

# VT-Forschungsbericht 2021-02

## Entwicklung laserspektroskopischer Methoden zur Analyse der Verdunstungseigenschaften von Brennstofftropfen

Stefanie Werner (M. Sc.)

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt  
Institut für Verbrennungstechnik  
Stuttgart



DLR

Deutsches Zentrum  
für Luft- und Raumfahrt



Herausgeber

Deutsches Zentrum  
für Luft- und Raumfahrt

**Institut für  
Verbrennungstechnik**

Pfaffenwaldring 38-40  
70569 Stuttgart

Telefon  
Telefax

(0 7 11) 68 62 - 3 08  
(0 7 11) 68 62 - 5 78

Als Manuskript gedruckt.  
Abdruck oder sonstige Verwendung  
nur nach Absprache mit dem Institut gestattet

D93, Stuttgart

# Entwicklung laserspektroskopischer Methoden zur Analyse der Verdunstungseigenschaften von Brennstofftropfen

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Stefanie Werner**

geboren in

Bogodarowka, Kasachstan

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Tina Kasper  
Tag der mündlichen Prüfung: 08.03.2021

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt  
der Universität Stuttgart

2021



*Für Philipp, Ina und Anna*



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart angefertigt. In der Zeit der Entstehung dieser Arbeit haben mich zahlreiche Menschen in vielfältiger Art und Weise unterstützt. Diesen Menschen möchte ich an dieser Stelle aufrichtig danken.

Mein großer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Professor Dr. Uwe Riedel für die Übernahme meiner Promotionsbetreuung. Weiterhin danke ich herzlich Professorin Dr. Tina Kasper vom Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen für die Übernahme des Zweitgutachtens und das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herrn Professor Dr. Ewald Krämer vom Institut für Aerodynamik und Gasdynamik der Universität Stuttgart danke ich für die kurzfristige Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Besonderer Dank gebührt meinem fachlichen Betreuer und Abteilungsleiter Dr. Wolfgang Meier für die vielen hilfreichen Diskussionen, das große entgegengebrachte Vertrauen und die Wertschätzung meiner Arbeit.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Verbrennungsdiagnostik danke ich für die immer freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie, allen voran bei meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Schwester, die mich immer unterstützt haben und meinem Freund, Ehemann und Kollegen Dr. Patrick Nau für seine großartige Unterstützung in allen Lebenslagen.

Stefanie Werner, im Juni 2021





# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>9</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>13</b>
<b>Abstract</b>	<b>17</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>19</b>
1.1 Motivation . . . . .	19
1.2 Stand der Forschung . . . . .	21
1.3 Zielsetzung . . . . .	23
<b>2 Grundlagen</b>	<b>25</b>
2.1 Tropfenverdunstung . . . . .	25
2.1.1 Verdunstungsmodelle . . . . .	27
2.2 Plateau-Rayleigh-Zerfall . . . . .	31
2.3 Angewandte Messverfahren . . . . .	33
2.3.1 Molekülspektroskopie . . . . .	33
2.3.2 Infrarot-Spektroskopie . . . . .	34
2.3.2.1 Harmonischer Oszillator . . . . .	36
2.3.2.2 Anharmonischer Oszillator - Morse-Potential . . . . .	39
2.3.2.3 HeNe-Laser 3,39 $\mu\text{m}$ . . . . .	40
2.3.2.4 Messung des Laserstrahlradius mit der Rasierklingen-Methode	41
2.3.3 Absorptionsspektroskopie . . . . .	43
2.3.3.1 Prinzip der tomographischen Rekonstruktion . . . . .	44
2.3.4 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	46
2.3.4.1 Laserinduzierte Fluoreszenz von Anisol . . . . .	48
2.3.5 Schattenfotografie . . . . .	50
<b>3 Experimenteller Aufbau und Datenanalyse</b>	<b>51</b>
3.1 Brennstoffe . . . . .	51

3.2	Versuchsstand . . . . .	55
3.2.1	Strömungskanal . . . . .	55
3.2.2	Tropfenkettengenerator . . . . .	56
3.3	Schattenfotografie . . . . .	58
3.4	Absorptionsmessungen an Tropfenketten . . . . .	59
3.4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	59
3.4.2	Datenauswertung . . . . .	61
3.5	Bestimmung der Absorptionsquerschnitte . . . . .	64
3.5.1	Absorptionsgaszelle . . . . .	64
3.5.2	Binärer Gasanalysator BGA244 HP . . . . .	65
3.5.3	Messaufbau . . . . .	66
3.6	Laserinduzierte Fluoreszenzmessungen an Tropfenketten . . . . .	68
3.6.1	Kalibration der Fluoreszenzintensität . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>71</b>
4.1	Bestimmung der Absorptionsquerschnitte bei 3,39 $\mu\text{m}$ . . . . .	71
4.2	Temperaturmessungen an der Tropfenkette . . . . .	75
4.3	Absorptionsmessungen an der Tropfenkette . . . . .	79
4.3.1	Diskussion der räumlichen Auflösung . . . . .	79
4.3.2	Messungen von Konzentrationsverteilungen . . . . .	84
4.3.3	Diskussion der Verdunstungsraten der Brennstoffe . . . . .	89
4.4	Absorptions- und LIF-Messungen an einer binären Mischung . . . . .	96
4.4.1	Kalibrationsmessungen . . . . .	96
4.4.2	Messungen an der Tropfenkette . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
	<b>Publikationen und urheberrechtliche Angaben</b>	<b>108</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
BGA	binärer Gasanalysator
BPF	Bandpassfilter
CAD	Computer Aided Design
CCD	Charge Coupled Device
cw	continuous wave
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
erf	Fehlerfunktion
FKM	Fluorkautschuk
FWHM	Full Width at Half Maximum
IR	Infrarot
IRO	Intensified Relay Optics
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
MIR	mittleres Infrarot
ND	Neutraldichtefilter
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PTU	Programmable Timing Unit
RET	Rotationsenergietransfer
sCMOS	scientific Complementary Metal Oxide Semiconductor
STED	Stimulated Emission Depletion
UV	Ultraviolett
VET	Vibrationsenergietransfer
YAG	Yttrium Aluminium Granat

## Indizes

$\infty$	unendlich
<i>opt</i>	optimal
<i>ref</i>	Referenz
<i>sig</i>	Signal
<i>ss</i>	Spitze-zu-Spitze Spannung
0	Anfang

## Symbole

$A$	Absorption
$B_M$	Spalding-Massentransferzahl
$B_T$	Spalding-Wärmetransferzahl
$\chi$	Molenbruch
$c$	Konzentration
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$C_{p,g}$	spezifische Wärmekapazität des Umgebungsgases
$C_{p,v}$	spezifische Wärmekapazität des Brennstoffdampfes
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie
$\Delta_v H_{eff}$	effektive Verdampfungsenthalpie
$D$	Durchmesser
$d$	Absorptionsweg
$D_0$	chemische Dissoziationsenergie
$d_D$	Durchmesser Austrittsöffnung
$D_e$	spektroskopische Dissoziationsenergie
$D_v$	Diffusionskoeffizient
$\eta_{opt}$	Effizienz der Detektionsoptik
$\varepsilon$	Absorptionskoeffizient
$E$	Energieeigenwerte
$F$	Kraft
$f$	Brennweite
f	Frequenz
f/	Blendenzahl
$\hat{H}$	Hamilton Operator
$\hbar$	$h/2\pi$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum

$I$	Intensität
$K$	Verdunstungsrate
$k$	Kraftkonstante
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$k_g$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$L$	Tropfenabstand
$Le$	Lewis-Zahl
$\dot{m}$	Massenstrom
$M_a$	Molekulargewicht der Luft
$m_d$	Tropfenmasse
$M_f$	Molekulargewicht des Brennstoffs
$m_r$	reduzierte Masse
$\nu$	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$N$	Teilchenanzahl
$n$	Teilchendichte
$N_A$	Avogadro-Konstante
$\phi$	Quantenausbeute
$\Psi$	Wellenfunktion
$p$	Druck
$P_N$	Leistung
$p_v$	Sättigungsdampfdruck
$\dot{Q}$	Wärmestrom
$\rho$	Dichte
$\rho_l$	Dichte der Flüssigkeit
$\rho_{v\infty}$	Dichte des Brennstoffdampfes im Fernfeld
$\rho_{vs}$	Dichte des Brennstoffdampfes in der Nähe der Tropfenoberfläche
$R$	Tropfenrandabstand
$R$	ideale Gaskonstante
$r$	Radius
$r$	intermolekularer Abstand
$r_e$	Gleichgewichtsabstand
$\sigma$	Absorptionsquerschnitt
$S_f$	Fluoreszenzsignal

$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$T_\infty$	Mantelstromtemperatur
$V$	Volumen
$v$	Vibrationsquantenzahl
$V(x)$	potentielle Energie
$v$	Geschwindigkeit
$x_e$	erste Anharmonizitätskonstante
$x, y, z$	Kartesische Koordinaten
$Y_\infty$	Massenanteil im Fernfeld
$y_e$	zweite Anharmonizitätskonstante
$Y_s$	Massenanteil in der Nähe der Tropfenoberfläche

# Kurzfassung

Die steigenden Emissionen des klimaschädlichen Treibhausgases  $\text{CO}_2$  durch die Verbrennung von fossilen, endlichen Energieträgern müssen möglichst schnell und nachhaltig reduziert werden. Ein vielversprechender Lösungsansatz zur Reduzierung der Schadstoffemissionen bei der Verbrennung liegt in dem Einsatz von alternativen und erneuerbaren Brennstoffen. Als Energieträger bieten sich auf Grund ihrer hohen Energiedichte vor allem flüssige Brennstoffe an. Diese werden typischerweise durch Druckzerstäubung in die Brennkammer eingebracht, verdunstet und dann mit dem Oxidationsmittel vermischt und verbrannt. Die Verdunstung der kleinen Brennstofftropfen des sogenannten Sprays ist von entscheidender Bedeutung für den Gesamtverbrennungsprozess in Verbrennungsmotoren und Gasturbinen. Im Allgemeinen bestimmt die Verdunstungsrate die Verbrennungsrate. Daher sind Modelle notwendig, die eine genaue Vorhersage der Brennstoffverdunstung ermöglichen. Zur Validierung dieser Modelle werden quantitative Messungen unter genau definierten Randbedingungen benötigt. Da die Prozesse in technischen Brennkammern sehr komplex sind, werden Experimente zur Tropfenverdunstung häufig mit linearen, monodispersen Tropfenketten durchgeführt, um die Kopplung zwischen den verschiedenen Effekten zu minimieren. Durch die geringe Größe der Tropfen (typischerweise wenige hundert Mikrometer oder weniger), erfordert die experimentelle Untersuchung eine hohe räumliche Auflösung.

In dieser Arbeit wurden quantitative, laseroptische Messtechniken mit hoher räumlicher Auflösung zur experimentellen Untersuchung der Tropfenverdunstung an monodispersen Tropfenketten entwickelt. Mit den Messtechniken wurden Validierungsdaten für die Verdunstungseigenschaften von verschiedenen Brennstoffen bestimmt. Konzentrationsmessungen von verdunsteten Kohlenwasserstoffen wurden unter Verwendung von Infrarot-Laserabsorptionsspektroskopie und laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) durchgeführt. Tropfenketten wurden mit einem Tropfenkettengenerator erzeugt, welcher vertikal in einem Strömungskanal installiert wurde. Die untersuchten Brennstoffe waren Cyclohexan, *iso*-Octan, *n*-Heptan, *n*-Pentan, 1-Butanol und Anisol. Der Strömungskanal wurde mit einer laminaren Luftströmung bei verschiedenen Temperaturen (313 K – 430 K) durchströmt. Da die untersuchten Tropfen einen Durchmesser in der Größenordnung von 120 bis 160  $\mu\text{m}$  hatten und die

Konzentrationsgradienten nahe der Tropfenoberfläche groß waren, war eine hohe räumliche Auflösung der Messtechniken erforderlich. Die Absorptionsmessungen wurden mit der Infrarotstrahlung eines HeNe-Lasers bei  $\lambda = 3,39 \mu\text{m}$  durchgeführt, um die CH-Streckschwingung der Kohlenwasserstoffe anzuregen. Die für die Quantifizierung der Brennstoffkonzentrationen benötigten Absorptionsquerschnitte wurden in einer beheizten Gaszelle für Temperaturen von 300 K–773 K bestimmt. Die räumliche Auflösung im Strömungskanal betrug  $< 50 \mu\text{m}$  über eine Länge von 2 mm (Halbwertsbreite). Durch die Zylindersymmetrie und gute Stabilität der Tropfenketten konnten zeitliche Mittelungs- und Tomografieverfahren angewandt werden. Hierdurch konnten radiale Konzentrationsprofile an mehreren Positionen im Strömungskanal erhalten werden. Aus dem Anstieg der Dampfkonzentration an verschiedenen Messpositionen konnte die Verdunstungsrate bestimmt werden.

Die Verdunstungsraten wurden in Abhängigkeit von der Mantelstromtemperatur (313 K–430 K), der Tropfengeschwindigkeit (8 m/s–23 m/s), der Tropfenerzeugungsfrequenz (12 kHz–75 kHz) und dem Tropfenabstand (300  $\mu\text{m}$ –685  $\mu\text{m}$ ) gemessen. Im untersuchten Temperaturbereich steigt die Verdunstungsrate des Brennstoffs linear mit der Temperatur an. Die Reihenfolge der Brennstoffe in Bezug auf die Verdunstungsrate entspricht den Siedepunkten der einzelnen Brennstoffe.

Da technische Brennstoffe häufig eine Mischung mehrerer Komponenten sind, ist die Untersuchung von Brennstoffgemischen von großem Interesse. Daher wurde ein Messverfahren entwickelt, um binäre Gemische zu untersuchen. Das Verfahren wurde verwendet, um eine Mischung aus Cyclohexan und Anisol zu untersuchen. Zwei Messtechniken – laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) und Infrarot-Absorptionsspektroskopie – wurden verwendet, um beide Spezies zu messen. Um  $\lambda = 3,39 \mu\text{m}$  ist der Absorptionsquerschnitt von Cyclohexan um etwa den Faktor 8 größer als von Anisol. Im untersuchten Fall war die Konzentration aufgrund des höheren Dampfdrucks ebenfalls deutlich größer. Daher konnte das Infrarot-Absorptionssignal praktisch ausschließlich Cyclohexan zugeordnet werden. Anisol hat bei Anregung bei  $\lambda = 266 \text{ nm}$  eine sehr gute Fluoreszenzquantenausbeute, während Cyclohexan keine Fluoreszenz zeigt. LIF ermöglicht daher die Quantifizierung von Anisol (oder anderen Aromaten) ohne Interferenz durch Kohlenwasserstoffe.

