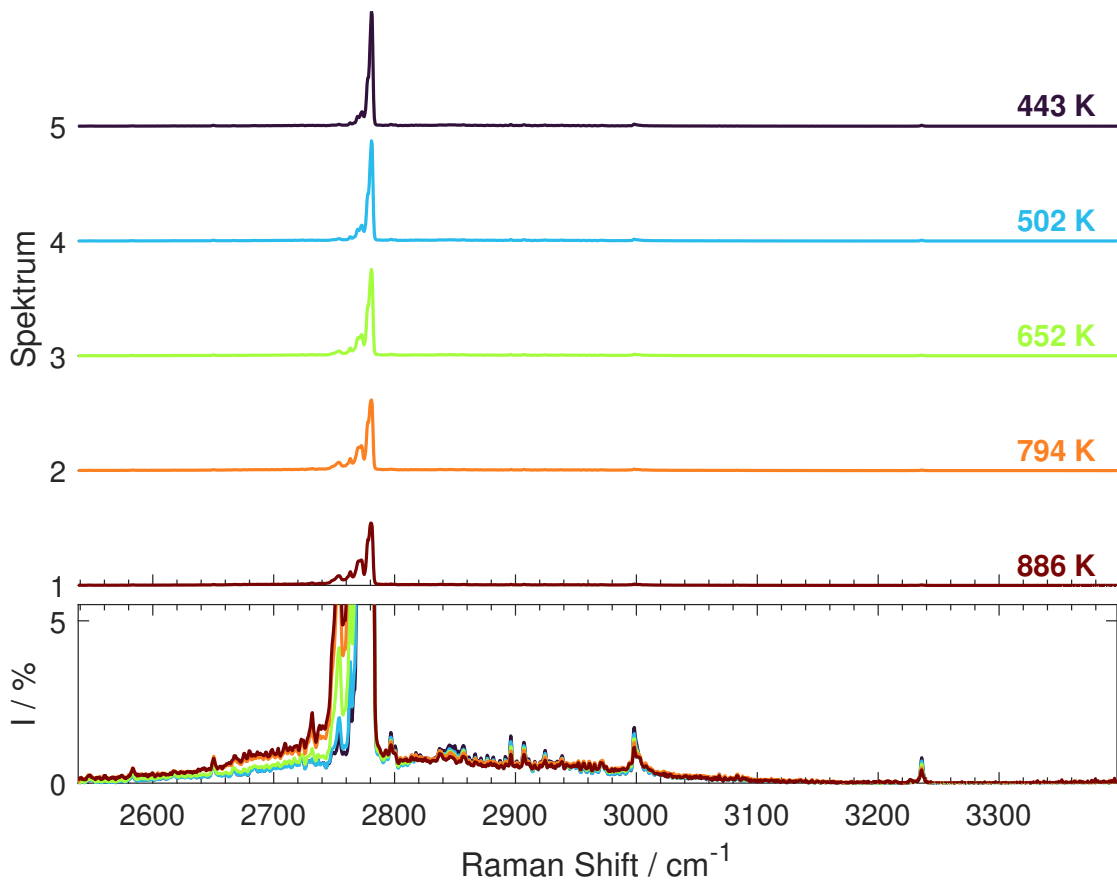


Abbildung 6.16: HD Raman-Spektren von Formaldehyd im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 5,5\%$ der höchsten Formaldehyd-Intensität bei 443 K.

Der p-polarisierte Anteil des Raman-Signals mit dieser spektralen Auflösung ist in Abbildung D.5 in Anhang D.1.8 bei einer Temperatur von 486 K dargestellt.

Die bereits anhand von Abbildung 6.15 charakterisierte Temperaturabhängigkeit sowie die Intensitätsverhältnisse sind auch in diesem Spektrum wiederzufinden.

Da Formaldehyd aufgrund seiner Molekülstruktur auch im bend Bereich Raman-aktiv ist, wurde das entsprechende Raman-Spektrum im Rahmen dieser Arbeit auch dort untersucht. Die Temperaturen des Formaldehyds wurden hierbei zwischen 478 und 856 K variiert. Das Ergebnis dieses Versuchs ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Dominiert wird das Raman-Spektrum in diesem Raman-Shift Bereich durch zwei Peaks mit nahezu identischer Intensität. Der Peak bei einem Raman-Shift von $1745,15 \text{ cm}^{-1}$ ist die ν_2 -Mode und wird durch eine CO-Streckschwingung hervorgerufen. Der zweite Peak mit einer hohen Intensität wird der ν_3 -Mode zugeordnet und durch eine CH_2 -Scherenschwingung hervorgerufen [190]. Das Zentrum des Peaks liegt bei einem Raman-Shift von $1501,33 \text{ cm}^{-1}$. Beide Peaks zeigen bei einer Erhöhung der Temperatur eine abnehmende maximale Intensität und die zugehörigen Hotbands steigen in der Intensität. Der restliche Teil des Spektrums in diesem Raman-Shift Bereich ist geprägt von zahlreichen Bändern mit einer geringen Intensität und Temperaturabhängigkeit. Im Bereich von niedrigen Raman-Shifts (840 bis 1300 cm^{-1} , auch *fingerprint region*) wurde kein Raman-Signal des Formaldehyds detektiert.

In Abbildung 6.17 sind jedoch bei einer Temperatur von 856 K drei vergleichsweise scharfe Peaks zu erkennen, die bei den niedrigeren Temperaturen nicht sichtbar sind. Die drei genannten Peaks liegen bei Raman-Shifts von $1034,67 \text{ cm}^{-1}$, $1246,10 \text{ cm}^{-1}$ und $1447,28 \text{ cm}^{-1}$. Damit sind diese Peaks eindeutig den reinen Rotations-Übergängen der S-branch S_3 , S_4 und S_5 von Wasserstoff zuzuordnen [185]. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 erläutert, sind die Produkte einer partiellen Pyrolyse von Formaldehyd hauptsächlich H_2 und CO (vgl. Gleichung 4.16 in Kapitel 4.2.3) [171]. Betrachtet man vor diesem Hintergrund nun auch das Spektrum des Formaldehyds in Abbildung 6.14 (Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen) bei der höchsten Temperatur ($T = 876 \text{ K}$), so tritt auch hier ein Peak auf, welcher bei den niedrigeren Temperaturen nicht zu beobachten ist. Erwartungsgemäß ist der Peak bei einem Raman-Shift von $2140,64 \text{ cm}^{-1}$ damit der ro-vibronischen Q-branch von CO zuzuordnen.

Demnach ist es bei den Versuchen mit Formaldehyd ab einer Temperatur von mindestens 856 K zu einer partiellen Pyrolyse des Formaldehyds gekommen. Der eingestellte Stoffmengenanteil des Formaldehyds von 5 % ist bei diesem Setpoint somit nicht mehr sichergestellt. Da aber die Raman-Spektren von sowohl H_2 als auch CO über RAMSES [128] berechnet werden können, sind deren Stoffmengenanteile für die höchste Temperatur über einen spektralen Fit bestimmbar.

Verursacht wurde die partielle Pyrolyse des Formaldehyds durch zu hohe Temperaturen in Kombination mit einer zu langen Verweilzeit im Helium Gaserhitzer. Um diese zu verhindern, müsste man die Verweilzeit von 44 ms weiter verringern

(durch eine Erhöhung des Gesamtvolumenstroms) und gleichzeitig die Temperatur des Heliums signifikant erhöhen. Beide Maßnahmen sind mit dem aktuellen experimentellen Aufbau nicht realisierbar. Aus diesem Grund kann die Charakterisierung des Formaldehyds bei höheren als in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturen nur unter der Einbeziehung einer partiellen Pyrolyse erfolgen.

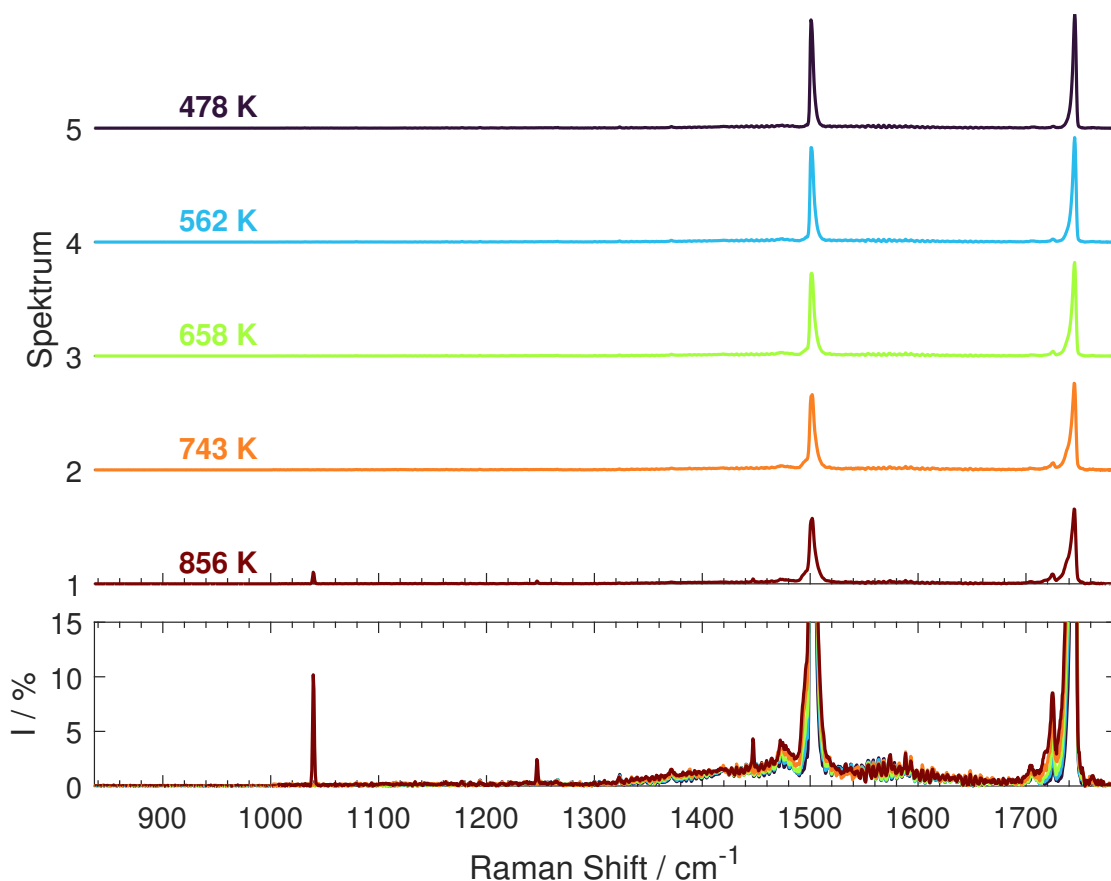


Abbildung 6.17: HD Raman-Spektren von Formaldehyd im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 15\%$ der höchsten Formaldehyd-Intensität bei 478 K.

Abbildung D.6 in Anhang D.1.8 zeigt beispielhaft den p-polarisierten Anteil der Raman-Streuung im bend Bereich bei einer Temperatur von 471 K. Entgegen den Beobachtungen beim s-polarisierten Anteil der Raman-Streuung (vgl. Abb. 6.17) ist die maximale Intensität der beiden charakteristischen Peaks (ν_2 - und ν_3 -Mode) nicht mehr gleich. Da die maximale Intensität der ν_2 -Mode nur ca. 37% der maximalen Intensität der ν_3 -Mode beträgt, ist die ν_2 -Mode zu einem wesentlich höheren Anteil p-polarisiert bzw. anisotrop.

6.6 Experimentelle Raman-Wirkungsquerschnitte

Die in den vorherigen Kapiteln 6.1 bis 6.5 gezeigten Raman-Spektren zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit der spektralen Form. Aus diesen Daten lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts ableiten. Hierzu werden die Spektren der jeweiligen Spezies in einem zuvor definierten Raman-Shift Bereich integriert und auf den Wert bei der niedrigsten Temperatur normiert. Abbildung 6.18 zeigt die experimentellen Raman-Wirkungsquerschnitte der in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Spezies über der Temperatur. Die Raman-Spektren wurden hierzu in einem Raman-Shift Bereich zwischen 2555 und 4030 cm^{-1} integriert (CH-Streckschwingungen). Der Verlauf der Wirkungsquerschnitte wurde mit einem Polynom dritten Grades angenähert.

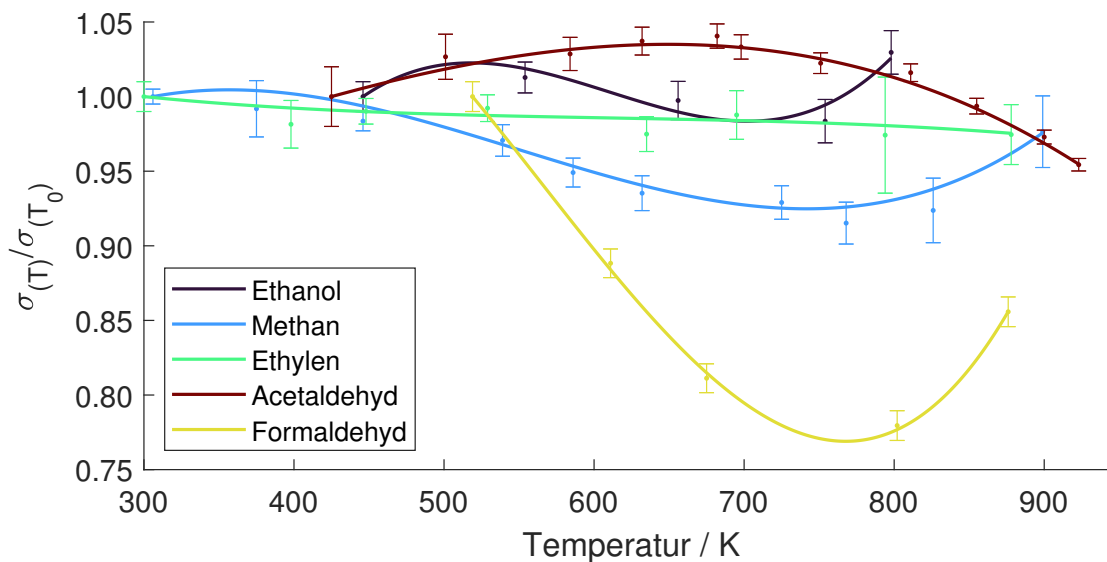


Abbildung 6.18: Experimentelle Raman-Wirkungsquerschnitte, integriert in einem Raman-Shift Bereich zwischen 2555 und 4030 cm^{-1} (s-polarisiert). Die dargestellten Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung des integrierten Wirkungsquerschnitts über die Anzahl der detektierten Frames.

Abbildung 6.19 zeigt die experimentellen Raman-Wirkungsquerschnitte der Spezies im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen. Die Raman-Spektren wurden hierzu in einem Raman-Shift Bereich zwischen 850 und 1790 cm^{-1} integriert und auf den Wert der jeweils niedrigsten Temperatur normiert.

Die LD Raman-Spektren im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen zeigen die Signale der Kohlenwasserstoffe neben dem Raman-Signal des Stickstoffs. Das ermöglicht die Bestimmung eines relativen Raman-Wirkungsquerschnitts σ_{rel} . Hierzu wird das Raman-Signal des Stickstoffs in einem Raman-Shift Bereich zwischen 2035 und 2429 cm^{-1} sowie die Raman-Signale der Kohlenwasserstoffe

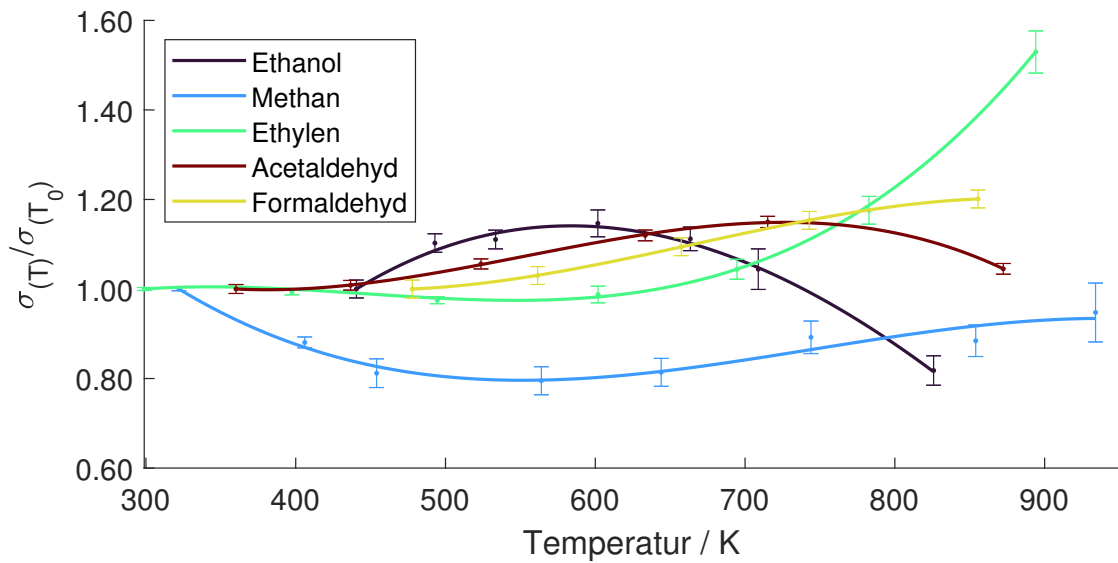


Abbildung 6.19: Experimentelle Raman-Wirkungsquerschnitte, integriert in einem Raman-Shift Bereich zwischen 850 und 1790 cm^{-1} (s-polarisiert). Die dargestellten Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung des integrierten Wirkungsquerschnitts über die Anzahl der detektierten Frames.

in einem Raman-Shift Bereich zwischen 2555 und 4030 cm^{-1} integriert. Zusätzlich zu diesem Verhältnis wird die entsprechende Stoffmengenverteilung zwischen Kohlenwasserstoff und Stickstoff berücksichtigt.

Tabelle 6.1 fasst die relativen Wirkungsquerschnitte für die jeweilige Temperatur des Gasgemischs zusammen.

Tabelle 6.1: Raman-Wirkungsquerschnitte aller untersuchten Spezies in Relation zu Stickstoff.

Spezies	Temperatur	Rel. Wirkungsquerschnitt σ_{rel}
Methan	306 K	9,465
Ethylen	300 K	11,041
Ethanol	446 K	18,194
Acetaldehyd	425 K	15,701
Formaldehyd	519 K	4,032

6.7 Spektrale Überlagerung aller intermediären Kohlenwasserstoffe

Alle bisher dargestellten Raman-Spektren in den Kapiteln 6.1 bis 6.5 zeigen die Raman-Spektren mit den zugehörigen Raman-Shifts der jeweiligen intermediären Kohlenwasserstoff-Spezies. Für die spätere Identifikation und Auswertung aller Spezies auf Basis der Spektren-Bibliothek ist es jedoch von großer Relevanz, dass die einzelnen Spektren auch in der Superposition identifiziert werden können. Für eine qualitative und grafische Bewertung des spektralen cross talks zwischen den intermediären Kohlenwasserstoffen werden die Raman-Spektren in den nachfolgenden Abbildungen (synthetisch) überlagert auf einer gemeinsamen Raman-Shift

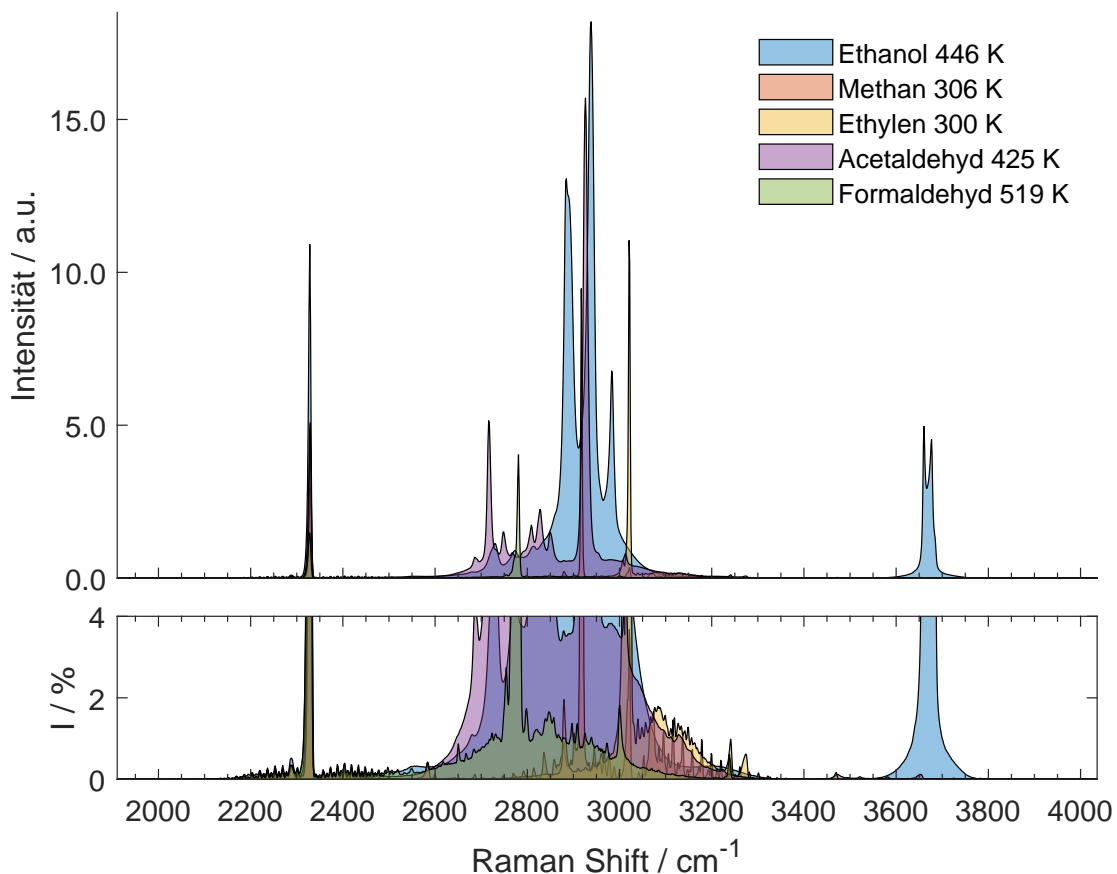


Abbildung 6.20: LD Raman-Spektren aller untersuchten Kohlenwasserstoffe im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen, überlagert dargestellt als transparente Flächen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren skaliert auf den Wirkungsquerschnitt in Relation zu Stickstoff bei der angegebenen Temperatur (vgl. Tab. 6.1 in Kap. 6.6). Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 4\%$.

Achse dargestellt. Da die Charakterisierung der Raman-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen stattgefunden hat, ist in den nachfolgenden Abbildungen beispielhaft jeweils das Raman-Spektrum bei der niedrigsten Temperatur gezeigt.

Abbildung 6.20 zeigt alle Raman-Spektren als transparente Flächen im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (LD) unter Verwendung des jeweiligen relativen Wirkungsquerschnitts (vgl. Tab. 6.1 in Kap. 6.6).

Hier ist deutlich zu erkennen, dass es eine starke Überlagerung der Spektren im Raman-Shift Bereich zwischen 2600 und 3400 cm^{-1} gibt. Das Raman-Spektrum des Stickstoffs ist abgesehen von einem minimalen cross talk in der S-branch nicht durch Raman-Spektren der intermediären Kohlenwasserstoffe beeinflusst. Gleiches gilt für das Raman-Signal der OH-Gruppe des Ethanol im Raman-Shift Bereich zwischen 3550 und 3800 cm^{-1} (vgl. Abb. 6.8). Für die spätere Auswertung in einer Flamme ist für diesen Raman-Shift Bereich also ausschließlich der cross talk von Ethanol auf das Raman-Spektrum von Wasser relevant.

Abbildung 6.21 zeigt den Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen erneut, jedoch mit der höheren spektralen Auflösung des HDG 631 Gitters und ohne den relativen Wirkungsquerschnitt (skaliert auf die jeweils höchste Intensität bei der jeweiligen Temperatur).

Der cross talk zwischen den intermediären Kohlenwasserstoffen im unteren Intensitätsbereich sowie die spektrale Lage der höchsten Banden kann somit im Detail untersucht werden. Dabei fällt vor allem auf, dass sich die Lage der Banden mit der höchsten Intensität bei manchen Spezies nur um wenige Raman-Shifts unterscheidet. Besonders im Raman-Shift Bereich zwischen 2905 und 2945 cm^{-1} liegen die Banden von Ethanol, Methan und Acetaldehyd sehr eng beieinander. Die Banden mit der höchsten Intensität von Ethylen und Formaldehyd besitzen im Gegensatz dazu Raman-Shifts, die eindeutig von den Banden der anderen Spezies separierbar sind.

Im niedrigen Intensitätsbereich ist der cross talk zwischen allen Spezies erkennbar, wobei Ethanol und Acetaldehyd durch ihre Molekülgröße und den damit verbundenen Normal-, Ober- und Kombinationsschwingungen spektral sehr breite Banden aufweisen, welche sich über einen großen Spektralbereich erstrecken.

Abbildung 6.22 zeigt die Raman-Spektren aller Spezies im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen.

In Analogie zu den Beobachtungen im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen (vgl. Abb. 6.21) ist auch hier wieder bei Ethanol und Acetaldehyd eine spektral breitere Struktur der Banden zu erkennen. Im Raman-Shift Bereich zwischen 846 und 1300 cm^{-1} ist dementsprechend ein signifikanter cross talk zu erkennen, der fast ausschließlich von diesen beiden Spezies dominiert wird. Die Banden mit der höchsten Intensität von Methan, Ethylen und Formaldehyd sind im Gegensatz dazu vergleichsweise gut zu diskriminieren. Einzig die durch eine

6.7 Spektrale Überlagerung aller intermediären Kohlenwasserstoffe

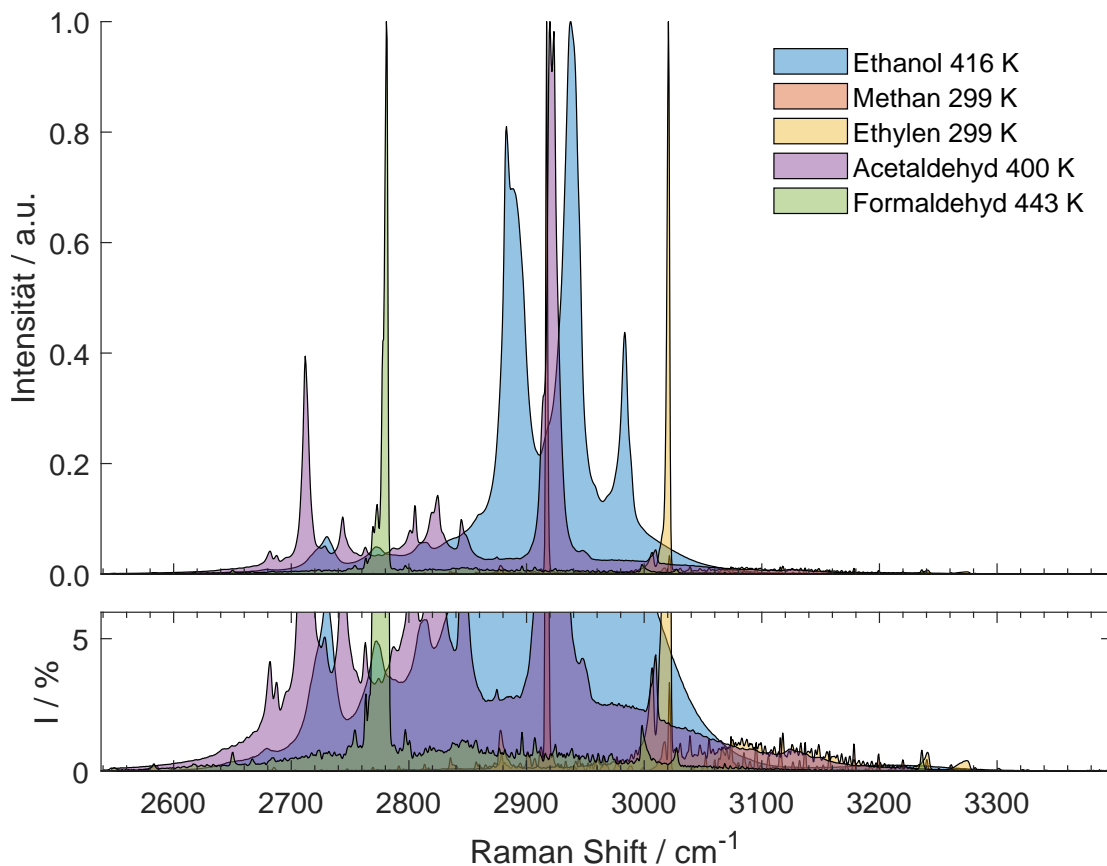


Abbildung 6.21: HD Raman-Spektren aller untersuchten Kohlenwasserstoffe im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen, überlagert dargestellt als transparente Flächen (s-polarisiert). Oben: Raman-Spektren skaliert auf die jeweils höchste Intensität bei der in der Legende dargestellten Temperatur. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 6\%$ der jeweils höchsten Intensität bei der entsprechenden Temperatur.

CO-Streckschwingung erzeugte ν_2 -Mode von Formaldehyd bei einem Raman-Shift von $1745,15 \text{ cm}^{-1}$ hat einen starken cross talk mit dem Raman-Spektrum von Acetaldehyd.

Abschließend ist anzumerken, dass die zuvor beschriebene Bewertung des cross talks rein qualitativ und beispielhaft für unterschiedliche Temperaturen durchgeführt wurde. Der tatsächliche cross talk zwischen den genannten Spezies in einem realen Verbrennungsprozess wird maßgeblich durch die temperaturabhängige spektrale Form, den Wirkungsquerschnitt und die Stoffmengenkonzentration beeinflusst. Darüber hinaus haben die zuvor gezeigten Spektren eine höhere spektrale Auflösung als es bei einer Raman-Messung in einer Flamme mit allen Hauptspezies realisierbar ist. Besonders für die zuvor genannten Banden mit einem geringen spektralen Abstand wird die Diskriminierung bei einer niedrigeren spektralen

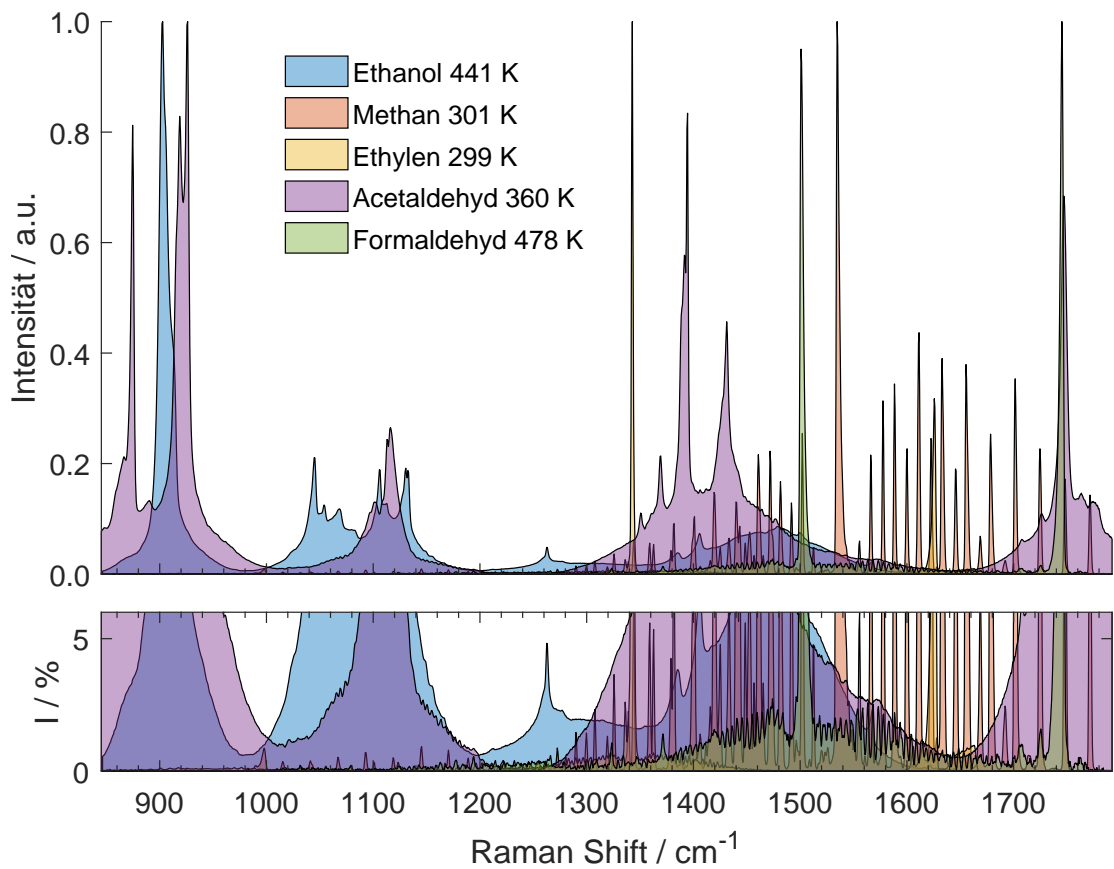


Abbildung 6.22: HD Raman-Spektren aller untersuchten Kohlenwasserstoffe im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen (s-polarisiert), überlagert dargestellt als transparente Flächen. Oben: Raman-Spektren skaliert auf die jeweils höchste Intensität bei der in der Legende dargestellten Temperatur. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf $I = 6\%$ der jeweils höchsten Intensität bei der entsprechenden Temperatur.

Auflösung und einem entsprechend erhöhten spektralen cross talk hinsichtlich der Datenauswertung erschwert. Die gezeigte Charakterisierung der unterschiedlichen Spezies stellt somit eine zwingend benötigte Voraussetzung für die Auswertung von Raman-Spektren in Flammen dar.

6.8 Raman-Spektren in Gegenstromflammen

Für die Anwendung der zuvor beschriebenen Spektren-Bibliothek anhand eines Verbrennungsprozesses wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Raman-Spektroskopie an Gegenstromflammen angewendet.

Hierzu wurden drei unterschiedliche Flammenkonfigurationen identifiziert und mit dem in Kap. 4.3 beschriebenen Gegenstrombrenner erzeugt. In einer Parameterstudie wurden der maximale Stoffmengenanteil eines ausgewählten Kohlenwasserstoffs im Verhältnis zu dem aufsummierten maximalen Stoffmengenanteil der restlichen intermediären Kohlenwasserstoffe (inklusive dem Stoffmengenanteil des Ethanol) berechnet. Dieses Verhältnis wird maßgeblich durch das Äquivalenzverhältnis Φ beeinflusst. Hierfür wurde mittels Cantera eine 1D-Simulation eines Gegenstrombrenners in der twin-flame Konfiguration erstellt. Das Äquivalenzverhältnis wurde dabei in einem Bereich von $\Phi = 0,6 - 2$ mit einer Schrittweite von $\epsilon = 0,05$ variiert und das Verhältnis bei der entsprechenden räumlichen Koordinate berechnet. Die Austrittsgeschwindigkeit beträgt für alle untersuchten Konfigurationen $u = 1$ m/s. In Abbildung 6.23 (links) ist das Ergebnis dieser Parameterstudie am Beispiel von Formaldehyd dargestellt, indem das zuvor beschriebene Verhältnis über dem Äquivalenzverhältnis Φ aufgetragen ist. Hierin ist deutlich zu erkennen, dass dieses Verhältnis im Bereich von $\Phi < 1$ ein Maximum aufweist. Da Formaldehyd in Verbrennungsprozessen regenerativer Brennstoffe eines der wichtigsten Intermediate ist, wird das Äquivalenzverhältnis der ersten untersuchten twin-flame mit $\Phi = 0,90$ ausgewählt.

