

Hochtemperatur Raman-Spektren von gasförmigen Kohlenwasserstoffen zur Konzentrationsmessung in Ethanolflammen und katalytischen Prozessen

K. Dieter¹, K. Koschnick¹, J. Trabold², D. Geyer¹, A. Dreizler²

¹ Labor für Optische Diagnosemethoden und Erneuerbare Energien, Hochschule Darmstadt

² Reaktive Strömungen und Messtechnik, TU Darmstadt

<mailto:kevin.dieter@stud.h-da.de>

Um den vollen thermochemischen Zustand in Verbrennungsvorgängen aufzulösen, bedarf es zeitlich und räumlich aufgelöster Daten zu Spezieskonzentrationen und der Temperatur. Für die Quantifizierung mit der ro-vibronischen Raman-Streuung werden temperaturabhängige Spektren der jeweiligen intermediären Kohlenwasserstoffe benötigt.

1 Experimentelles Setup

Für die Raman-Messungen in stationären, hintergrundarmen Gasströmungen wurde eigens ein spektral hochauflösendes Raman-Spektrometer entwickelt. Die Raman-Strahlung wird über einen Dauerstrich-Laser mit einer maximalen Ausgangsleistung von 20 W bei einer Wellenlänge von 532 nm (frequenzverdoppelter Nd:YAG) angeregt, der eine Linienbreite von kleiner 1 MHz (FWHM) und eine Strahl-Qualität von M^2 besser als 1,1 aufweist (Rohstrahldurchmesser 0,9 mm). Der Laserstrahl passiert zunächst eine Kombination aus zwei $\lambda/2$ -Plättchen und einem polarisierenden Strahlteiler, mit der die Laserenergie stufenlos reduziert werden kann. Anschließend wird der Strahldurchmesser mit einem Teleskop um den Faktor drei vergrößert und mittels einer plankonvexen Linse (750 mm Brennweite) in eine Multi-Pass-Zelle eingekoppelt. Die Multi-Pass-Zelle besteht aus zwei sphärischen Hohl-Spiegeln (200 mm Brennweite) in konfokaler Anordnung [1]. Die Spiegel sind so justiert, dass der eingekoppelte Laserstrahl zwei in der Horizontalen liegende Fokus-Punkte in der Mitte der Zelle formt. Der Laser-Strahl passiert diese beiden Fokus-Punkte ca. zwölf Mal mit einem theoretischen Strahldurchmesser von ca. 50 μm . Das in der Zelle gestreute Licht wird mit einer achromatisch korrigierten Linsengruppe (f/1.3, 160 mm Brennweite) gesammelt, die in einer 90°-Anordnung zur Multi-Pass-Achse platziert ist. Diese Linsengruppe fokussiert das gesammelte Raman-Signal auf die Ebene eines mechanischen Spaltes, der den Anteil an Streustrahlung aus der Multi-Pass-Zelle im Signal reduziert. Nach dem mechanischen Spalt wird das Signal in einem Verbund aus zwei Nikkor AF-S Objektiven (f/1.8, 50 mm Brennweite, Nikon) kollimiert, um im parallelierten Strahlengang die Anregungs-Wellenlänge des Lasers mit einem Notch-Filter zu unterdrücken. Der kollimierte Strahlengang wird anschließend von dem zweiten Nikkor-Objektiv auf den Eintritts-Spalt (25 μm Spalt-Breite) eines holographischen Gitter-Spektrometers (HoloSpec f/1.8,

Kaiser Optical Systems) fokussiert. Im Inneren des Spektrographen wird das Signal über eine weitere Linsengruppe (f/1.8, 75 mm Brennweite) erneut kollimiert und auf ein holographisches Transmissions-Gitter geleitet. In dieser Arbeit wurde das Transmissionsgitter HSG 632.8 (KOSI) verwendet, welches das Signal in einem Wellenzahlbereich von 1900 bis 4000 cm^{-1} beugt. Damit ist es möglich, gleichzeitig die ro-vibronische Raman-Antwort von N_2 (2100-2500 cm^{-1}) und der C-H-Streckschwingung der Kohlenwasserstoffe (2600-3500 cm^{-1}) zu detektieren und. Das wellenlängenabhängig gebeugte Signal wird zuletzt von einer zweiten inneren Linsengruppe (f/1.8, 85 mm Brennweite) auf dem Sensor einer BI-CCD-Kamera (ProEM+: 16004 eXcelon3, PI) abgebildet. Die unterschiedlichen Brennweiten innerhalb des Spektrographen sorgen für eine optische Vergrößerung von 1,13. Der Sensor der Kamera hat 400x1600 Pixel mit einer Pixelgröße von 16 μm . In Kombination mit dem optischen Gitter ergibt das eine lineare reziproke Dispersion von ca. 3 nm/mm. Multipliziert mit der Breite des Eintrittsspalt ergibt das eine errechnete spektrale Bandbreite von 0,085 nm. Über einen Wechsel des optischen Gitters können zusätzlich noch andere Wellenlängenbereiche untersucht werden, wie zum Beispiel der Bereich der CH-Biege-Schwingung, die sich spektral mit dem CO_2 -Raman-Signal überlagert. Die zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe müssen unter Vermeidung der thermischen Zersetzung bis auf flammenrelevante Temperaturen erhitzt und in der Mitte der Multi-Pass-Zelle bei einem über alle Temperaturen konstanten Volumenstrom bereitgestellt werden. So wird eine nahezu konstante Verweil- und Mischungszeit gewährleistet. Dazu wird ein Helium-Gas-Strom (80 Vol.-%) in einem kommerziell erhältlichen Inline-Heater (3,5 kW, Kanthal) auf bis zu 1500 Kelvin erhitzt. Anschließend wird dieser Helium-Gas-Strom mit einem zweiten Gasstrom gemischt, der 10 Vol.-% Stickstoff und 10 Vol.-% der bereits gasförmigen Kohlenwasserstoffe enthält. Am Austritt des Inline-Heaters ist eine keramische Mischer-