Es wurde ein Messverfahren entwickelt, welches Halationseffekte vermeidet, die typischerweise in planaren LIF-Experimenten an Tropfenketten auftreten. Kalibrationsmessungen, die im gleichen Strömungskanal durchgeführt wurden, ermöglichten die Quantifizierung der verdunsteten Anisolkonzentrationen. Die räumliche Auflösung betrug 80  $\mu\text{m}$ . Ähnlich wie bei den Einzelkomponentenmessungen wurden Verdunstungsraten bestimmt. Wie aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks zu erwarten, ist die Verdunstungsrate von Anisol niedriger als die



von Cyclohexan. Die Verdunstungsrate von Cyclohexan in der binären Mischung stimmt gut mit den Einzelkomponentenmessungen überein. Das entwickelte Messverfahren ist sehr vielversprechend für weitere Untersuchungen an Mehrkomponentenmischungen.

In dieser Arbeit konnte damit erstmals mit hoher räumlicher Auflösung die Verdunstung von Brennstoffkomponenten mittels Absorptionsspektroskopie in der Nähe von Brennstofftropfen untersucht werden. Zusätzlich wurden in Kombination mit laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie Messungen an binären Mischungen durchgeführt. Damit steht ein wertvoller Datensatz zur Validierung von numerischen Simulationen zur Verfügung.



# Abstract

The limited reserves of fossil fuels and the need to reduce CO<sub>2</sub> emissions impose the use of alternative fuels. To reduce pollutant emissions from combustion processes, a considerable effort is made to improve the knowledge of fuel droplet evaporation. The process of droplet evaporation is of great importance in many energy systems involving spray combustion such as internal combustion engines, gas turbines, liquid rocket engines and industrial burners. In such applications, the liquid fuel undergoes several processes including atomization into droplets, dispersion and evaporation. The vapour then mixes with the oxidant and burns to release energy. In general the rate of evaporation determines the rate of combustion and it is therefore important to apply models that allow an accurate prediction of fuel evaporation. Because the processes in technical combustors are very complex, experiments on droplet evaporation are often performed using linear monodisperse droplet streams in order to minimize the coupling between the different effects. Since the droplets are small in size (typically a few hundred micrometers or less), an experimental investigation requires high spatial resolution. Furthermore, the validation of numerical models requires quantitative measurements with well-defined boundary conditions.

This study focuses on the development of quantitative laser-optical measurement techniques with high spatial resolution for the experimental investigation of droplet evaporation at monodisperse droplet chains. The measurement techniques were used to obtain validation data for the evaporation of various fuels. Concentration measurements of evaporated hydrocarbon species were carried out using infrared laser absorption spectroscopy and laser induced fluorescence (LIF). A droplet generator was installed vertically within a flow channel and operated with single component fuels (cyclohexane, *iso*-octane, *n*-heptane, *n*-pentane and 1-butanol). The flow channel was flushed with a laminar flow of air at different temperatures (313 K–430 K). Because the investigated droplets had a diameter on the order of 130 μm and the concentration gradients close to the droplet surface were large, a high spatial resolution was required. The absorption measurements were performed with the infrared radiation of a HeNe laser at  $\lambda = 3.39 \mu\text{m}$  to excite the CH stretch band of the hydrocarbon species. The laser beam was focused to achieve a full width at half maximum (FWHM) of  $< 50 \mu\text{m}$

over a length of 2 mm at the measurement position. The vapor concentration distribution around single monodisperse droplet chains was cylinder symmetric and temporally stable. Therefore temporal averaging and tomographic deconvolution procedures were applied to achieve radial concentration profiles. Measurements of the absorption cross sections of the investigated hydrocarbons at a wavelength of  $\lambda = 3.39 \mu\text{m}$  in a heated gas cell (300 K – 773 K) enabled the quantification of the absorption signals from the droplet chain measurements. From the increase of vapor concentration at different measurement positions evaporation rates could be determined. The evaporation rates were measured in dependence of co-flow temperature (313–430 K), droplet velocity (8 m/s–23 m/s), droplet generation frequency (12 kHz–75 kHz) and droplet spacing (300  $\mu\text{m}$ –685  $\mu\text{m}$ ). It was found, that the evaporation rate depended mainly on co-flow temperature. In the investigated temperature range the evaporation rate of the fuel increased linearly with temperature. A correlation could be established between the evaporation rates of the fuel and their corresponding boiling points. The results are well suited to validate models and numerical simulations. Since technical fuels are often a mixture of several species, the investigation of multicomponent fuels is of great interest. A measurement procedure was developed to investigate binary mixtures. The procedure was used to study a mixture of cyclohexane and anisole. Two measurement techniques, namely laser induced fluorescence (LIF) and infrared absorption spectroscopy, were used to measure both species. At 3.39  $\mu\text{m}$ , the absorption cross section of cyclohexane is a factor of eight larger in comparison with anisole. In the investigated case the concentration was also much higher due to the higher vapor pressure. Therefore the infrared absorption signal could be solely attributed to cyclohexane. Anisole has very good fluorescence quantum yields when excited at  $\lambda = 266 \text{ nm}$ , while cyclohexane shows no fluorescence. LIF therefore enables quantification of anisole (or other aromatic fuels) without interference from hydrocarbons. A measurement procedure was developed that avoids halation effects, typically present in planar LIF experiments at droplet chains. Calibration measurements performed in the same flow channel allowed quantification of evaporated anisole concentrations. The spatial resolution was 80  $\mu\text{m}$ . Similar to the single component measurements evaporation rates were determined. As expected from the lower vapor pressure the evaporation rate of anisole was much lower than that of cyclohexane. The evaporation rate of cyclohexane in the binary mixture was in good agreement with the single component measurements. This measurement procedure shows great potentials for further studies on multicomponent mixtures. For the first time the evaporation of fuel components was studied with high spatial resolution using absorption spectroscopy and laser induced fluorescence spectroscopy close to fuel droplets. The obtained data set is very valuable for the validation of numerical simulations.

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Im Dezember 2019 hat die deutsche Bundesregierung das Klimaschutzprogramm 2030 zur Umsetzung des Klimaschutzplans 2050 verabschiedet. Darin werden verbindliche Treibhausgasemissionsziele als Zwischenziel für 2030 in den verschiedenen Sektoren festgelegt, wobei Treibhausgasneutralität bis 2050 als langfristiges Ziel verfolgt wird. So müssen die gesamten Treibhausgasemissionen in Deutschland um mindestens 55 % bis spätestens 2030 im Vergleich zu 1990 (Ausgangswert: 1,248 Millionen Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalent Gesamtemissionen) gemindert werden [1].

In Deutschland entfallen 88,2 % der Freisetzung von Treibhausgasen auf Kohlendioxid, gefolgt von Methan mit 6,0 % und Lachgas mit 4,2 % [2]. Der restliche Anteil wird den sogenannten fluorierten Treibhausgasen zugeschrieben. In den nächsten Jahren müssen daher die fossilen Energieträger durch CO<sub>2</sub>-neutrale, regenerativ erzeugte Energieträger ersetzt werden, um die Klimaschutzziele zu erreichen.

Mit der Energiewende hat Deutschland einen Schritt in Richtung erneuerbare Energien gemacht und den Auf- und Ausbau von Solar- und Windkraftanlagen zur Stromerzeugung gefördert. Eine große Herausforderung ist allerdings die Speicherung des regenerativ erzeugten Stroms. Zum einen muss die fluktuierende Verfügbarkeit des regenerativ erzeugten Stroms mit der tatsächlichen Nachfrage in Einklang gebracht werden. Hierfür muss der Strom in Zeiten von Stromüberschuss gespeichert werden und bei zu geringer Verfügbarkeit wieder ins Netz eingespeist werden. Zum anderen werden vor allem für den Verkehrssektor (insbesondere den Flugverkehr) Energieträger mit hoher Energiedichte benötigt. Zudem wird die Bundesrepublik Deutschland voraussichtlich auch in Zukunft auf Energieimporte angewiesen sein.

Unter den verschiedenen diskutierten Energieträgern haben flüssige Kohlenwasserstoffe den Vorteil einer hohen Energiedichte und einer bereits vorhandenen Infrastruktur. Dies macht sie vor allem für den Verkehrssektor und den Energietransport interessant und unterscheidet sie von anderen Energieträgern wie Batterien oder Wasserstoff. In sogenannten Power-to-

Liquid-Konzepten können unter Verwendung von regenerativer, elektrischer Energie Kohlenstoffdioxid und Wasser in CO<sub>2</sub>-neutrale alternative Brennstoffe umgewandelt werden [3]. Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wird damit auch in Zukunft ein Stützpfeiler des Energie- und Verkehrssektors sein. Allerdings muss eine Abkehr von fossilen Brennstoffen wie Kohle, Öl und Erdgas hin zu regenerativ erzeugten Brennstoffen erfolgen. Da sich alternative Brennstoffe in ihrer Zusammensetzung von konventionellen, fossilen Brennstoffen unterscheiden, müssen ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht werden und schlussendlich das Verhalten der Brennstoffe in einer realen Brennkammer. So wird gewährleistet, dass der Brennstoff in einer Brennkammer sicher eingesetzt werden kann und die Emissionsgrenzwerte eingehalten werden.

Sowohl bei der motorischen Verbrennung als auch in Gasturbinen erfolgt die Verbrennung flüssiger Brennstoffe durch Einspritzung einer brennbaren Flüssigkeit durch eine Düse in den Brennraum. Die Verbrennung ist ein komplexer Prozess, der verschiedene physikalische und chemische Vorgänge umfasst. Angefangen bei der Zerstäubung des flüssigen Brennstoffs, dem Dispergieren und der Verdunstung der Filamente und Tropfen über die Durchmischung von Brennstoffdampf und Oxidationsmittel bis hin zu chemischen Reaktionen. Dabei spielt die Tropfenverdunstung eine entscheidende Rolle, da dies oft der langsamste Prozess ist, der die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bestimmt [4]. Je nach Geschwindigkeit der Verdunstung kann sich die Lage der Flamme deutlich ändern. Das kann auch einen Einfluss auf die Emissionen des Brenners haben [5].

Die Beschreibung der Verbrennung ist aufgrund der gekoppelten, komplexen Prozesse ausgesprochen aufwendig. In einem turbulenten Strömungsfeld, wie in technischen Flammen, und mit technisch relevanten Brennstoffen wie Kerosin, Diesel oder Heizöl, welche Mischungen aus vielen unterschiedlichen chemischen Komponenten sind, ist es schwierig, den Einfluss der einzelnen Teilprozesse zu bestimmen. Infolgedessen werden Experimente mit vereinfachten Konfigurationen durchgeführt, um Kopplungen zu minimieren. Aus diesem Grund werden grundlegende Studien zum Verständnis des wichtigen Teilprozesses der Verdunstung realer Brennstoffe oft unter Verwendung monodisperser Tropfenketten durchgeführt [6, 7]. Da die Tropfenketten mit gut kontrollierter Injektionsfrequenz, Tropfengröße, Geschwindigkeit und Tropfenabstand erzeugt werden können, es ist möglich, den individuellen Einfluss jedes dieser Parameter auf die Tropfenverdunstung zu untersuchen. Solche Experimente sind erforderlich, um die Tropfenverdunstung realer Brennstoffe zu verstehen, zur Validierung numerischer Methoden zur zuverlässigen Berechnung der Spray-Verbrennung und schließlich zur Auslegung technischer Brennkammern.

## 1.2 Stand der Forschung

In der Literatur werden bereits einige Studien zur Untersuchung der Verdunstung von Tropfen in monodispersen Tropfenketten mit experimentellen und numerischen Methoden beschrieben. Die Experimente wurden an unterschiedlichen Einstoffkomponenten oder Mischungen durchgeführt. Für Messungen an Tropfenketten bieten sich eine Vielzahl von Messtechniken an, insbesondere optische und laserbasierte Techniken [8,9].

Die Untersuchung von monodispersen Tropfenketten bezüglich ihres Verdunstungsverhaltens kann zum Beispiel durch die Quantifizierung der Änderung der Tropfengröße erfolgen. So kann schließlich auf die Verdunstungsrate geschlossen werden. Zur Bestimmung des Tropfendurchmessers können unterschiedliche experimentelle Techniken eingesetzt werden: die Schattenfotografie [10], die Regenbogenrefraktometrie [11–13] und die Phasendoppler-Anemometrie, meist in Kombination mit der Regenbogenrefraktometrie [14,15]. Hierbei kann jedoch keine Aussage über die Konzentrationsverteilung in der Gasphase um die Tropfen gemacht werden.

Die gebräuchlichsten Techniken für Konzentrationsmessungen in der Gasphase sind die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), die Raman-Spektroskopie und die Absorptionsspektroskopie. Die räumliche Auflösung der Messungen ist ein wichtiger Aspekt für alle diese Messtechniken, vor allem dann, wenn Konzentrationsprofile in unmittelbarer Nähe von Tropfen bestimmt werden sollen. In einer monodispersen Tropfenkette liegen die Tropfendurchmesser in der Größenordnung von  $100\ \mu\text{m}$  und die Konzentrationsgradienten nahe der Tropfenoberfläche sind groß. Daher wird eine räumliche Auflösung von besser als  $100\ \mu\text{m}$  benötigt, um die räumlichen Strukturen aufzulösen.