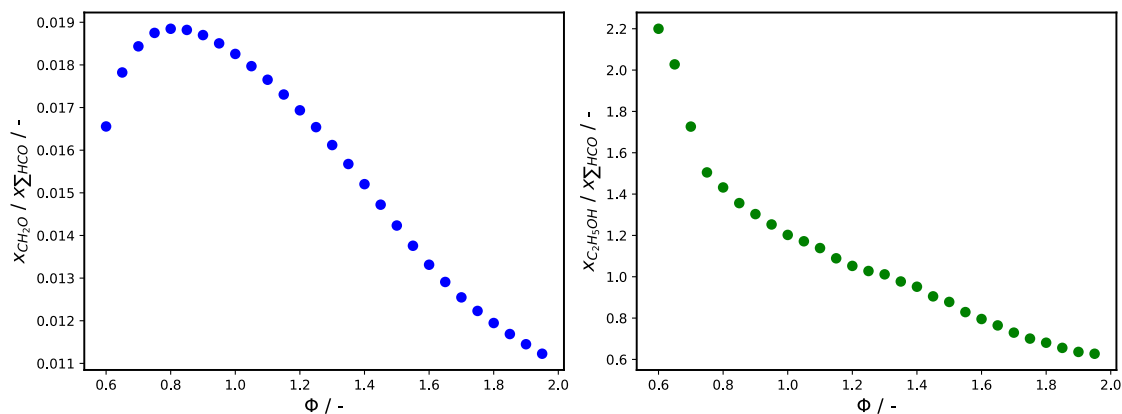


Abbildung 6.23: Parameterstudie zu unterschiedlichen Stoffmengenanteil-Verhältnissen. Links: Globaler Stoffmengenanteil CH_2O im Verhältnis zu maximalem Stoffmengenanteil der restlichen Kohlenwasserstoffe. Rechts: Lokales Verhältnis zwischen Stoffmengenanteil C_2H_5OH und maximalem Stoffmengenanteil der restlichen Kohlenwasserstoffe.

Neben den globalen Maxima der Stoffmengenanteile bei unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen ist auch die räumliche Stoffmengenverteilung von Bedeutung. Aus diesem Grund wurden in einer weiteren Parameterstudie die Stoffmengenanteile aller relevanten Kohlenwasserstoffe summiert und anschließend die Ortskoordinate z des Maximums bestimmt (vgl. Abb. 1.2 in Kap. 1.1). Die rechte Seite in Abb. 6.23 stellt damit das Verhältnis zwischen dem Brennstoff Ethanol und dem maximalen, summierten Stoffmengenanteil der Intermediate an der Ortskoordinate z dar. Es ist zu erkennen, dass das zuvor beschriebene Verhältnis mit steigendem Äquivalenzverhältnis sinkt. Bei $\Phi = 1,25$ ist dieses Verhältnis ungefähr 1, weshalb dieses Äquivalenzverhältnis für die zweite untersuchte twin-flame ausgewählt wird.

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit vorherigen Arbeiten [107] zu gewährleisten und zusätzlich zu den beiden twin-flames auch Daten für eine einfache Gegenstromflamme sicherzustellen, wird das Äquivalenzverhältnis der dritten Flamme zu $\Phi = 3,50$ festgelegt.

Die drei zuvor identifizierten Flammenkonfigurationen wurden mit Hilfe des Gegenstrombrenners erzeugt, dessen Aufbau in Kapitel 4.3 ausführlich beschrieben ist. Das Ethanol wurde für alle Konfigurationen bei einer Temperatur von $T = 503$ K in einen entsprechenden Luft-Gasstrom verdampft. Ebenso wurde die Temperatur aller Leitungen sowie die Brennerdüsen auf eine Temperatur von $T = 503$ K temperiert. Da die Austrittstemperatur des Ethanol-Luft-Gemischs eine zentrale Randbedingung für die 1D-Simulation darstellt (vgl. Kap. 2.3), wurde diese vor jedem Versuch und vor der Zündung mit einem Thermoelement gemessen. Diese und weitere experimentelle Einstellungen und Parameter können in Anhang C eingesehen werden.

Abbildung 6.24 zeigt fotografische Aufnahmen der drei untersuchten Gegenstromflammen. Bei der twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,25$ ist deutlich zu erkennen, dass sich die hellblau abgebildete Reaktionszone der linken Flamme bis in den Bereich der Austrittsdüse des LOJ erstreckt. Hierbei kann ein nicht quantifizierbarer Wärmestrom von der Flamme auf die Austrittsdüse erfolgen und infolge dessen die Temperatur des unverbrannten Brennstoff-Luft-Gemischs beeinflussen. Der Einfluss auf die gemessenen Daten auf der Brenner-Achse wurde jedoch als vernachlässigbar angenommen [107]. Die Reaktionszone der rechten Flamme ($\Phi = 1,25$) zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei diese sich im Bereich der Brenner- bzw. Laser-Achse innerhalb der Austrittsdüse befindet. Der Grund hierfür ist die manuell eingestellte axiale Lage der beiden Reaktionszonen (vgl. Kapitel 4.3), mit der die Reaktionszone der linken Flamme möglichst mittig zwischen den beiden Austrittsdüsen bzw. im Probevolumen platziert ist ($z = 6$ mm) und die Messdaten somit keine optischen Verluste (z. B. durch Vignettierung) erfahren. Ab-

bildung D.8 in Anhang D.2 veranschaulicht die zuvor getroffenen Aussagen anhand von weiteren fotografischen Aufnahmen mit geänderten Belichtungsverhältnissen.

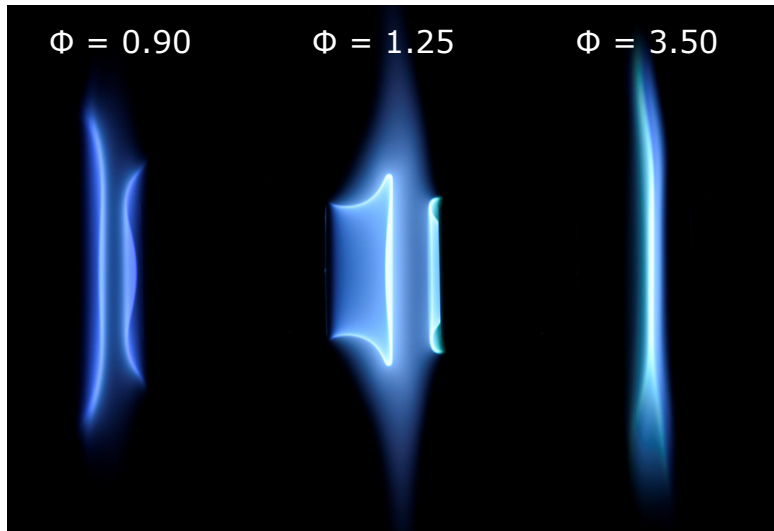


Abbildung 6.24: Fotografische Aufnahme² der Chemilumineszenz von drei Ethanol-Flammen mit unterschiedlichen Äquivalenzverhältnissen Φ . Links und Mitte: Twin-flame. Rechts: Gegenstromflamme.

Für jede der in Abbildung 6.24 gezeigten Flammenkonfigurationen wurde jeweils eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Raman- und Rayleigh-Streuung mit dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen gepulsten Laser auf der Brennerdüsen-Achse des LOJ angeregt wurde. Die Rayleigh-Streuung wurde dabei bei jedem Laserpuls von der Rayleigh-Kamera mit einer Sensor-seitigen Belichtungszeit von 15 ms detektiert. Das Raman-Signal wurde im Gegensatz dazu in einem einzigen Frame mittels einer Langzeitbelichtung von mehreren hundert Sekunden auf den beiden Raman-Kameras (LD und HD) kumuliert. Die Raman-Belichtungszeit bzw. die Anzahl der Rayleigh-Frames ergibt sich somit für jeden Setpoint nach dem maximal nutzbaren Dynamikbereich der Raman-Kameras. Die Signalintensität der Raman-Streuung ist aufgrund der unterschiedlichen Transmissionseffizienz und Dispersion der verwendeten optischen Elemente zwischen der LD- und der HD Raman-Kamera nicht identisch. Deswegen wurde die Signalintensität und damit eine gleichwertige Nutzung des Dynamikbereichs über eine Reduzierung der Blendenzahl des letzten abbildenden Objektivs (LG5.2 in Abb. 3.4 in Kap. 3.2.2) vor der LD Raman-Kamera angeglichen. Weiterhin wurden bei jedem Äquivalenzverhältnis drei konsekutive Frames detektiert, um die Reproduzierbarkeit und Konsistenz der detektierten Messsignale sicherzustellen. Alle zuvor genannten

² Nikon D5600, Belichtungszeit $t_{exp} = 1/25$ s, Blendenzahl f/5.6

sowie weitere Experiment-Parameter sind in Tabelle C.3 in Anhang C zusammengefasst. Der Aufbau des gepulsten Raman-Spektrometers ist in Kapitel 3.2 ausführlich beschrieben.

Die nachfolgend dargestellten Raman-Spektren sind das Ergebnis der verschiedenen Kalibrations- und Bearbeitungsschritte der Datenauswertung des gepulsten Raman-Spektrometers, welche in Kapitel 3.4 detailliert beschrieben sind. Auf Grund der zusätzlichen räumlichen Dimension der Messdaten sind die Raman-Spektren in den nachfolgend gezeigten Abbildungen im Gegensatz zu den Raman-Spektren in den Kapiteln 6.1 bis 6.5 nicht mehr vertikal verschoben, sondern mit einer gemeinsamen Achse (Intensität) dargestellt. Die Farbgebung der LD Raman-Spektren beschreibt hierbei die räumliche Koordinate z auf der Laserstrahl- bzw. Brennerdüsen-Achse (vgl. Kap. 3.4.3). Aus Gründen der Übersichtlichkeit kennzeichnet die Farbskala allerdings nur einen arbiträr gewählten Ausschnitt auf der insgesamt detektierten Laserstrahl- bzw. Brennerdüsen-Achse, welcher jeweils mit der Anfangs-, Mittel- und Endkoordinate in der Farbskala gekennzeichnet ist. Die absolute räumliche Mitte zwischen beiden Brennerdüsen wurde bei der Kalibration mit der Koordinate $z = 0$ belegt und ist (sofern vorhanden) zusätzlich in der Farbskala gekennzeichnet.

In Anlehnung an die jeweilige Temperatur sind die Raman-Spektren des Brennstoff-Luft-Gemischs demnach mit einer blauen Farbgebung (kalt) und die Raman-Spektren nach der Reaktionszone mit einer roten Farbgebung (heiß) gekennzeichnet.

Abbildung 6.25 zeigt das Ergebnis der Datenauswertung anhand des LD Raman-Spektrums der twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$. Dargestellt sind Raman-Spektren in einem relativen räumlichen Ausschnitt zwischen $z = 316 \mu\text{m}$ bis $z = -686 \mu\text{m}$. Im oberen Teil von Abbildung 6.25 sind ausschließlich die Banden der Edukte (Luft: Schwarze Schrift, Brennstoff: Blaue Schrift) den jeweiligen Spezies zugeordnet bzw. gekennzeichnet. Die Raman-Signale der Edukte (blau, unverbrannt) werden erwartungsgemäß durch die Banden von Stickstoff, Sauerstoff und Ethanol dominiert, wobei die Q-branch von Stickstoff mit Abstand die höchste Intensität aufweist. Ethanol zeigt die charakteristischen Banden in drei Raman-Shift Bereichen, welche im Rahmen der Spektren-Bibliothek bereits ausführlich erläutert wurden (vgl. Kap. 6.3). Hierbei ist anzumerken, dass die Banden im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen ($\approx 800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) insgesamt eine wesentlich niedrigere Intensität als die Banden der CH-Streckschwingungen ($\approx 2600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) aufweisen. Dennoch ist die Intensität der stärksten Bande ($I = 5,4\%$) mit der maximalen Intensität der OH-Streckschwingung des Ethanols ($I = 6,2\%$, vgl. Abb. 6.8) vergleichbar. Das Verhältnis der maximalen Intensitäten zwischen Sauerstoff und Ethanol im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen ist bei diesem Äquivalenzverhältnis ($\Phi = 0,90$) annähernd identisch.

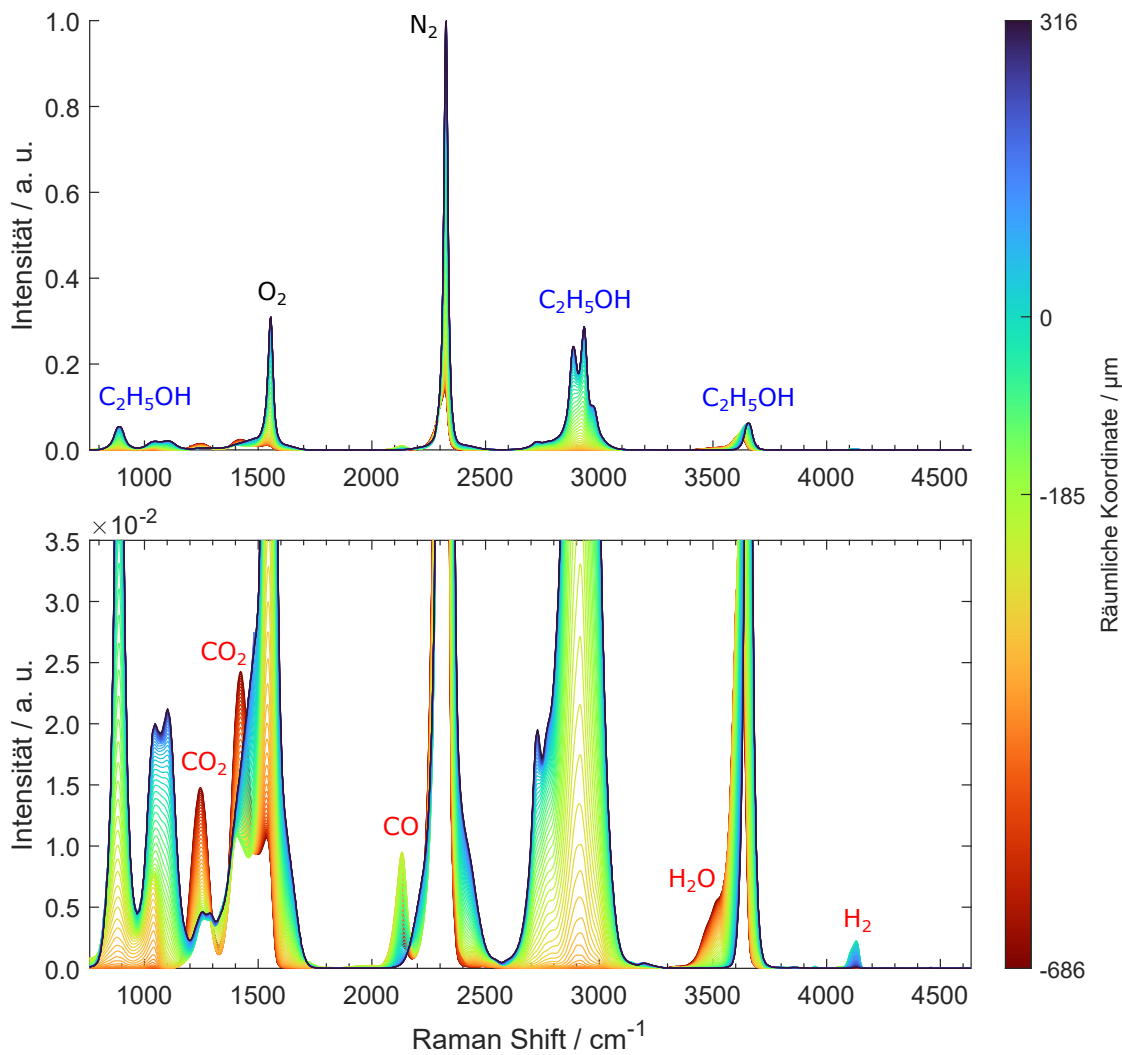


Abbildung 6.25: Niedrig dispersives Raman-Spektrum der twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$ (s-polarisiert). Oben: Spektrum skaliert auf die maximale Intensität. Unten: Spektrum vergrößert auf 3,5 % der maximalen Intensität.

Mit fortschreitender räumlicher Koordinate z bzw. Farbänderung des gesamten Raman-Spektrums geht eine starke Veränderung der Form bzw. Intensitätsverteilung einher.

Im unteren Teil von Abbildung 6.25 ist aus diesem Grund das gleiche Spektrum mit einer vergrößerten Intensitäts-Skala dargestellt. Somit sind die Banden der Intermediate und Produkte (rote Schrift) besser zu erkennen und den entsprechenden Spezies zuzuordnen. Dabei fallen vor allem die Banden von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff auf, da diese Banden zunächst in ihrer Intensität steigen, dann aber wieder fallen. Dem gegenüber stehen die charakteristischen Banden von

Kohlenstoffdioxid und Wasser (Produkte), welche bis hin zur letzten räumlichen Koordinate z in ihrer Intensität steigen (rote Farbgebung). Erwartungsgemäß ist bei dieser räumlichen Koordinate kein Raman-Spektrum des Ethanols detektierbar, da der gesamte Brennstoff bei dem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$ umgesetzt wird.

Abbildung 6.26 zeigt das Raman-Spektrum der twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,25$. Dargestellt sind Raman-Spektren in einem relativen räumlichen Ausschnitt zwischen $z = 692$ bis $z = -60 \mu\text{m}$. Die Darstellung und Beschriftung der Raman-Spektren ist identisch zu denen in Abbildung 6.25. Der

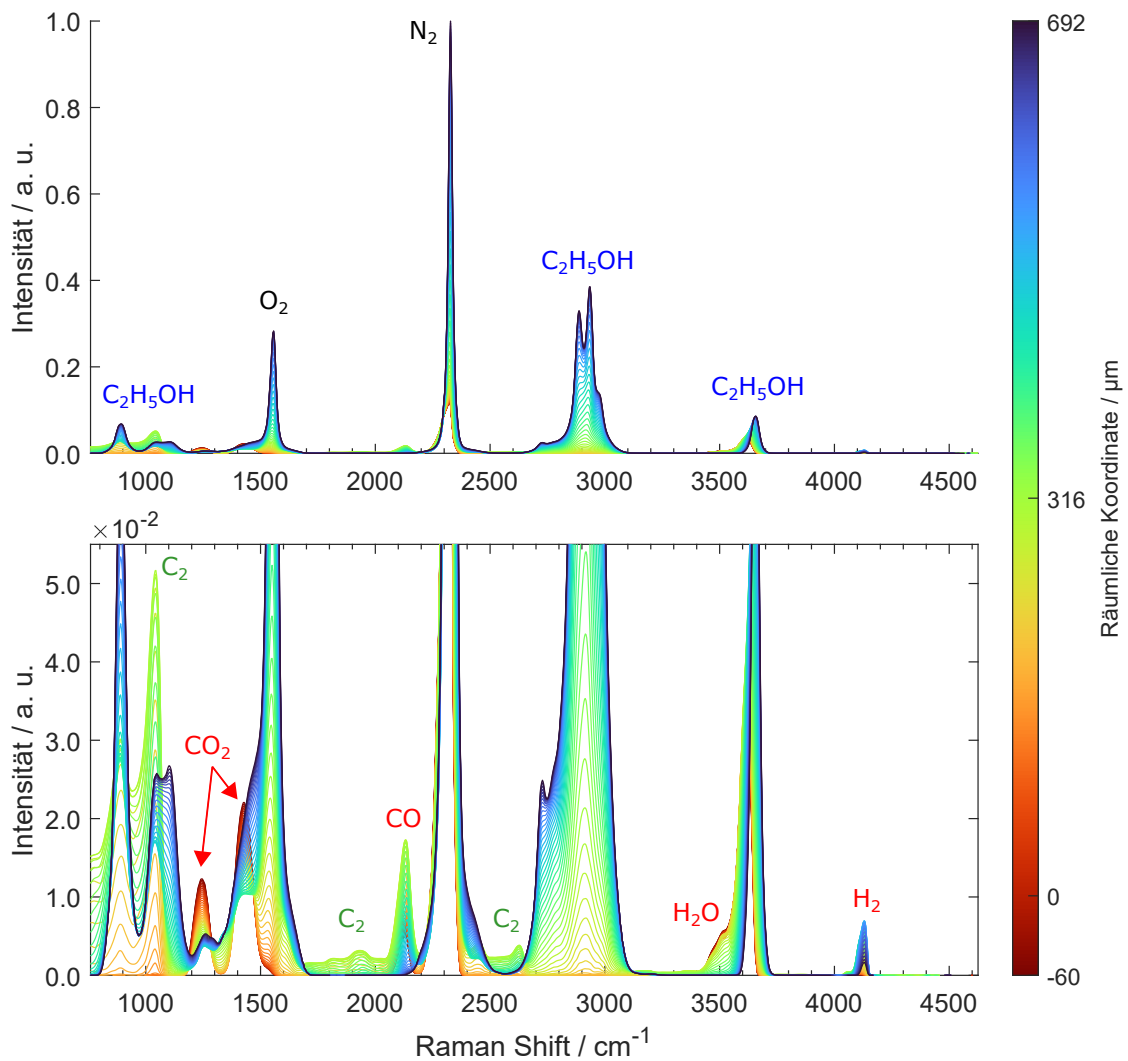


Abbildung 6.26: Niedrig dispersives Raman-Spektrum der twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,25$ (s-polarisiert). Oben: Spektrum skaliert auf die maximale Intensität. Unten: Spektrum vergrößert auf 5,5% der maximalen Intensität.

deutlichste Unterschied im oberen Teil von Abbildung 6.26 ist beim Verhältnis der maximalen Intensität zwischen Sauerstoff und den Banden des Ethanol im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen zu erkennen. Die Intensität der Ethanol Banden ist bei diesem Äquivalenzverhältnis höher als die maximale Intensität der Sauerstoff Bande.

Im unteren Teil von Abbildung 6.26 sind erneut die Banden der Intermediate Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sowie die charakteristischen Banden der Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser zu erkennen. Darüber hinaus ist bei einem Raman-Shift von ca. 1044 cm^{-1} eine Bande mit vergleichsweise hoher Intensität zu erkennen. Diese Bande wird hauptsächlich durch C_2 -Radikale verursacht, welche durch den Laser zur LIF angeregt werden. Dieses LIF-Signal ist außerdem bei weiteren Raman-Shifts mit geringerer Intensität zu beobachten. Im Vergleich zu Abbildung 6.25 ist das vor allem in den Raman-Shift Bereichen zwischen der Sauerstoff- und der Kohlenstoffmonoxid-Bande ($\approx 1700 - 2050\text{ cm}^{-1}$) sowie der Stickstoff- und Ethanol-Bande ($\approx 2500 - 2650\text{ cm}^{-1}$) deutlich zu erkennen. Auch hier deutet die leicht grünliche Farbgebung der zuvor genannten Banden darauf hin, dass das LIF-Signal der C_2 -Radikale nur im Bereich der Reaktionszone auftritt und bei einer fortgeschrittenen Koordinate z nicht mehr detektierbar ist.

Abbildung 6.27 zeigt das Raman-Signal der Gegenstromflamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 3,50$. Die dargestellten Raman-Spektren sind einem räumlichen Ausschnitt zwischen $z = -60\text{ }\mu\text{m}$ bis $z = -849\text{ }\mu\text{m}$ zugeordnet. Die Raman-Spektren des unverbrannten Gasgemischs (bläuliche Farbgebung) zeigt zunächst die bereits in den vorherigen Abbildungen charakterisierten Banden der Edukte. Die hohe Signalintensität des Ethanol im Raman-Shift Bereich der CH-Streckschwingungen ($\approx 2600 - 3100\text{ cm}^{-1}$) ist bei diesem Äquivalenzverhältnis durch den hohen Stoffmengenanteil begründet.

Im oberen Teil von Abbildung 6.27 ist im Vergleich zu den beiden Abbildungen 6.25 und 6.26 eine deutliche Veränderung zu erkennen. Das LIF-Signal der C_2 -Radikale ist hinsichtlich seiner Signalintensität wesentlich stärker ausgeprägt als in den Flammen mit einem geringeren Äquivalenzverhältnis. Die maximale Intensität der stärksten C_2 -Bande ($\approx 1044\text{ cm}^{-1}$) übersteigt das Signal der Edukte und Produkte bei den fortgeschrittenen Koordinaten z um ein vielfaches (rötliche Farbgebung).

Darüber hinaus ist im unteren Teil von Abbildung 6.27 gut erkennbar, dass auch die weiteren Banden des LIF-Signals der C_2 -Radikale eine vergleichsweise hohe Signal-Intensität aufweisen und über weite Raman-Shift Bereiche verteilt sind.

Die zuvor gezeigten Raman-Spektren, welche mit der LD Raman-Kamera des gepulsten Raman-Spektrometers detektiert wurden, erlauben die Diskriminierung aller am jeweiligen Verbrennungsprozess beteiligten Hauptspezies. Für die Diskriminierung der intermediären Kohlenwasserstoffe bei den verschiedenen Äqui-

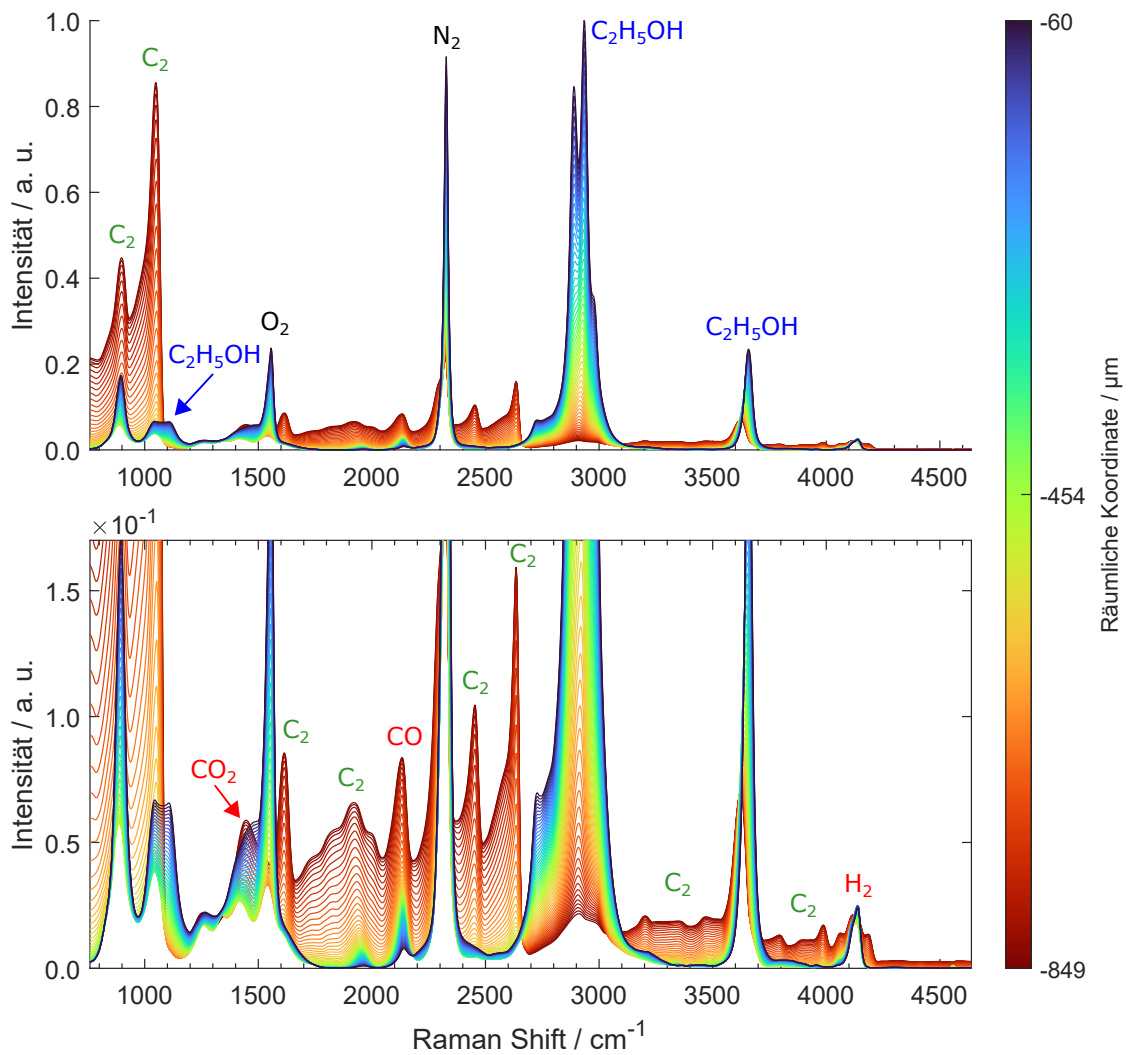


Abbildung 6.27: Niedrig dispersives Raman-Spektrum der twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 3,50$ (s-polarisiert). Oben: Spektrum skaliert auf die maximale Intensität. Unten: Spektrum vergrößert auf 17% der maximalen Intensität.

valenzverhältnissen wurden die Raman-Spektren simultan auf der HD Raman-Kamera des gepulsten Raman-Spektrometers in einem kleineren Raman-Shift Bereich und mit einer entsprechend höheren spektralen Auflösung detektiert (vgl. Kap. 3.2.2).

Das Ergebnis der Datenauswertung der HD Raman-Kamera ist in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Spektren (vgl. Abb. 6.25, 6.26 und 6.27) die Farbgebung nun nicht mehr mit der räumlichen Koordinate korreliert, sondern mit der Temperatur

des jeweiligen Spektrums. Die Temperatur wurde dabei für alle Bedingungen mit der in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Methode bestimmt.

Abbildung 6.28 zeigt die HD Raman-Spektren der twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$ in einem Raman-Shift Bereich von 2573 bis 3163 cm^{-1} . Die zugehörigen räumlichen Koordinaten der gezeigten Spektren erstrecken sich

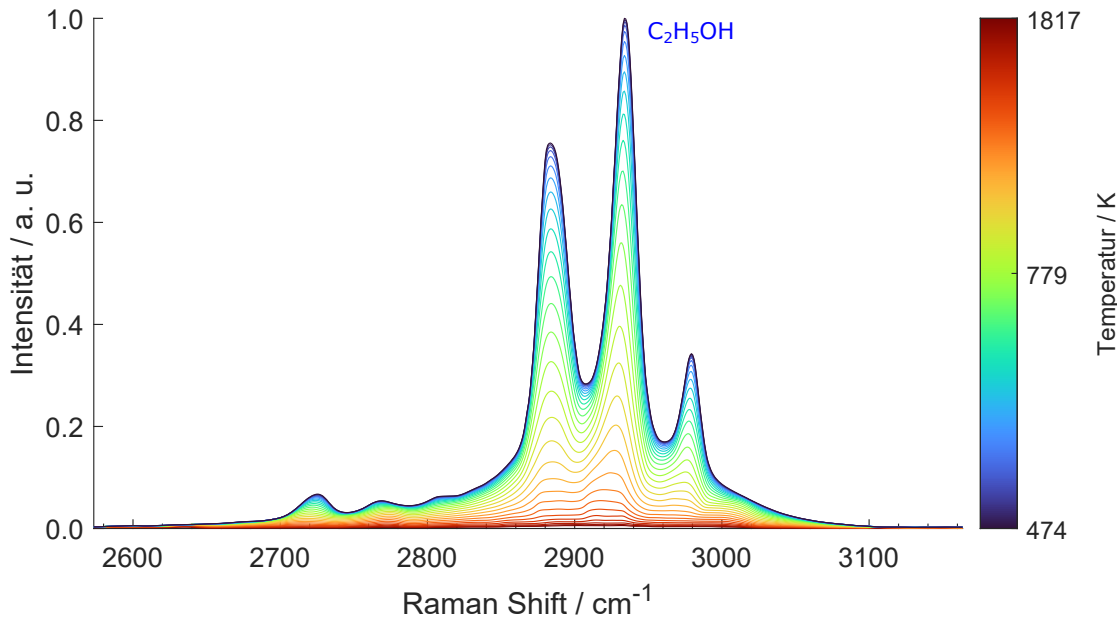


Abbildung 6.28: Hoch dispersives Raman-Spektrum der twin-flame im CH-stretch-Bereich mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$ (s-polarisiert).

in Abbildung 6.28 über einen Bereich von $z = 245 \mu\text{m}$ bis $z = -420 \mu\text{m}$ (nicht dargestellt). Das Ergebnis der Temperaturbestimmung für dieses Äquivalenzverhältnis ist in Abbildung 3.12 in Kapitel 3.3.6 dargestellt. Die Temperatur der gezeigten Spektren erstreckt sich zwischen 474 K (blau) und 1817 K (rot). Neben der erwartungsgemäß abnehmenden Intensität der Banden des Ethanol bei zunehmender Temperatur ist auch eine Veränderung der spektralen Form zu erkennen, welche in Abbildung 6.31 näher untersucht wird.

Die HD Raman-Spektren der twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,25$ sind in dem identischen Raman-Shift Bereich (2573 - 3163 cm^{-1}) in Abbildung 6.29 dargestellt. Die zugehörigen räumlichen Koordinaten der gezeigten Spektren erstrecken sich in Abbildung 6.29 über einen Bereich von $z = 791 \mu\text{m}$ bis $z = -187 \mu\text{m}$. Das Ergebnis der Temperaturbestimmung für dieses Äquivalenzverhältnis ist in Abbildung D.9 in Anhang D.3 gezeigt. Die Temperaturen erstrecken sich in dem dargestellten Ausschnitt somit zwischen 474 K und 2057 K. Auch hier ist eine Änderung der spektralen Form der Ethanol Banden mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Zusätzlich zu den Banden des Ethanol ist in Abbildung 6.29

eine Bande der C_2 -LIF bei einem Raman-Shift von 2636 cm^{-1} mit vergleichsweise geringer Intensität zu erkennen.

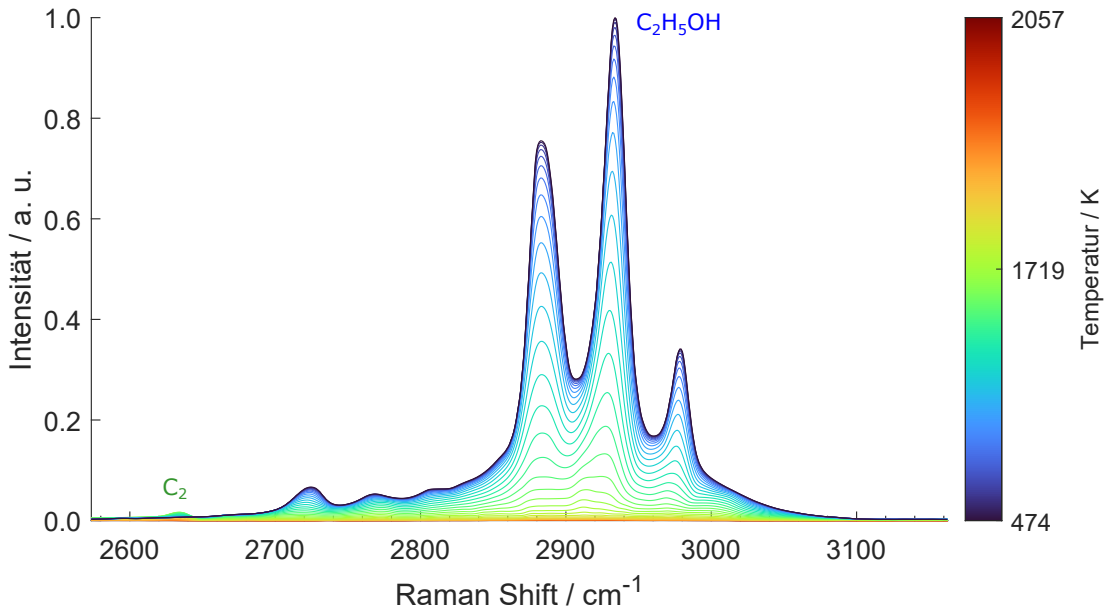


Abbildung 6.29: Hoch dispersives Raman-Spektrum der twin-flame im CH-stretch-Bereich mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,25$ (s-polarisiert).

Abbildung 6.30 zeigt die HD Raman-Spektren der Gegenstromflamme mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 3,50$ innerhalb der zugehörigen räumlichen Koordinaten von $z = 173\ \mu\text{m}$ bis $z = -1251\ \mu\text{m}$. Das Ergebnis der Temperaturbestimmung für dieses Äquivalenzverhältnis ist in Abbildung D.10 in Anhang D.3 dargestellt und ergibt für den hier gezeigten Ausschnitt einen Temperaturbereich zwischen 481 K und 1991 K . Die Bande der C_2 -LIF bei einem Raman-Shift von 2636 cm^{-1} ist bei diesem Äquivalenzverhältnis noch deutlicher zu erkennen als in der twin-flame (vgl. Abb. 6.29).