platte (HeBoSint, Henze Boron Nitride Products) installiert, die über ihre schräg angeordneten Bohrungen den Turbulenzgrad und somit die Mischungsprozesse zusätzlich verstärkt. Der heiße Helium-Gasstrom erreicht danach eine Quarzglas-Pfeife, in der ein seitlich angeordneter Bypass das Stickstoff-Kohlenwasserstoff-Gemisch zuführt. Um die homogene Mischung des Gesamtgemischs weiter zu steigern, sind in der Quarzglas-Pfeife noch weitere statisch Mischer angebracht. Der Inline-Heater selbst ist für minimalen Wärmeverlust mit einer Reihe von mikroporösem Microtherm isoliert. Die Isolierung der Glaspfeife (Fibrothal, Sandvik) ist aus Gründen der optischen Zugänglichkeit angewinkelt. Um am Austritt des Gaserhitzers maximale Temperaturen erreichen zu können, ist die Zulaufstrecke des Stickstoffs zusätzlich mit einem Inline-Heater ausgestattet (2 kW, Osram Sylvania). Die jeweiligen Volumenströme werden über Mass-Flow-Controller (MFC, Bronkhorst High-Tech) geregelt, die mittels eines eigens entwickelten LabView-Programms gesteuert werden. Am Austritt des Gaserhitzers sind zwei Typ-K-Thermoelemente platziert, die permanent die strahlungskorrigierte Temperatur des austretenden Gasstroms messen. Mit diesen Informationen werden die jeweiligen Gasströme berechnet, sodass der Gesamtvolumenstrom und die Verweilzeit in der Mischungsstrecke bei allen Temperaturen gleichbleiben.

2 Ergebnisse

Die erzeugten Spektren beschränken sich in dieser Arbeit auf Ethanol und Acetaldehyd. Ersteres wurde hierzu mit einem Gesamt-Volumenstrom von 8 m³/h im Gaserhitzer erhitzt, der aus 80 vol.-% Helium, 10 vol.-% Stickstoff und 10 vol.-% verdampften Ethanol bestand. Die Belichtungszeit des Sensors wurde mit 5 Sekunden so eingestellt, dass das Signal bei der niedrigsten Temperatur (573 K, um die Kondensation im Gaserhitzer zu vermeiden) annähernd die Sättigung des CCD erreicht und damit das maximal mögliche Signal-zu-Rausch-Verhältnis ermöglicht wird. Pro Temperatur-Einstellung wurden 200 Einzel-Bilder aufgenommen und verarbeitet. Das Ergebnis der genannten Messung und der anschließenden Datenverarbeitung ist in den folgenden Abbildungen dargestellt.

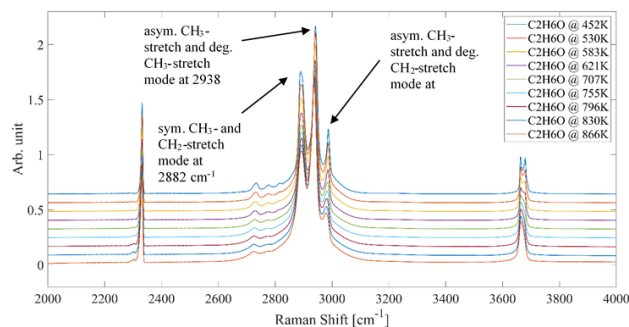


Abb 1: Niedrig disperses Raman-Spektrum von gasförmigem Ethanol und Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen.

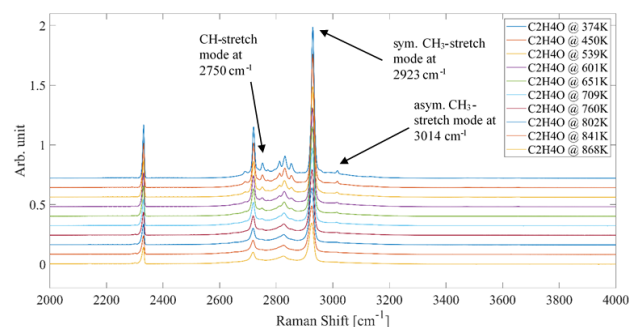


Abb 2: Niedrig disperses Raman-Spektrum von gasförmigem Acetaldehyd und Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen.

3 Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) durch GE 2523/2-1, das Forschungszentrum Material- und Prozesstechnik und die Graduiertenschule der Hochschule Darmstadt durch Dr. J. Fengel. Insbesondere Dr. Sandra Hartl gebührt großer Dank für die Entwicklung und Bereitstellung des Stickstoff-Temperatur-Fit-Algorithmus.

Literatur

- [1] K. Utsav, "Development of a Multiple-Pass Raman Spectrometer For Flame Diagnostics," Doctor of Philosophy Dissertation, Faculty of the Graduate School, University of Texas, Austin (2013)