LIF bietet die Möglichkeit, sowohl die Flüssigkeits- als auch die Dampfphase des Brennstoffs zu visualisieren. Ein Problem, welches die Genauigkeit planarer LIF-Messungen beeinflusst, ist der sogenannte Halations-Effekt [16,17]. Das Signal der Flüssigphase ist signifikant höher als das des Dampfes. Hierdurch wird das Gasphasensignal in der Nähe der Tropfen beeinflusst, eine Quantifizierung ist nur durch aufwendige Korrekturen [16] möglich, und daher anfälliger für Messfehler. Eine weitere Einschränkung von LIF ist, dass viele Brennstoffkomponenten, insbesondere Alkane, nicht bzw. kaum fluoreszieren, sodass die Zugabe eines fluoreszierenden, mitverdampfenden Hilfsstoffs, eines sogenannten Tracers, erforderlich ist, um die räumliche Verteilung des Brennstoffs sichtbar zu machen [18]. Tracer und Brennstoff müssen dabei sehr ähnliche Verdunstungseigenschaften aufweisen. So wurde beispielsweise Aceton sowohl als Tracer als auch als Reinstoff häufig in Experimenten an monodispersen Tropfenketten zu Verdunstungsstudien eingesetzt [16,17,19–22].

Auch Raman-Spektroskopie wurde an monodispersen Tropfenketten zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung in der Gasphase durchgeführt [23–25]. So berichtet Moritz [26] über ramanspektroskopische Messungen der Desorption von Acetylen aus Acetontropfen. Die Konzentrationsverteilungen von Acetylen zwischen den Tropfen wurden dabei mit einer räumlichen Auflösung von etwa 40  $\mu\text{m}$  als Funktion des Abstandes von der Tropfenkette bestimmt. Eine wesentliche Einschränkung der Ramanspektroskopie ist die geringe Intensität des Raman-Signals. Die Laserenergie kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, um ein stärkeres Signal zu erzielen, da es bei hoher Laserenergie und geringem Laserstrahldurchmesser (zur Erzielung einer hohen räumlichen Auflösung) zu einem optischen Durchbruch unter Erzeugung eines Plasmas kommen kann.

Eine weitere Methode zur Konzentrationsmessung bietet die Absorptionsspektroskopie. Üblicherweise wird hierfür der infrarote (IR) Spektralbereich verwendet, da dort praktisch alle relevanten Moleküle Absorptionsbanden aufweisen. Die IR-Absorptionsspektroskopie ist eine etablierte Methode zur Messung von Spezieskonzentrationen und -temperaturen in verschiedenen Anwendungen [27–31]. Üblicherweise werden kompakte, abstimmbare Diodenlaser oder Quantenkaskadenlaser in unterschiedlichen Konfigurationen eingesetzt. Da das Detektionsvolumen bei Untersuchungen an Tropfenketten sehr klein ist, müssen die Fundamentalbanden der Moleküle im mittleren Infrarotbereich (MIR) verwendet werden, um eine ausreichende Sensitivität sicherzustellen. Zusätzlich muss der Laser gute Strahleigenschaften aufweisen, um eine gute Fokussierbarkeit zu gewährleisten. Für Kohlenwasserstoffe bietet sich daher die Infrarotemission eines HeNe-Lasers bei  $\lambda = 3,39 \mu\text{m}$  an, da sie nahe der Grundswingungsfrequenz der CH-Streckschwingung liegt [32–35]. Natürlich ist die Absorptionsspektroskopie eine integrale (*line of sight*) Messtechnik ohne räumliche Auflösung in Strahlrichtung. Werden allerdings Messungen an radialsymmetrischen Untersuchungsobjekten, wie monodispersen Tropfenketten, durchgeführt, können durch Abel-Inversion radiale Konzentrationsprofile erhalten werden.



## 1.3 Zielsetzung

Diese Arbeit soll zu einem besseren Verständnis der Verdunstung von Brennstofftropfen beitragen. Hierfür sollen monodisperse Tropfenketten unter definierten Randbedingungen untersucht werden. Die gewonnenen Daten sollen der Validierung numerischer Simulationen dienen. Da insbesondere die Datenlage zur Gasphasenkonzentrationsverteilung des Brennstoffs in der Nähe der Tropfen ein großes Verbesserungspotential aufweist, soll hierauf der Fokus gelegt werden. Besonders Tropfen in der Größenordnung bis  $125\ \mu\text{m}$  sind hierbei von Interesse, da dies der typischen Größenordnung bei filmlegenden Airblast-Zerstäubern entspricht (zitierte Studien in [36]).

Um das Ziel zu erreichen, müssen zunächst optische Messverfahren identifiziert werden, mit denen Molekülkonzentrationen mit hoher räumlicher Auflösung quantitativ gemessen werden können. Für die Messungen an Brennstofftropfen soll ein Prüfstand zur Erzeugung monodisperser Tropfenketten in einem Strömungskanal aufgebaut werden. Die ausgewählten Messtechniken sollen an diesem Prüfstand zur Bestimmung von Molekülkonzentrationen eingesetzt werden. Neben verschiedenen Brennstoffen sollen auch die Randbedingungen, wie Gastemperatur, Tropfengeschwindigkeit und Tropfenabstand variiert werden. Entsprechende Auswertungs- und Kalibrationsroutinen sollen erarbeitet und bewertet werden [37].



## 2 Grundlagen

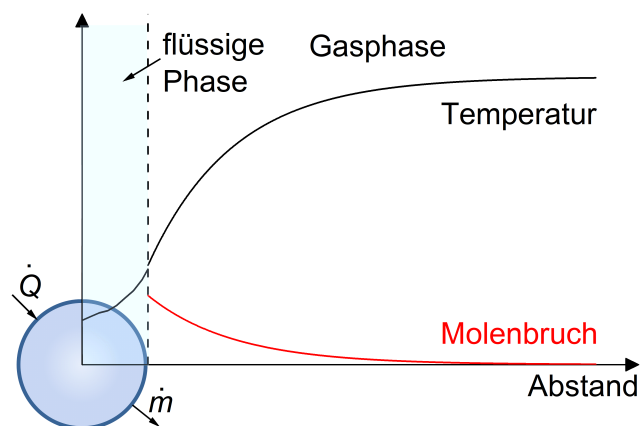
In diesem Kapitel werden die Grundlagen der spektroskopischen und experimentellen Methoden vorgestellt. Zunächst wird eine Einführung in die Verdunstungsprozesse von Tropfen gegeben. Zudem wird ein Einblick in die Tropfenverdunstungsmodelle präsentiert. Anschließend wird das verwendete Prinzip zur Bildung äquidistanter, monodisperser Tropfenketten beschrieben. Die Bestimmung der Gasphasenkonzentrationen in der Nähe der Tropfen ausgewählter Brennstoffe wird mit laserspektroskopischen Techniken durchgeführt. Dazu werden die Infrarot-Absorptionsspektroskopie und laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) eingesetzt. Die theoretischen Grundlagen dieser Messtechniken werden in diesem Kapitel ebenfalls vorgestellt.

### 2.1 Tropfenverdunstung

Als Verdunstung wird der Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand unterhalb der Siedetemperatur bezeichnet. Findet der Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand bei der Siedetemperatur statt, wird von Verdampfung gesprochen [38,39]. Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit nur von Verdunstung gesprochen, da die meisten Experimente unterhalb der Siedetemperaturen der Brennstoffe durchgeführt wurden.

Im Allgemeinen umfasst der Prozess der Tropfenverdunstung zwei Hauptphasen: Erstens das Ablösen von Brennstoffmolekülen von der Tropfenoberfläche in das Gas in unmittelbarer Nähe des Tropfens und zweitens die Diffusion des Brennstoffdampfes in das Umgebungsgas. Dabei sind die relevanten Randbedingungen die Temperaturen und Konzentrationen an der Tropfenoberfläche (im Folgenden mit Index  $s$  gekennzeichnet) und in großer Entfernung vom Tropfen (Index  $\infty$ ) [40,41].

Abbildung 2.1 skizziert qualitativ den Verlauf der Temperatur und des Molenbruchs bei der Verdunstung eines sphärischen Tropfens. Befindet sich ein Flüssigkeitstropfen in einem umgebenden Gas mit einer Temperatur, die höher ist als die des Fluids, so resultiert aus der Temperaturdifferenz ein Wärmestrom  $\dot{Q}$ , der das Tropfeninnere erwärmt. Die Temperatur der



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung eines qualitativen Temperatur- und Molenbruchprofils beim Verdunsten eines flüssigen, sphärischen Tropfens (nach [38]).

Gasphase in unmittelbarer Nähe der Tropfen nimmt dabei ab. Mit steigender Tropfentemperatur nimmt der Partialdruck der Flüssigkeit an der Tropfenoberfläche zu. Die Moleküle aus der flüssigen Phase im Tropfen werden über die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas transportiert ( $\dot{m}$ ). Somit wird der Gasraum in unmittelbarer Nähe der Tropfenoberfläche mit dem Dampf der Flüssigkeit gesättigt. Der Molenbruch des verdunsteten Stoffes steigt mit zunehmender Temperatur an der Phasengrenze und nimmt mit steigendem Abstand zum Tropfen ab. Die treibende Kraft für die Verdunstung ist der Konzentrationsunterschied zwischen der Tropfenoberfläche und der Umgebung. Dieser Unterschied führt zu einem diffusiven Transport der verdampften Moleküle von der Tropfenoberfläche ins Fernfeld. Massen- und Wärmeenergieübertragungsprozesse werden durch Differentialgleichungen beschrieben, welche die zeitliche Änderung von Tropfengröße und -temperatur ausdrücken. Unter Berücksichtigung der hier dargestellten Annahmen lauten diese Gleichungen

$$\frac{dm_d}{dt} = -\dot{m}_d \quad (2.1)$$

dabei ist  $m_d$  die Tropfenmasse und  $\dot{m}_d$  die Verdunstungsrate der Tropfenmasse. Weiterhin gilt

$$m_d C_{p,l} \frac{dT}{dt} = Q \quad (2.2)$$

mit der spezifischen Wärmekapazität der Tropfenflüssigkeit  $C_{p,l}$  und der dem Tropfen zugeführten Wärme  $Q$ .

### 2.1.1 Verdunstungsmodelle

Den Grundstein zur Beschreibung der Verdunstung eines sphärischen Tropfens im stationären Zustand, der sich relativ zum umgebenden, homogenen Medium nicht bewegt, wurde von Maxwell bereits im Jahre 1877 vorgestellt [42]. Dabei wird die Tropfenverdunstungsrate  $\dot{m}_d$  ausschließlich durch die Diffusion kontrolliert. Die Änderung der Tropfenmasse  $m_d$  mit der Zeit  $t$  ist gegeben durch

$$\frac{dm_d}{dt} = -\dot{m}_d = 4\pi r^2 D_v \frac{d\rho_v}{dr}. \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $r$  der Radius,  $D_v$  der Diffusionskoeffizient des Dampfes und  $\rho$  seine Dichte. Im stationären Zustand kann diese Gleichung von  $r = r_d$  nach  $r = \infty$  integriert werden

$$\dot{m}_d = -4\pi r_d D_v (\rho_{vs} - \rho_{v\infty}) \quad (2.4)$$

$r_d$  ist der Radius des Tropfens,  $\rho_{vs}$  und  $\rho_{v\infty}$  sind jeweils die Dichten des Brennstoffdampfes in der Nähe der Tropfenoberfläche und ganz weit weg vom Tropfen. Diese Gleichung wird auch als Maxwell-Gleichung bezeichnet.

Nach diesem einfachen Modell wird die Tropfenverdunstungsrate ausschließlich durch den Diffusionsprozess gesteuert. Es ignoriert jedoch den Effekt des konvektiven Flusses des Gemisches aus umgebendem Gas und Dampf von der Oberfläche des Tropfens weg (Stefan-Strömung). Das klassische Verdunstungsmodell, in dem die Stefan-Strömung berücksichtigt wird, wurde erstmals von Spalding [43] und Godsave [44] beschrieben. Spalding schlug den folgenden Ausdruck zur Berechnung des Tropfenmasseverlusts vor

$$\dot{m}_d = -4\pi r_d D_v \rho \ln(1 + B_M) \quad (2.5)$$

wobei  $\rho$  die Dichte des Brennstoffdampfgemisches ist und  $B_M$  die Spalding-Massentransferzahl ist. Diese lässt sich berechnen nach

$$B_M = \frac{Y_s - Y_\infty}{1 - Y_s} \quad (2.6)$$

wobei  $Y_s$  der Massenanteil des verdampften Brennstoffs nahe der Tropfenoberfläche ist und  $Y_\infty$  repräsentiert den Massenanteil im Fernfeld von der Tropfenoberfläche, der normalerweise gleich Null ist.

$Y_s$  kann durch folgende Gleichung berechnet werden

$$Y_s = \left[ 1 + \left( \frac{p}{p_v} - 1 \right) \frac{M_a}{M_f} \right]^{-1} \quad (2.7)$$

dabei ist  $p$  der Gesamtdruck,  $M_a$  das Molekulargewicht der Luft,  $M_f$  das Molekulargewicht des Brennstoffs und  $p_v$  der Brennstoffdampfdruck (Sättigungsdampfdruck) an der Tropfenoberfläche.  $p_v$  kann aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnet werden

$$p_v = p_c \exp \left[ \frac{M \Delta_v H}{R} \left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \quad (2.8)$$

wobei der Index  $c$  einen beliebigen Bezugspunkt auf der Sättigungsdampfdruckkurve des Brennstoffs bezeichnet.  $M$  ist das Molekulargewicht des flüssigen Brennstoffs,  $R$  ist die ideale Gaskonstante,  $\Delta_v H$  ist die Verdampfungsenthalpie des flüssigen Brennstoffs und  $T_s$  ist die Temperatur der Tropfenoberfläche.