Um die intermediären Kohlenwasserstoffe in diesen Raman-Spektren identifizieren zu können, bedarf es einer selektiven Betrachtung einzelner Spektren bei diskreten Temperaturen bzw. räumlichen Koordinaten. Beispielhaft ist in Abbildung 6.31 das Raman-Spektrum der twin-flame mit dem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$ bei einer Temperatur von $T = 1674\text{ K}$ mit einer höheren Linienstärke hervorgehoben (entspricht der räumlichen Koordinate von $z = -301\ \mu\text{m}$).

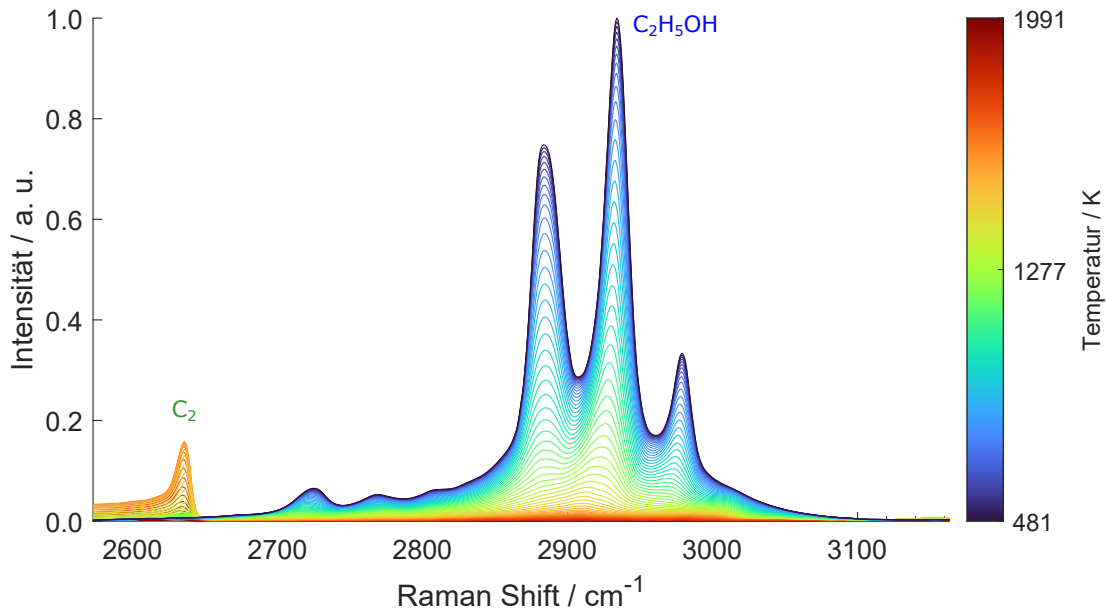


Abbildung 6.30: Hoch dispersives Raman-Spektrum der twin-flame im CH-stretch-Bereich mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 3,50$ (s-polarisiert).

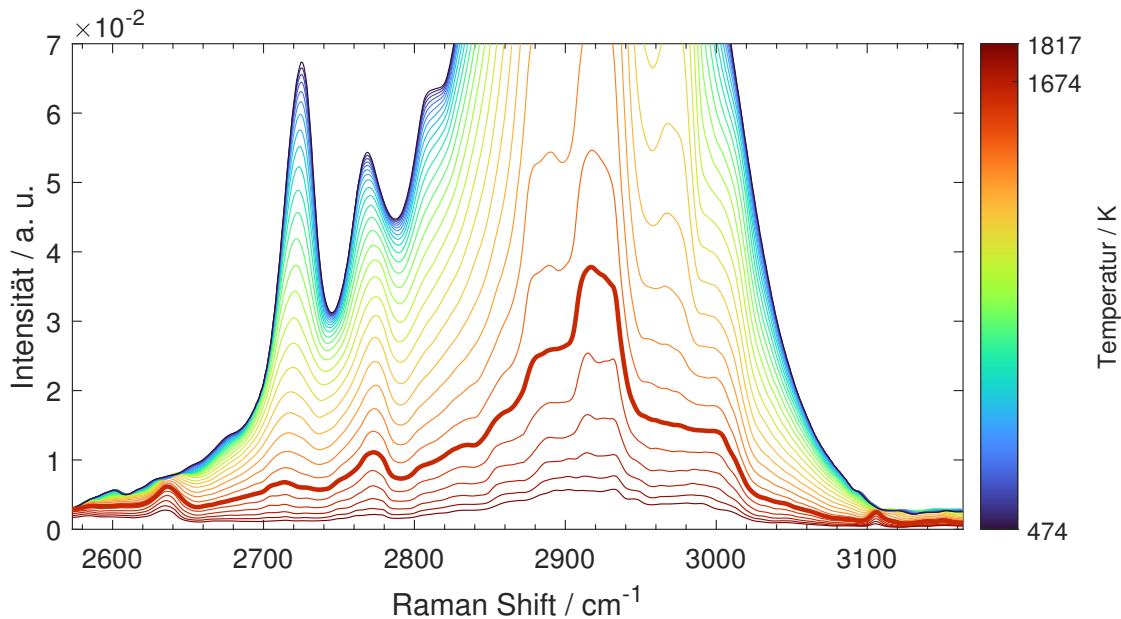


Abbildung 6.31: Hoch dispersives Raman-Spektrum der twin-flame im CH-stretch-Bereich mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$ (s-polarisiert). Das Raman-Spektrum mit der Temperatur von $T = 1674$ K ist durch eine höhere Linienstärke hervorgehoben. Die Intensität ist auf 7% der maximalen Intensität bei einer Temperatur von $T = 474$ K vergrößert.

Das in Abbildung 6.31 hervorgehobene Spektrum weist eine spektrale Form auf, die sich eindeutig von den Formen der Spektren mit niedrigerer Temperatur unterscheidet. Die charakteristischen Banden des Ethanolts zwischen 2677 und 3070 cm^{-1} sind in diesem Raman-Spektrum nicht mehr eindeutig identifizierbar. Die spektrale Form muss demnach von den Raman-Spektren der intermediären Kohlenwasserstoffe dominiert werden. Die Zuordnung der Intermediate in diesem experimentellen Flammenspektrum erfolgt unter Verwendung der Spektren-Bibliothek im nachfolgenden Kapitel.

6.9 Detektion der Intermediate in einer twin-flame

Nachfolgend soll die Detektion bzw. Identifizierung der Intermediate anhand eines einzelnen experimentellen Raman-Spektrums einer Flamme erfolgen. Beispielhaft wird in diesem Kapitel die twin-flame mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$ herangezogen. Es ist zu beachten, dass es sich hierbei nicht um eine quantitative Auswertung der Temperaturen und Konzentrationen der Intermediate mittels einer Spectral Fit Methode handelt. Aufgrund der gezeigten Komplexität der Raman-Spektren der Intermediate bedarf es einer umfangreichen Anpassung dieser Methode mit Auswertungs- und Datenverarbeitungsschritten, welche kein Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist. Stattdessen wird für die Identifizierung der Intermediate exemplarisch ein Raman-Spektrum der Flamme unter Verwendung der Spektren-Bibliothek synthetisiert und mit dem experimentell gemessenen Raman-Spektrum verglichen.

Für die synthetische Erstellung eines Flammen-Spektrums auf Basis der Spektren-Bibliothek bedarf es einer Vielzahl an Operationen und Variablen, welche im Folgenden erläutert sind. Die Gleichung zur Erstellung eines synthetisierten Raman-Spektrums R_{synth} lautet:

$$R_{synth} = \left(\sum_i I_{RESTIFI,i}(T) * \Phi_V \cdot \sigma_i(T) \cdot x_i(T) \right) \cdot S_{fit} \quad (6.1)$$

In Gleichung 6.1 wird deutlich, dass die meisten Variablen von der Temperatur des zu vergleichenden experimentellen Raman-Spektrums der twin-flame abhängen. Diese Temperatur wurde mit der in Kapitel 3.4.6 beschriebenen Methode für alle Raman-Spektren der twin-flame ermittelt. Mit dieser diskreten Temperatur (vgl. Abb. 6.31) des jeweiligen experimentellen Raman-Spektrums der twin-flame werden die zugehörigen RESTIFI-Sticks $I_{RESTIFI,i}$ aus der Spektren-Bibliothek ausgewählt (vgl. Kap. 6).

Um ein kontinuierliches, synthetisches Spektrum mit der spektralen Auflösung des Raman-Spektrums der twin-flame zu erzeugen, werden die RESTIFI-Sticks aller Spezies mit den Parametern der Apparatfunktion Φ_V des gepulsten Raman-Spektrometers gefaltet. Die Ermittlung der Apparatfunktion für die Raman-Spektren der HD Kamera ist in Kapitel 3.4.5 beschrieben.

Die spektrale Form des Raman-Spektrums der twin-flame wird im Bereich der Reaktionszone maßgeblich durch die Superposition der in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Spezies beeinflusst. Darüber hinaus ist die Intensität bzw. der Anteil der einzelnen Spezies an der Superposition von dem jeweiligen temperaturabhängigen Wirkungsquerschnitt σ abhängig. Dieser wird für jede Spezies i mit der in Kapitel 6.6 beschriebenen Methode ermittelt. Für die nachfolgenden Ergebnisse wurden alle Raman-Spektren der Spektren-Bibliothek in einem Raman-Shift

Bereich zwischen 2568 und 3159 cm^{-1} integriert. Diese Integration erfolgt für alle Temperaturen, wobei anschließend alle Werte auf die kleinste gemeinsame Temperatur von $T = 519\text{ K}$ normiert werden. Wie bereits in Kapitel 6.6 beschrieben, werden die bei den diskreten Temperaturen berechneten Wirkungsquerschnitte durch ein Polynom dritter Ordnung angenähert (vgl. Abb. 6.18 und 6.19). Damit können die jeweiligen Wirkungsquerschnitte σ_i bei der entsprechenden Temperatur der twin-flame ermittelt und mit den bereits gefalteten Raman-Spektren der Spektren-Bibliothek multipliziert werden.

Da es sich bei den nachfolgend gezeigten Ergebnissen um einen qualitativen Vergleich zwischen einem gemessenen (twin-flame) und einem synthetischen Raman-Spektrum (Spektren-Bibliothek) handelt, wird die Kenntnis der lokalen Stoffmengenanteile x_i aller beteiligten Spezies vorausgesetzt. Hierfür wird auf das Ergebnis einer 1D-Simulation zurückgegriffen. Abbildung 6.32 zeigt das Ergebnis der mittels Cantera durchgeführten Simulation der twin-flame mit dem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$. Die verwendeten Randbedingungen dieser Simulation sind in Tabelle C.1 in Anhang C dokumentiert und entsprechen den Randbedingungen des Experiments.

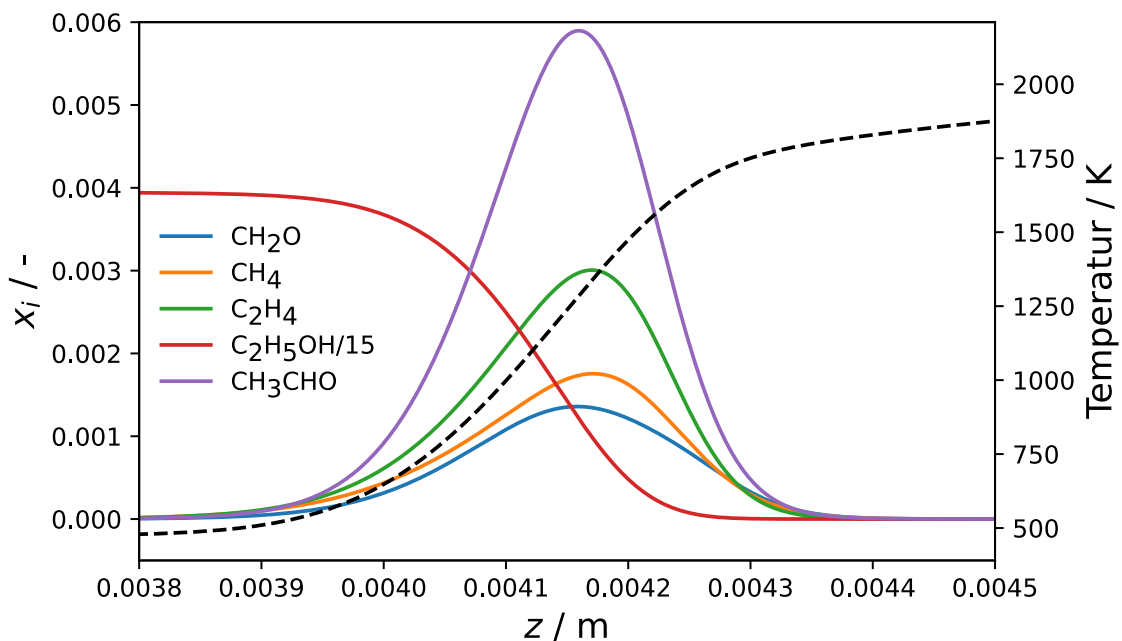


Abbildung 6.32: Cantera Simulation der twin-flame im mit einem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 0,90$. Linke Ordinate: Stoffmengenanteil x_i . Rechte Ordinate: Temperatur T . Abszisse: Räumliche Koordinate. Dargestellt sind die Stoffmengenanteile aller Kohlenwasserstoffe mit $x_{i,max} > 0,001$. Der Stoffmengenanteil des Ethanol ist mit einem Faktor von 15 skaliert.

Die Stoffmengenanteile x_i der Kohlenwasserstoffe werden auf Grundlage der Simulation somit für jede räumliche Koordinate bzw. jede Temperatur als bekannt angenommen.

Für den qualitativen Vergleich zwischen dem experimentellen (R_{exp}) und synthetischen (R_{synth}) Raman-Spektrum der twin-flame wird das Residuum $R_{Res}(x)$ zwischen beiden Spektren definiert:

$$R_{Res}(x) = \|R_{exp} - R_{synth}\|^2 \rightarrow \min \quad (6.2)$$

Hierbei handelt es sich um ein Optimierungsproblem, welches über den Faktor S_{fit} aus Gleichung 6.1 minimiert wird. Das genannte Optimierungsproblem wird von einem Algorithmus³ gelöst und liefert somit die letzte Variable aus Gleichung 6.1.

Die maximalen Temperaturen der Spektren-Bibliothek liegen im Bereich von bis zu 995 K. Um die Identifizierung der Intermediate auch bei höheren Temperaturen zu ermöglichen, wurde die Spektren-Bibliothek mit der in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Methode im Temperatur-Bereich erweitert. Für die in Gleichung 3.19 eingesetzte Schwingungsfrequenz ν_{vib} wurde der Raman-Shift der maximalen Intensität des jeweiligen Raman-Spektrums eingesetzt. Diese Erweiterung betrifft das synthetische Raman-Spektrum R_{synth} in Gleichung 6.1 durch die Variablen $I_{RESTIFI,i}$ und σ_i , welche bei höheren Temperaturen über die Annahme des harmonischen Oszillators beschrieben werden.

Die Anwendung aller zuvor beschriebenen Operationen und Datenverarbeitungsschritte führt zu den nachfolgend dargestellten Ergebnissen (Abb. 6.33, 6.34 und 6.35). Die jeweiligen Temperaturen der twin-flame wurden arbiträr gewählt, um die repräsentative Identifizierung der Intermediate bei einer niedrigen Temperatur (531 K), einer Temperatur im Bereich der maximal charakterisierten Temperaturen (966 K) sowie einer wesentlich höheren Temperatur (1674 K) zu untersuchen.

Das Raman-Spektrum der twin-flame mit einer Temperatur von $T = 531$ K ist in Abbildung 6.33 als graue Fläche und auf die höchste Intensität normiert dargestellt. Die Raman-Spektren der Kohlenwasserstoffe aus der Spektren-Bibliothek sind mit den gleichen Farben wie in der Simulation dargestellt (vgl. Abb. 6.32). Die Superposition aller Kohlenwasserstoffe (Σ HC) ist mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Im unteren Teil von Abbildung 6.33 ist das absolute Residuum zwischen dem Raman-Spektrum der twin-flame und der Superposition der Kohlenwasserstoffe dargestellt.

Die Intermediate haben an dieser räumlichen Koordinate mit einer vergleichsweise niedrigen Temperatur einen geringen Anteil am gesamten Spektrum, was an dem vergrößerten Ausschnitt (oben links) zu erkennen ist. Das Raman-Spektrum der twin-flame wird hier demnach von dem Raman-Spektrum des Etha-

³ Matlab R2020b, *fminsearch*

nols dominiert. Dennoch unterstreicht die maximale absolute Abweichung von $R_{Res} < \pm 0,01$ die hohe Genauigkeit der zuvor durchgeführten Operationen.

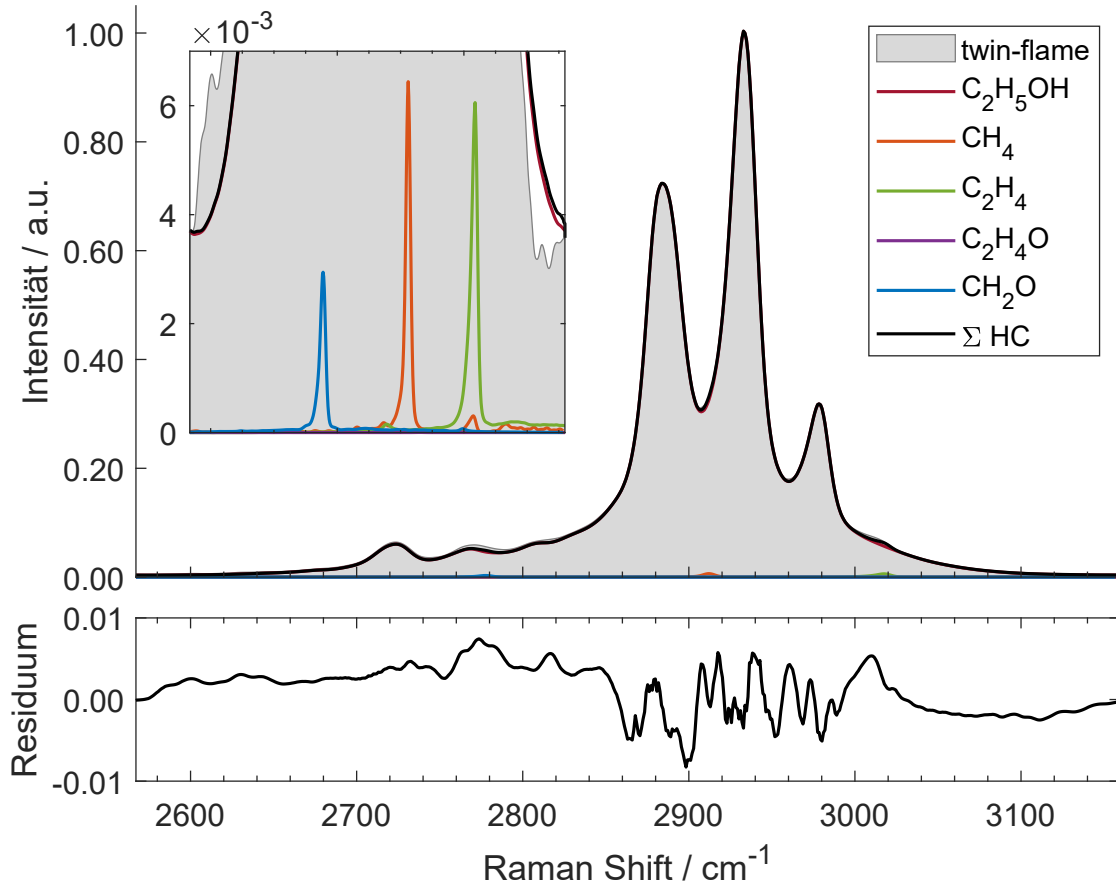


Abbildung 6.33: Twin-flame Raman-Spektrum bei einer Temperatur von 531 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 0,90$, graue Fläche). Die Raman-Spektren der Intermediate mit niedriger Intensität sind in einem vergrößerten Ausschnitt gezeigt. Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

Für eine weiterführende Untersuchung wird dieses Verfahren auch an einer anderen Koordinate mit einer höheren Temperatur angewendet. Abbildung 6.34 zeigt das Ergebnis anhand des Raman-Spektrums der twin-flame bei einer Temperatur von $T = 966$ K. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die intermediären Kohlenwasserstoffe einen signifikanten Anteil am gesamten Spektrum haben. Vor allem die Banden von Formaldehyd und Ethylen zeichnen sich in ihrer Intensität und spektralen Lage deutlich vom Raman-Spektrum des Ethanols ab. Die größten Werte des absoluten Residuums liegen im Bereich von $R_{Res} = \pm 0,02$. Hierbei ist zu beachten, dass die genutzten Spektren bereits für alle Spezies mit der in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Methode um wenige Temperatur-Schritte erweitert

wurden. Die geringen Werte des absoluten Residuums unterstreichen damit die Anwendbarkeit dieser Methode bei der genannten Temperatur.

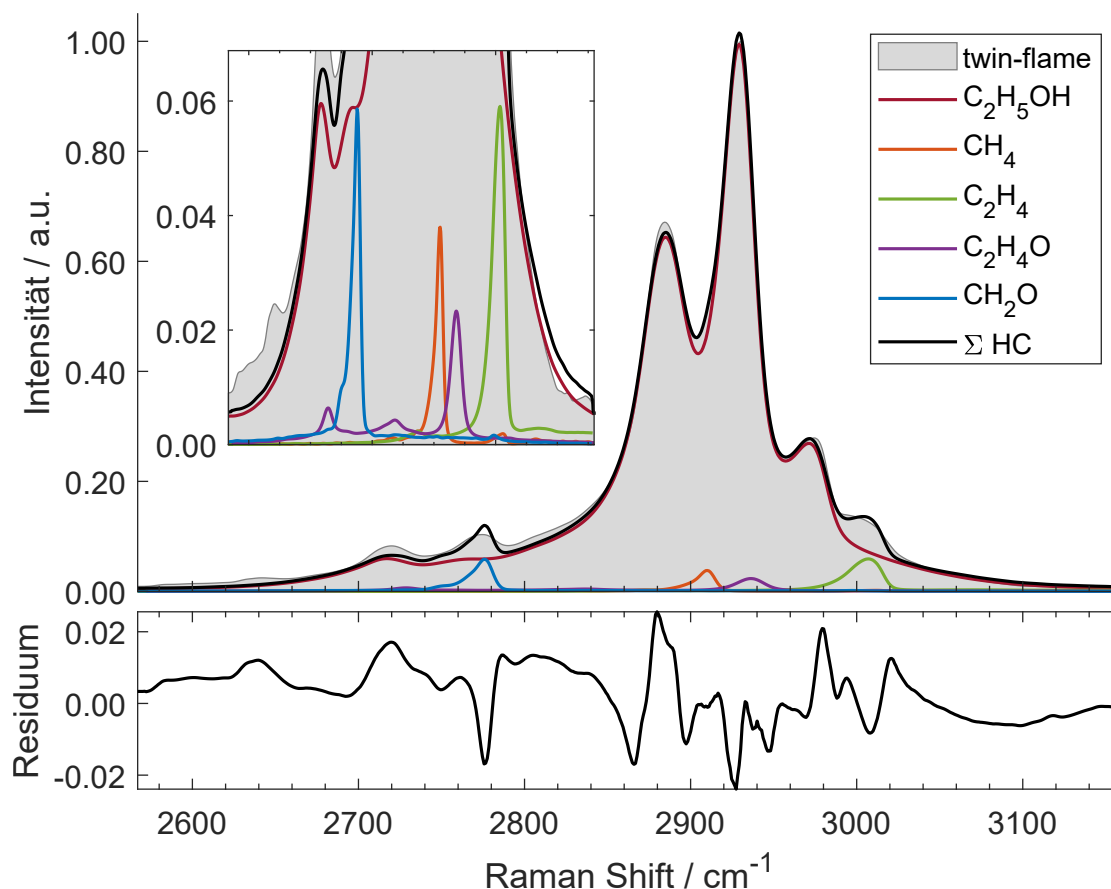


Abbildung 6.34: Twin-flame Raman-Spektrum bei einer Temperatur von 966 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 0,90$, graue Fläche). Die Raman-Spektren der Intermediate mit niedriger Intensität sind in einem vergrößerten Ausschnitt gezeigt. Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

Um diese Methode auch bei Temperaturen zu testen, welche in der twin-flame wesentlich höher sind als die maximalen Temperaturen der Spektren-Bibliothek, ist in Abbildung 6.35 das Raman-Spektrum der twin-flame sowie der einzelnen Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur von 1674 K dargestellt. Die drei charakteristischen Banden des Ethanol's sind bei diesem Spektrum nicht mehr eindeutig zu identifizieren. Die einzelnen Banden der intermediären Kohlenwasserstoffe zeigen dagegen deutlich, dass sie im Raman-Spektrum der twin-flame detektierbar sind und dort einen großen Anteil an der spektralen Form ausmachen. Dennoch liegt das absolute Residuum bei dieser Untersuchung im Bereich von $R_{Res} = \pm 0,10$.

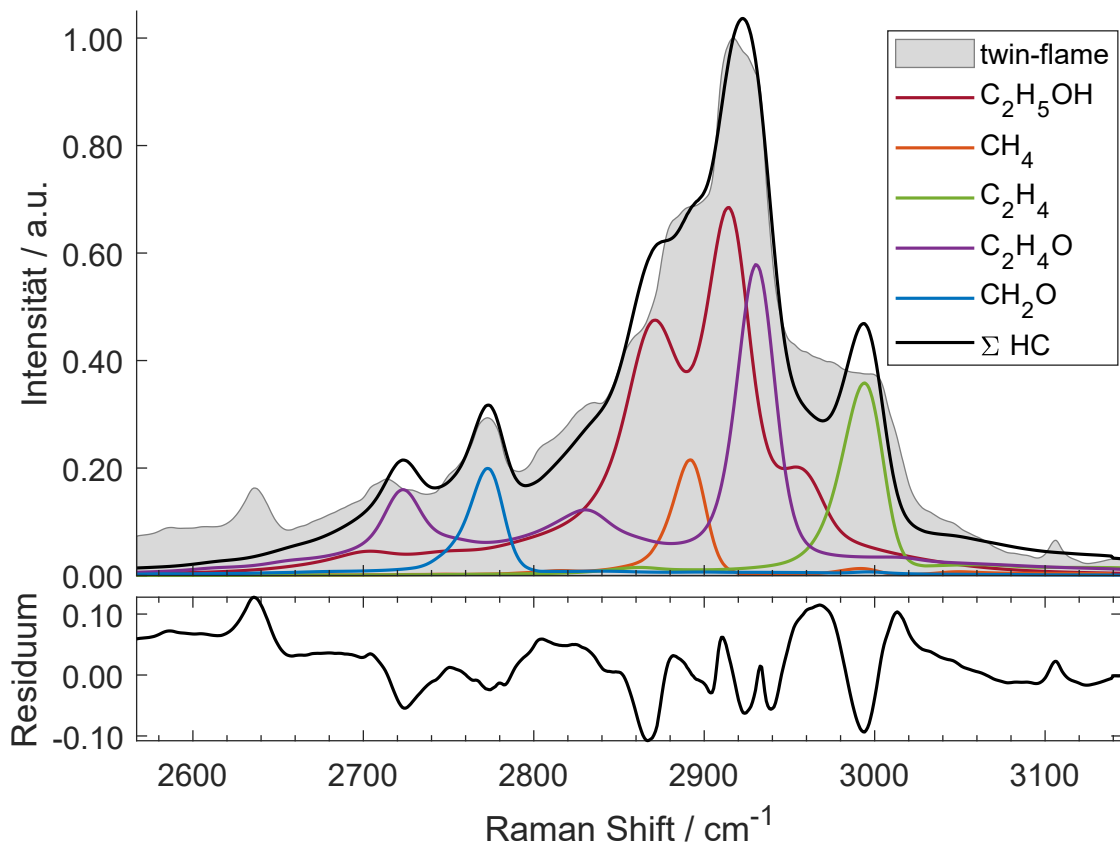


Abbildung 6.35: Twin-flame Raman-Spektrum bei einer Temperatur von 1674 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 0,90$, graue Fläche). Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

Auch die twin-flame mit dem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,25$ sowie die Gegenstromflamme mit dem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 3,50$ wurden mit der zuvor beschriebenen Methode ausgewertet. Die untersuchten Raman-Spektren orientieren sich dabei an den in diesem Kapitel ausgewählten Temperaturen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen in Anhang D.4 zu finden. Diese Ergebnisse zeigen prinzipiell die gleichen Merkmale wie die der in diesem Kapitel untersuchten twin-flame. Mit steigender Temperatur erhöht sich das absolute Residuum, wobei vor allem der Einfluss von C_2 -LIF mit steigender Temperatur sowie steigendem Äquivalenzverhältnis signifikant ansteigt.

Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass die gezeigten Abweichungen zwischen synthetischem und experimentellem Raman-Spektrum mit zunehmender Temperatur größer werden. Diese Abweichungen sind in einer Vielzahl von Effekten begründet, welche nachfolgend in absteigender Relevanz diskutiert werden.

Zunächst ist festzustellen, dass die experimentellen Daten in der Spektren-Bibliothek auf Temperaturen von bis zu 995 K limitiert sind. Die Daten bei höheren Temperaturen wurden unter der stark vereinfachten Annahme getroffen, dass sich die spektrale Form sowie die Wirkungsquerschnitte wie die eines harmonischen Oszillators verhalten. In Abbildung 3.14 in Kapitel 3.3.6 ist bereits deutlich zu erkennen, dass die Abweichungen von diesem Modell in Bezug zum differentiellen Wirkungsquerschnitt mit steigender Molekülgröße stark ansteigen. Da die Kohlenwasserstoffe der Spektren-Bibliothek zum Teil sehr große Moleküle (z. B. Ethanol, Summenformel C_2H_5OH) beinhaltet, sind diese Variablen ($I_{RESTIFI,i}$ und σ_i) bei hohen Temperaturen mit großen Unsicherheiten behaftet. Demnach muss die Spektren-Bibliothek zukünftig mit experimentellen Ansätzen erweitert werden, welche in Kapitel 7.2 genannt sind.

Darüber hinaus sind auch die Daten in der Spektren-Bibliothek mit Unsicherheiten behaftet. Die zahlreichen Datenverarbeitungs- und Auswertungsmethoden (vgl. Kap. 3.3 und 3.4) stellen in jedem Schritt eine mögliche Fehlerquelle dar, welche sich auf die nachfolgenden Auswertungsschritte auswirken kann. Beispielfhaft seien hier die Hintergrund-Korrektur sowie die Temperaturbestimmung (Spektren-Bibliothek und twin-flame) genannt, welche einen direkten Einfluss auf die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts der jeweiligen Spezies besitzen.

Weiterhin wurden in der vorliegenden Arbeit nur die Intermediate untersucht, welche in den untersuchten Verbrennungsprozessen einen maximalen Stoffmengenanteil von mehr als $x_{i,max} > 0,001$ aufweisen (basierend auf 1D-Simulationen). Dennoch können weitere intermediäre Kohlenwasserstoffe im Probevolumen vorhanden sein, welche in den zuvor gezeigten Vergleichen nicht berücksichtigt wurden. Auch wenn diese Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer geringen Stoffmengenanteile einen vernachlässigbaren Beitrag zum synthetischen Raman-Spektrum der Spektren-Bibliothek besitzen, ist die Summe aller nicht berücksichtigten Spezies eine Fehlerquelle. Eine größere Fehlerquelle sind die durch LIF erzeugten Banden der C_2 -Radikale, welche besonders bei hohen Temperaturen stark ausgeprägt sind. Beispielfhaft ist die nahezu isolierte Bande einer C_2 -LIF in Abbildung 6.35 bei einem Raman-Shift von 2636 cm^{-1} zu erkennen. Weitere Banden mit nicht zu vernachlässigenden Intensitäten, welche sich spektral stärker mit den Raman-Signalen der intermediären Kohlenwasserstoffe überlagern, sind darüber hinaus nicht auszuschließen.

Abschließend ist anzumerken, dass es sich bei der Spektren-Bibliothek um experimentelle Daten handelt, welche mit einer Vielzahl an eigens entwickelten Apparaten und Prüfständen erzeugt wurden. Die einzelnen Bauteile und Geräte besitzen zum Teil intrinsische Genauigkeiten (z. B. Genauigkeit der MFCs: 0,5 % Messwert und 0,1 % Messbereichs-Endwert), welche sich als mögliche Fehlerquellen in den experimentellen Daten der Spektren-Bibliothek abbilden können.

Zusammengefasst zeigen diese Ergebnisse, dass sich die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Spektren-Bibliothek sowie die zugehörigen Methoden eignen, um erstmals intermediäre Kohlenwasserstoffe in laminaren twin-flames und Gegenstromflammen experimentell zu detektieren und zu identifizieren. Sie ist damit eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der Raman- und Rayleigh-Spektroskopie in laminaren Verbrennungsprozessen regenerativer Brennstoffe wie Ethanol. Damit wird erstmals die Messung der zugehörigen Stoffmengenanteile ermöglicht, wie der qualitative Vergleich mit den zugehörigen 1D-Simulationen in den dargestellten Abbildungen anhand des Residuums verdeutlicht.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die temperaturabhängigen Raman-Spektren von intermediären Kohlenwasserstoffen charakterisiert. Hierzu wurde zunächst ein CW Raman-Spektrometer mit einer Multipass-Zelle entwickelt, welches die Detektion von gasförmigen Raman-Spektren in verschiedenen Wellenlängenbereichen und spektralen Auflösungen erlaubt. Um die Temperaturabhängigkeit der Raman-Spektren abbilden zu können, wurde ein Helium-basiertes Gaserhitzer-Konzept umgesetzt, bei dem die jeweiligen Kohlenwasserstoffe durch die Mischung mit einem erhitzten Helium Gasstrom ohne thermische Zersetzung charakterisiert werden können. Die Charakterisierung umfasst hierbei die für die Ethanol-Verbrennung relevanten Spezies Ethanol (C_2H_5OH), Methan (CH_4), Ethylen (C_2H_4), Acetaldehyd (C_2H_4O) sowie Formaldehyd (CH_2O).

Für die letztgenannte Spezies wurde eine Anlage zur Erzeugung von reinem, gasförmigem Formaldehyd in zeitlich konstanten und definierten Mengen entwickelt, gebaut und in Betrieb genommen. Diese Anlage besteht im Wesentlichen aus einer Spritzenpumpe für flüssiges Trioxan, einem Verdampfer sowie einem Strömungsrohrreaktor in einem Verbund aus temperaturgesteuerten Leitungen und elektromechanischen Ventilen. Sie ermöglichte in Verbindung mit dem CW Raman-Spektrometer und dem Helium Gaserhitzer erstmals die temperaturabhängige Charakterisierung von reinem, gasförmigem Formaldehyd.

Für die mit dem CW Raman-Spektrometer erzeugten Messdaten wurde eine Vielzahl an Methoden und Computer-Codes entwickelt und in einem sequentiellen Datenverarbeitungsschema zusammengefasst. Hierzu zählen die spektrale Zuordnung der Pixel, die Korrektur von Hotpixel, des Hintergrunds sowie der Transmission, die Temperaturbestimmung mittels spektraler N_2 -Thermometrie [128] und abschließend die Erzeugung von RESTIFI-Sticks.

Das Ergebnis dieser Datenauswertung ist eine Spektren-Bibliothek, in der alle zuvor genannten Spezies in jeweils drei Wellenlängenbereichen und über einen weiten Temperaturbereich dokumentiert sind. Mittels der RESTIFI-Methode wur-

den die Raman-Spektren im Temperatur-Bereich in 1 K-Schritten interpoliert und können bei Kenntnis der entsprechenden Apparatfunktion auf andere Experimente übertragen werden.

Neben der Charakterisierung der temperaturabhängigen Raman-Spektren anhand von reinen, erhitzten Kohlenwasserstoffen wurden auch zwei vorgemischte twin-flames ($\Phi = 0,90$ und $\Phi = 1,25$) und eine vorgemischte Gegenstromflamme ($\Phi = 3,50$) mittels kombinierter Raman- und Rayleigh-Spektroskopie untersucht. Die Messdaten wurden auch hier mit eigens entwickelten Algorithmen verarbeitet, kalibriert und korrigiert. Das Ergebnis dieser Datenauswertung sind räumlich korrelierte Raman-Spektren aller am Verbrennungsprozess beteiligten Haupt-Spezies (LD Kamera) sowie spektral höher aufgelöste Raman-Spektren im CH-stretch Bereich (LD Kamera).