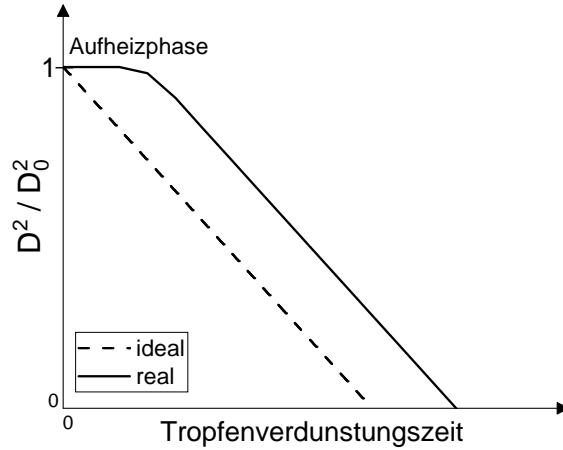
Ein wichtiges Merkmal des Verdunstungsprozesses bei konstanter Tropfentemperatur in einer stationären Umgebung ist, dass die Abnahme des Durchmesserquadrats eines Tropfens  $D^2$  konstant ist

$$\frac{dD^2}{dt} = - \frac{8\rho D_v}{\rho_l} \ln(1 + B_M) \equiv -K \quad (2.9)$$

wobei  $\rho_l$  die Dichte der Flüssigkeit und  $K$  die Verdunstungsrate mit der Einheit  $mm^2/s$  ist. Unter der Verwendung der Anfangsbedingungen zur Zeit  $t=0$ ,  $D = D_0$  ergibt sich durch Integration das in der Literatur weit verbreitete  $D^2$ -Gesetz [45–48]. Im thermischen Gleichgewicht nimmt demnach das Quadrat des Tropfendurchmessers linear mit der Zeit ab.

$$D^2(t) = D_0^2 - K \cdot t \quad (2.10)$$

Dabei ist  $D(t)$  der Tropfendurchmesser zur Zeit  $t$ ,  $D_0$  ist der ursprüngliche Durchmesser. Dieses Verhalten wird vor allem bei niedrig siedenden Flüssigkeiten in einer Umgebung hoher Temperaturen beobachtet. Bei der experimentellen Untersuchung der Tropfenverdunstung kann der momentane Tropfendurchmesser unter Verwendung optischer Verfahren bestimmt werden. Wenn das Quadrat des Tropfendurchmessers als Funktion der Zeit aufgetragen wird, wird eine Gerade mit einer negativen Steigung erhalten. Die Steigung entspricht der Verdunstungsrate  $K$ .



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Tropfenverdunstung nach dem  $D^2$ -Gesetz.

Abbildung 2.2 zeigt das ideale bzw. das reale Verhalten des Quadrats des Tropfendurchmessers über der Lebensdauer des Tropfens. Offensichtlich nimmt der idealisierte Tropfendurchmesser mit fortschreitender Zeit linear ab, bis der Tropfendurchmesser Null erreicht.

In der Realität unterscheidet sich das Verhalten geringfügig von der idealisierten Situation. Die eigentliche Tropfenverdunstung erfolgt erst nach Ablauf einer anfänglichen Aufheizphase. Während dieser Zeit wird Energie aus der Umgebung zur Aufheizung des Tropfenkerns verwendet. Dabei bleibt die Oberflächentemperatur zunächst niedrig, was zu kleineren Verdunstungsraten führt. Während dieser Phase kann es durch die Aufheizung des Tropfens auch zu einer Zunahme des Durchmessers kommen. Nach der Aufheizphase folgt die Tropfenverdunstung dem  $D^2$ -Gesetz.

Ein äquivalenter Ausdruck für die Verdunstungsrate kann aus der Energiebilanz-Gleichung erhalten werden. Unter der Annahme, dass die Tropfenverdunstung stationär ist, ist diese gegeben durch

$$4\pi r^2 k_g \frac{dT}{dr} = -\dot{m}_d C_{p,v} (T - T_s) - \dot{m}_d \Delta_v H(T_s) + |\dot{q}_d| \quad (2.11)$$

wobei  $r > r_d$ ,  $k_g$  die durchschnittliche Wärmeleitfähigkeit des Gases,  $C_{p,v}$  die spezifische Wärmekapazität des Brennstoffdampfes,  $\Delta_v H(T_s)$  die temperaturabhängige Verdampfungsenthalpie bei der Temperatur  $T_s$  und  $|\dot{q}_d|$  die Rate der Wärmezufuhr, welche zu einem Temperaturanstieg des flüssigen Tropfens führt, sind [41]. Die Wärme, die vom umgebenden Gas dem Tropfen zugeführt wird, beschreibt die linke Seite dieser Gleichung. Der erste Term auf der rechten Seite gibt die Wärme wieder, die erforderlich ist, um die Temperatur des Dampfes von der Tropfenoberflächentemperatur  $T_s$  auf  $T = T(r)$  zu erhöhen. Die letzten beiden Ter-

me kennzeichnen die Wärme, die für die Tropfenverdunstung bzw. die Temperaturerhöhung der Tropfenflüssigkeit aufgewendet wird. Umstellung von Gleichung 2.11 nach  $-\frac{\dot{m}_d dr}{r^2}$  und anschließende Integration von  $T = T_s$  nach  $T = T_\infty$  und von  $r = r_d$  nach  $r = \infty$  führt schließlich zu

$$\dot{m}_d = -\frac{4\pi r_d k_g}{C_{p,v}} \ln(1 + B_T) \quad (2.12)$$

Dieser Ausdruck beschreibt den Tropfenmasseverlust  $\dot{m}_d$  alternativ zu Gleichung 2.5.  $B_T$  ist hierbei die Spalding-Wärmetransferzahl, welche definiert ist als

$$B_T = \frac{C_{p,v}(T_\infty - T_s)}{\Delta_v H_{eff}} \quad (2.13)$$

mit  $\Delta_v H_{eff}$  der effektiven Verdampfungsenthalpie, die sich aus der spezifischen Verdampfungsenthalpie  $\Delta_v H$ ,  $|\dot{q}_d|$  und  $\dot{m}_d$  in folgender Weise zusammensetzt

$$\Delta_v H_{eff} = \Delta_v H - \frac{|\dot{q}_d|}{\dot{m}_d} \quad (2.14)$$

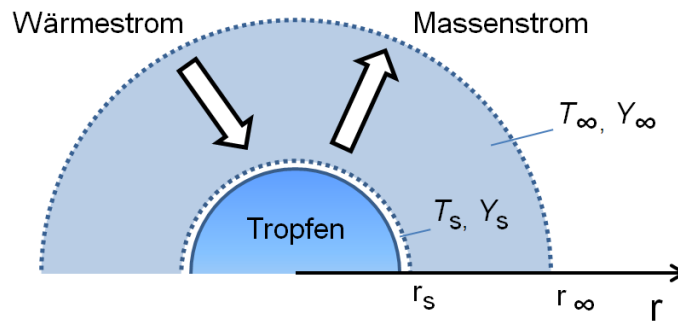
Der Zusammenhang zwischen  $B_M$  und  $B_T$  ergibt sich durch das Gleichsetzen der Gleichung 2.5 und Gleichung 2.12 zu

$$B_T = (1 + B_M)^\varphi - 1 \quad \text{mit} \quad \varphi = \left(\frac{C_{p,v}}{C_{p,g}}\right) \frac{1}{Le} \quad (2.15)$$

mit der Lewis-Zahl  $Le = k_g/(C_{p,g} \rho D_v)$  und der spezifischen Wärmekapazität des Umgebungsgases  $C_{p,g}$ . Zur Vereinfachung wird oft angenommen, dass die spezifischen Wärmekapazitäten des Umgebungsgases und des Brennstoffs gleich sind  $C_{p,g} = C_{p,v}$  und die Lewis-Zahl gleich eins ist. In diesem Fall reduziert sich der Ausdruck auf  $B_T = B_M$ . Durch Iteration können dann die Werte für den Massenanteil  $Y_s$  und Tropfenoberflächentemperatur  $T_s$  bestimmt werden und somit die theoretische Verdunstungsrate berechnet werden.

Abramzon und Sirignano [49] entwickelten das klassische Modell weiter und berücksichtigten in ihrem Modell den Effekt des konvektiven Transports, der durch die Tropfenbewegung relativ zum Gas verursacht wird. In dieser Theorie findet der Wärme- und Stofftransport zwischen der Tropfenoberfläche und dem Gas in einem dünnen gasförmigen Film statt, der den Tropfen umgibt. In Abbildung 2.3 sind die Parameter für Wärme- und Stofftransport, die Temperatur  $T$  und der Massenanteil des Brennstoffs  $Y$  angegeben. Der Film ist von zwei Grenzschichten umgeben: eine gasseitige Grenze mit dem Index  $\infty$ , die weit vom Tropfen entfernt ist, und eine Grenze mit dem Index  $s$ , die sehr nahe an der Tropfenoberfläche





**Abbildung 2.3:** Film-Modell zur Tropfenverdunstung (nach [50]).

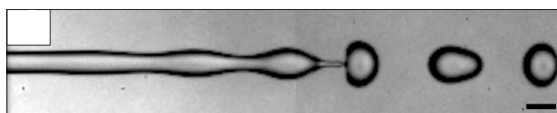
liegt. Innerhalb des Films wird Wärme in Richtung des Tropfens transportiert, während die Masse in die entgegengesetzte Richtung transportiert wird. Dabei erfolgt der Stofftransport durch Diffusion nach dem Fick'schen Gesetz, während der Wärmetransport auf Wärmeleitung nach dem Fourier'schen Gesetz beruht. Der Verdunstungsprozess findet zwischen der Tropfenoberfläche und der  $s$ -Grenzoberfläche des Gasfilms statt. Während die Temperatur in diesem Bereich konstant bleibt, ändert sich die Massenkonzentration und muss berechnet werden. Weiterführende Literatur zu den Verdunstungsmodellen sind in Übersichtsartikeln von Law [51], Sirignano [52] oder in Lehrbüchern von Sazhin [41] oder Sirignano [4], beschrieben.

Zur Untersuchung solcher Modelle und zur Generierung von Validierungsdaten müssen vereinfachte Grundlagenexperimente durchgeführt werden. Hierfür eignen sich zum Beispiel monodisperse, äquidistante Tropfenketten. Das Prinzip zur Erzeugung dieser Tropfenketten wird im folgenden Abschnitt erläutert.

## 2.2 Plateau-Rayleigh-Zerfall

Tritt eine Flüssigkeit bei geringer Geschwindigkeit durch eine runde Öffnung aus, wird ein zylindrischer Flüssigkeitsstrahl erzeugt. Durch kleine Störungen entstehen Wellen, welche durch die Oberflächenspannung und dem Bestreben die Oberfläche zu reduzieren, schnell wachsen. Diese Wellen erreichen irgendwann einen kritischen Wert und es kommt zum Einschnüren der Wellentäler und damit zur Tropfenbildung zufälliger Größe. Das hier beschriebene Zertropfen eines Flüssigkeitsstrahls ist in Abbildung 2.4 dargestellt [53].

Eine der ersten Arbeiten zum Zerfall von Flüssigkeitsstrahlen im Bereich des Zertropfens wurde von Plateau [54] publiziert. Er zeigte experimentell durch fotografische Aufnahmen, dass ein Strahl gegen Störungen mit einer Wellenlänge größer als der Strahlumfang instabil ist. Einer der Ersten, der umfassende analytische Studien zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahls



**Abbildung 2.4:** Foto eines in Tropfen zerfallenden Flüssigkeitsstrahls [53].

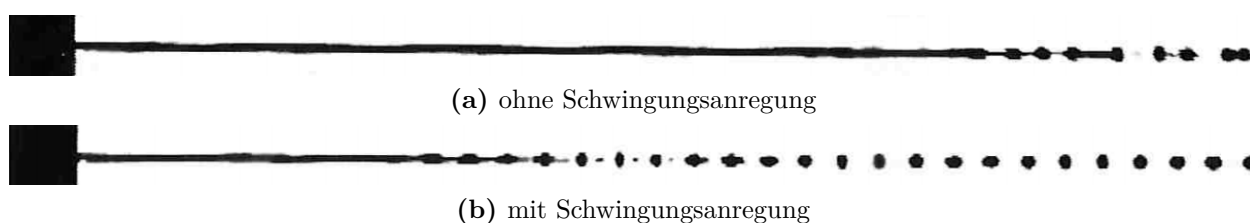
durchgeführt hat, war Rayleigh [55]. Nach ihm zerfällt ein Flüssigkeitsstrahl bei geringer Austrittsgeschwindigkeit unter dem Einfluss rotationssymmetrischer Schwingungen dann, wenn die Wellenlänge der Schwingung  $\lambda_{opt}$  größer oder gleich wird als der Umfang des ungestörten Strahls.

$$\lambda_{opt} \geq \pi d_D \quad \text{mit dem Durchmesser } d_D \text{ der Austrittsöffnung} \quad (2.16)$$

Wird der Flüssigkeitsstrahl durch Aufprägung einer externen periodischen Druckschwingung geeigneter Wellenlänge angeregt, die z.B. mit Hilfe eines Piezo-Kristalls erzeugt werden kann, kommt es beim Zerfall zur Bildung einer monodispersen, äquidistanten Tropfenkette. Geräte zur Erzeugung von Tropfenketten werden als Tropfenkettengeneratoren bezeichnet.

In Abbildung 2.5 sind Fotos von Flüssigkeitsstrahlen gezeigt, die mit einem Tropfenkettengenerator erzeugt wurden. In Abbildung 2.5 (a) ist ein Flüssigkeitsstrahl zu erkennen, der eigenständig in Tropfen zerfällt, wobei die Wellenlänge der Störung nicht konstant ist. Dies führt dazu, dass die Tropfen unterschiedliche Größen aufweisen. Kommt es allerdings zu einer periodischen Störung geeigneter Wellenlänge, wie in Abbildung 2.5 (b) dargestellt ist, werden Tropfen gleicher Größe mit einem einheitlichen Abstand zwischen den benachbarten Tropfen erzeugt. Des Weiteren wird in der Abbildung 2.5 verdeutlicht, dass die Störungen im angeregten Strahl schneller wachsen als im nicht angeregten Strahl. Dies führt zu einem früheren Zerfall des Strahls und somit zur schnelleren Bildung einer Tropfenkette.

Für viele technologische Anwendungen und wissenschaftliche Untersuchungen ist es wichtig, reproduzierbare Tropfengrößen zu erhalten. So wie auch bei dieser Arbeit, sind die Eigenschaften der Monodispersität und der Äquidistanz der Tropfen in der Kette eine wichtige Voraussetzung für experimentelle Messungen. Hierdurch können die Randbedingungen gut definiert werden und Untersuchungen werden erleichtert.



**Abbildung 2.5:** Fotos von Flüssigkeitsstrahlen [40].

## 2.3 Angewandte Messverfahren

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der Spektroskopie vorgestellt. Die beiden verwendeten spektroskopischen Techniken in dieser Arbeit sind Absorptionsspektroskopie und laserinduzierte Fluoreszenz (LIF). Beide Techniken werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert. Für eine detailliertere Darstellung wird auf die Literatur verwiesen (z.B. [56–59]).