Im Anschluss an die Datenverarbeitung wurden die Spezies aus der Spektren-Bibliothek in ausgewählten Raman-Spektren der twin-flames sowie der Gegenstromflamme identifiziert. Die Ergebnisse zeigen, dass der Vergleich der experimentellen Raman-Spektren mit 1D-Simulationen bei allen untersuchten Äquivalenzverhältnissen bis zu Temperaturen von über 1000 K möglich sind. Damit wird erstmals die Detektion und Auswertung von intermediären Kohlenwasserstoffen in laminaren twin- und Gegenstromflammen mit der in der vorliegenden Arbeit erstellten Spektren-Bibliothek ermöglicht, um Verbrennungsprozesse von regenerativen Kraftstoffen mittels Raman- und Rayleigh-Spektroskopie detailliert untersuchen zu können.

7.2 Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Spezies sind hauptsächlich für die Verbrennung von regenerativen Kraftstoffen wie Ethanol relevant. Selbstverständlich können diese Spezies auch bei der Verbrennung von anderen Brennstoffen wie beispielsweise Dimethylether (kurz DME) in Stoffmengenanteilen auftreten, die hoch genug sind, um für den jeweiligen Verbrennungsprozess von Relevanz zu sein. Die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse sind demnach nicht ausschließlich auf die Verbrennung von Ethanol beschränkt. Darüber hinaus können in Verbrennungsprozessen auch andere Spezies auftreten, die aus anderen technischen Randbedingungen oder anderen neuartigen Brennstoffen resultieren. Um auch diese Verbrennungsprozesse in Zukunft mittels Raman- und Rayleigh-Spektroskopie untersuchen zu können, müssen auch diese Spezies charakterisiert und in der Spektren-Bibliothek dokumentiert werden. Beispielhaft sei hier ein verwandtes Forschungsvorhaben genannt, bei dem die Verbrennung von Ammoniak untersucht wird. Hierbei wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten CW Raman-Spektrometer bereits erste Raman-Spektren von gasförmigem NH_3 in einem vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich charakterisiert.

Die in Kapitel 4.2.3 beschriebene Anlage zur Erzeugung von gasförmigem Formaldehyd ist auf einen Massenstrom von 1 kg/h limitiert, was durch den Dynamikbereich des Trioxan-Verdampfers begründet ist (vgl. Tab. A.1.8 in Anhang A.1). Bei einer Vergrößerung des Verdampfers wäre die Anlage auch in der Lage, einen noch größeren Massenstrom an gasförmigem Formaldehyd zu produzieren. Unabhängig davon ist die Verwendung des Formaldehyds nicht zwangsweise auf die Charakterisierung von temperaturabhängigen Raman-Spektren limitiert. So könnten auch andere laserbasierte Messtechniken wie beispielsweise LIF von einem definierten Massenstrom von reinem, gasförmigem Formaldehyd profitieren. Die Anwendung von LIF in Verbrennungsprozessen führt in der Regel zu qualitativen oder semi-quantitativen Ergebnissen bezüglich der Konzentrationsverteilung einer selektierten Spezies [84], da das Verhältnis zwischen gemessener Signalstärke und absoluter Spezies-Konzentration von einer Reihe von Konkurrenz-Effekten beeinflusst wird. Neben Prädissoziation, stimulierter Emission und Ionisation ist die energetische Deaktivierung durch Stöße mit anderen Molekülen (eng. *quenching*) der am schwierigsten zu ermittelnde Effekt, welcher von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung der umgebenden Spezies abhängig ist [198, 199]. Daher muss für die Messung von quantitativen Konzentrationen mit LIF eine Kalibration bei bekannter Konzentration der zu untersuchenden Spezies erfolgen [200]. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Anlage kann an dieser Stelle als Kalibrationsgrundlage dienen, indem sie reines Formaldehyd in variablen Konzentration und bei variablen Temperaturen bereitstellt.

Die maximale Temperatur der in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Raman-Spektren liegt im Bereich von 825 bis 995 K. Diese Limitierung ist hauptsächlich durch den in Kapitel 4.1 beschriebenen Helium-Gaserhitzer zu begründen. Bei diesem Konzept wird die maximal erreichbare Temperatur der Kohlenwasserstoffe durch eine Abwägung zwischen der Verweilzeit und der Temperatur des Heliums definiert. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Abwägung so getroffen, dass sowohl die apparative Erhitzung des Heliums technisch realisierbar und die zugehörige Verweil- bzw. Mischungszeit der Kohlenwasserstoffe so gewählt ist, dass eine Erhitzung ohne thermische Zersetzung erfolgt. Am Beispiel von Formaldehyd ist gut erkennbar, dass das vorliegende Konzept hier an seine Grenzen kommt, da bei der Charakterisierung der Raman-Spektren bei der höchsten Temperatur die partielle thermische Zersetzung des Formaldehyds eintritt (vgl. Kap. 6.5). Diese Grenze könnte unter Umständen verschoben werden, indem man das Helium noch höher erhitzt und die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe entsprechend reduziert. Hierbei muss dann vor allem auch die homogene Mischung der Kohlenwasserstoffe mit dem Helium sichergestellt werden, da sich diese mit sinkender Verweilzeit negativ auf die erzielte Temperatur der Kohlenwasserstoffe auswirkt. Weiterhin bedarf die Erhitzung des Heliums von deutlich über 1200 °C weitreichender technischer bzw. apparativer Anpassung an das Helium-Gaserhitzer-Konzept. Dennoch wurde im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit (u.a. in studentischen Abschlussarbeiten) bereits ein entsprechendes Konzept entwickelt, bei dem ein durch Mikrowellen induziertes Plasma in einem Helium Gasstrom stabilisiert wird. Damit sind in Zukunft weitaus höhere Helium Temperaturen realisierbar, die bei einer entsprechenden Mischung der Kohlenwasserstoffe bei verringerten Verweilzeiten zu höheren erzielbaren Temperaturen führen können.

Anhang A

Experimenteller Aufbau

A.1 Geräte und Bauteile

A.1.1 CW Laser



Abbildung A.1: IPG GLR-20 nach [201].

Tabelle A.1: Spezifikationen GLR-20 nach [201].

Parameter	Wert
Wellenlänge	532 nm
Linienbreite FWHM	< 1 MHz
Laserklasse	4
Strahl- \varnothing ($1/e^2$)	0,9 mm
Ausgangsleistung	0,5 - 20 W
Leistungsdichte	62,88 W/mm ²
Leistungsstabilität ¹	$\pm 0,5$ %
Optisches Rauschen	< 0,2 % RMS
Polarisation	100:1 linear
Beugungsmaßzahl	< 1,1 M ²

¹ Gemessen über einen Zeitraum von 8 Stunden bei konstanter Temperatur

A.1.2 CW Raman-Kamera

Tabelle A.2: Spezifikationen ProEM+:1600⁴ nach [202].



Abbildung A.2: ProEM+:1600⁴ nach [202].

Parameter	Wert
Sensorformat	1600 × 400 pixel
Pixelgröße	16 μm
Ausleserauschen	100 kHz: 4 e ⁻ rms 1 MHz: 7 e ⁻ rms
Full well capacity	200 ke ⁻
Nichtlinearität	< 1 %
Sensortemperatur	-75 °C

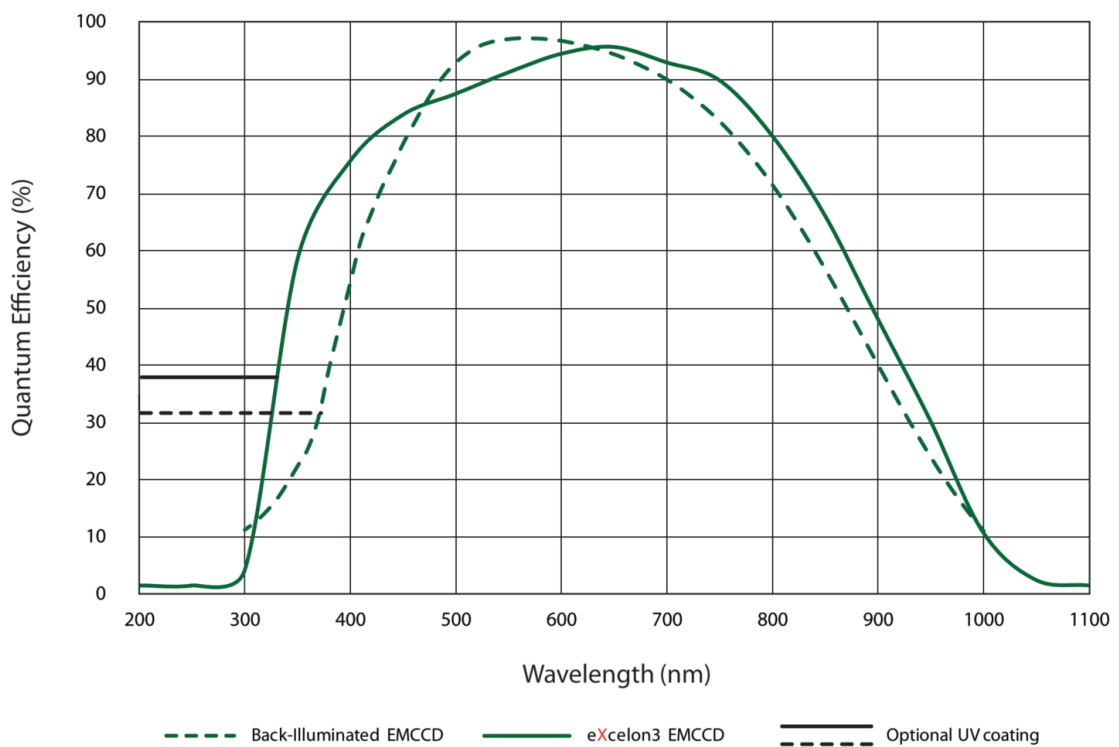


Abbildung A.3: Quanteneffizienz ProEM+:1600 nach [202].

A.1.3 Temperiergerät CW Raman-Kamera



Abbildung A.4: LAUDA Loop L 250 nach [203].

Tabelle A.3: Spezifikationen LAUDA Loop 250 nach [203].

Parameter	Wert
Kälteleistung bei 20° C	0,25 kW
Temperaturkonstanz	±0,1 K
Heizleistung max.	0,4 kW
Förderdruck max.	0,8 bar
Förderstrom max.	2,6 l/min

A.1.4 Temperiergerät CW Laser



Abbildung A.5: Telemeter Electronic MRC300 nach [204].

Tabelle A.4: Spezifikationen Telemeter Electronic MRC300 nach [204].

Parameter	Wert
Temperaturbereich	-12 - 40 °C
Temperaturkonstanz	±0,16 K
Heizleistung max.	250 W
Kühlleistung max.	290 W
Förderstrom max.	3,3 l/min

A.1.5 Temperiergerät Trioxan-Verdampfer



Abbildung A.6: LAUDA ECO 4 S nach [205].

Tabelle A.5: Spezifikationen LAUDA ECO 4 S nach [205].

Parameter	Wert
Temperaturbereich	20 - 200 °C
Temperaturkonstanz	0,01 K
Heizleistung max.	2 kW
Förderdruck max.	0,6 bar
Förderstrom max.	22 l/min

A.1.6 Durchfluss-Gaserhitzer

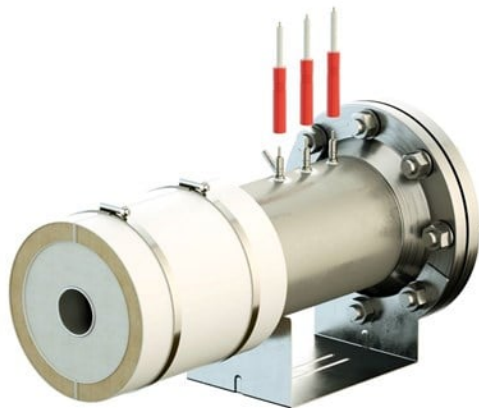


Abbildung A.7: Kanthal Flow Heater nach [206].

Tabelle A.6: Spezifikationen Kanthal Flow Heater nach [206].

Parameter	Wert
Max. Auslasstemp.	1100 °C
Max. Einlasstemp.	50 °C
elektr. Leistung	3,5 kW
elektr. Widerstand	14,65 Ω ($\pm 5\%$)
Volumenstrom min.	1,6 m ³ /h
Volumenstrom max.	16 m ³ /h
Druckverlust	173 mbar

A.1.7 Spritzenpumpe



Abbildung A.8: Spritzenpumpe 1000D nach [207].

Tabelle A.7: Spezifikationen Spritzenpumpe 1000D nach [207].

Parameter	Wert
Kapazität	1015 ml
Förderbereich	0,1 - 408 ml/min
Genauigkeit	± 0.5 %
Druckbereich	0.7 - 137.9 bar
Temperatur max.	200 °C

A.1.8 Trioxan-Verdampfer

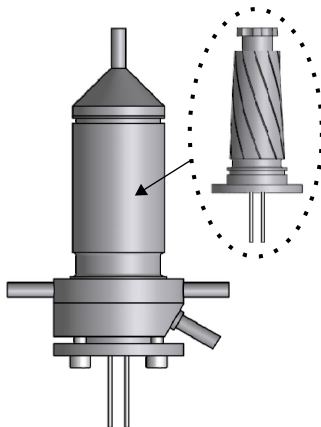


Abbildung A.9: Trioxan-Verdampfer (schematisch) nach [164].

Tabelle A.8: Spezifikationen Trioxan-Verdampfer nach [163].

Parameter	Wert
Material	1.4571
Massenstrom max.	1000 g/h
Schwankung	0,5 - 1,0 %
Leistung	500 W
Heizpatrone	2 Zonen
Dichtung	PTFE
Temperatur max.	400 °C
Maximaldruck	20 bar

A.1.9 Wirbelbettbad



Abbildung A.10: Wirbelbettbad nach [208].

Tabelle A.9: Spezifikationen Wirbelbettbad IFB-52 nach [208].

Parameter	Wert
Temperatur max.	600 °C
Temp.-Stabilität (450°C)	± 1.0 °C
Bad- \varnothing	255 mm
Bad-Tiefe	762 mm
Aluminiumoxid Menge	12 l
Heizleistung	6 kW
Aufheizdauer 20 → 600 °C	300 min

A.1.10 Kameras gepulstes Raman-Spektrometer

Tabelle A.10: Spezifikationen Pixis: 1300B nach [202].



Parameter	Wert
Verwendung	Raman (LD & HD)
Sensorformat	1340 × 1300 pixel
Pixelgröße	20 μm
Ausleserauschen	100 kHz: 2 e ⁻ rms 2 MHz: 12 e ⁻ rms
Full well capacity	250 ke ⁻
Nichtlinearität	< 1 %
Sensortemperatur	-70 °C

Abbildung A.11: Pixis: 1300B nach [202].

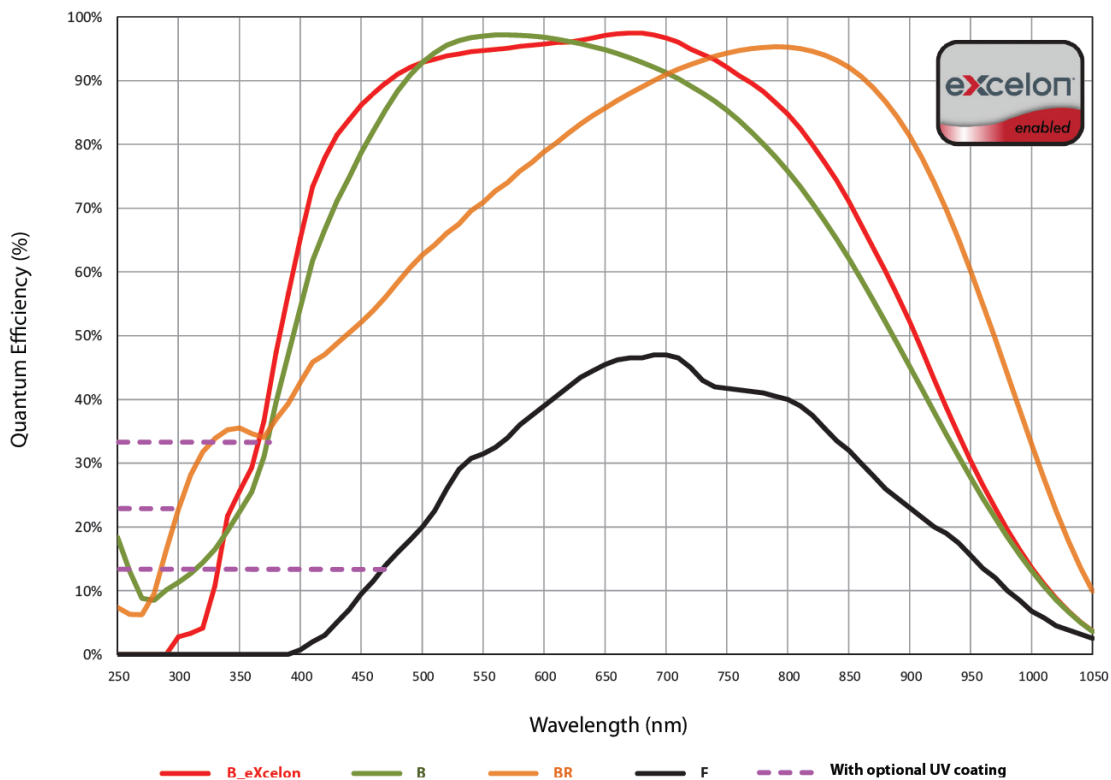


Abbildung A.12: Quanteneffizienz Pixis 1300B nach [202].

Tabelle A.11: Spezifikationen Pixis: 400F nach [209].



Abbildung A.13: Pixis: 400F nach [209].

Parameter	Wert
Verwendung	Rayleigh
Sensorformat	1340 × 400 pixel
Pixelgröße	20 μm
Ausleserauschen	100 kHz: 2.5 e ⁻ rms 2 MHz: 10 e ⁻ rms
Full well capacity	300 ke ⁻
Nichtlinearität	< 1 %
Sensortemperatur	-70 °C

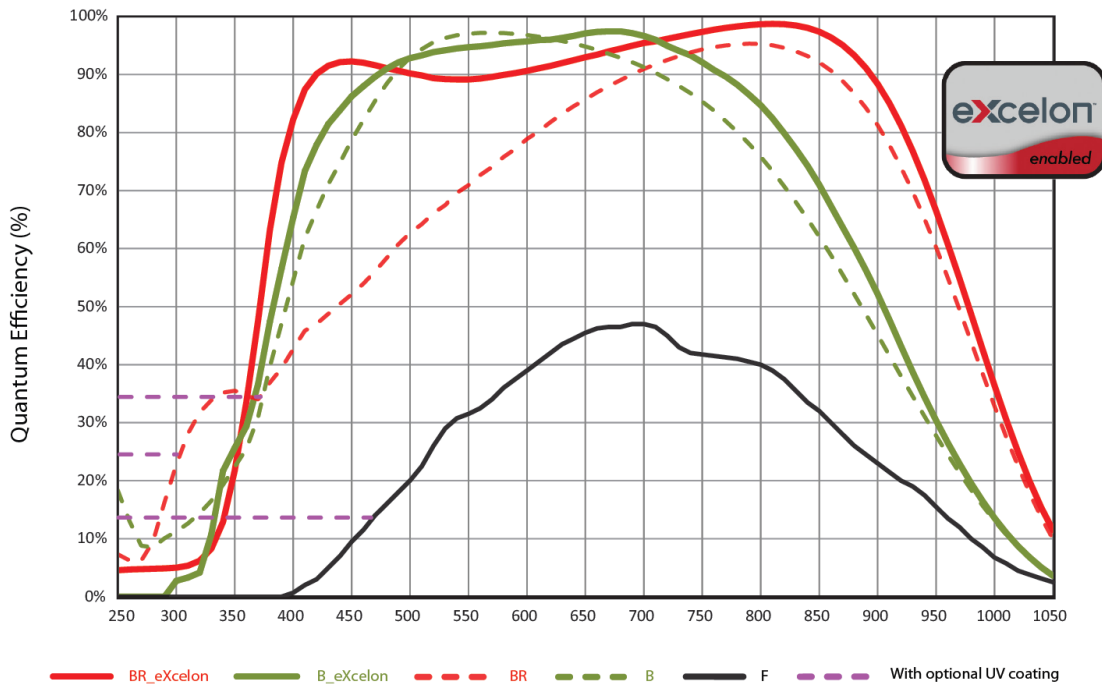


Abbildung A.14: Quanteneffizienz Pixis: 400F nach [209].

A.2 Schematische Darstellung der experimentellen Aufbauten

A.2.1 CW Raman-Spektrometer

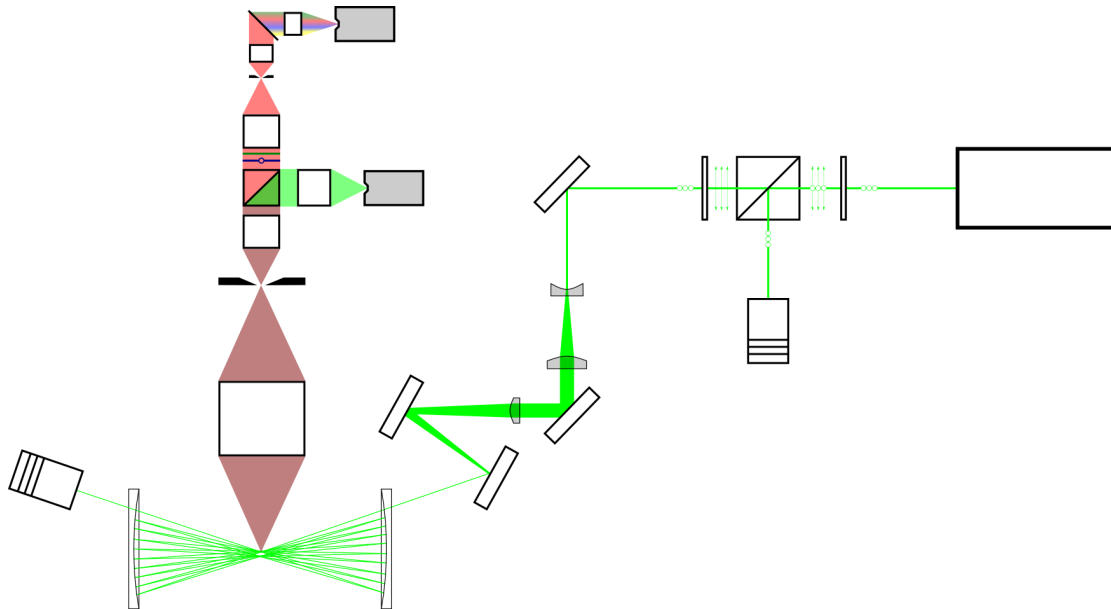


Abbildung A.15: Schematische Abbildung des CW Raman-Spektrometers.

A.2.2 Strömungsrohrreaktor-Anlage

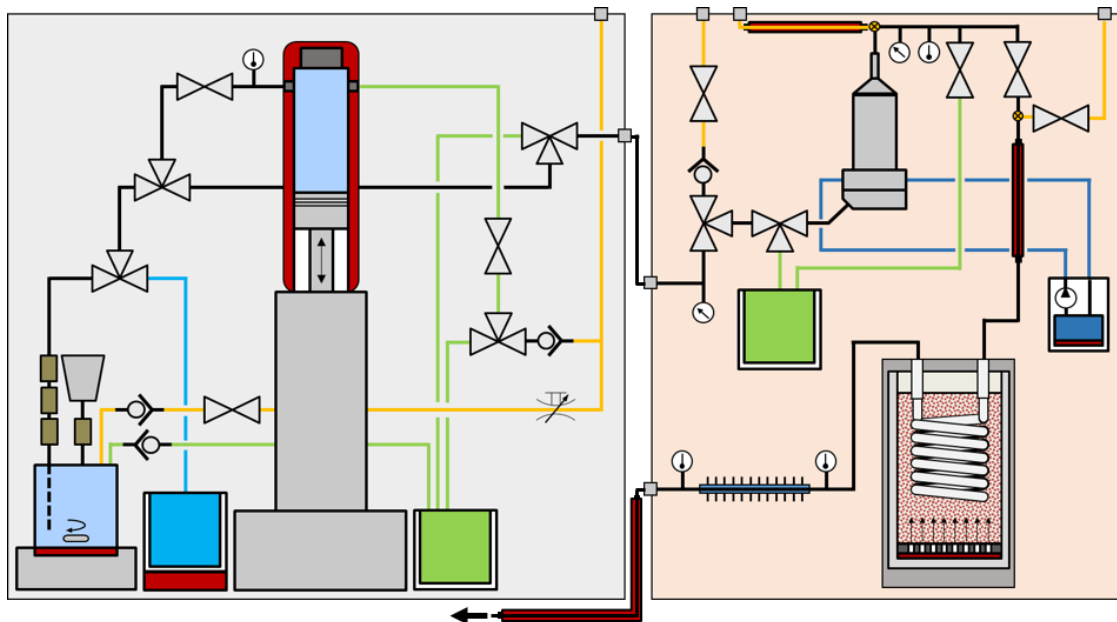


Abbildung A.16: Schematische Abbildung der gesamten Anlage zur Herstellung eines regelbaren Massenstroms an reinem, gasförmigem Formaldehyd.

A.2.3 Gepulstes Raman-Spektrometer

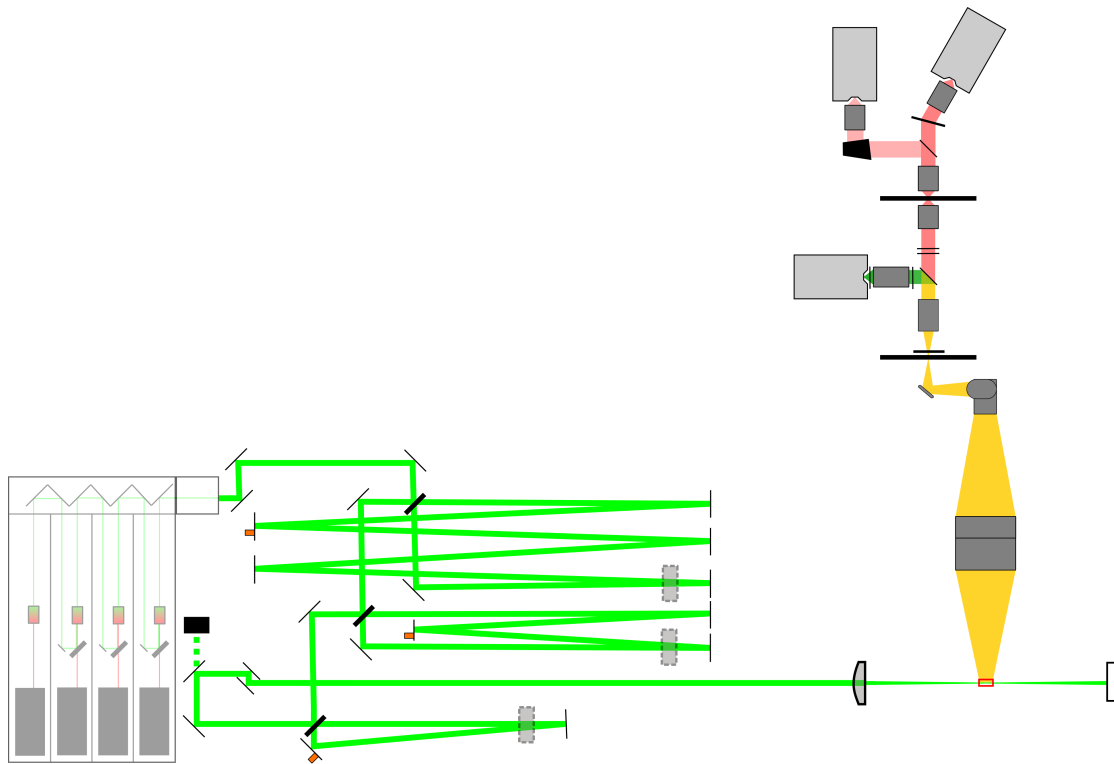


Abbildung A.17: Schematische Abbildung des gepulsten Raman-Spektrometers zur Untersuchung von Flammen (in Anlehnung an [107]).

Tabelle A.12: Übersicht der im gepulsten Raman-Spektrometer verbauten Objektive nach [106].

Bezeichnung	Hersteller	Brennweite	f-Zahl
LG 2.1	Canon	100 mm	$f/2$
LG 2.2	Zeiss	100 mm	$f/2$
LG 3	Nikon	50 mm	$f/1.2$
LG 4	Zeiss	85 mm	$f/1.4$
LG 5.1	Zeiss	135 mm	$f/2$
LG 5.2	Sigma	135 mm	$f/1.8$

A.3 Schematische Darstellung der Datenauswertung

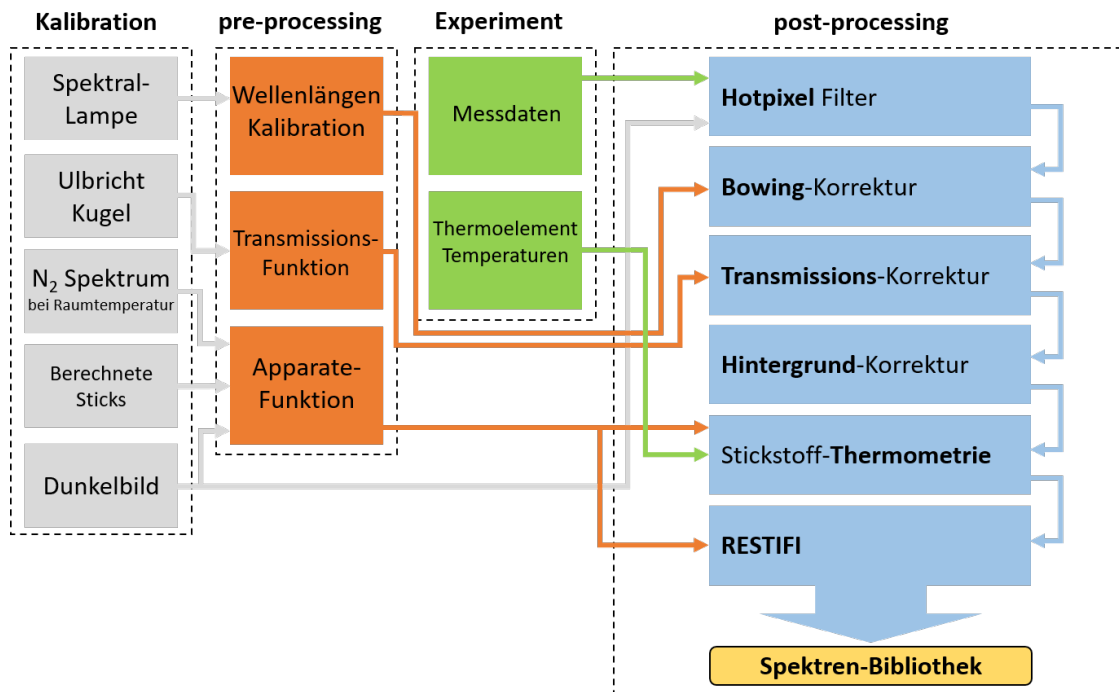


Abbildung A.18: Schematische Abbildung des Datenflusses bei der Datenverarbeitung und Erzeugung der Spektren-Bibliothek. Grau: Kalibrationsdaten. Orange: Vorverarbeitete Kalibrationsdaten. Grün: Messdaten aus dem Experiment. Blau: Datenverarbeitungsschritte zur Erzeugung der Spektren-Bibliothek (gelb).

Anhang B

Stoffdaten und Berechnungen

B.1 Stoffdaten

Tabelle B.1: Relevante Stoffdaten der in dieser Arbeit untersuchten Spezies [135].

	Methan	Ethylen	Ethanol	Acetaldehyd	Formaldehyd
Summenformel	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₄ O	CH ₂ O
CAS Nr.	74-82-8	74-85-1	64-17-5	75-07-0	50-00-0
Stoffgruppe	org. Gase	org. Gase	Alkohole	Aldehyde	Aldehyde
Aggregatzustand	gasförmig	gasförmig	flüssig	flüssig	flüssig ¹
Molmasse [g/mol]	16,04	28,05	46,07	44,05	30,03
Umrechnungsfaktor ²	0,667	1,17	1,92	1,83	1,25
Schmelzpunkt [°C]	-182,47	-169,18	-114	-123	-117
Siedepunkt [°C]	-161,5	-103,8	78	20	-19
Dichte [kg/m ³]	0,67097 bei 15 °C	1,178 bei 15 °C	0,79 bei 20 °C	0,78 bei 20 °C	0,8153 bei 20 °C
Zündtemperatur [°C]	595	440	400	155	430
Untere Explosionsgrenze [Vol.-%]	4,4	2,4	3,1	4	7
Obere Explosionsgrenze [Vol.-%]	17	32,6	27,7	57	73

¹ wässrige Lösung.

² Umrechnung von 1 ml/m³ zu mg/m³ bei 1013 mbar und 20 °C (Gasphase).

Tabelle B.2: Relevante Stoffdaten der für diese Arbeit in Frage kommenden Ausgangsstoffe für Formaldehyd [135].

	Methanol	Paraformaldehyd	Trioxan
Summenformel	CH ₄ O	(CH ₂ O) _n	C ₃ H ₆ O ₃
CAS Nr.	67-56-1	30525-89-4	110-88-3
Stoffgruppe	Alkohole	Glykolether	Heterocyclen
Aggregatzustand	flüssig	fest	fest
Molmasse [g/mol]	32,04	-	90,08
Umrechnungsfaktor ³	1,33	-	-
Schmelzpunkt [°C]	-98	ca. 130	62
Siedepunkt [°C]	65	n.a.	115
Dichte [kg/m ³] bei 20 °C	790	1390	1387
Zündtemperatur [°C]	440	380	410
Untere Explosionsgr. [Vol.-%]	6	-	3,6
Obere Explosionsgr. [Vol.-%]	50	-	29

³ Umrechnung von 1 ml/m³ zu mg/m³ bei 1013 mbar und 20 °C (Gasphase).

B.2 Dampfdruckkurve Trioxan

Für die Berechnung der Dampfdruckkurve von Trioxan wird die Clausius-Clapeyron-Gleichung verwendet, welche wie folgt definiert ist [210]:

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{h^G - h^L}{v^G - v^L} = \frac{\Delta h_v}{\Delta v} \quad (\text{B.1})$$

Hierbei beschreibt Δh_v die spezifische Verdampfungsenthalpie von Trioxan. Unter der Annahme, dass das spezifische Volumen v der Gasphase um ein Vielfaches größer ist als das spezifische Volumen der Flüssigphase ($v^G \gg v^L$) und sich die Gasphase wie ein ideales Gas verhält, kann das spezifische Volumen über die thermische Zustandsgleichung für ideale Gase beschrieben werden [210]:

$$v^G = \frac{R_s T}{p} \quad (\text{B.2})$$

Setzt man Gleichung B.2 in Gleichung B.1 ein und drückt die spezifische Enthalpie h_v über den Quotienten zwischen molarer Enthalpie $H_{m,v}$ und molarer Masse M aus, so folgt Gleichung B.1 zu:

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,v} p}{R_s M T} = \frac{\Delta H_{m,v} p}{R T} \quad (\text{B.3})$$

Unter Annahme einer konstanten Verdampfungsenthalpie Δh_v im ausgewerteten Temperatur- und Druckbereich kann Gleichung B.3 zwischen den Zuständen T_1, T_2, p_1 und p_2 integriert werden:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_{m,v}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{B.4})$$

Setzt man die bekannten Stoffwerte für den Dampfdruck von $p_1 = 1,012$ bar bei einer Temperatur von $T_1 = 114,5$ °C [143] und die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{m,v} = 40,0$ kJ/mol ([211], berechnet mit den Antoine-Parametern aus [212]) in die nach T_2 umgestellte Gleichung B.5

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{m,v}} \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)} \quad (\text{B.5})$$

ein, kann die Dampfdruckkurve von Trioxan über der Temperatur T_2 aufgetragen werden. Diese ist in Abbildung B.1 dargestellt.

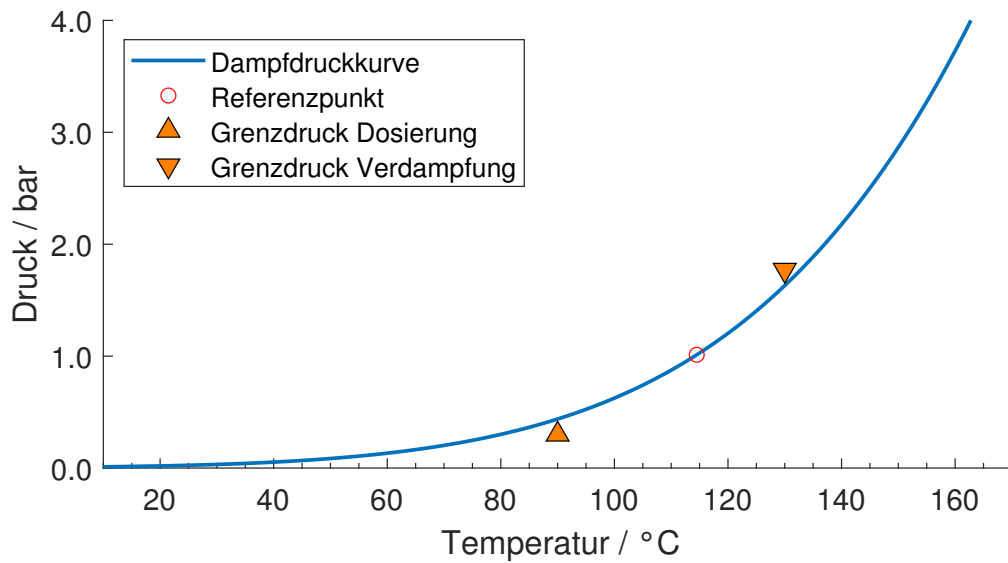


Abbildung B.1: Dampfdruckkurve (blau) von Trioxan im für die Strömungsrohrreaktor-Anlage relevanten Temperatur- und Druckbereich. Roter Kreis: Der für die Berechnung verwendete Referenzpunkt [143]. Dreieck nach oben: Grenzdruck beim Dosieren des flüssigen Trioxans (90 °C), der nicht unterschritten werden sollte, um ein Verdampfen zu vermeiden. Dreieck nach unten: Grenzdruck nach dem Verdampfen des Trioxans, der nicht überschritten werden sollte, um eine Kondensation des gasförmigen Trioxans (130 °C) zu vermeiden.

B.3 Analytische Berechnung der Reaktorlänge

Nachfolgend wird die Herleitung von Gleichung 4.9 aus Kapitel 4.2.3 beschrieben. Abschließend werden die eingesetzten Konstanten genannt, welche zu den in Abbildung 4.8 gezeigten Ergebnissen geführt haben. Ausgehend von der partiellen Differentialgleichung 4.6 für die allgemeine Stoffbilanz eines idealen Strömungsrohrreaktors erhält man bei Stationarität ($u_z = \text{const.}$) und für eine einzige Reaktion ($M = 1$) [167]:

$$0 = -u_z \cdot \frac{dc_{TR}}{dz} + \nu_{TR}r \quad (\text{B.6})$$

Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit r einer Reaktion erster Ordnung lautet [167]:

$$r = k \cdot c_{TR} \quad (\text{B.7})$$

Durch Einsetzen von Gleichung B.7 in Gleichung B.6 folgt:

$$0 = -u_z \cdot \frac{dc_{TR}}{dz} + \nu_{TR}k c_{TR} \quad (\text{B.8})$$

Trennung der Variablen und anschließende Integration liefert:

$$\int \frac{1}{c_{TR}} dc_{TR} = \frac{\nu_{TR}k}{u_z} \int dz \quad (\text{B.9})$$

$$\ln(c_{TR}) = \frac{\nu_{TR}k}{u_z} z + C \quad (\text{B.10})$$

Auflösen nach der Stoffmengenkonzentration c_{TR} und anschließendes Vereinfachen ergibt:

$$c_{TR} = e^{\nu_{TR}kz/u_z + C} = e^{\nu_{TR}kz/u_z} \cdot e^C = e^{\nu_{TR}kz/u_z} \cdot C \quad (\text{B.11})$$

Die Integrationskonstante C wird über die Bedingung der Stoffmengenkonzentration des Trioxans am Eintritt in den Reaktor ($z = 0$) bestimmt:

$$c_{TR}(z = 0) = c_{TR,E} = e^0 \cdot C = C \quad (\text{B.12})$$

Setzt man $C = c_{TR,E}$ in Gleichung B.11 ein, ergibt sich die in Kapitel 4.2.3 genannte Gleichung für die Stoffmengenkonzentration des in den Strömungsrohrreaktor eintretenden Trioxans über der Reaktorlänge z in Abhängigkeit der Temperatur:

$$c_{TR}(z) = c_{TR,E} \cdot e^{\nu_{TR}kz/u_z} \quad (\text{B.13})$$

Die Stoffmengenkonzentration des Trioxans $c_{TR,E}$ am Eintritt in den Reaktor wird über die Dichte des Trioxans ρ_{TR} bei der jeweiligen Reaktortemperatur T_R und der molaren Masse M_{TR} berechnet:

$$c_{TR,E} = \frac{\rho_{TR}(T_R)}{M_{TR}} \quad (\text{B.14})$$

Die entsprechende Dichte von Trioxan und Formaldehyd (siehe B.16) kann bei Kenntnis der molaren Massen (vgl. Tab. B.1 und Tab. B.2) über die nach ρ umgestellte thermische Zustandsgleichung idealer Gase berechnet werden [210]:

$$\rho_i = \frac{M_i p}{RT} \quad (\text{B.15})$$

Der stöchiometrische Koeffizient ν_{TR} geht aus der Reaktionsgleichung 4.5 mit $\nu_{TR} = -1$ hervor. Hierbei ist zu beachten, dass die Vorzeichen der stöchiometrischen Koeffizienten gemäß der Regel $\nu_{i,j} < 0$ für alle Edukte und $\nu_{i,j} > 0$ für alle Produkte festgelegt sind. Der stöchiometrische Koeffizient von Formaldehyd beträgt dementsprechend $\nu_{FA} = 3$.

Die Strömungsgeschwindigkeit u_z kann gemäß der Stationaritäts-Annahme über das Kontinuitätsgesetz berechnet werden. Um diese Annahme möglichst konservativ zu treffen, wird für die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit die Dichte von Formaldehyd (siehe Gl. B.15) bei der entsprechenden Reaktortemperatur verwendet:

$$u_z = \frac{\dot{m}}{\rho_{FA}(T_R) \cdot A} \quad (\text{B.16})$$

Der Rohrquerschnitt A wird mit einem Rohrrinnendurchmesser von $D_i = 8$ mm berechnet. Das entspricht dem tatsächlichen Innendurchmesser des im Reaktor verwendeten Edelstahl-Rohrs mit einem Außendurchmesser von $D_a = 10$ mm. Dieser Rohrdurchmesser wurde gewählt, um die manuelle Fertigung der Spirale zu gewährleisten. Gleichzeitig wird somit eine große Änderung des Leitungsquerschnitts und damit ein hoher Druckverlust über dem Reaktor vermieden. Die damit einhergehenden Risiken wurden bereits in Kapitel 4.2.3 erläutert. Ein wesentlich größerer Innendurchmesser D_i hätte eine geringe volumenspezifische Wärmeübertragerfläche dA_W/dV zur Folge, was sich aus Sicht der Reaktionsführung ebenfalls negativ auswirken würde [167]. Die in Gleichung 4.8 eingesetzten Werte für $k_0 = 10^{15,28 \pm 0,06} \text{ s}^{-1}$ und $E_A = 198,74 \pm 10,042 \text{ kJ}$ wurden der Literatur entnommen (Einheiten angepasst, $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4,184 \text{ J}$) [166].

Der Stoffmengenanteil x_i einer Spezies i ist definiert über die Stoffmenge n_i im Verhältnis zur Gesamtstoffmenge n [167]:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (\text{B.17})$$

Aus der Summe der stöchiometrischen Koeffizienten in der vorliegenden Reaktion geht hervor, dass die Gesamtstoffmenge n im Reaktionsverlauf zunimmt. Für die Bestimmung des Stoffmengenanteils des Trioxans n_{TR} kann zunächst folgende Beziehung verwendet werden [167]:

$$n_{TR} = c_{TR} \cdot V \quad (\text{B.18})$$

Durch die Kenntnis der ortsabhängigen Stoffmengenänderung sowie der Startstoffmenge $n_{i,0}$ des Trioxans kann damit die Reaktionslaufzahl ξ eingeführt und berechnet werden [167]:

$$\xi = \frac{(n_i - n_{i,0})}{\nu_i} \quad (\text{B.19})$$

Mit Hilfe der eingeführten Reaktionslaufzahl ξ und dem stöchiometrischen Koeffizienten von Formaldehyd $\nu_{FA} = 3$ kann dessen ortsabhängiger Stoffmengenanteil und damit auch die Gesamtstoffmenge n berechnet werden [167]:

$$n_i = n_{i,0} + \sum_{j=1}^M \nu_{i,j} \xi_j \quad (\text{B.20})$$

Setzt man die Werte von Formaldehyd ein, errechnet sich die Stoffmenge von Formaldehyd n_{FA} mit der Startstoffmenge $n_{FA,0} = 0$, dem stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{FA} = 3$ und der Anzahl der Reaktionen von $M = 1$ durch Gleichung B.20 zu:

$$n_{FA} = 3\xi_z \quad (\text{B.21})$$

B.4 Berechnung des erforderlichen Wärmestroms zum Aufheizen des Trioxans

Nachfolgend wird die Herleitung von Gleichung 4.11 aus Kapitel 4.2.3 beschrieben. Abschließend werden die Werte der eingesetzten Variablen genannt. Da es sich beim idealen Strömungsrohrreaktor um ein offenes System handelt, wird für die Berechnung des erforderlichen Wärmestroms zum Aufheizen des gasförmigen Trioxans die aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitete Leistungsbilanzgleichung für ein offenes System zugrunde gelegt [79]:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + P + \dot{m}_E \cdot \left(h_E + gz_E + \frac{1}{2}u_E^2 \right) - \dot{m}_A \cdot \left(h_A + gz_A + \frac{1}{2}u_A^2 \right) \quad (\text{B.22})$$

Hierbei steht dE/dt für die zeitliche Änderung des Energieinhalts eines Kontrollraums. Die Variable \dot{Q} ist der Wärmestrom, der die Grenze des Kontrollraums passiert und P ist die mechanische Leistung. Die letzten beiden Terme in Gleichung B.22 beschreiben die mit einem Fluidelement ein- bzw. ausgeströmte Energie. Letztere beinhaltet die spezifische Enthalpie h sowie die potentielle Energie über der Höhe z und die kinetische Energie über die Geschwindigkeit u im jeweiligen Zustand des Überschreitens der Kontrollraum-Grenze.

Im vorliegenden Fall des idealen Strömungsrohrreaktors handelt es sich um einen stationären Prozess, weshalb $\dot{m}_E = \dot{m}_A = \dot{m}$ ist. Weiterhin wird keine mechanische Leistung zu- oder abgeführt und die Änderung der potentiellen Energie ist vernachlässigbar. Schlussendlich ist bei einem stationären Fließprozess der Energieinhalt E des betrachteten Fluidelements über der Zeit t konstant, weshalb auch $dE/dt = 0$ ist. Umgestellt nach \dot{Q} vereinfacht sich Gleichung B.22 somit zu:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot \left[h_A - h_E + \frac{1}{2}(u_A^2 - u_E^2) \right] \quad (\text{B.23})$$

Die Enthalpiedifferenz $\Delta h = h_A - h_E$ ist in einem isobaren System definiert über die Änderung der spezifischen isobaren Wärmekapazität c_p in Abhängigkeit der Temperatur:

$$\Delta h = \int_{T_E}^{T_A} c_p dT \quad (\text{B.24})$$

Die molaren Wärmekapazitäten C_p von Trioxan und Formaldehyd sind für den relevanten Temperaturbereich in 100 K-Schritten dokumentiert (Einheiten angepasst, $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4,184 \text{ J}$) [213, 214] und in Abbildung B.2 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Diese molare Wärmekapazität wird über die molare Masse

B.4 Berechnung des erforderlichen Wärmestroms zum Aufheizen des Trioxans

M_{TR} (vgl. Gl. B.2) mit der folgenden Gleichung in die spezifische Wärmekapazität von Trioxan $c_{p,TR}$ umgerechnet:

$$c_{p,TR} = \frac{C_{m,p}}{M_{TR}} \quad (\text{B.25})$$

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate (LS, eng. *least squares*) wird ein Polynom dritten Grades an die Literaturwerte angenähert. Das bestimmte Integral (vgl. Gl. B.24) kann damit numerisch gelöst werden und ergibt damit die in Gleichung B.24 gesuchte Enthalpiedifferenz.

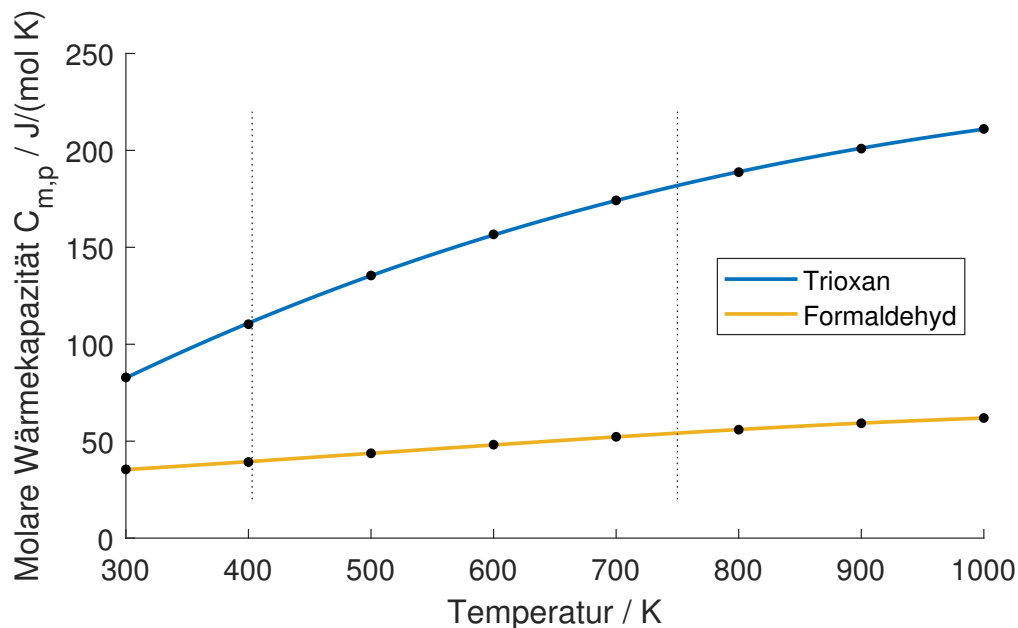


Abbildung B.2: Verlauf der molaren Wärmekapazitäten von Trioxan und Formaldehyd über der Temperatur. Die Daten für Trioxan [213] und Formaldehyd [214] wurden der Literatur entnommen und sind mit einem schwarzen Punkt gekennzeichnet. Die Integrationsgrenzen sind mit schwarz gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Die Geschwindigkeiten u_A und u_E ergeben sich in Analogie zu Gleichung B.16 über das Kontinuitätsgesetz bei der jeweiligen Temperatur des Trioxans:

$$u_{E,A} = \frac{\dot{m}}{\rho_{TR}(T_{E,A}) \cdot A} \quad (\text{B.26})$$

Damit sind alle Werte von Gleichung B.23 bekannt und der für die Erwärmung notwendige Wärmestrom \dot{Q} ergibt sich zu ca. 160 W. Die eingesetzten Werte sind in Tabelle B.3 aufgeführt.

Tabelle B.3: Zahlenwerte der in Gleichung B.23 eingesetzten Variablen.

Variable	Wert
\dot{m}	1 kg/h
$\rho_{TR}(T_E)$	2,7230 kg/m ³
$\rho_{TR}(T_A)$	1,4637 kg/m ³
A	$5,027 \cdot 10^{-3}$ m ²
u_E	2,0295 m/s
u_A	3,7755 m/s
M_{TR}	$90,08 \cdot 10^{-3}$ kg/mol
T_E	403 K
T_A	750 K
Δh	$5,7812 \cdot 10^5$ J/kg

B.5 Berechnung der Aufheizlänge

Für die Berechnung der benötigten Länge, um das gasförmige Trioxan von der Eintrittstemperatur $T_E = 403 \text{ K}$ auf die Reaktortemperatur $T_A = T_R$ zu erwärmen, wird die allgemeine Gleichung für die konvektive Wärmeübertragung verwendet [132]:

$$\dot{Q} = \alpha A_W (T_A - T_E) \quad (\text{B.27})$$

In dieser Gleichung steht α für den Wärmeübergangskoeffizient und die Temperaturen T_E bzw. T_A für die Temperaturen des Fluides am Eintritt bzw. Austritt aus dem wärmeübertragenden Rohr. Hierbei steht A_W für die wärmeübertragende Fläche und ist im Fall des vorliegenden Strömungsrohrreaktors das Produkt aus dem Rohr-Umfang und der Rohr-Länge l . Umgestellt nach der gesuchten Länge l ergibt sich die in Kapitel 4.2.3 genannte Gleichung:

$$l = \frac{\dot{Q}}{\pi d \alpha (T_R - T_{TR,E})} \quad (\text{B.28})$$

Der benötigte Wärmestrom \dot{Q} wurde bereits im vorangegangenen Kapitel B.4 berechnet. Der Wärmeübergangskoeffizient α kann über folgendes Verhältnis ausgedrückt werden [167]:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} \quad (\text{B.29})$$

Dabei ist λ der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des gasförmigen Trioxans. Die Nußelt-Zahl Nu ist eine dimensionslose Kennzahl für die Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs zwischen Festkörpern und einem strömenden Medium.

Die Berechnung von Nu hängt davon ab, welchen Aggregatzustand das strömende Fluid besitzt und ob man im Inneren des Rohrs von einer laminaren oder turbulenten Strömung ausgeht. Hierzu wird allgemein die Reynolds-Zahl Re verwendet, welche eine weitere dimensionslose Kennzahl ist, die das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften abbildet. Bis zu einer Reynolds-Zahl von $Re_{krit} \approx 2300$ kann man davon ausgehen, dass eine laminare Rohrströmung vorliegt. Weiterhin ist Re über die folgende Beziehung definiert [167]:

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d}{\eta} = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad (\text{B.30})$$

Darin ist ν die kinematische Viskosität des Fluides, welche über die Dichte im direkten Zusammenhang mit der dynamischen Viskosität steht [167]:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{B.31})$$

Die dynamische Viskosität des Trioxans wurde für die vorliegende Berechnung mit Hilfe von Cantera [20] bei der arithmetisch mittleren Temperatur T_m und der entsprechenden Dichte ρ bestimmt. Damit ergibt sich die Reynolds-Zahl zu $Re \approx 1997$, womit noch von einer überwiegend laminaren Strömung ausgegangen werden kann. Für diesen Fall (laminar durchströmte Rohre) ist Nu ein Skalar mit dem Wert 3,66 [167]. Eingesetzt in Gleichung B.28 ergibt sich die benötigte Länge zum Aufheizen des gasförmigen Trioxans zu $l = 1.174$ m.

B.6 Berechnung der Verweilzeit-Verteilungsfunktion

Nachfolgend wird die Herleitung der Gleichungen 4.13 und 4.14 aus Kapitel 4.2.3 beschrieben. Abschließend werden die eingesetzten Zahlenwerte genannt, welche zu den in Abbildung 4.9 gezeigten Graphen führen.

Eine der wichtigsten dimensionslosen Kennzahlen zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens eines chemischen Reaktors ist die Bodenstein-Zahl. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen konvektivem Stofftransport und axialer Vermischung [167]:

$$Bo = \frac{u_z L_R}{D_{e,z}} \quad (\text{B.32})$$

In Gleichung B.32 ist u_z die axiale Strömungsgeschwindigkeit. Um hierfür einen konservativen Ansatz zu verfolgen wird für die Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit eine Reaktortemperatur von $T_R = 750 \text{ K}$ und die Dichte von Trioxan verwendet (vgl. Gleichung B.26). Die Variable L_R ist in diesem Fall die Reaktorlänge und $D_{e,z}$ ist der axiale Dispersionskoeffizient. Dieser ist im Allgemeinen abhängig von strömungsmechanischen (Turbulenz, Geschwindigkeitsprofil) und stoffspezifischen (molekulare Dispersion) Systemgrößen. Um ihn beschreiben bzw. korrelieren zu können, wird die Péclet-Zahl Pe_z eingeführt [167]:

$$Pe_z = \frac{u_z l_c}{D_{e,z}} \quad (\text{B.33})$$

Durch die Einführung der Péclet-Zahl kann die Bodenstein-Zahl folgendermaßen beschrieben werden, wobei der axiale Dispersionskoeffizient $D_{e,z}$ entfällt [167]:

$$Bo = Pe_z \cdot \frac{L_R}{l_c} \quad (\text{B.34})$$

Das charakteristische Längenmaß l_c ist im Fall des idealen Strömungsrohrreaktors der Rohrdurchmesser $l_c = d$. Ausgehend von einem laminaren Strömungsregime ($Re_R \approx 745$, berechnet über Gleichung B.30 in Anhang B.5 mit $T_R = 750 \text{ K}$) gilt für die Péclet-Zahl folgende Korrelation [215]:

$$\frac{1}{Pe_z} = \frac{1}{Re \cdot Sc} + \frac{Re \cdot Sc}{192} \quad (\text{B.35})$$

Die sogenannte Schmidt-Zahl Sc ist eine dimensionslose Kennzahl für das Verhältnis zwischen diffusivem Impuls- und Stofftransport. Sie ist somit der Quotient aus der kinematischen Viskosität ν und dem molekularen Diffusionskoeffizienten D_i der Spezies i [167]:

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (\text{B.36})$$

Die kinematische Viskosität ν wird gemäß Gleichung B.31 mit der dynamischen Viskosität (berechnet mit Cantera [20]) und der Dichte ρ bei der Reaktortemperatur von $T_R = 750$ K berechnet. Damit ergibt sich die Schmidt-Zahl für den vorliegenden Fall zu $Sc \approx 0,9546$. Der molekulare Diffusionskoeffizient D_i kann bei niedrigen Drücken p über die folgende Bestimmungsgleichung mit einer Genauigkeit von ca. 4 % abgeschätzt werden [216]:

$$D_{12} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75} \left(M_1^{-1} + M_2^{-1} \right)^{1/2}}{p\sqrt{2} \left[(\sum \Delta_{v_1})^{1/3} / 3 + \sum \Delta_{v_2} \right]^{1/3}} \quad (\text{B.37})$$

Für den vorliegenden Fall beschreibt der Indizes 1 die Stoffeigenschaften von Formaldehyd und der Indizes 2 die Stoffeigenschaften von Trioxan. Die Variable Δ_v steht für das Diffusionsvolumen, welches für beide Stoffe über die jeweiligen Atombeiträge ($C = 15,9$; $H = 2,31$; $O = 6,11$) bestimmt werden kann [169]. Die molaren Massen sind bekannt (vgl. Tabellen B.1 und B.2) und die eingesetzte Temperatur beträgt erneut $T_R = 750$ K. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich durch Einsetzen der entsprechenden Werte zu $D_{12} = 4.2494 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

Damit sind alle dimensionslosen Kennzahlen beschreibbar und die Bodenstein-Zahl ergibt sich für den vorliegenden Fall zu $Bo \approx 111$. Die jeweiligen Zahlenwerte sind in Tabelle B.4 zusammengestellt.

Tabelle B.4: Zahlenwerte der Variablen die für die Berechnung der Bodenstein-Zahl benötigt werden.

Variable	Wert
u_z	3,7755 m/s
L	3,297 m
d	0,008 m
Re	744,565
Sc	0,9546
Pe	0,27
ν	$4,0567 \cdot 10^{-5}$ Pa s
D_{12}	$4,2494 \cdot 10^{-5}$ m ² /s
T	750 K
p	1,01325 bar
Δ_{v_1}	26,63
Δ_{v_2}	79,89
Bo	111,2837

Für die Beschreibung der Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$ wird die allgemeine Bilanzgleichung (vgl. Gl. 4.6) um den Dispersionsterm erweitert und ergibt damit (vgl. Gl. 4.12 in Kapitel 4.2.3):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u_z \cdot c_i)}{\partial z} + D_{e,z} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \sum_{j=1}^M \nu_{i,j} r_j \quad (\text{B.38})$$

Unter Verwendung der konservativen Annahme, dass die in den Strömungsrohrreaktor eintretenden Substanz nicht reagiert und sich damit auch die Geschwindigkeit u_z nicht ändert, vereinfacht sich Gleichung B.38 zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{e,z} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (\text{B.39})$$

Der Term mit u_z ist nicht in Gleichung B.39 enthalten, weil man für die vorliegende Betrachtung von einem mit u_z bewegten Koordinatensystem ausgeht. Die Lösung der partiellen Differentialgleichung lautet entsprechend [217]:

$$F(t) = F(t/\tau) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{Bo}}{2} \cdot \frac{1 - t/\tau}{\sqrt{t/\tau}} \right) \right) \quad (\text{B.40})$$

Die individuelle Verweilzeit eines Fluidelements ist mit t bezeichnet wobei τ die fluiddynamische Verweilzeit des gesamten Fluids im Strömungsrohrreaktor beschreibt. Diese ergibt sich über die Reaktorlänge L_R und die Strömungsgeschwindigkeit u_z [167]:

$$\tau = \frac{L_R}{u_z} \quad (\text{B.41})$$

In Gleichung B.40 steht erf für die Fehlerfunktion, welche allgemein definiert ist [167]:

$$erf(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx \quad (\text{B.42})$$

Differenziert man Gleichung B.40 nach der Zeit t erhält man die Gleichung für die Verweilzeit-Verweilungsfunktion $E(t/\tau)$ [167]:

$$E(t/\tau) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{Bo}}{\pi \cdot t/\tau} \cdot \exp\left(-Bo \cdot \frac{(1 - t/\tau)^2}{4 \cdot t/\tau}\right) \quad (\text{B.43})$$

Trägt man beide Funktionen über t/τ für die zuvor berechnete Bodenstein-Zahl auf, erhält man die in Abbildung 4.9 im Kapitel 4.2.3 gezeigten Funktionsverläufe.

B.7 Berechnung des erforderlichen Wärmestroms für eine isotherme Reaktionsführung

In diesem Kapitel wird die Herleitung des benötigten Wärmestroms für eine isotherme Reaktionsführung beschrieben. Ausgehend vom ersten Hauptsatz der Thermodynamik für ein offenes, isothermes System, bei dem keine Arbeit geleistet wird, erhält man [210]:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta_R H \quad (\text{B.44})$$

Hierbei beschreibt Q_p die isobare Reaktionswärme, die im Fall einer endothermen Reaktion der Umgebung des Kontrollraums entzogen wird bzw. zugeführt werden muss. Sie ist gleich der sogenannten Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, die sich aus der Enthalpiedifferenz zwischen dem Zustand 1 (H_1) und dem Zustand 2 (H_2) des Kontrollraums ergibt. Da es sich bei der vorliegenden Reaktion um unterschiedliche Stoffe (Trioxan und Formaldehyd) mit unterschiedlichen Enthalpien handelt, müssen diese für die Differenzbildung auf den gleichen Enthalpie-Nullpunkt bezogen werden. Hierfür wird die molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H_i^0$ einer Spezies i eingeführt, welche für die Standard-Bedingungen $T_0 = 298,15 \text{ K}$ und $p_0 = 1 \text{ bar}$ definiert [210] ist. Die Standardreaktionsenthalpie kann damit aus den molaren Standardbildungsenthalpien der Edukte (Trioxan) und Produkte (Formaldehyd) berechnet werden [167]:

$$\Delta_R H_{(T_0)}^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \Delta_f H_{i,(T_0)}^0 \quad (\text{B.45})$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i für eine vollständig ablaufende Reaktion sind bekannt (vgl. Reaktionsgleichung 4.5 in Kap. 4.2.2). Die Standardbildungsenthalpien von Trioxan ($-111,32 \text{ kJ/mol}$) und Formaldehyd ($-115,897 \pm 6,3 \text{ kJ/mol}$) sind für T_0 in der Literatur dokumentiert [218, 219]. Da die vorliegende Reaktion jedoch nicht bei der Standardtemperatur $T_0 = 298,15 \text{ K}$ sondern bei $T_R = 750 \text{ K}$ abläuft, muss die Standardreaktionsenthalpie noch auf die Reaktionstemperatur umgerechnet werden. Unter Annahme eines Idealgasverhaltens ist die Reaktionsenthalpie nicht vom Druck abhängig, weshalb nur die Änderung der molaren Wärmekapazität $C_{m,p}$ bei konstantem Druck berücksichtigt werden muss. Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ bei der Reaktortemperatur T_R ergibt sich damit zu [167]:

$$\Delta_R H_{(i,T_R)}^0 = \Delta_R H_{(i,T_0)}^0 + \int_{T_0}^{T_R} \Delta_R C_{m,p} \cdot dT \quad (\text{B.46})$$

Die Änderung der Wärmekapazität im Verlauf der Reaktion berechnet sich über die Summe der mit dem jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten multiplizierten molaren Wärmekapazität der Spezies i [167]:

$$\Delta_R C_p = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot C_{p,i} \quad (\text{B.47})$$

Die molaren Wärmekapazitäten für Trioxan und Formaldehyd wurden bereits für die Ermittlung des erforderlichen Wärmestroms zum Aufheizen des Trioxans ermittelt und durch ein Polynom dritten Grades angenähert. Damit kann die Summe $\Delta_R C_p$ gebildet und das bestimmte Integral numerisch gelöst werden. Die Standardreaktionsenthalpie berechnet sich damit zu $\Delta_R H_{TR}^0 = -116,479 \text{ kJ/mol}$. Multipliziert man den Betrag der auf die Stoffmenge bezogenen Standardreaktionsenthalpie bzw. Reaktionswärme mit dem molaren Stoffstrom \dot{N} , erhält man den für eine isotherme Reaktionsführung zuzuführenden (endothermen) Wärmestrom (vgl. Gl. 4.18). Der molare Stoffstrom des Reaktors berechnet sich mit:

$$\dot{N} = \frac{\dot{M}}{M_{TR}} \quad (\text{B.48})$$

Nach Einsetzen aller Werte errechnet sich der erforderliche Wärmestrom für eine isotherme Reaktionsführung damit zu $\dot{Q}_R = 359 \text{ W}$.

Anhang C

Einstellungen und Parameter

C.1 Simulation

Tabelle C.1: Simulations-Parameter bei der Berechnung der experimentellen twin-flame mit dem Äquivalenzverhältnis $\Phi = 0,90$.

Parameter	Wert
Reaktionsmechanismus	ELTE [36]
Objekt	CounterflowTwinPremixedFlame
Transportmodell	Multikomponenten- Diffusionskoeffizienten
Ausström-Temperatur	473 K
Massenstrom Luft	$4,0566 \cdot 10^{-4}$ kg/s
Massenstrom Brennstoff	$3,7840 \cdot 10^{-5}$ kg/s
Massenstromdichte Gesamt	$3,9214$ kg/(m ² s)

Tabelle C.2: Differentielle Rayleigh-Wirkungsquerschnitte im Verhältnis zu N₂.

Spezies	Wert	Quelle
C ₂ H ₅ OH	8,0026	[30]
CH ₃ CHO	6,7971	[30]
CH ₂ O	6,50	[130]
C ₂ H ₆	6,2984	[30]
C ₂ H ₄	5,8029	[30]
CO ₂	2,3907	[30]
CH ₄	2,1337	[30]
CH ₃	1,577	[30]
OH	1,4859	[30]
CO	1,2446	[30]
N ₂	1	[30]
O ₂	0,8592	[30]
H ₂ O	0,6946	[30]
H ₂	0,2124	[30]
O	0,1713	[30]
H	0,1479	[30]

C.2 Experiment

Tabelle C.3: Experiment-Parameter bei der Untersuchung der jeweiligen Flammenkonfiguration.

Parameter	$\phi = 0.90$	$\phi = 1.25$	$\phi = 3.50$
Anzahl der Laserpulse	13149	6726	3738
Gemittelte Laserenergie	815,20 mJ	809,78 mJ	813,54 mJ
σ Laserenergie	5,98 mJ	6,18 mJ	5,86 mJ
Belichtungszeit Raman	2640 s	1900 s	750 s
Belichtungszeit Rayleigh	15 ms	15 ms	15 ms
Blendenzahl Raman LD	f/13	f/11	f/6.7
Massenstrom Coflow	0,05311 kg/h	0,05311 kg/h	0.05312 kg/h
Massenstrom Brennstoff	0,00227 kg/h	0,00330 kg/h	0.00278 kg/h
Massenstrom Luft	0,02434 kg/h	0,02550 kg/h	0.00764 kg/h

Tabelle C.4: Experiment-Parameter bei der Untersuchung der temperaturabhängigen Raman-Spektren.

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₄ O	CH ₂ O
HSG 632.8					
t_{exp} [s]	0,9	1,4	4,5	3,5	1,2
x_i HC [%]	5	5	10	10	5
x_i Stickstoff [%]	15	15	10	10	10
x_i Helium [%]	80	80	80	80	85
Frames [-]	200	200	100	100	100
Spektren [-]	10	8	5	11	5
T_{min} [K]	306	300	446	425	519
T_{max} [K]	899	878	846	923	876
HDG 631					
t_{exp} [s]	0,32	0,68	4,8	3,5	1,2
x_i HC [%]	10	10	10	10	5
x_i Stickstoff [%]	5	5	10	10	10
x_i Helium [%]	85	85	80	80	85
Frames [-]	100	100	50	150	100
Spektren [-]	10	8	7	7	5
T_{min} [K]	302	299	416	400	443
T_{max} [K]	995	898	934	873	886
HDG 573					
t_{exp} [s]	30	0,6	25	25	30
x_i HC [%]	15	15	20	20	5
x_i Stickstoff [%]	5	5	10	10	10
x_i Helium [%]	80	80	70	70	85
Frames [-]	10	100	10	10	5
Spektren [-]	8	7	7	6	5
T_{min} [K]	322	299	441	360	478
T_{max} [K]	943	894	826	873	856

Tabelle C.5: Temperaturen aller zur Strömungsrohrreaktor-Anlage gehörenden Geräte und Bauteile während dem Versuchs-Betrieb.