### 2.3.1 Molekülspektroskopie

Spektroskopische Methoden gewähren einen detaillierten Einblick in die Strukturen und die Energieniveaus von Atomen und Molekülen und sind deshalb für die Strukturaufklärung und die Analytik von sehr großer Bedeutung. Sie erlauben sowohl qualitative als auch quantitative Untersuchungen. So können zum Beispiel quantitativ Konzentrationen chemischer Substanzen sowie Gastemperaturen erhalten werden.

Elektromagnetische Strahlung kann mit Molekülen oder Atomen in Wechselwirkung treten. Diese Strahlung wird durch die Wellenlänge  $\lambda$  oder die Frequenz  $\nu$  charakterisiert. Die Energie eines Lichtquants ist gegeben durch

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (2.17)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ . Durch die Absorption eines Photons kann die Energie des Photons aufgenommen werden. Atome können hierbei in elektronisch angeregte Zustände, Moleküle zusätzlich in angeregte Schwingungs- und Rotationszustände übergehen.

Die Wellenlänge des absorbierten Lichts ist abhängig von der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand im Molekül. Die Anregung von Schwingungs- und Rotationsübergängen erfolgt durch die Absorption von Infrarot- und Mikrowellenstrahlung. Durch die Absorption von Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich können elektronische Übergänge angeregt werden. Durch die Emission eines Photons (Fluoreszenz) kann das Molekül aus dem elektronisch angeregten Zustand in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Bei strahlungsloser Desaktivierung (Quenching) erfolgt der Übergang in den Grundzustand, ohne dass Licht emittiert wird.

Wird die Intensität des transmittierten bzw. emittierten Lichts wellenlängenabhängig gemessen, so kann ein Absorptions- bzw. Emissionsspektrum des Atoms oder Moleküls erhalten werden.

Die Besetzungsverhältnisse zwischen den einzelnen Energieniveaus können mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung berechnet werden. Diese ist von der Temperatur  $T$  und der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den Niveaus abhängig.

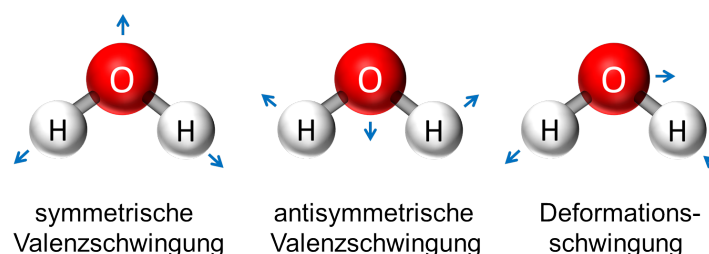
$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2.18)$$

$k_B$  ist die Boltzmannkonstante, während  $N$  die Anzahl der Moleküle oder Atome in dem jeweiligen Niveau bezeichnet.

### 2.3.2 Infrarot-Spektroskopie

Der infrarote (IR) Spektralbereich erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich von 800 nm bis 1 mm. In diesem Bereich ist die Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit der Schwingungsanregung von Molekülen verbunden. Es wird hierbei zwischen Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen unterschieden. Während sich bei einer Valenzschwingung die Abstände der Atome in Bindungsrichtung ändern, kommt es bei einer Deformationsschwingung zu einer Änderung der Bindungswinkel. Zusätzlich wird noch nach dem Symmetrieverhalten unterschieden – den symmetrischen, antisymmetrischen und entarteten Schwingungen. Bei symmetrischen Schwingungen bleibt die Symmetrie der beteiligten Gruppe oder des gesamten Moleküls erhalten und bei antisymmetrischer Schwingung kommt es zum Verlust von einem oder mehreren Symmetrieelementen. Zweifach oder mehrfach entartete Schwingungen verzerren das Molekül mit demselben Symmetrieverhalten und weisen dieselbe Frequenz auf.

Die unterschiedlichen Schwingungen sind in Abbildung 2.6 am Beispiel vom Wassermolekül gezeigt. Je nach Bindungsstärke liegen die Fundamentalbanden dieser Schwingungen im Wellenlängenbereich zwischen etwa  $3\ \mu\text{m}$  –  $10\ \mu\text{m}$ .

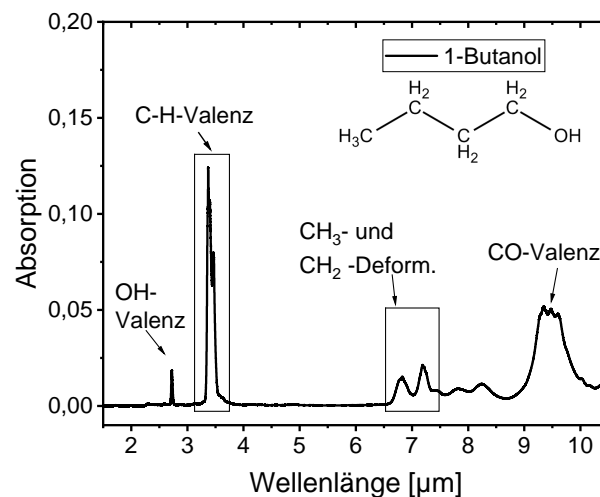


**Abbildung 2.6:** Eigenschwingungen des Wassermoleküls.

Viele funktionelle Gruppen von organischen Verbindungen zeigen charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden innerhalb bestimmter Bereiche des IR-Spektrums zugeordnet werden können. So kann die Anwesenheit oder Abwesenheit unter anderem von Carbonyl-, Hydroxy- oder Aminogruppen, aber auch von aliphatischen oder aromatischen Verbindungen sofort erkannt werden. In Abbildung 2.7 ist das IR-Spektrum von reinem 1-Butanol in der Gasphase abgebildet. Es zeigt sich eine scharfe Absorptionsbande bei 2,7  $\mu\text{m}$ , die der OH-Gruppe zugeordnet wird. Die CH-Valenzschwingung resultiert in einer Absorptionsbande bei 3,5  $\mu\text{m}$ . Ebenfalls zeigt das IR-Spektrum eine Bande um 7  $\mu\text{m}$ , die durch die  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ -Deformatinsschwingungen hervorgerufen werden, sowie eine Bande um 9,5  $\mu\text{m}$ , die der CO-Valenzschwingung zugewiesen wird.

Die Voraussetzung und damit die allgemeine Auswahlregel für Schwingungsübergänge unter Absorption oder Emission von IR-Strahlung ist die Änderung des molekularen Dipolmoments während einer Schwingungsperiode. Solche Schwingungen werden als IR-aktiv bezeichnet und können beobachtet werden. Das Dipolmoment muss dabei nicht von vornherein vorhanden sein, sondern kann durch eine Schwingung induziert werden. Schwingungen, die mit keiner Dipoländerung verbunden sind, und somit keine IR-Strahlung absorbieren oder emittieren werden als IR-inaktiv bezeichnet.

Nach der beschriebenen Auswahlregel zeigen zweiatomige homoatomare Moleküle, wie z.B.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$ , kein Absorptions-Schwingungsspektrum. Zweiatomige heteroatomare Moleküle wie CO, das mit  $\text{N}_2$  isoelektronisch ist, hat eine Schwingung, die das Dipolmoment verändert. Die Anzahl der Grundschwingungen eines Moleküls berechnet sich im Allgemeinen



**Abbildung 2.7:** IR-Spektrum von 1-Butanol mit seinen charakteristischen Absorptionsbanden [60].

aus der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade. Ein Molekül besteht aus  $N$  Atomen. Jedes dieser Atome kann seine drei unabhängigen Raumkoordinaten verändern, somit gibt es insgesamt  $3N$  mögliche Auslenkungen, bzw. Freiheitsgrade. Von diesen  $3N$ -Freiheitsgraden werden drei der Translation und drei weitere der Rotation zugeordnet. Bei linear gebauten Molekülen gibt es nur zwei Rotationsfreiheitsgrade. Demnach beträgt die Zahl der unabhängigen Schwingungsfreiheitsgrade für ein nicht-lineares Molekül  $3N-6$  und für lineare Moleküle beträgt ihre Zahl  $3N-5$ .

Demnach hat das gewinkelte Wassermolekül drei Schwingungsfreiheitsgrade, nämlich zwei Valenzschwingungen und eine Deformationsschwingung, wie in Abbildung 2.6 dargestellt. Alle diese Schwingungen sind in der Lage IR-Strahlung zu absorbieren, da Wasser ein Dipolmolekül ist. Jede Änderung von Bindungslänge oder Bindungswinkel ändert das Dipolmoment.

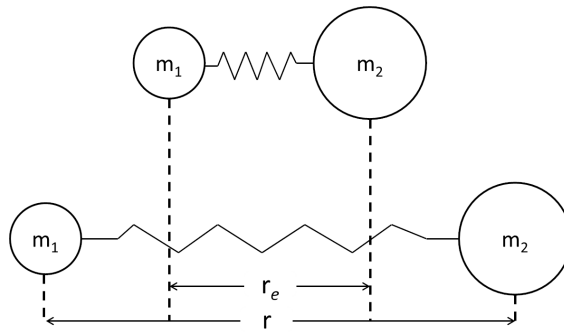
### 2.3.2.1 Harmonischer Oszillator

Um die Vorgänge bei der Molekülschwingung verständlich zu machen, lässt sich ein einfaches Modell aus der klassischen Mechanik anwenden – des harmonischen Oszillators. Mit dem Modell kann ein Molekül beschrieben werden, das um eine Ruhelage symmetrisch schwingt. Die Moleküle schwingen, da die Atome nicht starr, sondern elastisch miteinander verbunden sind – vergleichbar mit Federn in der Mechanik.

Das Prinzip der Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus wird hier am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls erläutert. Als Ausgangspunkt stehen zwei Punktmassen (Atomkerne)  $m_1$  und  $m_2$ , die wie durch eine elastische Feder kovalent miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 2.8). Bei kleinen Auslenkungen der Atomkerne eines Moleküls aus ihren Gleichgewichtslagen durch Dehnung oder Stauchung entsteht eine rücktreibende Kraft. Beim Loslassen führt das System eine harmonische Schwingung um die Gleichgewichtslage aus. Nach dem Hookeschen Gesetz ist die Rückstellkraft  $F$  in erster Näherung proportional zur Auslenkung.

$$F = -kx \quad \text{mit} \quad x = (r - r_e) \quad (2.19)$$

Dabei steht  $x$  für die Auslenkung (Dehnung oder Stauchung) der Massen aus dem Gleichgewichtsabstand. Der Index  $e$  steht für das Gleichgewicht (equilibrium). Der Proportionalitätsfaktor  $k$  ist im mechanischen Modell die Federkonstante und im Molekül die Kraftkonstante. Letzteres ist ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den Atomen. Je größer  $k$  ist, desto steifer die Feder bzw. stärker die Bindung. Das negative Vorzeichen in Gleichung 2.19



**Abbildung 2.8:** Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls mit dem Gleichgewichtsabstand  $r_e$  (nach [61]).

tritt auf, da die Kraft der Auslenkung entgegen gerichtet ist. Ein solches System wird als harmonischer Oszillator bezeichnet.

Durch das Auslenken wird dem Oszillator potentielle Energie hinzugefügt. Da die Kraft durch  $F = -dV(x)/dx$  mit der potenziellen Energie  $V(x)$  zusammenhängt, gilt

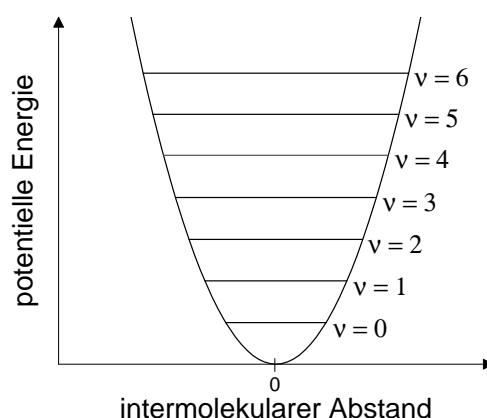
$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.20)$$

Dies entspricht der Gleichung einer Parabel, weshalb die potenzielle Energie eines harmonischen Oszillators einen parabolischen Verlauf zeigt (siehe Abbildung 2.9). Die Schwingungsfrequenz  $\nu$  für diesen Oszillator lautet

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad \text{mit} \quad m_r = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.21)$$

wobei  $m_r$  die reduzierte Masse der beiden Atommassen  $m_1$  und  $m_2$  ist. Die Gesamtenergie eines harmonischen Oszillators setzt sich aus seiner potentiellen Energie  $V(x)$  und seiner kinetischen Energie  $E_{kin}$  zusammen. An der Stelle maximaler Auslenkung besitzt er nur potentielle, beim Zurückkehren in die Gleichgewichtslage nur kinetische Energie.

Nach der klassischen Mechanik sind alle möglichen Abstände bzw. Auslenkungen der Feder gestattet. Folglich wären auch beliebige Schwingungszustände erlaubt. Im IR-Spektrum treten allerdings Banden bei mehr oder weniger diskreten Wellenlängen auf. Die klassische Mechanik reicht nun nicht aus, so dass ein quantenmechanisches Modell verwendet werden muss. Der Zustand eines quantenmechanischen Systems wird durch die Wellenfunktion dargestellt. Jeder beobachtbaren mechanischen Größen ist in der Quantenmechanik ein linearer hermitescher Operator zugeordnet, der auf die Wellenfunktion des Systems einwirkt. So wird die Gesamtenergie des Systems durch den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  beschrieben.



**Abbildung 2.9:** Energieniveaus eines harmonischen Oszillators.

Die Energiezustände eines atomaren Systems lassen sich schließlich auf Basis der Schrödinger-Gleichung bestimmen. Die Schrödinger-Gleichung des Moleküls lautet für diesen Fall

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right)}_{\hat{H}} \Psi = E\Psi \quad (2.22)$$

wobei  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator, des harmonischen Oszillators ist,  $E$  die Energie-Eigenwerte,  $\Psi$  die Wellenfunktion und  $m_r$  die reduzierte Masse darstellen.  $\hbar = h/2\pi$  ist eine gängige Abwandlung des Planckschen Wirkungsquantums  $h$ .

Schließlich können durch Lösen dieser zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung die Energie-Eigenwerte der Schwingungszustände für einen eindimensionalen, harmonischen Oszillator bzw. die erlaubten Energieniveaus bestimmt werden. Es werden somit folgende Energiewerte erhalten

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{mit} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.23)$$

hierbei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Frequenz und  $v$  die Schwingungsquantenzahl, die alle ganzzahligen positiven Werte annehmen kann. Der Grundzustand des Systems wird durch  $v = 0$  charakterisiert.

Der Abstand zwischen den benachbarten Energieniveaus beträgt unabhängig von  $v$  somit

$$E_{v+1} - E_v = h\nu \quad (2.24)$$

Die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators weisen also äquidistante und diskrete Schwingungsniveaus im Abstand von  $h\nu$  auf (siehe Abbildung 2.9).



Auch im energetisch niedrigsten Zustand, dem Grundzustand mit  $v = 0$ , besitzt das System eine Energie von  $\frac{1}{2}h\nu$ . Diese Energie wird Nullpunktsenergie genannt und ist eine wichtige Konsequenz aus der Heisenberg'schen Unschärferelation. Diese besagt, dass Ort und Impuls nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden können. Dies wäre jedoch am Minimum der Potentialkurve der Fall.

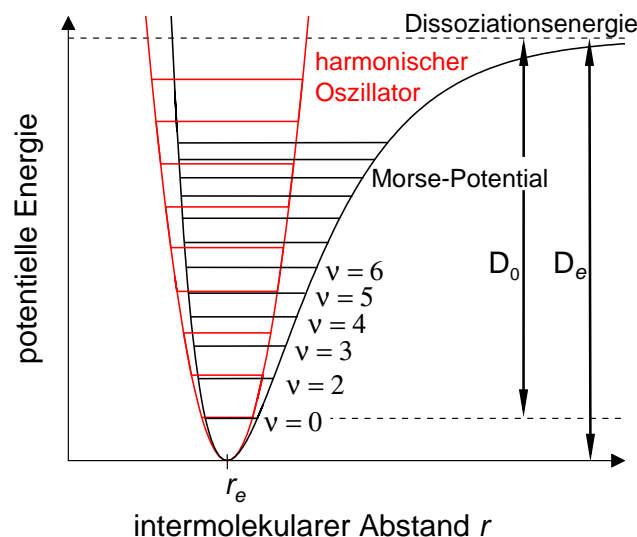
Für den harmonischen Oszillator gilt die Auswahlregel  $\Delta v \pm 1$ , somit sind nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus möglich.

### 2.3.2.2 Anharmonischer Oszillator - Morse-Potential

In der Realität sind Atomschwingungen allerdings nicht harmonisch. So können Moleküle nicht unbegrenzt gestaucht und gestreckt werden. Gründe hierfür sind zum einen die Kern-Kern-Abstoßung als auch die Dissoziation bei sehr starker Streckung. Eine Beschreibung solcher Potentialverläufe bietet das Morse-Potential. Dieses hat die Form

$$V(r) = D_e \left(1 - \exp^{-\beta(r-r_e)}\right)^2 \quad \text{mit} \quad \beta = \pi \omega_e \sqrt{\frac{2 m_r c}{D_e h}} \quad (2.25)$$

$D_e$  ist die spektroskopische Dissoziationsenergie, d.h. die Tiefe des Potentialminimums, die sich aus der Nullpunktsenergie und der Dissoziationsenergie  $D_0$  zusammensetzt, und  $r_e$  der Atomabstand im Minimum der Potentialkurve (siehe Abbildung 2.10).



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der Energieniveaus im harmonischen und anharmonischen Oszillator.

Im Vergleich zum harmonischen Oszillator ist das Morse-Potential bei kleinen Molekülabständen steiler aufgrund der Coulombschen Abstoßung und bei größeren Abständen ist es flacher aufgrund der schwächer werdenden Bindungsstärke. Bei ausreichend hoher Energie kommt es zur Dissoziation.

Wird die Morse-Funktion in die Schrödinger-Gleichung 2.22 eingesetzt und mit Hilfe einer Reihenentwicklung diese Differentialgleichung gelöst, so werden die Schwingungsterme erhalten.

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu} + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y_e \tilde{\nu} + \dots \quad \text{mit} \quad x_e = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e} \quad (2.26)$$

Die Parameter  $x_e$  und  $y_e$  stellen die Anharmonizitätskonstanten dar und geben die Stärke der Abweichung vom harmonischen Oszillator dar.  $\tilde{\nu}$  ist die Wellenzahl der Grundschiwingung. In der Praxis reicht es allerdings üblicherweise aus, wenn bis zur ersten Anharmonizitätskonstante entwickelt wird.

Die Anharmonizität hat verschiedene Konsequenzen. So sind die Schwingungsniveaus eines Morse-Oszillators nicht mehr äquidistant, sie rücken also näher zusammen. Die Wellenzahl des Schwingungsübergangs wird mit steigendem  $v$  kleiner, also sind die Energieabstände zwischen den benachbarten Niveaus nun von  $v$  abhängig. Die Zahl der Niveaus ist endlich d.h.  $v = 0, 1, \dots, v_{max}$ . Schließlich ist durch die Anharmonizität das Auftreten von Oberschwingungen möglich, die aufgrund der nun gültigen Auswahlregel  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$  auftreten. Dies bedeutet, dass neben dem Übergang  $v = 1 \leftarrow v = 0$ , die auch Grundschiwingung genannt wird, auch Übergänge in die höheren Terme möglich sind, allerdings mit stark abnehmender Übergangswahrscheinlichkeit.

### 2.3.2.3 HeNe-Laser 3,39 $\mu\text{m}$

Seit Jahrzehnten wird der HeNe-Laser im IR-Bereich für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffkonzentrationen eingesetzt, da viele Kohlenwasserstoffe dort eine starke Absorption aufweisen [62]. Die Wellenlänge von 3,39  $\mu\text{m}$  des HeNe-Lasers, die einer Frequenz von 2947,9  $\text{cm}^{-1}$  entspricht, liegt nahe der Grundfrequenz der Valenzschwingung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung (CH-Bindung) von 2800  $\text{cm}^{-1}$  – 3200  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 3,1  $\mu\text{m}$  – 3,5  $\mu\text{m}$  [63].

Der HeNe-Laser ist ein Gaslaser und gehört zu den ersten Dauerstrichlasern, die demonstriert wurden [64]. Wie der Name es schon verrät, besteht das Lasermedium aus einer Mischung von Helium und Neon. Neben dem aktiven Medium besteht ein Laser im Wesentlichen aus zwei weiteren Elementen, einer Pumpquelle, welche dem Medium Energie zuführt und so eine Besetzungsinversion herbeiführt, und einem optischen Resonator, auch Cavity genannt.

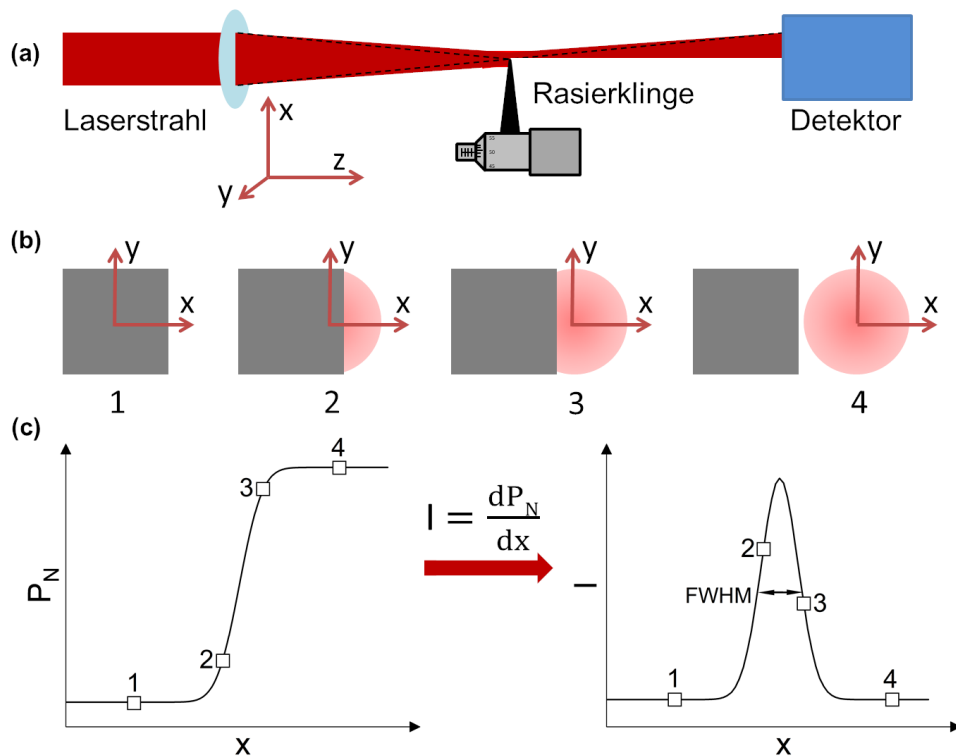
Letzterer ist meist aus zwei Spiegeln aufgebaut und dient dazu, dass Photonen mehrfach durch das aktive Medium laufen und so eine verstärkte stimulierte Emission der Photonen hervorrufen. Einer der Resonatorspiegel ist teildurchlässig, wodurch das Laserlicht ausgekoppelt wird. Bei dem HeNe-Laser erfolgt im ersten Schritt durch Gasentladung die Anregung eines He-Atoms vom Grundzustand in einen metastabilen angeregten Zustand. Die Energie dieses Niveaus entspricht dabei genau einer Anregungsenergie des Ne-Atoms. Durch Stöße zwischen dem angeregten He-Atom und einem Ne-Atom findet eine Energieübertragung zwischen den Atomen statt. Dabei werden hoch angeregte, metastabile Ne-Atome gebildet und erzeugen dort eine Besetzungsinversion zwischen energetisch hohem Zustand und niedrigem Zustand. Die Laserübergänge können nun in mehrere Niveaus zwischen angeregtem Zustand und dem Grundzustand erfolgen. Daher gibt es HeNe-Laser bei vielen verschiedenen Wellenlängen. Die häufigsten Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich sind 543 nm, 594 nm, 612 nm und 633 nm. Im infraroten Bereich sind es 1,15  $\mu\text{m}$ , 1,52  $\mu\text{m}$  und 3,39  $\mu\text{m}$ . Der Laserübergang hängt dabei unter anderem vom He:Ne-Mischungsverhältnis ab und wird durch geeignete Resonatoroptiken gewählt. Der Laser ist sehr beliebt, da er relativ preiswert, zuverlässig und schmalbandig ist, und der Strahl eine geringe Divergenz aufweist. Die letzten beiden Eigenschaften sind zum Beispiel wichtig für hochaufgelöste Spektroskopie.

Der HeNe-Laser bei der Wellenlänge von 3,39  $\mu\text{m}$  findet in verschiedenen Bereichen Anwendung. Beispielsweise wurde er von Tomita et al. [65] zur Überwachung der Brennstoffkonzentration in Ottomotoren oder von Nguyen [66] zur Messung des Brennstoff-Luft-Verhältnisses in Gasturbinenbrennkammern verwendet. Des Weiteren wurden Kohlenwasserstoffkonzentrationen in einem Stoßrohr [67, 68] gemessen und auch die Dampfkonzentration in einem Spray [69, 70] bestimmt. Für einige Kohlenwasserstoffe gibt es temperatur- und druckabhängige Daten zum Absorptionskoeffizienten bei  $\lambda = 3,39 \mu\text{m}$  [65, 71–73].

In dieser Arbeit wird ein HeNe-Laser bei der Wellenlänge von 3,39  $\mu\text{m}$  für die IR-Absorptionsspektroskopie an Kohlenwasserstoffen verwendet. Aufgrund seiner Eigenschaften lässt sich der Laser sehr gut fokussieren, was notwendig ist für die orts aufgelöste Spektroskopie an kleinen monodispersen Tropfenketten.

#### **2.3.2.4 Messung des Laserstrahlradius mit der Rasierklingen-Methode**

Die genaue Bestimmung des Laserstrahldurchmessers bzw. des Fokusbereichs eines Laserstrahls ist in vielen Anwendungen von großer Bedeutung vor allem, wenn es um hochaufgelöste Spektroskopie geht. Zu diesem Zweck wurden daher viele Techniken entwickelt, wie beispielsweise die Schlitzabtasttechnik [74, 75] und die Lochblendentechnik [76]. Am häufigsten wird jedoch die Rasierklingen-Methode [77–79] eingesetzt. Sie ermöglicht eine schnelle,



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung der Rasierklingen-Methode zur Bestimmung der Strahlteile. (a) Experimenteller Aufbau. (b) Abschattung des Laserstrahls bei vier Messpositionen. (c) Gemessener Signalverlauf (links) und hieraus berechnetes Laserprofil (rechts).

kostengünstige und genaue Bestimmung der Strahlparameter eines Gaußschen Strahls. Das Prinzip besteht im Wesentlichen darin, die Laserleistung als Funktion der Rasierklingenposition mit einem Detektor zu messen.

In Abbildung 2.11 (a) ist der experimentelle Messaufbau zur Rasierklingen-Methode schematisch dargestellt. Der Aufbau beinhaltet eine Linse, die zur Fokussierung des Laserstrahls dient, eine Rasierklinge und einen Detektor. Die Rasierklinge ist auf einem  $x,z$ -Verschiebetisch mit Mikrometerschrauben angebracht und wird zwischen der Linse und dem Detektor positioniert. Nun wird bei der Rasierklingen-Methode die Rasierklinge durch den einfallenden fokussierten Laserstrahl geführt (siehe Abbildung 2.11 (b)). Dabei wird der Laserstrahl zunächst von der Rasierklinge ganz verdeckt und wird schließlich nach und nach freigelegt bis der Laserstrahl vollständig aufgedeckt ist.