Gerät	Temperatur
Einfüll-Trichter	95 °C
Reservoir	90 °C
Magnetrührer	95 °C
Leitungen Dosiersystem	95 °C
Spritzenpumpe	90 °C
Entlüftungsleitung Dosiersystem	85 °C
Transferleitungen zu Verdampfer	100 °C
Entlüftungsleitung Verdampfer	85 °C
Temperiergerät Verdampfer	75 °C
Verdampfer	130-150 °C
Heizschlauch Stickstoff	200 °C
Leitungen Verdampfersystem	145 °C
Heizschlauch Reaktor	145 °C
Wirbelbettbad	450-460 °C
Heizschlauch Gaserhitzer	130 °C
T-Stück Gaserhitzer	130 °C

Anhang D

Ergänzende Ergebnisse

D.1 Raman-Spektren und zugehörige Schwingungsmoden

D.1.1 Reaktionspfade

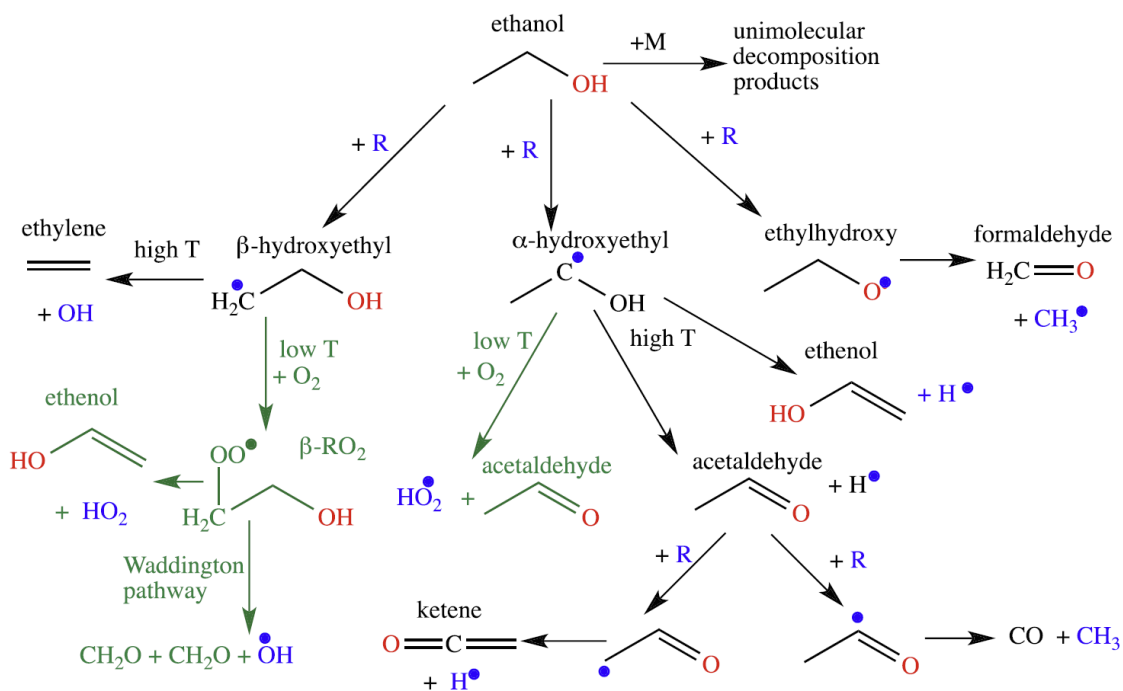
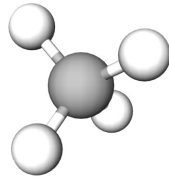


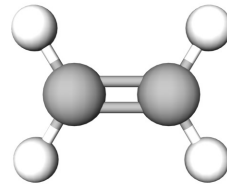
Abbildung D.1: Diagramm der Reaktionspfade bei der Verbrennung von Ethanol (mit Genehmigung¹ von Elsevier entnommen aus [21]). Schwarz: Hoch-Temperatur-Pfade. Grün: Niedrig-Temperatur-Pfade. Blau: Radikale.

¹ Lizenz 5430210406788.

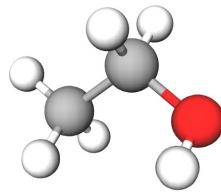
D.1.2 Molekülstrukturen



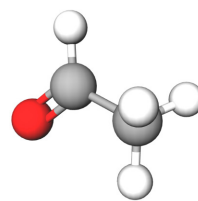
Methan



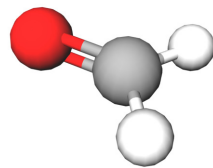
Ethylen



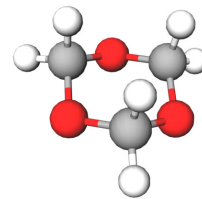
Ethanol



Acetaldehyd



Formaldehyd



Trioxan

Abbildung D.2: 3D-Molekülstrukturen der untersuchten Kohlenwasserstoffe (erstellt² mit [193]).
Grau: Kohlenstoff-Atom. Weiß: Wasserstoff-Atom. Rot: Sauerstoff-Atom.

² Lizenz: GNU AGPL Version 3, 19. November 2007.

D.1.3 Methan

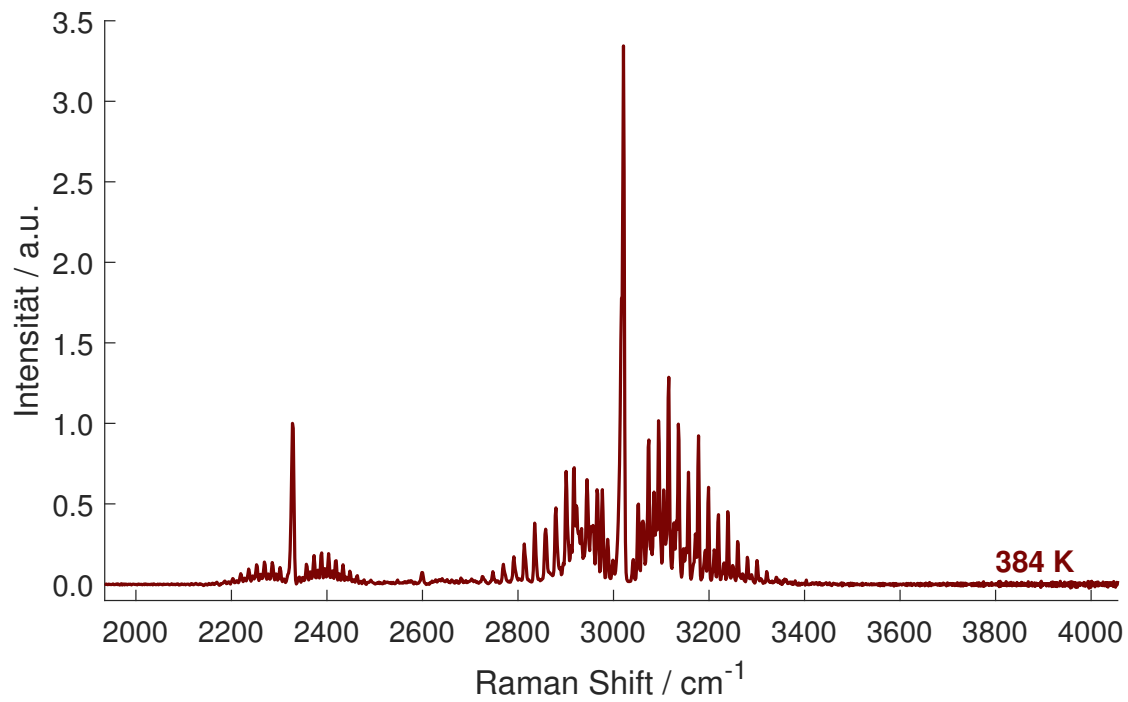


Abbildung D.3: LD Raman-Spektrum von Methan im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen, skaliert auf die höchste Stickstoff-Intensität. Dargestellt ist der p-polarisierte Anteil der Raman-Streuung.

Tabelle D.1: Schwingungsmoden und zugehörige Raman-Shifts von Methan.

Mode	Typ	Experiment [cm ⁻¹]	Literatur [cm ⁻¹]	Quelle
ν_1	Sym. stretch	2916,69	2917,0	[190, 220]
			2916,5	[43, 221]
			2917,3	[45]
			2917,849	[191]
ν_2	Antisym. bend 2fach entartet	1534,71	1533,6	[43, 190]
			1536,2	[45]
			1535	[220]
			1533,33	[53, 221]
ν_3	Antisym. stretch 3fach entartet	3020,89	3019,5	[45, 190]
			3018,7	[43]
			3019,49	[221]
			3018,53	[53]
ν_4	Antisym. bend 3fach entartet	1307,88	1310,76	[53, 221]
			1306	[45]
Oberton				
$2\nu_2$	Antisym. bend	3070,04	3070,3	[45]
$2\nu_4$	Antisym. bend	2583,13	2583	[45]

D.1.4 Ethylen

Tabelle D.2: Schwingungsmoden und zugehörige Raman-Shifts von Ethylen.

Mode	Typ	Experiment [cm ⁻¹]	Literatur [cm ⁻¹]	Quelle
ν_1	Sym. CH ₂ stretch	3020,97	3021,85	[50]
			3022,03	[42]
			3020,3	[44]
			3020	[222]
			3026,4	[190]
ν_2	CC stretch	1625,65	1626,17	[49]
			1622,6	[44, 190]
			1623	[220]
ν_3	CH ₂ scissor	1342,75	1343,309	[49]
			1343,54	[42]
			1342,3	[44]
			1342,2	[190]
ν_5	Antisym. CH ₂ stretch	3082,97	3083,178	[50]
			3083,36	[42]
ν_6	CH ₂ rock	1225,43	1225,258	[49]
			1236	[190]
Oberton				
$2\nu_2$		3240,53	3240,5	[44]
$2\nu_{10}$		1605,51	1605,8	[44]
$2\nu_{12}$		2879,03	2880,8	[44]

D.1.5 Ethanol

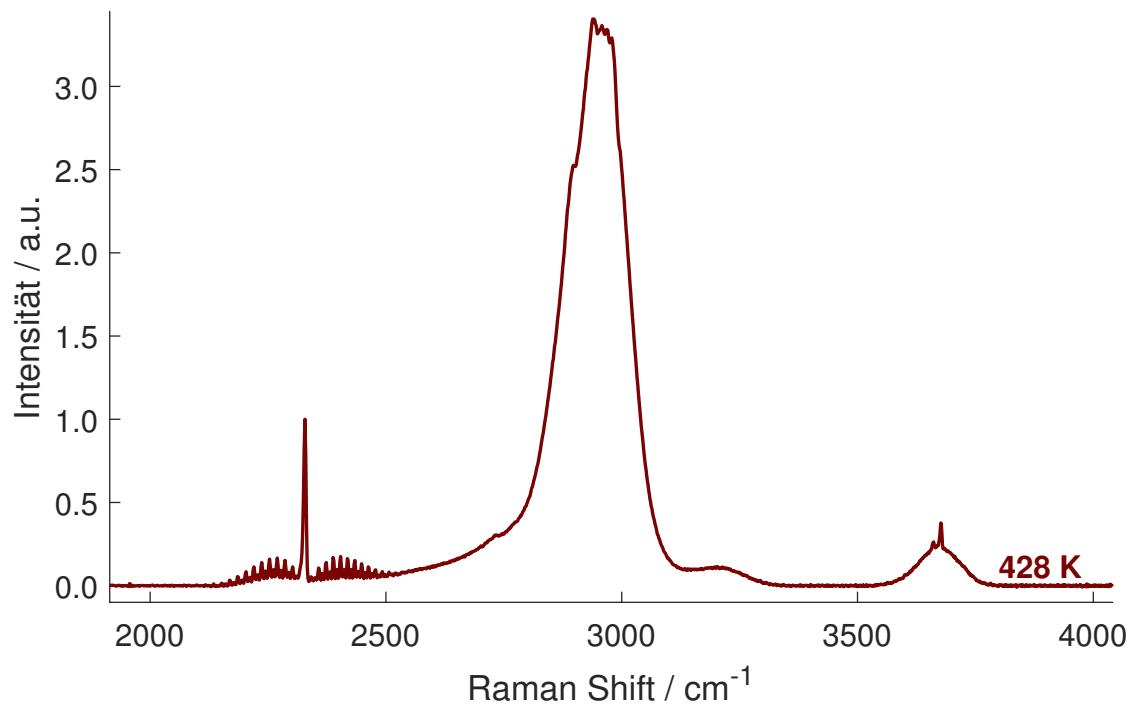


Abbildung D.4: LD Raman-Spektrum von Ethanol im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen, skaliert auf die höchste Stickstoff-Intensität. Dargestellt ist der p-polarisierte Anteil der Raman-Streuung.

Tabelle D.3: Schwingungsmoden und zugehörige Raman-Shifts von Ethanol³.

Band	Typ	Experiment	Literatur	Quelle
		[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	
1	Sym. CH ₂ stretch und CH ₃ Fermi Resonanz	2884,74	2882	[39]
			2880	[194]
2	Antisym. CH ₂ und sym. CH ₃ stretch	2938,38	2938	[39]
			2943	[222]
			2930	[194]
3	CH ₂ Fermi Resonanz und antisym. CH ₃ stretch	2982,97	2983	[39]
			2971	[194]
4	Sym. CCO stretch	902,821	880	[194]
5	Antisym. CCO stretch	1045,37	1049	[194]
6	CH ₃ rock und COH deformation	1105,81	1100	[194]
7	CH ₂ wagging	1263,16	1279	[194]
8	CH ₂ wagging und sym. CH ₃ deformation	1384,98	1380	[194]
9	CH ₂ deformation	1478,77	1484	[194]
gauche	OH stretch	3660,27	3660	[38]
trans	OH stretch	3676,84	3677	[38]

³ Die Raman-Shifts und Zuordnung von Schwingungen der Banden 4 bis 9 wurden mittels Hyper-Raman-Spektroskopie in flüssigem Ethanol gemessen und dienen aufgrund der unterschiedlichen Auswahlregeln nur als Anhaltspunkte [194].

D.1.6 Acetaldehyd

Tabelle D.4: Schwingungsmoden und zugehörige Raman-Shifts von Acetaldehyd⁴.

Mode	Typ	Experiment [cm ⁻¹]	Literatur [cm ⁻¹]	Quelle
ν_1	Deg. CH ₃ stretch	3012,29	3001 3014	[190] [56]
ν_2	Sym. CH ₃ stretch	2925,90	2917 2923	[190] [56]
ν_3	CH stretch	2849,01	2843 2716	[190] [56]
ν_4	CO stretch	1747,29	1714 1743	[190] [56]
ν_5	Deg. CH ₃ deformation	1431,16	1426 1433	[190] [56]
ν_6	CH bend	1394,52	1391 1395	[190] [56]
ν_7	Sym. CH ₃ deformation	1350,64	1342 1352	[190] [56]
ν_8	CC stretch	1112,96	1109 1114	[190] [56, 223]
ν_9	CH ₃ rock	918,743	911 867	[190] [56]
ν_{10}	CCO deformation	-	512	[190]
ν_{11}	Deg. CH ₃ stretch	2952,59	2964 2966	[190] [56]
ν_{12}	Deg. CH ₃ deformation	1431,16	1426 1433	[190] [56]
ν_{13}	CH ₃ rock	874,638	885	[190]

⁴ Die angegebenen Raman-Shift Werte gelten für flüssiges Acetaldehyd.

D.1.7 Trioxan

Tabelle D.5: Schwingungsmoden und zugehörige Raman-Shifts von Trioxan⁵.

Band	Typ	Experiment [cm ⁻¹]	Literatur [cm ⁻¹]	Quelle
1	CH stretch	3030,15	3030	[184]
			3031	[188]
2	CH stretch	2851,05	2852	[184]
			2853	[188]
3	CH stretch	2788,94	2776	[184]
			2792	[188]
4	CH stretch	2740,61	2741	[184]
			2744	[188]
5	-	2699,15	2702	[184, 188]
6	-	2605,85	2598	[184, 188]
7	-	2581,43	2584	[184]
			2583	[188]
8	ring breathing	980,486	978	[184]
			975	[188]

⁵ Die angegebenen Raman-Shift Werte gelten für das IR-Absorptions-Spektrum von gasförmigem Trioxan.

D.1.8 Formaldehyd

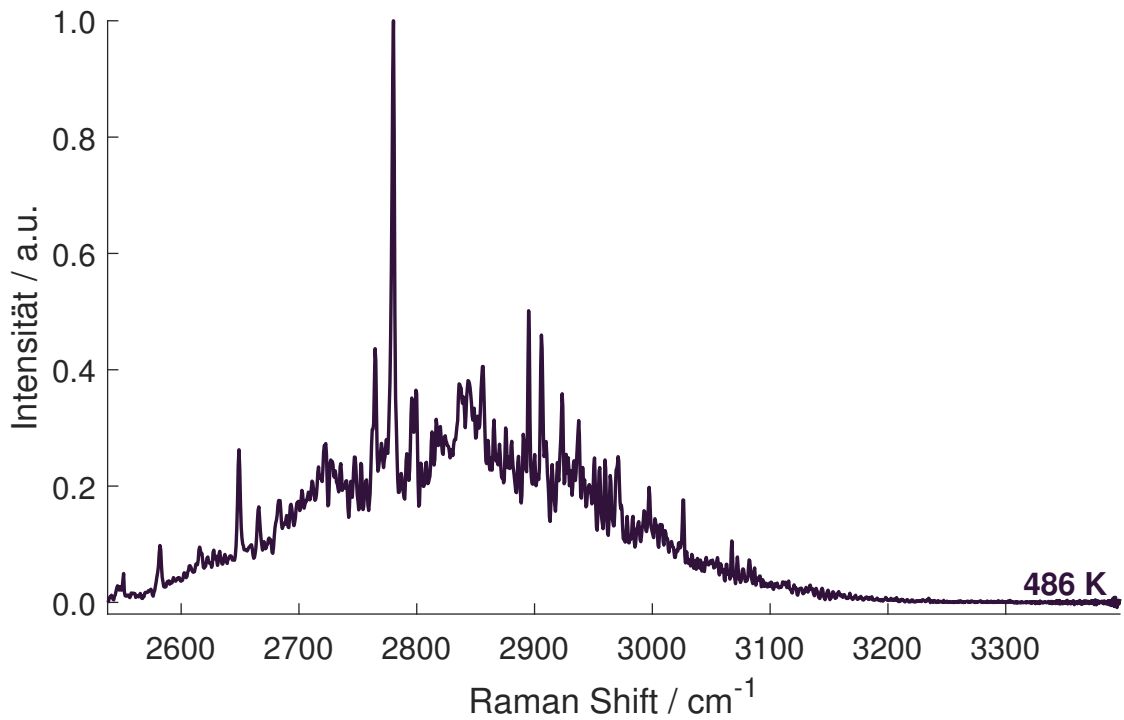


Abbildung D.5: HD Raman-Spektrum von Formaldehyd im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen, skaliert auf die höchste Formaldehyd-Intensität. Dargestellt ist der p-polarisierte Anteil der Raman-Streuung.

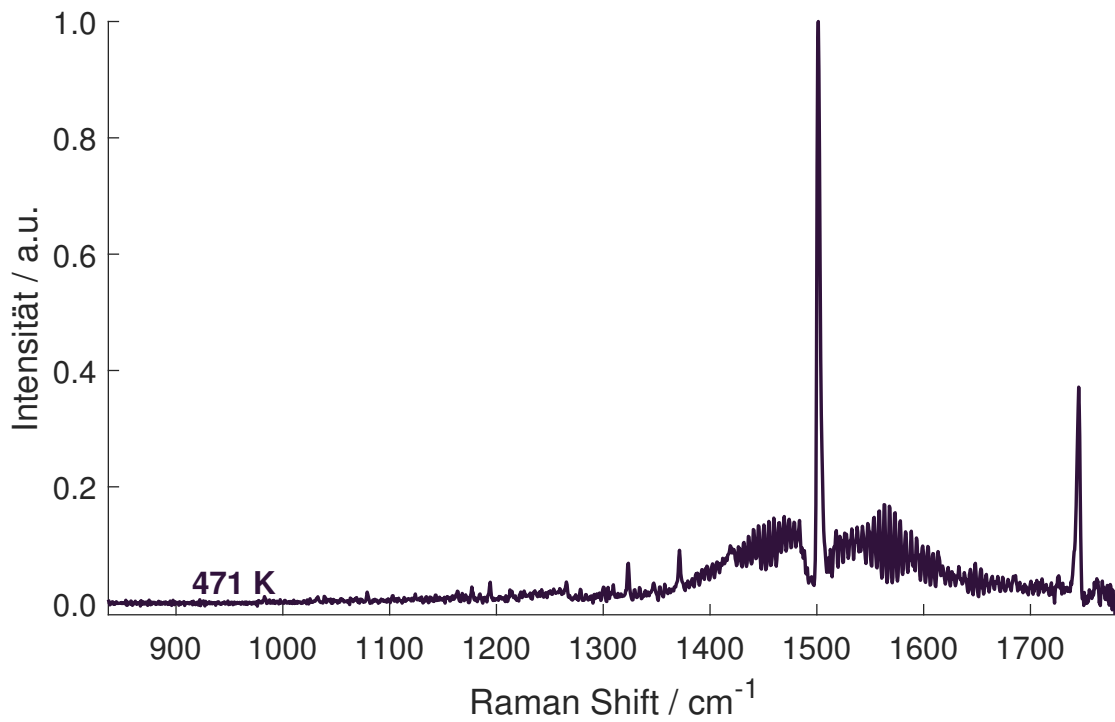


Abbildung D.6: HD Raman-Spektrum von Formaldehyd im Raman-Shift Bereich der Biegeschwingungen, skaliert auf die höchste Formaldehyd-Intensität. Dargestellt ist der p-polarisierte Anteil der Raman-Streuung.

Tabelle D.6: Schwingungsmoden und zugehörige Raman-Shifts von Formaldehyd.

Mode	Typ	Experiment [cm ⁻¹]	Literatur [cm ⁻¹]	Quelle
ν_1	Sym. CH ₂ stretch	2780,92	2781,6	[190]
			2782,457	[195, 196, 224]
			2780	[60]
			2783	[59]
ν_2	CO stretch	1745,15	1742,3	[190]
			1746,009	[59, 196]
			1748	[60]
ν_3	CH ₂ scissor	1501,33	1499,7	[190]
			1500,175	[58, 196]
			1507	[60]
			1500,2	[59, 195]
ν_4	CH ₂ rocking	1177,58	1167,256	[195, 196]
			1167	[59]
			1180	[60]
ν_5	Antisym. CH stretch	2847,45	2843,323	[196]
			2847	[60]
			2843,3	[195]
			2856	[59]
ν_6	CH ₂ rocking	1278,55	1257	[60]
			1249,1	[195]
			1291	[59]
$\nu_2 + \nu_6$	-	3000,63	3000,066	[196, 224]
			3004	[60]
Oberton				
$2\nu_2$		3469,95	3471,721	[196]
			3471,718	[225]

D.1.9 Ethan

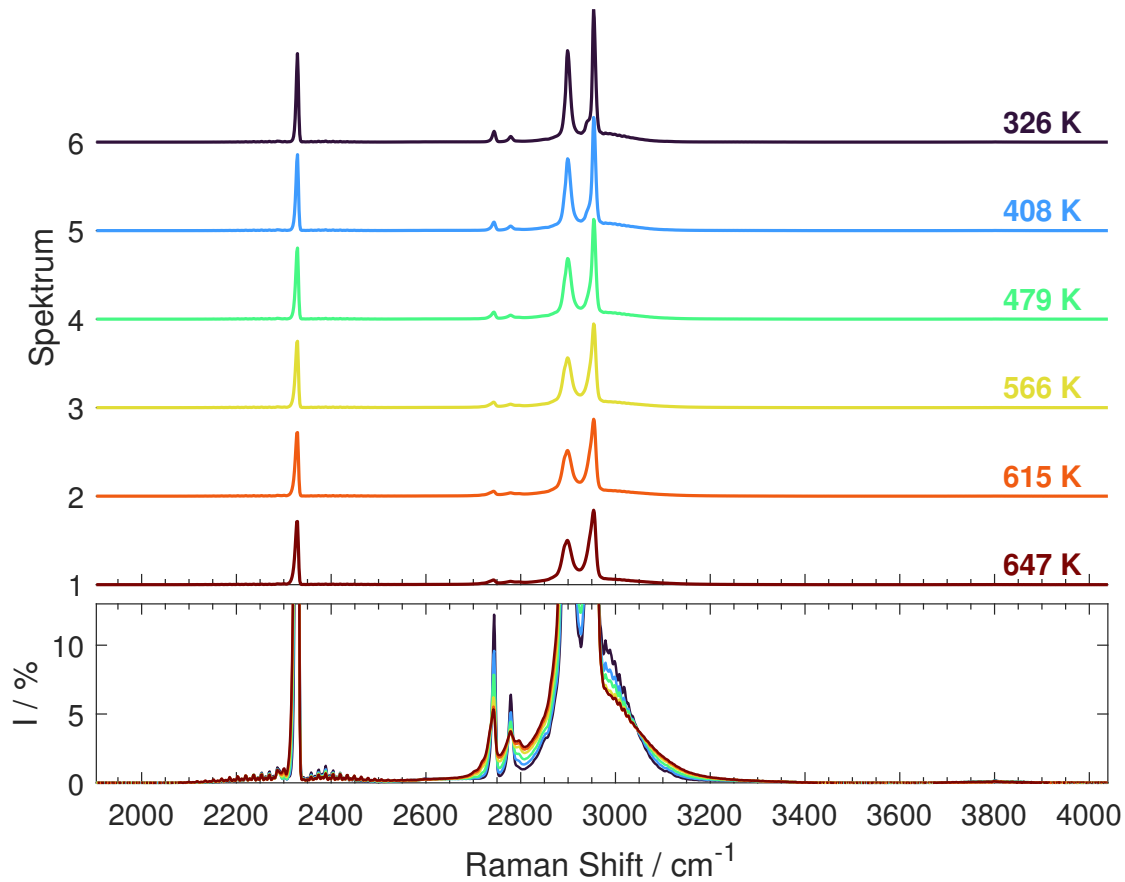


Abbildung D.7: LD Raman-Spektren von Ethan im Raman-Shift Bereich der Streckschwingungen. Oben: Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen, vertikal verschoben. Unten: Raman-Spektren vergrößert auf 13 % der höchsten Stickstoff-Intensität.

Abbildung D.7 zeigt das Raman-Spektrum von Ethan im stretch Bereich (LD) für verschiedene Temperaturen. Die Verteilung der Stoffmengenanteile beträgt hierbei für alle Temperaturen 5 % Ethan, 15 % Stickstoff und 80 % Helium. Die gezeigten Spektren sind jeweils über 100 Frames gemittelt, wobei jeder Frame mit einer Belichtungszeit von 3 s detektiert wurde. Der Temperaturbereich der Charakterisierung erstreckt sich über 6 Setpoints zwischen 326 und 647 K.

Tabelle D.7: Schwingungsmoden und zugehörige Raman-Shifts von Ethylen.

Mode	Typ	Experiment [cm ⁻¹]	Literatur [cm ⁻¹]	Quelle
ν_1	Sym. CH ₃ stretch	2953,79	2953,7 2954,0	[190, 226] [227]
Oberton				
$2\nu_2$		2779,16	2779	[47]
$2\nu_6$		2743,88	2744	[47]
$2\nu_8^6$		2898,82	2899	[47]

⁶ Fermi-Resonanz mit ν_1 .

D.2 Chemilumineszenz der twin-flame mit dem Äquivalenzverhältnis $\Phi = 1,25$

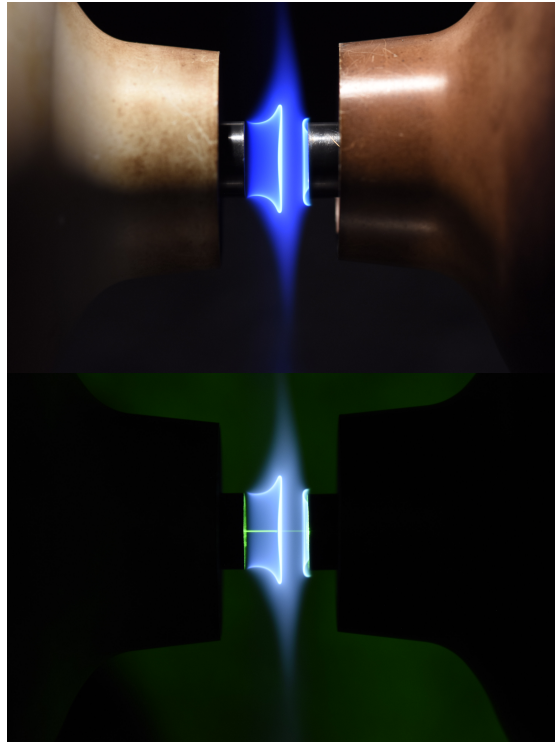


Abbildung D.8: Fotografische Aufnahme der Chemilumineszenz der twin-flame mit dem Äquivalenzverhältnis $\Phi = 1,25$. Oben: Brenner- und Düsen-Konturen (durch eingeschaltete, externe Lichtquelle). Unten: Laserstrahl. Nikon D5600, Belichtungszeit $t_{exp} = 1/25$ s, Blendenzahl $f/5.6$, ISO 500.

D.3 Cantera Temperatur-Bestimmung

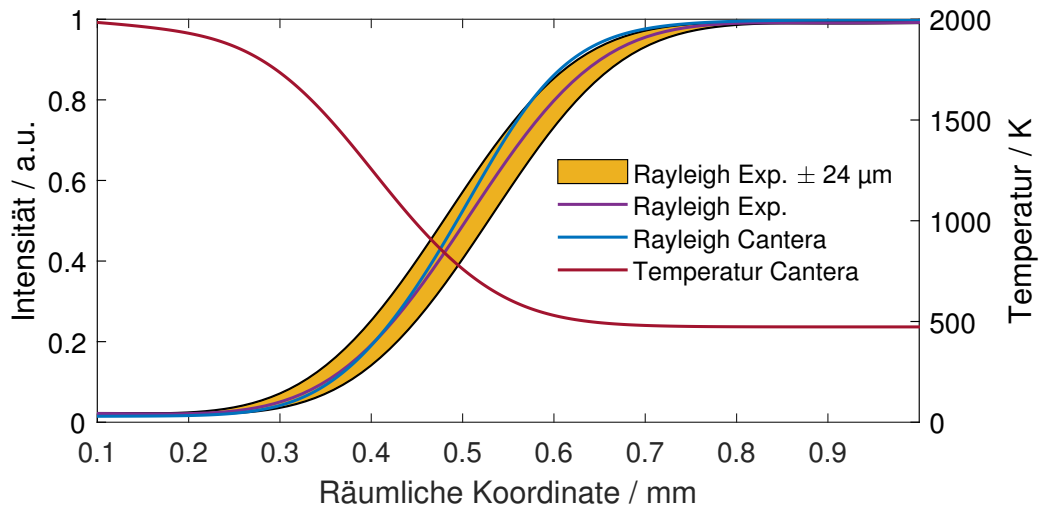


Abbildung D.9: Temperaturbestimmung der twin-flame mit dem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 1,25$. Ordinate rechts: Temperatur der Cantera Simulation. Ordinate links: Normierte und gemittelte Intensität des experimentellen sowie simulierten Rayleigh-Signals.

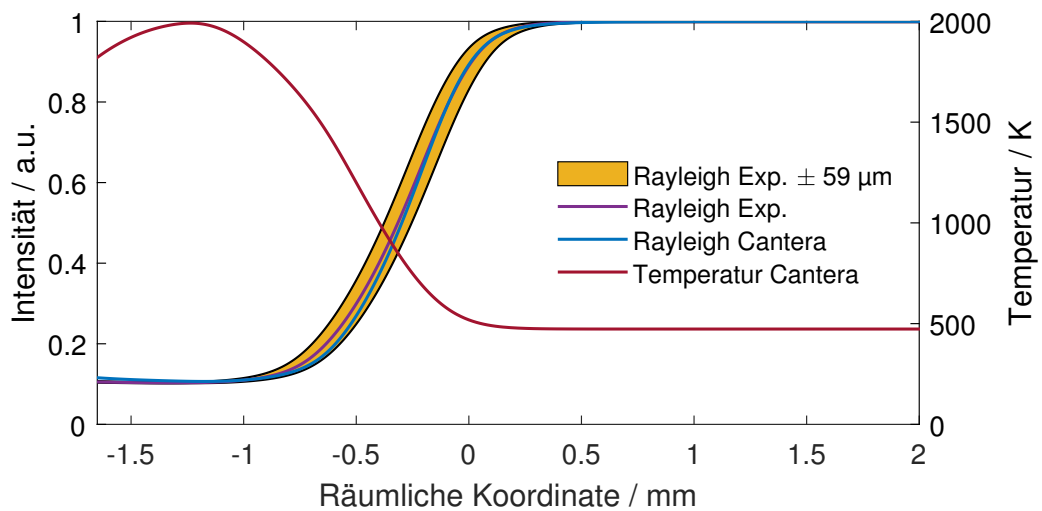


Abbildung D.10: Temperaturbestimmung der Gegenstromflamme mit dem Äquivalenzverhältnis von $\Phi = 3,50$. Ordinate rechts: Temperatur der Cantera Simulation. Ordinate links: Normierte und gemittelte Intensität des experimentellen sowie simulierten Rayleigh-Signals.

D.4 Detektion der Intermediate in einer twin-flame und Gegenstromflamme

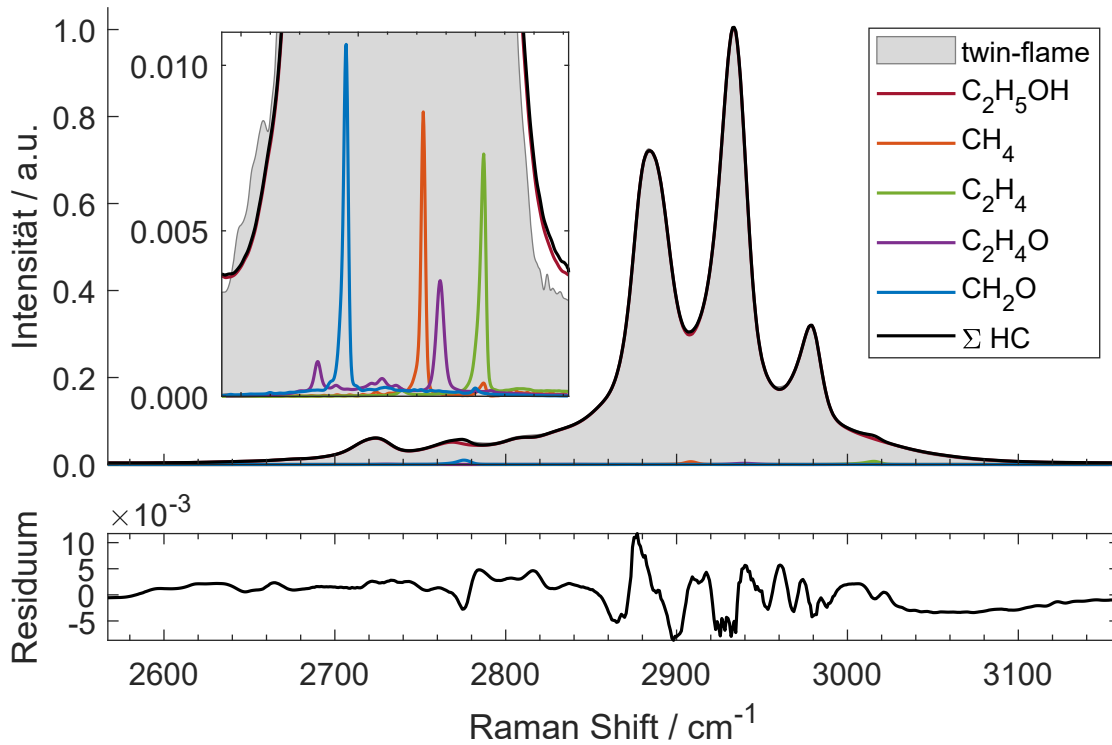


Abbildung D.11: Twin-flame Raman-Spektrum bei einer Temperatur von 529 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 1,25$, graue Fläche). Die Raman-Spektren der Intermediate mit niedriger Intensität sind in einem skalierten Ausschnitt gezeigt. Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

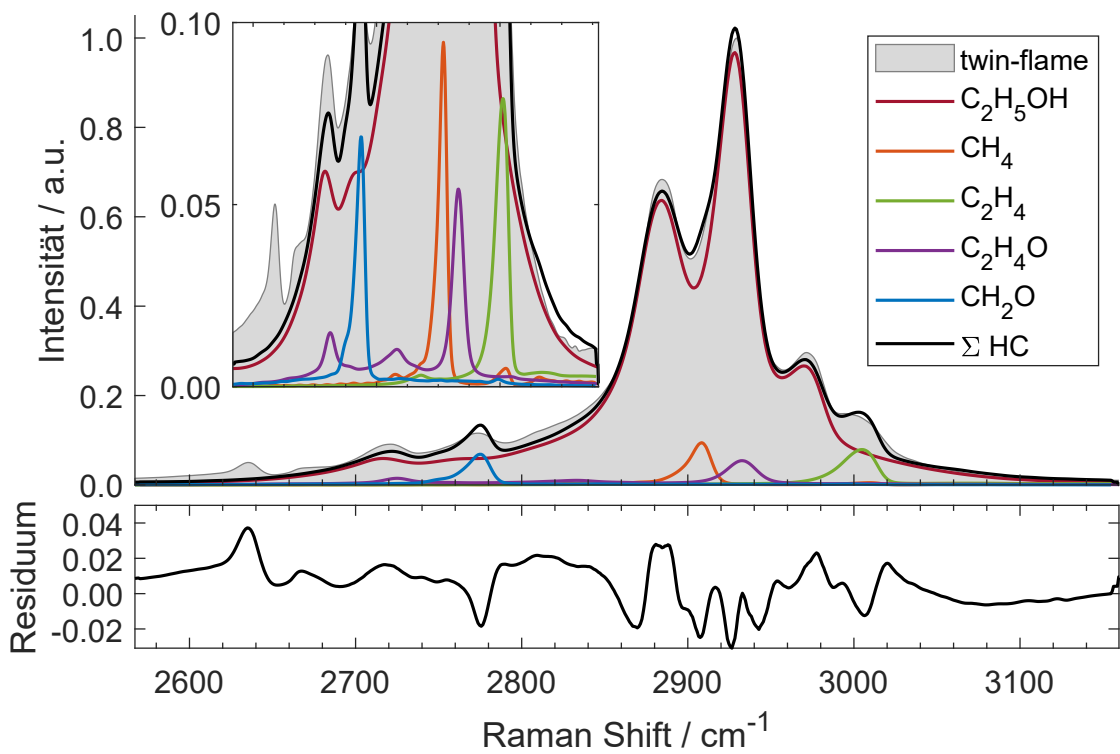


Abbildung D.12: Twin-flame Raman-Spektrum bei einer Temperatur von 1064 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 1,25$, graue Fläche). Die Raman-Spektren der Intermediate mit niedriger Intensität sind in einem skalierten Ausschnitt gezeigt. Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

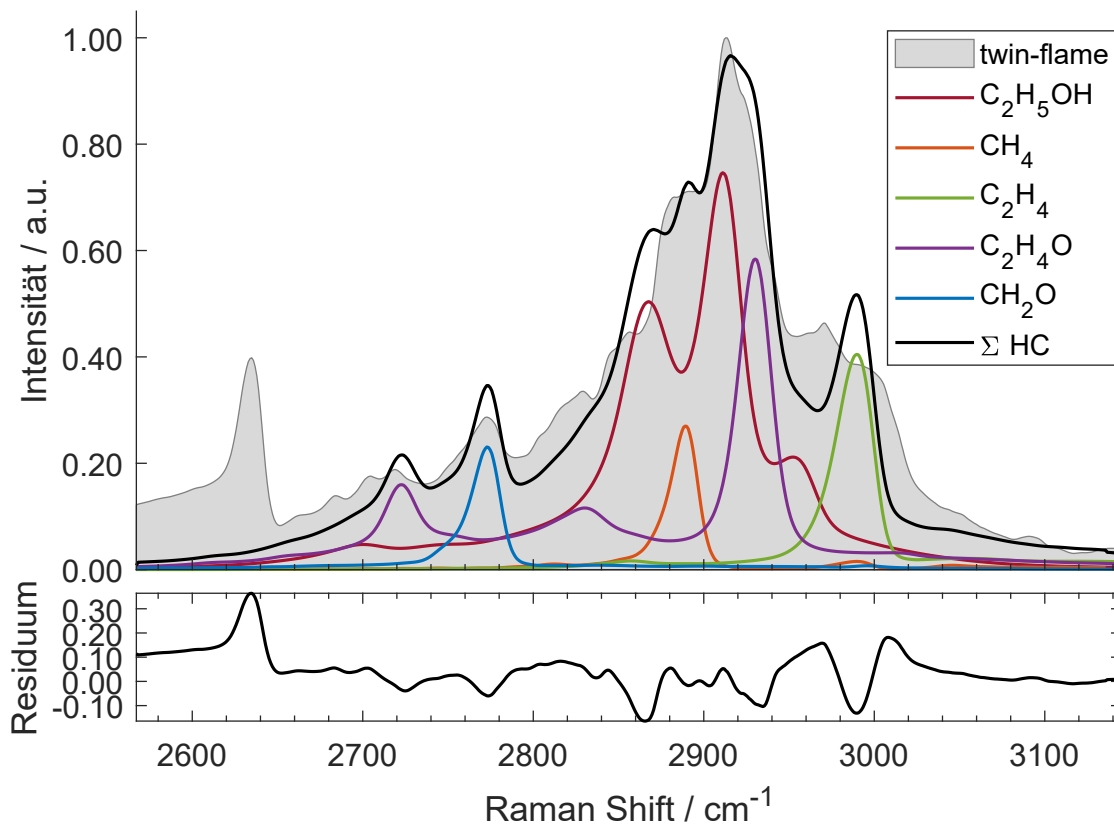


Abbildung D.13: Twin-flame Raman-Spektrum bei einer Temperatur von 1678 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 1,25$, graue Fläche). Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

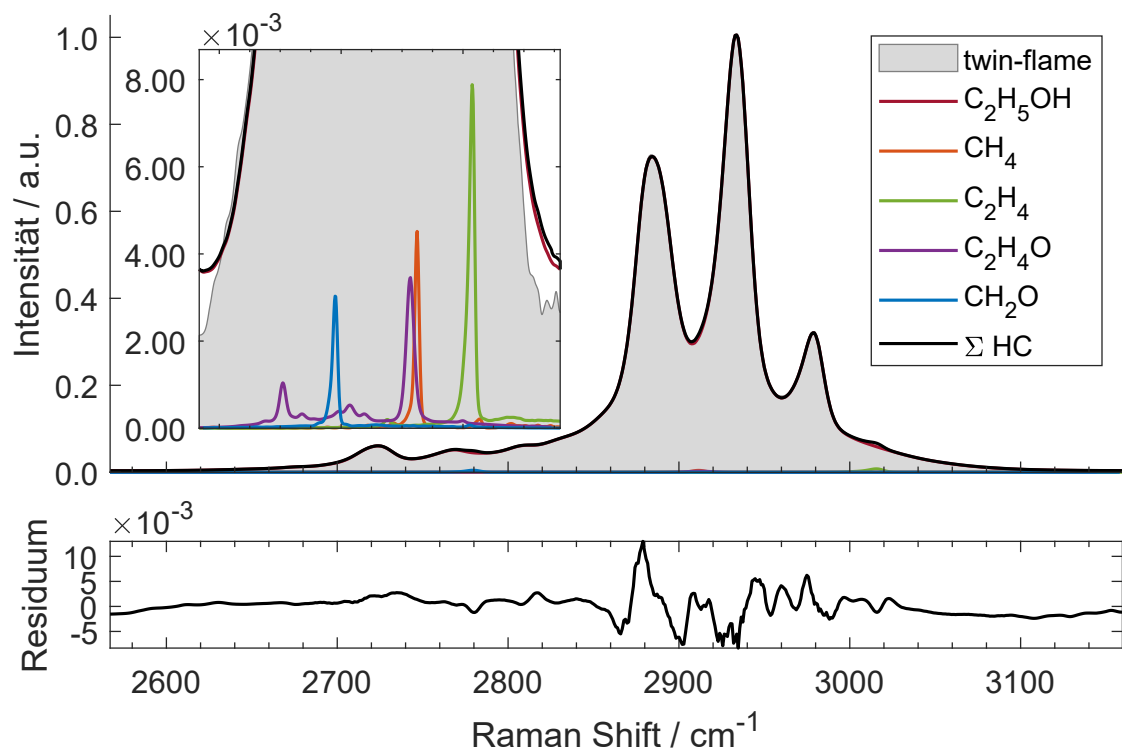


Abbildung D.14: Raman-Spektrum der Gegenstromflamme bei einer Temperatur von 526 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 3,50$, graue Fläche). Die Raman-Spektren der Intermediate mit niedriger Intensität sind in einem skalierten Ausschnitt gezeigt. Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

D.4 Detektion der Intermediate in einer twin-flame und Gegenstromflamme

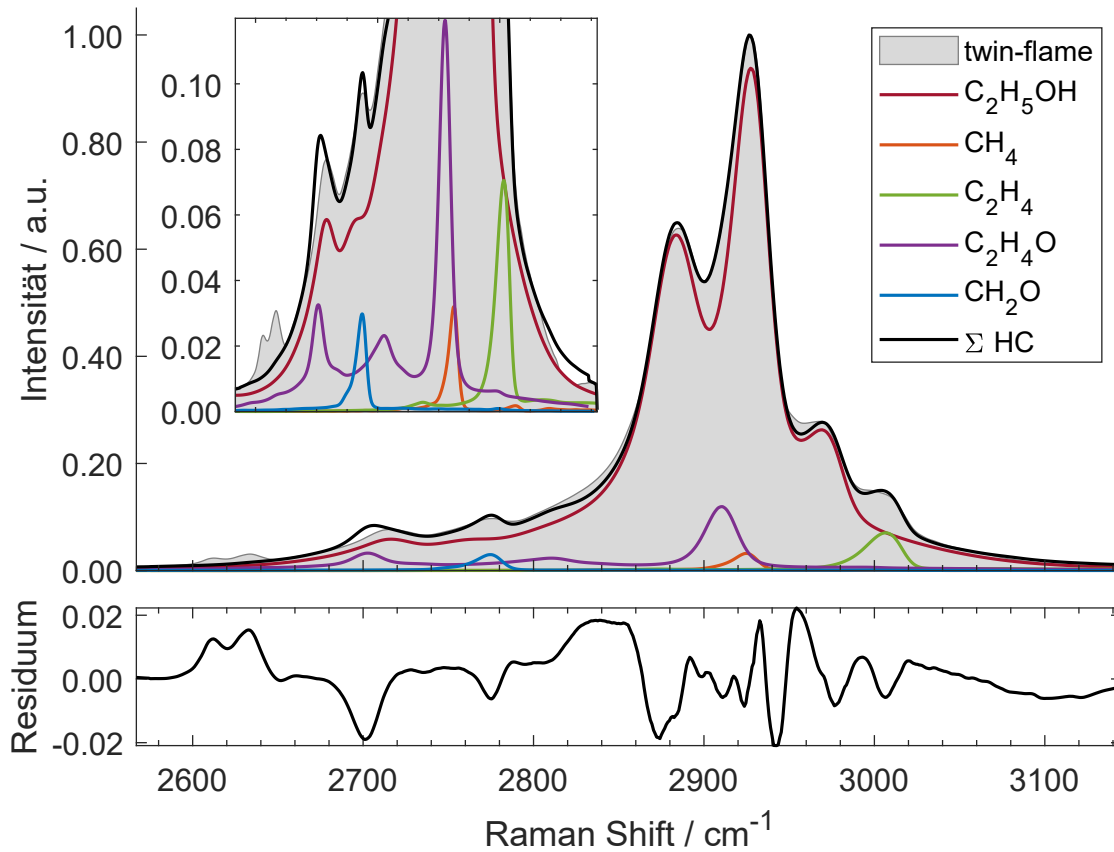


Abbildung D.15: Raman-Spektrum der Gegenstromflamme bei einer Temperatur von 1041 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 3,50$, graue Fläche). Die Raman-Spektren der Intermediate mit niedriger Intensität sind in einem skalierten Ausschnitt gezeigt. Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

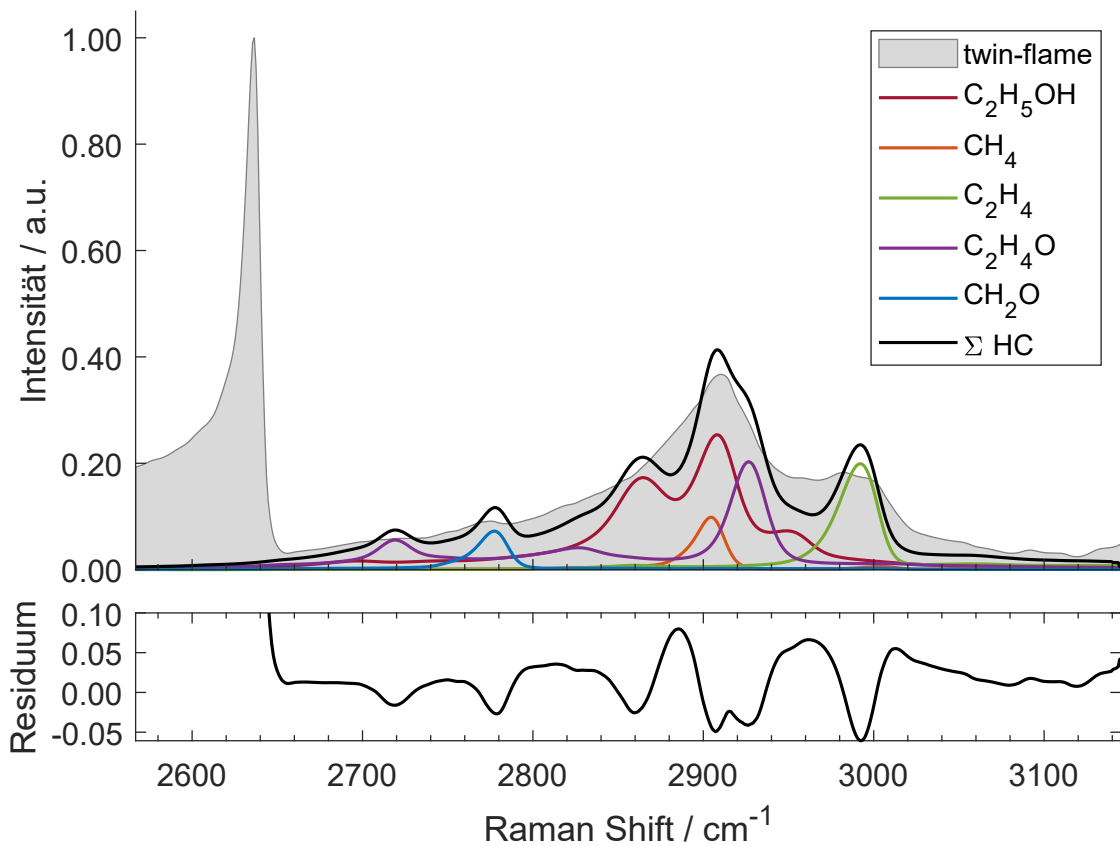


Abbildung D.16: Raman-Spektrum der Gegenstromflamme bei einer Temperatur von 1604 K, normiert auf die höchste Intensität ($\Phi = 3,50$, graue Fläche). Die Raman-Spektren der Intermediate mit niedriger Intensität sind in einem skalierten Ausschnitt gezeigt. Schwarz: Summiertes Raman-Signal der Intermediate. Unten: Absolutes Residuum.

D.5 Repositorium der Forschungsergebnisse



Abbildung D.17: Maschinenlesbarer QR-code mit dem Link zum GitLab-Repository, welches alle Raman-Spektren und ergänzende Forschungsergebnisse der vorliegenden Arbeit enthält.

Literaturverzeichnis

- [1] IPCC, *Global Warming of 1.5°C, An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, eng, V. Masson-Delmotte, Hrsg., Cambridge: IPCC, 2022. DOI: 10.1017/9781009157940.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate change 2014, Synthesis report*, eng, R. K. Pachauri und L. Mayer, Hrsg., Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2015.
- [3] Deutsche Bundesregierung. „Deutsche Nachhaltigkeitsstrategie, Update 2021.“ (2021), Adresse: <https://www.bundesregierung.de/resource/blob/974430/1940716/6a4acf041217d39bac6a81cce971381f/2021-07-26-gsds-en-data.pdf?download=1> (besucht am 01.09.2022).
- [4] UNITED NATIONS. „Sustainable Development Goals, Goal 13: Climate Action.“ (2022), Adresse: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/> (besucht am 01.09.2022).
- [5] Europäische Kommission. „Der europäische Grüne Deal.“ (2019), Adresse: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_de (besucht am 01.09.2022).
- [6] Europäische Kommission, *Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen, Förderung einer klimaneutralen Wirtschaft: Eine EU-Strategie zur Integration des Energiesystems*, Brüssel, 2020. Adresse: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0299&from=EN> (besucht am 01.09.2022).
- [7] A. Dreizler, H. Pitsch, V. Scherer, C. Schulz und J. Janicka, „The role of combustion science and technology in low and zero impact energy transformation processes,“ *Applications in Energy and Combustion Science*, Jg. 7, S. 100 040, 2021, ISSN: 2666352X. DOI: 10.1016/j.jaecs.2021.100040.

- [8] I. Vinoth Kanna und P. Paturu, „A study of hydrogen as an alternative fuel,“ *International Journal of Ambient Energy*, Jg. 41, Nr. 12, S. 1433–1436, 2020, ISSN: 0143-0750. DOI: 10.1080/01430750.2018.1484803.
- [9] S. Giddey, S. P. S. Badwal, C. Munnings und M. Dolan, „Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media,“ *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Jg. 5, Nr. 11, S. 10 231–10 239, 2017, ISSN: 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02219.
- [10] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. David und P. J. Bowen, „Ammonia for power,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 69, S. 63–102, 2018, ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.07.001.
- [11] P. Debiagi, R. C. Rocha, A. Scholtissek, J. Janicka und C. Hasse, „Iron as a sustainable chemical carrier of renewable energy: Analysis of opportunities and challenges for retrofitting coal-fired power plants,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 165, S. 112 579, 2022, ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112579.
- [12] K. Kohse-Höinghaus, „A new era for combustion research,“ *Pure and Applied Chemistry*, Jg. 91, Nr. 2, S. 271–288, 2019, ISSN: 0033-4545. DOI: 10.1515/pac-2018-0608.
- [13] C. Bessou, F. Ferchaud, B. Gabrielle und B. Mary, „Biofuels, Greenhouse Gases and Climate Change,“ *Sustainable Agriculture Volume 2*, S. 365–468, DOI: 10.1007/978-94-007-0394-0.
- [14] J. M. Bergthorson und M. J. Thomson, „A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 42, S. 1393–1417, 2015, ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.034.
- [15] T. M. Foong, K. J. Morganti, M. J. Brear, G. da Silva, Y. Yang und F. L. Dryer, „The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates,“ *Fuel*, Jg. 115, S. 727–739, 2014, ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.105.
- [16] C. K. Westbrook, „Biofuels combustion,“ eng, *Annual review of physical chemistry*, Jg. 64, S. 201–219, 2013. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040412-110009. eprint: 23298249.
- [17] IEA, International Energy Agency, *World Energy Outlook 2021*, IEA Publications, Hrsg., International Energy Agency. Adresse: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021> (besucht am 01.09.2022).

-
- [18] J. Trabold, S. Hartl, S. Walther, A. Johchi, A. Dreizler und D. Geyer, „Fuel Effects in Turbulent Premixed Pre-vaporised Alcohol/Air Jet Flames,“ *Flow, Turbulence and Combustion*, 2020, ISSN: 1386-6184. DOI: 10.1007/s10494-020-00166-6.
- [19] L. A. Graham, S. L. Belisle und C.-L. Baas, „Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85,“ *Atmospheric Environment*, Jg. 42, Nr. 19, S. 4498–4516, 2008, ISSN: 13522310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.061.
- [20] D. G. Goodwin, R. L. Speth, H. K. Moffat und B. W. Weber, *Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*, Zenodo, 2018. DOI: 10.5281/zenodo.1174508.
- [21] S. M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen und K. Kohse-Höinghaus, „Alcohol combustion chemistry,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 44, S. 40–102, 2014, ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2014.04.003.
- [22] C. P. Koshland, „Impacts and control of air toxics from combustion,“ en, *Symposium (International) on Combustion*, Jg. 26, Nr. 2, S. 2049–2065, 1996, ISSN: 00820784. DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80029-4.
- [23] B. Fiorina, R. Mercier, G. Kuenne u. a., „Challenging modeling strategies for LES of non-adiabatic turbulent stratified combustion,“ *Combustion and Flame*, Jg. 162, Nr. 11, S. 4264–4282, 2015, ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.07.036.
- [24] R. S. Barlow, „Laser diagnostics and their interplay with computations to understand turbulent combustion,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 31, Nr. 1, S. 49–75, 2007, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.122.
- [25] K. Kohse-Höinghaus, P. Osswald, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook und P. R. Westmoreland, „Biofuel combustion chemistry: from ethanol to biodiesel,“ eng, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Jg. 49, Nr. 21, S. 3572–3597, 2010. DOI: 10.1002/anie.200905335. eprint: 20446278.
- [26] A. R. Masri, R. W. Dibble und R. S. Barlow, „The Structure of Turbulent Nonpremixed Flames Revealed by Raman-Rayleigh-LIF Measurements,“ *Progress in Energy and Combustion Science*, Nr. 22, S. 307–362, 1996, ISSN: 03601285.

- [27] K. Kohse-Höinghaus, R. S. Barlow, M. Aldén und J. Wolfrum, „Combustion at the focus: laser diagnostics and control,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 30, Nr. 1, S. 89–123, 2005, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.274.
- [28] R. S. Barlow, S. Meares, G. Magnotti, H. Cutcher und A. R. Masri, „Local extinction and near-field structure in piloted turbulent CH₄/air jet flames with inhomogeneous inlets,“ *Combustion and Flame*, Jg. 162, Nr. 10, S. 3516–3540, 2015, ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.06.009.
- [29] D. Butz, S. Hartl, S. Popp, S. Walther, R. S. Barlow, C. Hasse, A. Dreizler und D. Geyer, „Local flame structure analysis in turbulent CH₄/air flames with multi-regime characteristics,“ *Combustion and Flame*, Jg. 210, S. 426–438, 2019, ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.08.032.
- [30] F. Fuest, „1D Raman/Rayleigh-scattering and CO-LIF measurements in laminar and turbulent jet flames of dimethyl ether using a hybrid data reduction strategy,“ RSM, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2011.
- [31] D. Geyer, „1D-Raman Rayleigh Experiments in a Turbulent Opposed-Jet,“ EKT, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2004, 185 S.
- [32] M. M. Tacke, „Zur Stabilität angehobener turbulenter Diffusionsflammen,“ Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 1998.
- [33] D. Stephenson und R. Blint, „Theoretical Fitting of Computer Processed Laser Raman Spectra from Methane- and Propane-Air Flames,“ *Applied spectroscopy*, Nr. 33, S. 41–45, 1979, ISSN: 0003-7028.
- [34] F. Fuest, R. S. Barlow, D. Geyer, F. Seffrin und A. Dreizler, „A hybrid method for data evaluation in 1-D Raman spectroscopy,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 33, Nr. 1, S. 815–822, 2011, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2010.06.064.
- [35] C. Richard, V. Boudon und M. Rotger, „Calculated spectroscopic databases for the VAMDC portal: New molecules and improvements,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 251, S. 107 096, 2020, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107096.
- [36] C. Olm, T. Varga, É. Valkó, S. Hartl, C. Hasse und T. Turányi, „Development of an Ethanol Combustion Mechanism Based on a Hierarchical Optimization Approach,“ *International Journal of Chemical Kinetics*, Jg. 48, Nr. 8, S. 423–441, 2016, ISSN: 0538-8066. DOI: 10.1002/kin.20998.

-
- [37] J. R. Durig, W. E. Bucy, C. J. Wurrey und L. A. Carreira, „Raman Spectra of Gases. 16. Torsional Transitions in Ethanol and Ethanethiol,“ *Journal of Physical Chemistry*, Nr. 79, S. 988–993, 1975.
- [38] D. Schiel und W. Richter, „Effect of the internal rotation of the OH group on the OH stretching vibrational Raman profile of ethanol in the gas phase,“ *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 78, Nr. 11, S. 6559–6562, 1983, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.444703.
- [39] Y. Yu, W. Fan, Y. Wang, X. Zhou, J. Sun und S. Liu, „Probe of Alcohol Structures in the Gas and Liquid States Using C-H Stretching Raman Spectroscopy,“ eng, *Sensors (Basel, Switzerland)*, Jg. 18, Nr. 7, 2018. DOI: 10.3390/s18072061. eprint: 29958405.
- [40] L. Chen, W. Zhu, K. Lin, N. Hu, Y. Yu, X. Zhou, L.-F. Yuan, S.-M. Hu und Y. Luo, „Identification of alcohol conformers by Raman spectra in the C-H stretching region,“ eng, *The journal of physical chemistry. A*, Jg. 119, Nr. 13, S. 3209–3217, 2015. DOI: 10.1021/jp513027r. eprint: 25774682.
- [41] Y. Yu, K. Lin, X. Zhou, H. Wang, S. Liu und X. Ma, „New C-H Stretching Vibrational Spectral Features in the Raman Spectra of Gaseous and Liquid Ethanol,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 111, Nr. 25, S. 8971–8978, 2007, ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp0675781.
- [42] R. B. Foster, G. W. Hills und W. J. Jones, „Raman spectra of asymmetric top molecules,“ *Molecular Physics*, Jg. 33, Nr. 6, S. 1589–1610, 1977, ISSN: 0026-8976. DOI: 10.1080/00268977700101331.
- [43] T. Feldman, J. Romanko und H. L. Welsh, „THE ν_2 RAMAN BAND OF METHANE,“ *Canadian Journal of Physics*, Jg. 33, Nr. 3-4, S. 138–145, 1955, ISSN: 0008-4204. DOI: 10.1139/p55-018.
- [44] T. Feldman, J. Romanko und H. L. Welsh, „THE RAMAN SPECTRUM OF ETHYLENE,“ *Canadian Journal of Physics*, Jg. 34, Nr. 8, S. 737–744, 1956, ISSN: 0008-4204. DOI: 10.1139/p56-085.
- [45] D. V. Petrov, „Raman Spectrum of Methane in the Range 20-40C,“ *Journal of Applied Spectroscopy*, Jg. 84, Nr. 3, S. 420–424, 2017, ISSN: 0021-9037. DOI: 10.1007/s10812-017-0486-3.
- [46] I. Kosacki und S. Srinivasan, „Application of Raman Spectroscopy for Hydrocarbon Characterization,“ *NACE*, 2017.
- [47] G. Magnotti, D. Geyer und R. S. Barlow, „Interference free spontaneous Raman spectroscopy for measurements in rich hydrocarbon flames,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 35, Nr. 3, S. 3765–3772, 2015, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.076.
-

- [48] E. Jourdanneau, F. Chaussard, R. Saint-Loup, T. Gabard und H. Berger, „The methane Raman spectrum from 1200 to 5500cm⁻¹: A first step toward temperature diagnostic using methane as a probe molecule in combustion systems,“ *Journal of Molecular Spectroscopy*, Jg. 233, Nr. 2, S. 219–230, 2005, ISSN: 00222852. DOI: 10.1016/j.jms.2005.07.004.
- [49] A. Ballandras, M. Cirtog, M. A. Loroño, M.-T. Bourgeois, M. Rotger, D. Bermejo, R. Z. Martínez, J. L. Doménech und V. Boudon, „High-resolution stimulated Raman spectroscopy and analysis of the v₂ and v₃ bands of C₂H₄,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, Jg. 44, Nr. 7, S. 1033–1038, 2013, ISSN: 03770486. DOI: 10.1002/jrs.4328.
- [50] H. Aouididi, M. Rotger, D. Bermejo, R. Z. Martínez und V. Boudon, „High-resolution stimulated Raman spectroscopy and analysis of the v₁/v₅ (C-H) stretching dyad of C₂H₄,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, Jg. 44, Nr. 4, S. 590–596, 2013, ISSN: 03770486. DOI: 10.1002/jrs.4224.
- [51] V. Boudon, J.-P. Champion, T. Gabard, M. Loëte, F. Michelot, G. Pierre, M. Rotger, C. Wenger und M. Rey, „Symmetry-adapted tensorial formalism to model rovibrational and rovibronic spectra of molecules pertaining to various point groups,“ *Journal of Molecular Spectroscopy*, Jg. 228, Nr. 2, S. 620–634, 2004, ISSN: 00222852. DOI: 10.1016/j.jms.2004.02.022.
- [52] Y. A. Ba, C. Wenger, R. Surleau, V. Boudon, M. Rotger, L. Daumont, D. A. Bonhommeau, V. G. Tyuterev und M.-L. Dubernet, „MeCaSDa and ECaSDa: Methane and ethene calculated spectroscopic databases for the virtual atomic and molecular data centre,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 130, S. 62–68, 2013, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.05.001.
- [53] T. D. Butterworth, B. Amyay, D. Bekerom u. a., „Quantifying methane vibrational and rotational temperature with Raman scattering,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 236, S. 106–162, 2019, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.07.005.
- [54] C. Wenger, J. P. Champion und V. Boudon, „The partition sum of methane at high temperature,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 109, Nr. 16, S. 2697–2706, 2008, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.06.006.
- [55] J. S. Crighton und S. Bell, „Structure and Potential Energy Functions for Acetaldehyd: Ab Initio Calculations of XA', A1A', and B'A' States,“ *Journal of Molecular Spectroscopy*, Nr. 122, S. 285–303, 1985, ISSN: 00222852.

-
- [56] C. O. Della Védova und O. Sala, „Raman and infrared spectra and photochemical behaviour of acetaldehyde isolated in matrices,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, Jg. 22, Nr. 9, S. 505–507, 1991, ISSN: 03770486. DOI: 10.1002/jrs.1250220906.
- [57] J. C. Morris, „Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules XIX. Acetaldehyde and Acetaldehyde- d4,“ *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 11, Nr. 5, S. 230–235, 1943, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1723834.
- [58] P. J. Bruna, M. R. Hachey und F. Grein, „Benchmark ab initio calculations of formaldehyde, H₂CO,“ *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Jg. 400, S. 177–221, 1997, ISSN: 01661280. DOI: 10.1016/S0166-1280(97)90281-5.
- [59] W. Wiegeler und P. Bleckmann, „Calculation of relative Raman intensities,“ *Journal of Molecular Structure*, Jg. 66, S. 273–280, 1980, ISSN: 00222860. DOI: 10.1016/0022-2860(80)80181-5.
- [60] A. Chapput, B. Roussel und G. Fleury, „Étude par spectroscopie Raman en phase vapeur des trois espèces deutérées du formaldéhyde,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, Jg. 1, Nr. 5, S. 507–511, 1973, ISSN: 03770486. DOI: 10.1002/jrs.1250010509.
- [61] D. W. Davidson, B. P. Stoicheff und H. J. Bernstein, „The Infrared and Raman Spectra of Formaldehyde- d₁ Vapor,“ *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 22, Nr. 2, S. 289–294, 1954, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1740054.
- [62] A. M. Walser, „Time-resolved four-wave mixing spectroscopy of gaseous formaldehyde,“ en, ETH Zurich, 2008, 175 S. Adresse: 10.3929/ETHZ-A-005740419.
- [63] F. Fuest, G. Magnotti, R. S. Barlow und J. A. Sutton, „Scalar structure of turbulent partially-premixed dimethyl ether/air jet flames,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 35, Nr. 2, S. 1235–1242, 2015, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2014.07.062.
- [64] I. Ekoto und R. Barlow, „Development of a Raman spectroscopy technique to detect alternate transportation fuel hydrocarbon intermediates in complex combustion environments,“ *Sandia report*, 2012. DOI: 10.2172/1088079.
- [65] M. J. Dunn, A. Macfarlane, R. S. Barlow, D. Geyer, K. Dieter und A. R. Masri, „Spontaneous Raman-LIF-CO-OH measurements of species concentration in turbulent spray flames,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, 2020, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2020.07.037.

- [66] F. Joos, *Technische Verbrennung, Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen ; mit 65 Tabellen*, ger. Berlin und Heidelberg: Springer, 2006, 907 S., ISBN: 3540343334.
- [67] H. Herwig und B. Schmandt, *Strömungsmechanik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, 452 S., ISBN: 978-3-662-57772-1. DOI: 10.1007/978-3-662-57773-8.
- [68] S. B. Pope, *Turbulent flows*. Cambridge und New York: Cambridge University Press, 2000, xxxiv, 771, ISBN: 0521591252.
- [69] H. Tennekes und J. L. Lumley, *A first course in turbulence*, eng, 17. print. Cambridge, Mass.: MIT Press, 1999, 300 S., ISBN: 0262200198.
- [70] T. Poinsot und D. Veynante, *Theoretical and numerical combustion*, eng, 2. ed. Philadelphia, Pa.: Edwards, 2005, 522 S., ISBN: 9781930217102.
- [71] S. McAllister, J.-Y. Chen und A. C. Fernandez-Pello, „Fundamentals of Combustion Processes,“ 2011. DOI: 10.1007/978-1-4419-7943-8.
- [72] H. K. Chelliah, C. K. LAW, T. Ueda, M. D. Smooke und F. A. Williams, „An experimental and theoretical investigation of the dilution, pressure and flow-field effects on the extinction condition of methane-air-nitrogen diffusion flames,“ *Symposium (International) on Combustion*, Jg. 23, Nr. 1, S. 503–511, 1991, ISSN: 00820784. DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80297-3. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078406802973>.
- [73] U. Niemann, K. Seshadri und F. A. Williams, „Accuracies of laminar counterflow flame experiments,“ *Combustion and Flame*, Jg. 162, Nr. 4, S. 1540–1549, 2015, ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.021. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218014003757>.
- [74] E. M. Fisher, B. A. Williams und J. W. Fleming, „Determination of the strain in counterflow diffusion flames from flow conditions,“ *CHEMICAL AND PHYSICAL PROCESSES IN COMBUSTION*, S. 191–194, 1997.
- [75] W.-C. Park und A. Hamins, „Investigation of velocity boundary conditions in counterflow flames,“ *KSME International Journal*, Jg. 16, Nr. 2, S. 262–269, 2002, ISSN: 1226-4865. DOI: 10.1007/BF03185178.
- [76] C. K. Wu und C. K. LAW, „On the determination of laminar flame speeds from stretched flames,“ *Symposium (International) on Combustion*, Jg. 20, Nr. 1, S. 1941–1949, 1985, ISSN: 00820784. DOI: 10.1016/S0082-0784(85)80693-7.

-
- [77] C. M. Vagelopoulos, F. N. Egolfopoulos und C. K. LAW, „Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin-flame technique,“ *Symposium (International) on Combustion*, Jg. 25, Nr. 1, S. 1341–1347, 1994, ISSN: 00820784. DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80776-9. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078406807769>.
- [78] A. E. Long, H. Burbano, R. L. Speth, A. Movaghar, F. N. Egolfopoulos und W. H. Green, „An apparatus-independent extinction strain rate in counterflow flames,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 37, Nr. 2, S. 1979–1987, 2019, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.130.
- [79] H. D. Baehr und S. Kabelac, *Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, 681 S., ISBN: 978-3-642-00555-8. DOI: 10.1007/978-3-642-00556-5.
- [80] R. S. Cant und E. Mastorakos, *An introduction to turbulent reacting flows*, eng. London: ICP Imperial College Press, 2008, 177 S., ISBN: 9781860947780.
- [81] P. A. Libby, F. A. Williams, P. A. Libby und F. A. Williams, Hrsg., *Turbulent reacting flows, Ed. by P[aul] A[ndrews] Libby and F. A. Williams. With contrib. by*, Bd. 44), (Topics in applied physics, Berlin, Heidelberg usw.: Springer, 1980, 243 S., ISBN: 9783540101925. DOI: 10.1007/3-540-10192-6.
- [82] M. Bestehorn, *Hydrodynamik und Strukturbildung, Mit einer kurzen Einführung in die Kontinuumsmechanik*, ger, Ser. SpringerLink Bücher. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, 392 S., ISBN: 9783540337973. DOI: 10.1007/3-540-33797-0.
- [83] R. J. Kee, *Chemically reacting flow, Theory and practice*, eng. New York: Wiley-Interscience, 2003, 848 S., ISBN: 9780471461302. DOI: 10.1002/0471461296.
- [84] A. C. Eckbreth, *Laser diagnostics for combustion temperature and species*, eng, Second edition, Ser. Combustion science and technology book series. Boca Raton: CRC Press, 1996, Bd. volume 3, 596 S., ISBN: 9789056995324.
- [85] D. A. Long, *The Raman effect, A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, eng. Chichester und Weinheim: Wiley, 2002, 597 S., ISBN: 0 471 49028 8. DOI: 46767.
- [86] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, ger, 10., vollst. neu bearb. Aufl., [Jubiläumsausg., mit durchgerechneten Lösungen und neuem Layout], Ser. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer, 2007, 2 S., ISBN: 3540718559.