Wenn die Klinge allmählich aus dem Strahlengang entfernt wird, wird die mit einer Fotodiode gemessene Leistung ( $P_N$ ) als Funktion der Querposition ( $x$ ) der Klinge aufgezeichnet, wie es in Abbildung 2.11 (c) links dargestellt ist. Sie zeigt eine Funktion mit S-förmigem Verlauf. Die

resultierende normierte Kurve kann mit einem analytischen Ausdruck, der die Fehlerfunktion (*erf*) enthält, modelliert werden.  $w$  ist der Laserstrahlradius.

$$P_N(x) = \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x - x_0}{w} \right) \right] \quad (2.27)$$

Die Ableitung der normierten Leistungskurve aus Gleichung 2.27 nach  $x$  ergibt die Gaußsche Glockenkurve mit der Halbwertsbreite (FWHM), wie sie in Abbildung 2.11 (c) rechts dargestellt ist.

$$\frac{dP_N(x)}{dx} = \frac{1}{w\sqrt{\pi}} \cdot e^{\left( -\frac{x - x_0}{w} \right)^2} \quad (2.28)$$

Die Halbwertsbreite ergibt sich aus  $\text{FWHM} = \sqrt{\ln(4)} \cdot w$ . Wird der fokussierte Laserstrahl an unterschiedlichen Positionen ( $z$ ) vermessen, kann sowohl die Position der Laserstrahltaile als auch der Laserdurchmesser bestimmt werden.

Die Bestimmung des minimalen Radius eines fokussierten Laserstrahls spielt auch eine wichtige Rolle in der vorliegenden Arbeit. Sie ist die Basis für die Bestimmung der räumlichen Auflösung für die Absorptionsmessungen an Tropfenketten.

### 2.3.3 Absorptionsspektroskopie

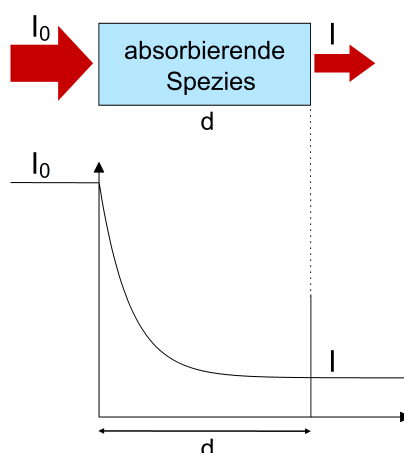
Die Absorptionsspektroskopie bietet eine Möglichkeit, quantitativ Konzentrationen zu messen. Der Zusammenhang zwischen Absorption, Konzentration und Probendicke wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben. Die Menge des absorbierten Lichts  $A$  ist proportional zur Konzentration der absorbierenden Spezies  $c$ , dem Absorptionsweg  $d$  und dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon(\lambda)$ .

$$A = -\ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2.29)$$

Hierbei ist  $I_0$  die Intensität des Lichts vor Durchtritt durch die Probe und  $I$  die Intensität nach Durchtritt. Es ergibt sich ein exponentieller Abfall der Intensität (siehe Abbildung 2.12).

Oft wird in der Absorptionsspektroskopie der temperatur- und wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda, T)$  verwendet. Demnach ist die Absorption das Produkt aus Teilchendichte  $n$ , Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda, T)$  und Absorptionsweg  $d$ .

$$A = -\ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = \sigma(\lambda, T) \cdot n \cdot d \quad (2.30)$$



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung des Verlaufs der Lichtintensität beim Durchqueren einer Probe.

Wird ein Referenzdetektor verwendet, um Intensitätsschwankungen der Lichtquelle zu kompensieren, ergibt sich

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\ln\left(\frac{I_{0,ref}}{I_{ref}} \cdot \frac{I_{sig}}{I_{0,sig}}\right) \quad (2.31)$$

Dabei bezieht sich der Index *ref* auf das Signal des Referenzdetektors und *sig* auf das Signal des Signaldetektors hinter der Probe.

Für ein homogenes Probenvolumen entspricht  $d$  einfach dem Absorptionsweg durch die Probe, da bei der Absorptionsspektroskopie immer über alle Teilchen entlang des Absorptionsweges integriert wird. Liegt kein homogenes Probenvolumen vor, so muss die örtliche Verteilung innerhalb der Probe berücksichtigt werden. Dies kann beispielsweise über die Abel-Inversion für alle radialsymmetrischen Objekte erfolgen. Näheres wird im folgenden Abschnitt erläutert.

### 2.3.3.1 Prinzip der tomographischen Rekonstruktion

Die Rekonstruktion der radialen Dichteverteilung eines radialsymmetrischen Objekts wird in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Bei der Absorptionsspektroskopie wird das Signal entlang der Absorptionslänge integriert. Um die zugrunde liegende Verteilung aus einer gemessenen Projektion zu erhalten, muss die inverse Abel-Transformation berechnet werden. In dieser Arbeit wird eine achsensymmetrische Konzentrations- und Temperaturverteilung um einen Tropfen betrachtet. Durch die Abel-Transformation kann die gemessene Größe

$h(x)$  und die korrespondierende Radialverteilung  $f(r)$  in Verbindung gebracht werden (siehe Abbildung 2.13).

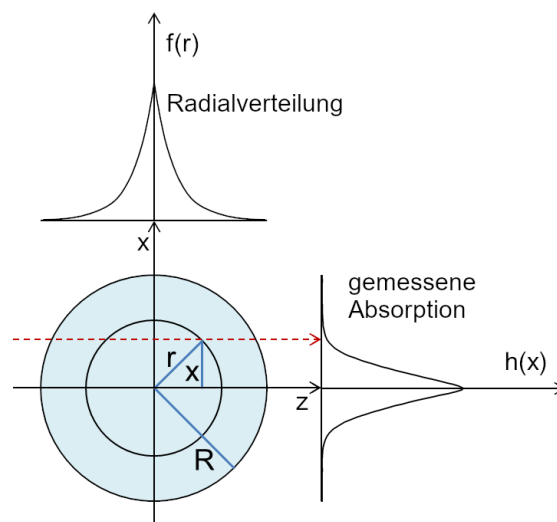
$$h(x) = 2 \int_x^R f(r) \frac{r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.32)$$

Das gemessene Signal wird entlang der  $z$ -Achse integriert. Für Laserabsorptionsspektroskopie bedeutet dies, dass der Laserstrahl in  $z$ -Richtung verläuft. Das Signal wird für verschiedene Abstände  $x$  vom Symmetriezentrum aufgenommen.  $r$  ist die radiale Koordinate und  $R$  der Radius des radialsymmetrischen Objektes. Die Abel-Inversion ist gegeben durch

$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dh(x)}{dx} \frac{1}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2.33)$$

Somit kann nun von  $h(x)$  auf  $f(r)$  zurückgeschlossen werden. Während die Gleichungen für einige mathematische Funktionen analytisch ausgewertet werden können, erzeugen Experimente typischerweise diskrete Datenpunkte, die numerisch ausgewertet werden müssen. In der Literatur sind viele Strategien zur Berechnung von  $f(r)$  veröffentlicht worden. In dieser Arbeit wird die Methode von Dasch [37] verwendet, welche die Radialverteilung punktweise zurückrechnet. Die Rückprojektion wird dabei durch einen linearen Operator  $\mathbf{D}_{ij}$  [80] ausgedrückt. Werden die Messpunkte mit dem gleichen Abstand  $\Delta x$  gemessen, gilt

$$f(x_i) = \frac{1}{\Delta x} \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{D}_{ij} h(x_j) \quad (2.34)$$



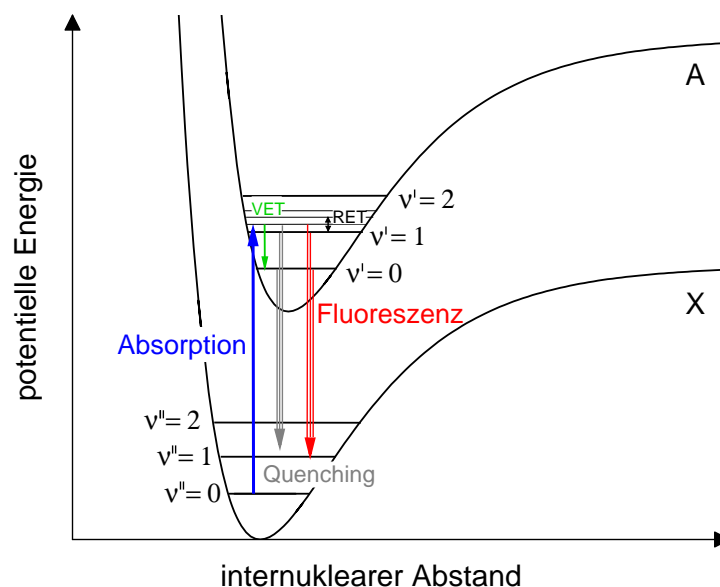
**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Abel-Transformation eines radialsymmetrischen Objektes.

wobei  $x_i = i\Delta x$  der Abstand von der Mitte ist. Da der Operator  $\mathbf{D}_{ij}$  unabhängig von  $\Delta x$  ist, muss er nur einmalig berechnet werden. Die Rückprojektion ist lediglich eine einfache Matrixmultiplikation und der Rechenaufwand daher gering. Um eine rauschärmere Radialverteilung zu erhalten, kann eine Interpolation um jeden Datenpunkt durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde der Ansatz mit einer quadratischen Entwicklung um jeden Datenpunkt gewählt. Hieraus ergibt sich eine Interpolation über drei Punkte.

### 2.3.4 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Eine weitere häufig eingesetzte optische Untersuchungsmethode ist die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF). Sie kommt zum Beispiel in der Bioanalytik bei der STED-Mikroskopie (STimulated Emission Depletion) zum Einsatz [81, 82], die Beobachtungen subzellulärer Strukturen im zweistelligen Nanometerbereich erlaubt. Seit Jahrzehnten wird LIF auch in der Verbrennungsdiagnostik eingesetzt [83, 84], unter anderem bevorzugt zur Strukturanalyse in Flammen, zur Bestimmung von Verbrennungsspezies oder Temperaturverteilungen, z.B. über das OH-Radikal. Auch LIF-Messungen an Tropfen zur Bestimmung von Temperaturen oder Konzentrationen wurden durchgeführt [6–8, 20, 85, 86].

Die im Folgenden beschriebenen Prozesse sind schematisch in Abbildung 2.14 dargestellt.



**Abbildung 2.14:** Vereinfachtes Termschema eines Moleküls mit den wichtigsten Übergängen bei der Fluoreszenzspektroskopie.



Bei der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie wird durch die Absorption resonanter Laserstrahlung ein Molekül von elektronischen Grundzustand  $X$  in ein elektronisch höheres Niveau  $A$  angeregt. Durch Rotations- und Vibrationsenergieübertrag (RET bzw. VET) kann es zur Besetzungsumverteilung der Energieniveaus kommen. Der Übergang in ein energetisch tieferliegendes Niveau kann mit der Emission von Licht, der sog. Fluoreszenz, einhergehen. Alternativ kann es auch zur strahlungslosen Deaktivierung, dem sogenannten Quenching, kommen. Hierbei wird die Energie durch Stöße an die Umgebung abgegeben. Daher hängt Quenching stark von der Umgebung des Moleküls ab.

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Schwingungszuständen bei einem elektronischen Übergang wird dabei durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist relativ kurz. Sie liegt typischerweise im Nanosekundenbereich [87].

Durch die genannten Energieübertragprozesse ist die Fluoreszenz im Vergleich zur Absorption meist rotverschoben und das Spektrum ähnelt dem Spiegelbild der Absorption, welches auf die ähnlichen Schwingungsfeinstrukturen in Grundzustand und angeregten Zustand zurückzuführen ist.

Die Intensität des Fluoreszenzsignals  $S_f$  kann mathematisch beschrieben werden durch

$$S_f = \frac{E}{(hc/\lambda)} \eta_{opt} dV n \sigma(\lambda, T) \phi(\lambda, T, p) \quad (2.35)$$

mit der Laserenergie  $E$ , der Energie eines Photons mit  $hc/\lambda$ , der Effizienz der Detektionsoptik  $\eta_{opt}$ , dem Detektionsvolumen  $dV$ , der Teilchendichte  $n$ , dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda, T)$  und der Quantenausbeute  $\phi$ .

Die Quantenausbeute  $\phi$  eines Fluorophors ist eine wichtige Kenngröße der Fluoreszenz und gibt das Verhältnis der Anzahl von emittierten zu absorbierten Photonen wieder. Sie liegt im Wertebereich zwischen 0 und 1.

$$\phi = \frac{N_{\text{Photonen,emittiert}}}{N_{\text{Photonen,absorbiert}}}; \quad 0 \leq \phi \leq 1 \quad (2.36)$$

Die Quantenausbeute hängt von der Anregungswellenlänge, der Umgebung und der Temperatur ab. Während der Absorptionsterm kalibrationsfrei bestimmt werden kann, muss der Emissionsterm durch Kalibrationsmessungen quantifiziert werden.

### 2.3.4.1 Laserinduzierte Fluoreszenz von Anisol

Methylphenylether, oder besser unter dem Trivialnamen Anisol bekannt, hat sich in den letzten Jahren als eine vielversprechende Verbindung für den Einsatz als fluoreszierender Marker herausgestellt [88–91]. Anisol ist eine charakteristisch riechende, farblose und entzündliche Flüssigkeit, die ungiftig und nicht krebserregend ist, was es zu einer attraktiven Alternative zu anderen aromatischen Markern, wie Toluol, macht. In der Abbildung 2.15 ist die Strukturformel von Anisol gezeigt.

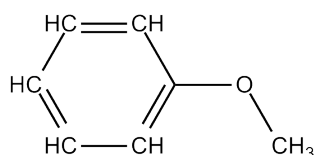


Abbildung 2.15: Strukturformel von Anisol.

Das Absorptionsspektrum von Anisol ist in Abbildung 2.16 (a) im Bereich von 240 nm – 400 nm als rote Kurve dargestellt. Es zeigt eine signifikante Absorption um  $\lambda = 266$  nm. Diese Wellenlänge kann sehr gut mit Nd:YAG-Lasern durch Frequenzvervielfachung erzeugt werden und somit zur Fluoreszenzanregung verwendet werden.