- [87] H. H. Telle und Á. González Ureña, *Laser spectroscopy and laser imaging, An introduction*, eng, Ser. Series in optics and optoelectronics. Boca Roton, London und New York: CRC Press, 2018, 722 S., ISBN: 9781315156989.
- [88] R. K. Hanson, R. M. Spearrin und C. S. Goldenstein, *Spectroscopy and Optical Diagnostics for Gases*. Cham: Springer International Publishing, 2016, 290 S. DOI: 10.1007/978-3-319-23252-2.
- [89] J. R. Ferraro, K. Nakamoto und C. W. Brown, *Introductory Raman spectroscopy*, eng, 2. ed. Amsterdam: Academic Press, 2003, 434 S., ISBN: 978-0-12-254105-6. Adresse: <http://www.loc.gov/catdir/description/els031/2002100071.html>.
- [90] J. D. Jackson und R. F. Fox, „Classical Electrodynamics, 3rd ed,“ en, *American Journal of Physics*, Jg. 67, Nr. 9, S. 841–842, 1999, ISSN: 0002-9505. DOI: 10.1119/1.19136. Adresse: <https://aapt.scitation.org/doi/pdf/10.1119/1.19136>.
- [91] R. R. Gamache, A. Goldman und L. S. Rothman, „Improved spectral parameters for the three most abundant isotopomers of the oxygen molecule,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 59, Nr. 3-5, S. 495–509, 1998, ISSN: 00224073. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407397001246>.
- [92] E. Smith und G. Dent, *Modern Raman spectroscopy, A practical approach*, eng, Second edition. Hoboken, NJ, USA und Chichester, West Sussex, UK: Wiley, 2019, 241 S., ISBN: 9781119440550.
- [93] J. Lill, „Simulation of Raman spectra of diatomic molecules and consideration of the effects of higher pressure,“ RSM, Masterthesis, TU Darmstadt, Darmstadt, 2019, 73 S.
- [94] K. Dieter, K. Koschnick, J. Lill, G. Magnotti, A. Weinmann, A. Dreizler und D. Geyer, „Development of a Raman spectrometer for the Characterization of Gaseous Hydrocarbons at High Temperatures,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, S. 107978, 2021, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107978.
- [95] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, 307 S. DOI: 10.1007/978-3-642-21306-9.
- [96] K. C. Utsav und P. L. Varghese, „Accurate temperature measurements in flames with high spatial resolution using Stokes Raman scattering from nitrogen in a multiple-pass cell,“ eng, *Applied optics*, Jg. 52, Nr. 20, S. 5007–5021, 2013. DOI: 10.1364/AO.52.005007. eprint: 23852217.

-
- [97] R. A. Hill, A. J. Mulac und C. E. Hackett, „Retroreflecting multipass cell for Raman scattering,“ eng, *Applied optics*, Jg. 16, Nr. 7, S. 2004–2006, 1977. DOI: 10.1364/AO.16.002004. eprint: 20168848.
- [98] U. KC, „Development of a Multiple-Pass Raman Spectrometer For Flame Diagnostics,“ Dissertation, University of Texas, Austin, 2013, 167 S.
- [99] D. V. Petrov und I. I. Matrosov, „Raman Gas Analyzer (RGA): Natural Gas Measurements,“ eng, *Applied spectroscopy*, Jg. 70, Nr. 10, S. 1770–1776, 2016, ISSN: 0003-7028. DOI: 10.1177/0003702816644611. eprint: 27279503.
- [100] I. K. Baldry, J. Bland-Hawthorn und J. G. Robertson, „Volume Phase Holographic Gratings: Polarization Properties and Diffraction Efficiency,“ *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, Jg. 116, Nr. 819, S. 403–414, 2004, ISSN: 0004-6280. DOI: 10.1086/383622.
- [101] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*, eng, 4. ed., reprinted. Chichester: Wiley, 2010, 452 S., ISBN: 0470844167. Adresse: http://bvbr.bib-bvb.de:8991/F?func=service&doc_library=BVB01&doc_number=020495566&line_number=0002&func_code=DB_RECORDS&service_type=MEDIA.
- [102] R. L. McCreery, *Raman spectroscopy for chemical analysis*, eng, Ser. Chemical analysis. New York: John Wiley & Sons, 2000, Bd. v. 157, 420 S., ISBN: 0471231878. DOI: 10.1002/0471721646. Adresse: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471721646>.
- [103] M. Otto, *Analytische Chemie*, ger, 5. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2019, 700 S., ISBN: 9783527814879. Adresse: http://nebenfach-wiley.ciando.com/shop/book/short/index.cfm?fuseaction=short&bok_id=2710929.
- [104] D. Butz, „Experimentelle Untersuchung turbulenter regimeübergreifender Flammen,“ RSM, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2020, 155 S.
- [105] S. Schneider, „Auswirkungen der Wasserstoff-Zumischung auf die Flammenstruktur turbulenter stratifizierter Methan-Luft-Flammen,“ RSM, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2017, 146 S.
- [106] J. Trabold, „Bau eines Transmissions-Spektrometers,“ RSM, Masterthesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2015, 221 S.

- [107] J. Trabold, D. Butz, S. Schneider, K. Dieter, R. Barlow, A. Dreizler und D. Geyer, „Fast shutter line-imaging system for dual-dispersion Raman spectroscopy in ethanol and OME flames,“ *Combustion and Flame*, S. 111864, 2022, ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111864.
- [108] J. A. Wehrmeyer, S. Yeralan und K. S. Tecu, „Multispecies Raman imaging in flames by use of an unintensified charge-coupled device,“ eng, *Optics Letters*, Jg. 20, Nr. 8, S. 934–936, 1995, ISSN: 1539-4794. DOI: 10.1364/OL.20.000934. eprint: 19859379.
- [109] P. C. Miles und R. S. Barlow, „A fast mechanical shutter for spectroscopic applications,“ en, *Measurement Science and Technology*, Jg. 11, Nr. 4, S. 392–397, 2000, ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0957-0233/11/4/308. Adresse: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/11/4/308>.
- [110] M. Schlösser, *Accurate Calibration of Raman Systems*. Cham: Springer International Publishing, 2014, 226 S., ISBN: 978-3-319-06220-4. DOI: 10.1007/978-3-319-06221-1.
- [111] J. Zhao, „Image Curvature Correction and Cosmic Removal for High-Throughput Dispersive Raman Spectroscopy,“ *Applied spectroscopy*, Nr. 57, S. 1368–1375, 2003, ISSN: 0003-7028.
- [112] J. F. Ziegler und W. A. Lanford, „The effect of sea level cosmic rays on electronic devices,“ *Journal of Applied Physics*, Jg. 52, Nr. 6, S. 4305–4312, 1981, ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.329243.
- [113] P. Beumers, D. Engel, T. Brands, H.-J. Koß und A. Bardow, „Robust analysis of spectra with strong background signals by First-Derivative Indirect Hard Modeling (FD-IHM),“ *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Jg. 172, S. 1–9, 2018, ISSN: 01697439. DOI: 10.1016/j.chemolab.2017.11.005.
- [114] S. He, W. Zhang, L. Liu, Y. Huang, J. He, W. Xie, P. Wu und C. Du, „Baseline correction for Raman spectra using an improved asymmetric least squares method,“ *Anal. Methods*, Jg. 6, Nr. 12, S. 4402–4407, 2014, ISSN: 1759-9660. DOI: 10.1039/C4AY00068D.
- [115] H. Hu, J. Bai, G. Xia, W. Zhang und Y. Ma, „Improved Baseline Correction Method Based on Polynomial Fitting for Raman Spectroscopy,“ *Photonic Sensors*, Jg. 8, Nr. 4, S. 332–340, 2018, ISSN: 1674-9251. DOI: 10.1007/s13320-018-0512-y.

-
- [116] V. Mazet, C. Carteret, D. Brie, J. Idier und B. Humbert, „Background removal from spectra by designing and minimising a non-quadratic cost function,“ *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Jg. 76, Nr. 2, S. 121–133, 2005, ISSN: 01697439. DOI: 10.1016/j.chemolab.2004.10.003.
- [117] M. T. Gebrekidan, C. Knipfer und A. S. Braeuer, „Refinement of spectra using a deep neural network: Fully automated removal of noise and background,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, Jg. 52, Nr. 3, S. 723–736, 2021, ISSN: 0377-0486. DOI: 10.1002/jrs.6053.
- [118] J. Bendtsen, „High-resolution Fourier transform Raman spectra of the fundamental bands of $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ and $^{15}\text{N}_2$,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, Jg. 32, Nr. 12, S. 989–995, 2001, ISSN: 03770486. DOI: 10.1002/jrs.785.
- [119] M. A. Buldakov, V. N. Cherepanov, B. V. Korolev und I. I. Matrosov, „Role of intramolecular interactions in Raman spectra of N_2 and O_2 molecules,“ *Journal of Molecular Spectroscopy*, Jg. 217, Nr. 1, S. 1–8, 2003, ISSN: 00222852. DOI: 10.1016/S0022-2852(02)00012-7.
- [120] I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. J. Hargreaves u. a., „The HITRAN2020 molecular spectroscopic database,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 277, S. 107949, 2022, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
- [121] T. M. James, S. Rupp und H. H. Telle, „Trace gas and dynamic process monitoring by Raman spectroscopy in metal-coated hollow glass fibres,“ *Analytical Methods*, Jg. 7, Nr. 6, S. 2568–2576, 2015, ISSN: 1759-9660. DOI: 10.1039/c4ay02597k.
- [122] R. J. Le Roy, Y. Huang und C. Jary, „An accurate analytic potential function for ground-state N_2 from a direct-potential-fit analysis of spectroscopic data,“ *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 125, Nr. 16, S. 164310, 2006, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.2354502. eprint: 17092076.
- [123] J. R. Hammond, W. A. de Jong und K. Kowalski, „Coupled-cluster dynamic polarizabilities including triple excitations,“ *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 128, Nr. 22, S. 224102, 2008, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.2929840. eprint: 18554001.
- [124] M. Pecul und S. Coriani, „The effect of triple excitations in coupled cluster calculations of Raman scattering cross-sections,“ *Chemical Physics Letters*, Jg. 355, Nr. 3-4, S. 327–338, 2002, ISSN: 00092614. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00270-1.

- [125] J.-M. Hartmann, C. Boulet und D. Robert, *Collisional effects on molecular spectra, Laboratory experiments and models, consequences for applications*, eng, Second edition. Amsterdam und Cambridge, MA: Elsevier, 2021, ISBN: 9780128227367.
- [126] P. Vandenabeele, *Practical Raman spectroscopy, An introduction*, eng. Chichester: Wiley, 2013, 161 S., ISBN: 9780470683187. Adresse: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10731729>.
- [127] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright und P. E. Wright, „Convergence Properties of the Nelder–Mead Simplex Method in Low Dimensions,“ *SIAM Journal on Optimization*, Jg. 9, Nr. 1, S. 112–147, 1998, ISSN: 1052-6234. DOI: 10.1137/S1052623496303470.
- [128] J. Lill, K. Dieter, K. Koschnick, A. Dreizler, G. Magnotti und D. Geyer, „Measurement and simulation of temperature-dependent spontaneous Raman scattering of O₂ including P and R branches,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 297, S. 108 479, 2023, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2022.108479.
- [129] K. Dabov, A. Foi, V. Katkovnik und K. Egiazarian, „Image denoising by sparse 3-D transform-domain collaborative filtering,“ eng, *IEEE transactions on image processing : a publication of the IEEE Signal Processing Society*, Jg. 16, Nr. 8, S. 2080–2095, 2007, ISSN: 1057-7149. DOI: 10.1109/tip.2007.901238. eprint: 17688213.
- [130] H. Kim, A. Zubairova, M. Aldén und C. Brackmann, „Signal-enhanced Raman spectroscopy with a multi-pass cavity for quantitative measurements of formaldehyde, major species and temperature in a one-dimensional laminar DME-air flame,“ *Combustion and Flame*, Jg. 244, S. 112 221, 2022, ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/j.combustflame.2022.112221.
- [131] K. Dieter, M. Richter, J. Trabold, K. Koschnick, F. Schael, A. Dreizler und D. Geyer, „Temperature dependent Raman spectra of pure, gaseous formaldehyde for combustion diagnostics,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, 2022, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2022.08.049.
- [132] H. D. Baehr und K. Stephan, Hrsg., *Wärme- und Stoffübertragung*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, 826 S. DOI: 10.1007/978-3-662-49677-0.

-
- [133] P. Verhallen, L. Oomen, A. Elsen, J. Kruger und J. Fortuin, „The diffusion coefficients of helium, hydrogen, oxygen and nitrogen in water determined from the permeability of a stagnant liquid layer in the quasi-s,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 39, Nr. 11, S. 1535–1541, 1984, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(84)80082-2.
- [134] G. Rotzoll, „High-temperature pyrolysis of ethanol,“ *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Jg. 9, Nr. 1, S. 43–52, 1985, ISSN: 0165-2370. DOI: 10.1016/0165-2370(85)80005-X. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016523708580005x>.
- [135] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. „GESTIS-Stoffdatenbank,“ IFA. (2021), Adresse: <http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank/> (besucht am 27.07.2021).
- [136] D.-Y. Peng und D. B. Robinson, „A New Two-Constant Equation of State,“ *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Jg. 15, Nr. 1, S. 59–64, 1976, ISSN: 0196-4313. DOI: 10.1021/i160057a011.
- [137] K. P. Koschnick, „Detektion temperaturabhängiger Raman-Spektren von intermediären Spezies bei der Ethanol-Verbrennung,“ Masterthesis, Hochschule Darmstadt, Darmstadt, 2019, 121 S.
- [138] J. Thies und K. Schnitzlein, „Kontinuierliche Dosierung von Formaldehyd – Ein Beitrag zur konzentrationsgeregelten Untersuchung der Oxidation von Methanol,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 66, Nr. 4, S. 498–502, 1994, ISSN: 0009-286X.
- [139] J. G. Boyles und S. Toby, „Kinetics of polymerization of gaseous formaldehyde,“ en, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, Jg. 5, Nr. 7, S. 1705–1716, 1967, ISSN: 0449296X. DOI: 10.1002/pol.1967.150050719.
- [140] R. Spence, „279. The polymerisation of gaseous formaldehyde,“ *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, S. 1193, 1933, ISSN: 0368-1769. DOI: 10.1039/jr9330001193.
- [141] J. F. Walker, *Formaldehyde, ACS Monograph Nr. 98*. Reinhold Publishing Corporation, 1944.
- [142] N. Brown, „Polymerization of Formaldehyde,“ *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, Jg. 1, Nr. 2, S. 209–230, 1967, ISSN: 0022-233X. DOI: 10.1080/10601326708053967.
- [143] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer und A. Hilt, „Formaldehyde,“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, S. 735–768, ISBN: 3527306730. DOI: 10.1002/14356007.a11_619.
-

- [144] X. Tang, Y. Bai, A. Duong, M. T. Smith, L. Li und L. Zhang, „Formaldehyde in China: production, consumption, exposure levels, and health effects,“ eng, *Environment International*, Jg. 35, Nr. 8, S. 1210–1224, 2009, ISSN: 01604120. DOI: 10.1016/j.envint.2009.06.002. eprint: 19589601.
- [145] L. Zhang, Hrsg., *Formaldehyde, Exposure, toxicity and health effects*, eng, Bd. no. 37, Issues in Toxicology, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018, 389 S., ISBN: 978-1-78262-973-3. DOI: 10.1039/9781788010269.
- [146] P. Zaza, A. de La Torre und A. Renken, „Direkte Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd in einer zirkulierenden Wirbelschicht,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 63, Nr. 6, S. 640–642, 1991, ISSN: 0009-286X. DOI: 10.1002/cite.330630624.
- [147] E. L. Piret und M. W. Hall, „Distillation Principles of Formaldehyde Solutions,“ en, *Industrial & Engineering Chemistry*, Jg. 40, Nr. 4, S. 661–672, 1948, ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50460a016.
- [148] K. G. Helander, „Formaldehyde prepared from paraformaldehyde is stable,“ eng, *Biotechnic & Histochemistry*, Jg. 75, Nr. 1, S. 19–22, 2000, ISSN: 1052-0295. DOI: 10.3109/10520290009047980. eprint: 10810978.
- [149] R. Spence und W. Wild, „73. The preparation of liquid monomeric formaldehyde,“ *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, S. 338, 1935, ISSN: 0368-1769. DOI: 10.1039/jr9350000338.
- [150] F. Walker, „Some Properties of Anhydrous Formaldehyde,“ en, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 55, Nr. 7, S. 2821–2826, 1933, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01334a030.
- [151] F. Wentz, „Herstellung von reinem Formaldehyd für die Raman Spektroskopie in der Gasphase,“ Fachbereich Chemie- und Biotechnologie, Masterthesis, Hochschule Darmstadt, Darmstadt, 2019, 76 S.
- [152] J. F. Walker und A. F. Chadwick, „Trioxane as a Source of Formaldehyde,“ en, *Industrial & Engineering Chemistry*, Jg. 39, Nr. 8, S. 974–977, 1947, ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50452a011.
- [153] K. L. Geisling, R. R. Miksch und S. M. Rappaport, „Generation of dry formaldehyde at trace levels by the vapor-phase depolymerization of trioxane,“ en, *Analytical Chemistry*, Jg. 54, Nr. 1, S. 140–142, 1982, ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/ac00238a042.

-
- [154] V. A. Giefer, V. Jaacks und W. Kern, „Darstellung eines reinen monomeren formaldehyds durch acidolytische depolymerisation von Trioxan. 22. Mitt. über polyoxymethylene1,“ de;en, *Die Makromolekulare Chemie*, Jg. 74, Nr. 1, S. 46–54, 1964, ISSN: 0025-116X. DOI: 10.1002/macp.1964.020740104.
- [155] E. A. Irdam und J. H. Kiefer, „The decomposition of 1,3,5-trioxane at very high temperatures,“ *Chemical Physics Letters*, Jg. 166, Nr. 5-6, S. 491–494, 1990, ISSN: 00092614. DOI: 10.1016/0009-2614(90)87139-I.
- [156] H. K. Aldridge, X. Liu, M. C. Lin und C. F. Melius, „Thermal unimolecular decomposition of 1,3,5-trioxane: Comparison of theory and experiment,“ en, *International Journal of Chemical Kinetics*, Jg. 23, Nr. 10, S. 947–956, 1991, ISSN: 0538-8066. DOI: 10.1002/kin.550231009.
- [157] J. Brecher, „Graphical representation standards for chemical structure diagrams (IUPAC Recommendations 2008),“ *Pure and Applied Chemistry*, Jg. 80, Nr. 2, S. 277–410, 2008, ISSN: 0033-4545. DOI: 10.1351/pac200880020277.
- [158] H. Vogel und A. Weiss, „Transport Properties of Liquids I. Self-Diffusion, Viscosity and Density of Nearly Spherical and Disk Like Molecules in the Pure Liquid Phase,“ *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Jg. 85, Nr. 7, S. 539–548, 1981, ISSN: 00059021. DOI: 10.1002/bbpc.19810850704.
- [159] R. C. Miller und C. P. Smyth, „Microwave Absorption and Molecular Structure in Liquids. XVI. Dipole Direction and Relaxation Time in Pyridine, Trioxane, and their Symmetrical Trimethyl Derivatives,“ *The Journal of Physical Chemistry*, Nr. 60, S. 1354–1356, 1956. Adresse: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150544a003>.
- [160] T. Willmann, „Entwicklung des Trioxan-Dosiersystems einer Reaktoranlage zur Erzeugung eines konstanten Formaldehyd-Gasstroms für die spektrale Untersuchung der temperaturabhängigen Raman-Antwort,“ Fachbereich Maschinenbau und Kunststofftechnik, Masterthesis, Hochschule Darmstadt, Darmstadt, 2020, 84 S.
- [161] A. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweiler, H. D. Hermann und H. Cherdron, „Polymerisation von Trioxan,“ *Angewandte Chemie*, Jg. 79, Nr. 11, S. 512–519, 1967.
- [162] V. V. Jaacks und W. Kern, „Über die Polymerisation bei der Sublimation des Trioxans, 17. Mitt. Über Polyoxymethylene,“ *Die Makromolekulare Chemie*, Jg. 52, Nr. 1, S. 37–47, 1962, ISSN: 0025116X. DOI: 10.1002/macp.1962.020520103.

- [163] A. Freund, G. Friedrich, C. Merten und G. Eigenberger, „Pulsationsarmer Laborverdampfer für kleine Flüssigkeitsströme,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 78, Nr. 5, S. 577–580, 2006, ISSN: 0009-286X. DOI: 10.1002/cite.200500174.
- [164] Institut für Chemische Verfahrenstechnik, *Pulsationsarme Totalverdampfung – Die Lösung für präzise Dampfdosierung, Pulsationsarmer Totalverdampfer*, Stuttgart: Universität Stuttgart. Adresse: https://www.icvt.uni-stuttgart.de/downloads/verdampfer/Flyer_Verdampfer.pdf (besucht am 23.03.2022).
- [165] R. G. Le Burnett und R. P. Bell, „The decomposition of gaseous trioxymethylene and paraldehyde,“ *Transactions of the Faraday Society*, Jg. 34, S. 420, 1938, ISSN: 0014-7672. DOI: 10.1039/tf9383400420.
- [166] S. Hochgreb und F. L. Dryer, „Decomposition of 1,3,5-trioxane at 700-800 K,“ en, *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 96, Nr. 1, S. 295–297, 1992, ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100180a055.
- [167] G. Emig und E. Klemm, *Chemische Reaktionstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, 603 S., ISBN: 978-3-662-49267-3. DOI: 10.1007/978-3-662-49268-0.
- [168] S. Hochgreb und F. L. Dryer, „A comprehensive study on CH₂O oxidation kinetics,“ *Combustion and Flame*, Jg. 91, Nr. 3-4, S. 257–284, 1992, ISSN: 00102180. DOI: 10.1016/0010-2180(92)90058-W.
- [169] VDI e.V., Hrsg., *VDI-Wärmeatlas*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, 1784 S. DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- [170] J. G. Calvert und E. W. R. Steacie, „Vapor Phase Photolysis of Formaldehyde at Wavelength 3130Å,“ en, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 19, Nr. 2, S. 176, 2004, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1748155.
- [171] W. A. Bone und H. L. Smith, „XCIV.—The thermal decomposition of formaldehyde and acetaldehyde,“ en, *J. Chem. Soc., Trans.*, Jg. 87, Nr. 0, S. 910–916, 1905, ISSN: 0368-1645. DOI: 10.1039/ct9058700910.
- [172] P. J. Brewer, E. A. Di Meane, G. M. Vargha, R. J. C. Brown und M. J. T. Milton, „Gaseous reference standards of formaldehyde from trioxane,“ eng, *Talanta*, Jg. 108, S. 83–87, 2013. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.02.075. eprint: 23601873.
- [173] S. Toby und E. F. Rutz, „The polymerization of gaseous formaldehyde,“ *Journal of Polymer Science*, Jg. 60, Nr. 169, S41–S45, 1962, ISSN: 00223832. DOI: 10.1002/pol.1962.1206016925.

-
- [174] J. G. Boyles, „The Mechanism of the Polymerization of Gaseous Formaldehyde,“ Dissertation, Rutgers University, Michigan, 1966, 95 S.
- [175] P. R. McGill und T. Söhnle, „A study of gas phase and surface formaldehyde polymerisation from first principles,“ eng, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 14, Nr. 2, S. 858–868, 2012. DOI: 10.1039/c1cp22887k. eprint: 22120537.
- [176] J. E. Carruthers und R. G. W. Norrish, „The polymerisation of gaseous formaldehyde and acetaldehyde,“ en, *Transactions of the Faraday Society*, Jg. 32, S. 195, 1936, ISSN: 0014-7672. DOI: 10.1039/tf9363200195.
- [177] W. M. D. Bryant und J. B. Thompson, „Chemical thermodynamics of polymerization of formaldehyde in an aqueous environment,“ *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, Jg. 9, Nr. 9, S. 2523–2540, 1971, ISSN: 0449296X. DOI: 10.1002/pol.1971.150090909.
- [178] O. Vogl, „Kinetics of Aldehyde Polymerization,“ *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, Jg. 12, Nr. 1, S. 109–164, 1975, ISSN: 1532-1797. DOI: 10.1080/15321797508076105.
- [179] S. Brandani, V. Brandani und D. Flammini, „Solubility of trioxane in water,“ *Journal of Chemical & Engineering Data*, Jg. 39, Nr. 2, S. 201–202, 1994, ISSN: 0021-9568. DOI: 10.1021/je00014a001.
- [180] J. C. Rolon, D. Veynante, J. P. Martin und F. Durst, „Counter jet stagnation flows,“ En;en, *Experiments in Fluids*, Jg. 11, Nr. 5, S. 313–324, 1991, ISSN: 0723-4864. DOI: 10.1007/BF00194863. Adresse: <https://link.springer.com/article/10.1007/bf00194863>.
- [181] J. Groth und A. V. Johansson, „Turbulence reduction by screens,“ *Journal of Fluid Mechanics*, Jg. 197, S. 139–155, 1988, ISSN: 0022-1120. DOI: 10.1017/S0022112088003209.
- [182] R. A. Wigeland, M. Ahrned und H. M. Nagib, „Management of Swirling Flows with Application to Wind Tunnel Design,“ *AIAA Journal*, Jg. 16, Nr. 11, S. 1125–1131, 1978, ISSN: 0001-1452. DOI: 10.2514/3.61018.
- [183] T. Morel, „Comprehensive Design of Axisymmetric Wind Tunnel Contractions,“ *Journal of Fluids Engineering*, Jg. 97, Nr. 2, S. 225–233, 1975, ISSN: 0098-2202. DOI: 10.1115/1.3447255.
- [184] M. Kobayashi, R. Iwamoto und H. Tadokoro, „Vibrational Spectra of Trioxane and Trioxane- d₆,“ *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 44, Nr. 3, S. 922–933, 1966, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1726843.

- [185] D. V. Petrov, I. I. Matrosoy, A. R. Zaripov und A. S. Maznoy, „Effects of pressure and composition on Raman spectra of CO-H₂-CO₂-CH₄ mixtures,“ eng, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, Jg. 215, S. 363–370, 2019. DOI: 10.1016/j.saa.2019.03.006. eprint: 30852284.
- [186] W. Swan, „XXIX.— On the Prismatic Spectra of the Flames of Compounds of Carbon and Hydrogen,“ *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, Jg. 21, Nr. 3, S. 411–429, 1857, ISSN: 0080-4568. DOI: 10.1017/S0080456800032233.
- [187] A. Gaydon, *The Spectroscopy of Flames*, en. Springer Science & Business Media, 2012, ISBN: 9789400957206.
- [188] A. T. Stair und J. R. Nielsen, „Vibrational Spectra of sym -Trioxane,“ *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 27, Nr. 2, S. 402–407, 1957, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1743736.
- [189] V. Boudon, M. Rey und M. Loëte, „The vibrational levels of methane obtained from analyses of high-resolution spectra,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 98, Nr. 3, S. 394–404, 2006, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2005.06.003.
- [190] T. Shimanouchi, „Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume I,“ *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1972, ISSN: 0047-2689.
- [191] M. Wang, W. Lu, L. Li und S. Qiao, „Pressure and temperature dependence of the Raman peak intensity ratio of asymmetric stretching vibration (ν_3) and asymmetric bending overtone ($2\nu_2$) of methane,“ eng, *Applied Spectroscopy*, Jg. 68, Nr. 5, S. 536–540, 2014, ISSN: 0003-7028. DOI: 10.1366/13-07316. eprint: 25014596.
- [192] B. Amyay, A. Gardez, R. Georges, L. Biennier, J. Vander Auwera, C. Richard und V. Boudon, „New investigation of the ν_3 C-H stretching region of 12CH₄ through the analysis of high temperature infrared emission spectra,“ eng, *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 148, Nr. 13, S. 134306, 2018, ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.5023331. eprint: 29626915.
- [193] H. Bergwerf, „MolView,“ 2015. Adresse: <https://molview.org/>.
- [194] M. Okuno, „Hyper-Raman spectroscopy of alcohols excited at 532 nm: Methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol,“ *Journal of Raman Spectroscopy*, Jg. 52, Nr. 4, S. 849–856, 2021, ISSN: 0377-0486. DOI: 10.1002/jrs.6066.

-
- [195] D. J. Clouthier und D. A. Ramsay, „The Spectroscopy of Formaldehyde and Thioformaldehyde,“ en, *Annual Review of Physical Chemistry*, Jg. 34, Nr. 1, S. 31–58, 1983, ISSN: 0066-426X. DOI: 10.1146/annurev.pc.34.100183.000335.
- [196] A. R. Al-Derzi, J. Tennyson, S. N. Yurchenko, M. Melosso, N. Jiang, C. Puzzarini, L. Dore, T. Furtenbacher, R. Tóbiás und A. G. Császár, „An improved rovibrational linelist of formaldehyde, H 212 C 16 O,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 266, S. 107563, 2021, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107563.
- [197] G. Magnotti, U. KC, P. L. Varghese und R. S. Barlow, „Raman spectra of methane, ethylene, ethane, dimethyl ether, formaldehyde and propane for combustion applications,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 163, S. 80–101, 2015, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.04.018.
- [198] C. Brackmann, J. Bood, J. D. Naucér, A. A. Konnov und M. Aldén, „Quantitative picosecond laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in flames,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 36, Nr. 3, S. 4533–4540, 2017, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.012.
- [199] M. Aldén, J. Bood, Z. Li und M. Richter, „Visualization and understanding of combustion processes using spatially and temporally resolved laser diagnostic techniques,“ *Proceedings of the Combustion Institute*, Jg. 33, Nr. 1, S. 69–97, 2011, ISSN: 15407489. DOI: 10.1016/j.proci.2010.09.004.
- [200] D. I. Shin, T. Dreier und J. Wolfrum, „Spatially resolved absolute concentration and fluorescence-lifetime determination of H₂CO in atmospheric-pressure CH₄/air flames,“ *Applied Physics B*, Jg. 72, Nr. 2, S. 257–261, 2001, ISSN: 0946-2171. DOI: 10.1007/s003400000479.
- [201] IPG Photonics Corporation. (2016), Adresse: <http://www.ipgphotonics.com/en%20uploads/laser%20body/laser%20image%208729.png?%20=2196442288> (besucht am 09.09.2016).
- [202] Teledyne Princeton Instruments, *ProEM+:1600, Datenblatt*, 2022. Adresse: https://www.princetoninstruments.com/wp-content/uploads/2020/04/ProEM_1600_datasheet.pdf (besucht am 04.03.2022).
- [203] LAUDA DR. R. WOBSE GMBH & CO. KG. „LOOP L250, Produktdatenblatt.“ (2021), Adresse: <https://www.lauda.de/de/temperiergeraete/thermostate> (besucht am 01.09.2021).

- [204] Telemeter Electronic. „MRC300, Produktdatenblatt.“ Telemeter Electronic, Hrsg. (2022), Adresse: <https://telemeter.info/de/temperaturmanagement/flussigkeitskuhlgerate/peltier-umlauf-kuhler> (besucht am 04.04.2022).
- [205] LAUDA DR. R. WOBSE GMBH & CO. KG. „ECO E 4 S, Produktdatenblatt.“ (2022), Adresse: <https://www.lauda.de/de/temperiergeraete/thermostate> (besucht am 04.04.2022).
- [206] Kanthal. „Bedienungsanleitung/User guide, Kanthal Flow Heater.“ (2021), Adresse: <https://www.kanthal.de/produkte-und-dienstleistungen/air-heaters/flow-heaters/> (besucht am 22.09.2021).
- [207] Teledyne Isco, *1000D Spritzenpumpe, Datenblatt*, 2017. Adresse: <https://www.teledyneisco.com/en-us/pumps/1000d> (besucht am 04.03.2022).
- [208] Cole-Parmer, *Betriebsanleitung, IFB-52, 7002661*. Adresse: <http://www.techne-calibration.com/product.asp?dsl=465> (besucht am 07.03.2022).
- [209] Teledyne Princeton Instruments, *Pixis: 400F, Datenblatt*, 2020. Adresse: https://www.princetoninstruments.com/wp-content/uploads/2020/04/PIXIS_400_datasheet.pdf (besucht am 16.03.2022).
- [210] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan und F. Mayinger, *Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, 543 S., ISBN: 978-3-540-36709-3. DOI: 10.1007/978-3-540-36855-7.
- [211] P. Linstrom, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*, eng, 1997. DOI: 10.18434/T4D303.
- [212] R. M. Stephenson und S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, eng. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, ISBN: 978-94-010-7923-5. DOI: 10.1007/978-94-009-3173-2.
- [213] T. P. Melia, D. Bailey und A. Tyson, „Thermodynamics of addition polymerisation I. The system trioxane-polyoxymethylene,“ *Journal of Applied Chemistry*, Jg. 17, Nr. 1, S. 15–17, 1967, ISSN: 00218871. DOI: 10.1002/jctb.5010170104.
- [214] M. G. Krishna Pillai und F. F. Cleveland, „Potential energy constants, rotational distortion constants, and calculated thermodynamic properties for some planar XYZ₂ molecules,“ *Journal of Molecular Spectroscopy*, Jg. 6, S. 465–471, 1961, ISSN: 00222852. DOI: 10.1016/0022-2852(61)90269-7.

-
- [215] R. Aris, „On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube,“ *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Jg. 235, Nr. 1200, S. 67–77, 1956, ISSN: 0080-4630. DOI: 10.1098/rspa.1956.0065.
- [216] E. N. Fuller, K. Ensley und J. C. Giddings, „Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections,“ en, *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 73, Nr. 11, S. 3679–3685, 1969, ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100845a020.
- [217] P. V. Danckwerts, „Continuous flow systems,“ *Chemical Engineering Science*, Jg. 2, Nr. 1, S. 1–13, 1953, ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/0009-2509(53)80001-1. Adresse: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250953800011>.
- [218] M. Månsson, E. Morawetz, Y. Nakase, S. Sunner, A. A. Lindberg, G. Jansen, B. Lamm und B. Samuelsson, „The Enthalpies of Formation of Trioxane and Tetroxane,“ en, *Acta Chemica Scandinavica*, Jg. 23, S. 56–60, 1969, ISSN: 0904-213X. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.23-0056.
- [219] M. W. J. E. Chase, „NIST-JANAF Thermochemical Tables,“ *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, Jg. 9, 1998. Adresse: <https://ci.nist.gov/jp/naid/10028175421/>.
- [220] J. Kiefer, T. Seeger, S. Steuer, S. Schorsch, M. C. Weikl und A. Leipertz, „Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant,“ *Measurement Science and Technology*, Jg. 19, Nr. 8, S. 085 408, 2008, ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0957-0233/19/8/085408.
- [221] J. Thiévin, R. Georges, S. Carles, A. Benidar, B. Rowe und J.-P. Champion, „High-temperature emission spectroscopy of methane,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Jg. 109, Nr. 11, S. 2027–2036, 2008, ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.01.023.
- [222] H. Inaba und T. Kobayasi, „Laser-Raman scattering methods for remote detection and analysis of atmospheric pollution,“ En;en, *Opto-electronics*, Jg. 4, Nr. 2, S. 101–123, 1972, ISSN: 1572-817X. DOI: 10.1007/BF01421175. Adresse: <https://link.springer.com/article/10.1007/bf01421175>.
- [223] K. S. Pitzer und W. Weltner, „Thermodynamics and Vibrational Spectrum of Acetaldehyde,“ en, *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 71, Nr. 8, S. 2842–2844, 1949, ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja011176a073.

- [224] L. R. Brown, R. H. Hunt und A. S. Pine, „Wavenumbers, line strengths, and assignments in the Doppler-limited spectrum of formaldehyde from 2700 to 3000 cm⁻¹,“ *Journal of Molecular Spectroscopy*, Jg. 75, Nr. 3, S. 406–428, 1979, ISSN: 00222852. DOI: 10.1016/0022-2852(79)90085-7.
- [225] R. A. Toth, „High resolution measurements of the line positions and strengths of the 2ν₂ band of H₂CO,“ *Journal of Molecular Spectroscopy*, Jg. 46, Nr. 3, S. 470–489, 1973, ISSN: 00222852. DOI: 10.1016/0022-2852(73)90059-3.
- [226] J. Romanko, T. Feldman und H. L. Welsh, „THE RAMAN SPECTRUM OF ETHANE,“ *Canadian Journal of Physics*, Jg. 33, Nr. 10, S. 588–599, 1955, ISSN: 0008-4204. DOI: 10.1139/p55-072.
- [227] K. van Helvoort, W. Knippers, R. Fantoni und S. Stolte, „The Raman spectrum of ethane from 600 to 6500 cm⁻¹ Stokes shifts,“ *Chemical Physics*, Jg. 111, Nr. 3, S. 445–465, 1987, ISSN: 03010104. DOI: 10.1016/0301-0104(87)85092-9.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/79248

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20231124-101017-7

Alle Rechte vorbehalten.