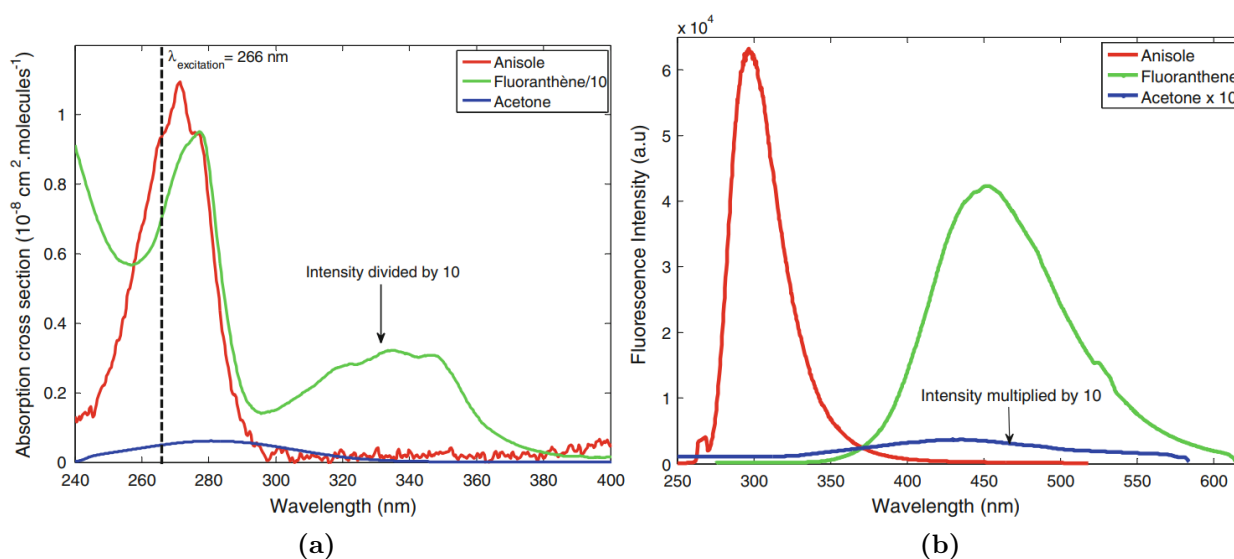
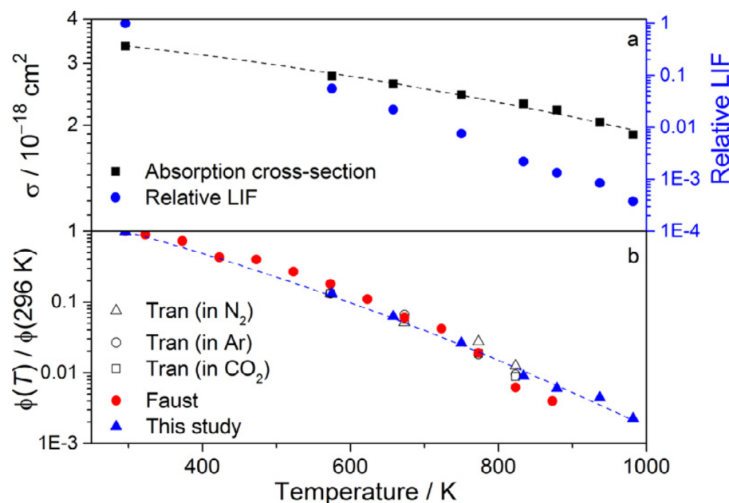


Abbildung 2.16: (a) Absorptionsspektrum von Anisol (rot) in Stickstoff bei einem Druck von 0,1 MPa und einer Temperatur von 573 K [92]. (b) Fluoreszenzspektrum von Anisol (rot) nach der Anregung mit 266 nm unter den selben Bedingungen [92].

Das entsprechende Fluoreszenzspektrum von Anisol ist in Abbildung 2.16 (b) dargestellt. Das Spektrum deckt den Wellenlängenbereich zwischen 270 nm bis ca. 360 nm ab, mit einem Maximum um 290 nm. Im Vergleich zu Aceton, welches ebenfalls oft als Markermolekül eingesetzt wird, ist sowohl der Absorptionsquerschnitt als auch die Fluoreszenzintensität deutlich höher.

Ein weiterer Vorteil gegenüber den gängigen Markern, wie Aceton und Toluol, ist seine hohe Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi$  von 0,36 in Cyclohexan [93] (Aceton  $\phi = 0,0005$  in Stickstoff und Toluol  $\phi = 0,22$  in Cyclohexan) [94]. Aromaten bzw. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) zeigen allerdings eine starke Abhängigkeit der Quantenausbeute in Anwesenheit von Sauerstoffmolekülen. Mit zunehmendem Sauerstoffanteil nimmt die Intensität des Fluoreszenzspektrums ab, da Sauerstoff als Folge der paramagnetischen Eigenschaften die Fluoreszenz effizient quencht [92,95,96]. Allerdings ist aufgrund der kurzen Lebensdauer von Anisol im elektronisch angeregten Zustand von ca. 20 ns das Quenching geringer als bei PAH-Molekülen, die eine längere Lebensdauer im angeregten Zustand aufweisen [92]. Der Einfluss von anderen Umgebungsgasen wie Stickstoff, Argon oder Kohlenstoffdioxid auf die Fluoreszenzquantenausbeute konnte nicht beobachtet werden [92] (siehe Abbildung 2.17), weshalb LIF in der Regel in einer Stickstoffumgebung gemessen wird. Die Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von Anisol  $\sigma(\lambda, T)$  bei 266 nm und der Quantenausbeute  $\phi$  von der Temperatur ist ebenfalls in Abbildung 2.17 gezeigt. Der Absorptionsquerschnitt nimmt mit steigender Temperatur ab, ebenso die Quantenausbeute.

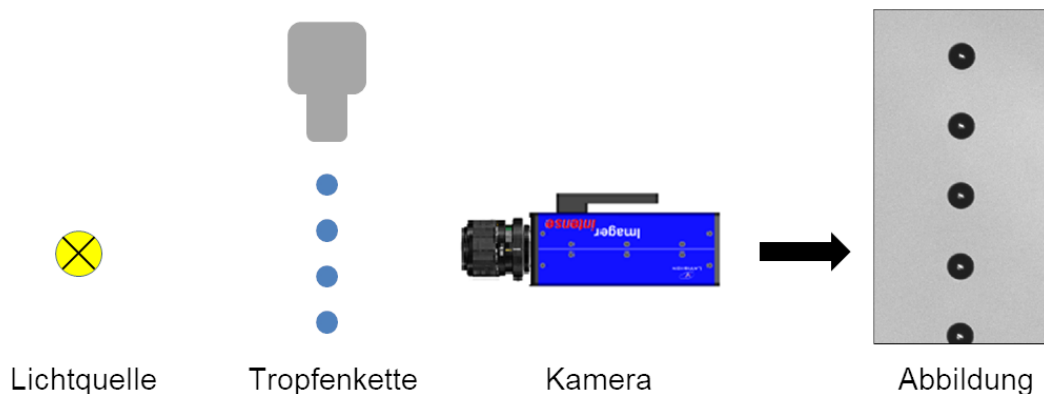


**Abbildung 2.17:** Gezeigt sind die gemessenen Absorptionsquerschnitte bei 266 nm und die relative laserinduzierte Fluoreszenz von Anisol in Abhängigkeit von der Temperatur, sowie die Fluoreszenzquantenausbeute als Funktion der Temperatur. Die Abbildung ist der Literatur [97] entnommen.

### 2.3.5 Schattenfotografie

Schattenfotografie ist eine optische Methode zur Visualisierung von Partikeln, Flüssigkeiten und Gasen in Strömungen, basierend auf der Änderung des Brechungsindex aufgrund von Dichteunterschieden [98, 99]. So ist die Schattenfotografie eine gängige Technik, um Sprays zu charakterisieren [100, 101] oder aber auch die Tropfengröße in einer Tropfenkette sowie deren Geschwindigkeit zu bestimmen [102].

Abbildung 2.18 zeigt die schematische Darstellung der Schattenfotografie-Anordnung. Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus einer Lichtquelle, dem zu untersuchenden Medium und einer Kamera. Dabei befindet sich das zu beobachtende Objekt zwischen Lichtquelle und Kamera. Die Lichtquelle wirft gleichmäßiges Licht auf das zu untersuchende Medium. Das Licht, das nicht mit dem Objekt interagiert, erzeugt einen hellen Hintergrund, während das an der Grenzfläche gebrochene Licht gestreut wird und somit die Grenzfläche dunkel erscheint. Infolgedessen bestehen Schattenfotografie-Aufnahmen aus einem hellen Hintergrund und den Schatten der Grenzflächen zwischen Regionen mit unterschiedlichen Brechungsindizes. Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode der Schattenfotografie wurde zur Bestimmung von Tropfengrößen und Tropfenabständen verwendet.



**Abbildung 2.18:** Schematische Darstellung des Schattenfotografie-Aufbaus (links) mit einer typischen Schattenfotografieaufnahme einer Tropfenkette (rechts).

# 3 Experimenteller Aufbau und Datenanalyse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Messaufbauten und die Methoden der Datenanalyse vorgestellt. Dabei wird zuerst die Auswahl der untersuchten Brennstoffe vorgestellt. Zudem wird der Versuchsstand, im Wesentlichen bestehend aus dem Strömungskanal und dem Tropfenkettengenerator, beschrieben. Anschließend werden die Messaufbauten für Absorptions- und laserinduzierte Fluoreszenzmessungen an Tropfenketten im Strömungskanal dargestellt und beschrieben. Des Weiteren werden die Absorptionsmessungen in der Gaszelle zur Bestimmung der Absorptionsquerschnitte erläutert.

## 3.1 Brennstoffe

Konventionelle Flüssigbrennstoffe sind komplexe Gemische vieler verschiedener Kohlenwasserstoffverbindungen. So setzt sich der Luftfahrttreibstoff Jet A-1 aus einer Mischung von *n*-Alkanen, *iso*-Alkanen, Cycloalkanen und Aromaten zusammen. Die Zusammensetzung ist beispielhaft in Abbildung 3.1 gezeigt. Die exakten Massenverhältnisse können variieren. Auch handelsübliches Motorenbenzin besteht aus diesen oben genannten chemischen Stoffklassen, wobei auch Alkohole als Additiv beigemischt werden, um die Klopfestigkeit

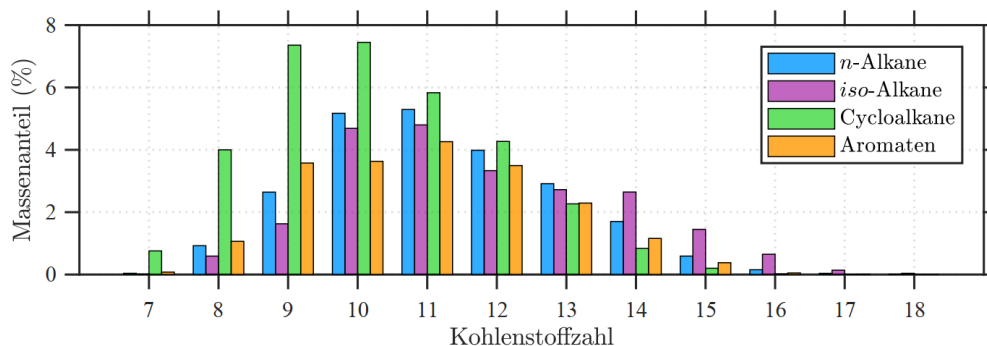
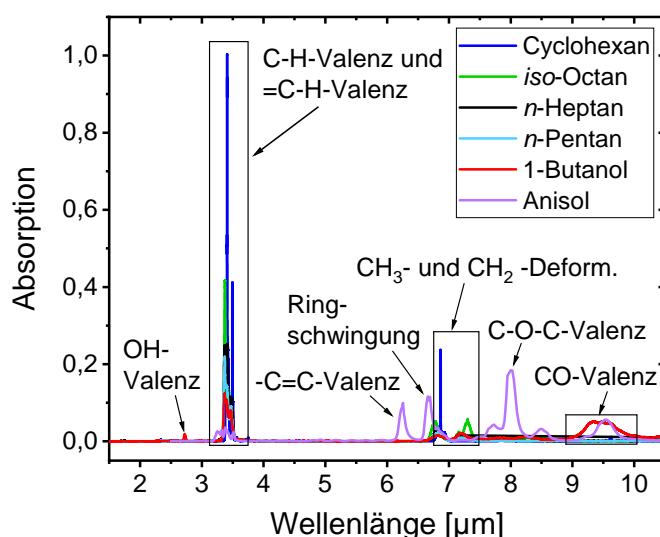


Abbildung 3.1: Beispielhafte Zusammensetzung des Kerosins Jet A-1 [103].

des Brennstoffs zu erhöhen. Zudem kann durch Verwendung von Alkohol aus regenerativen Quellen die  $\text{CO}_2$ -Bilanz verbessert werden.

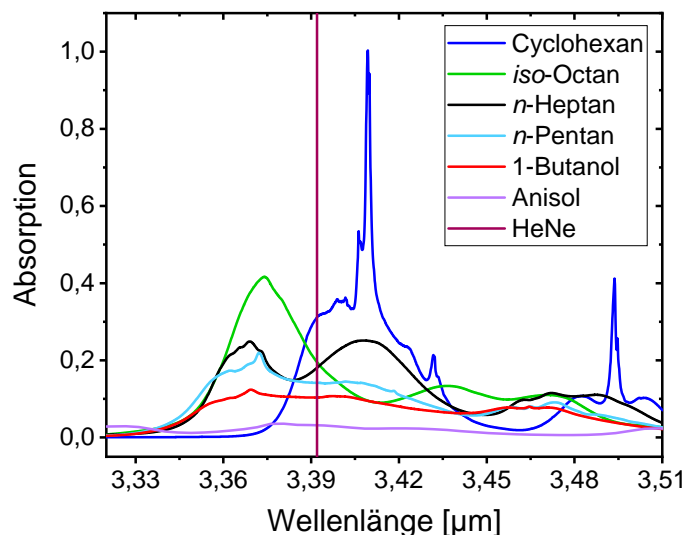
In dieser Arbeit wurden chemische Verbindungen aus jeder dieser Stoffklassen gewählt. So wurden mit *n*-Pentan und *n*-Heptan zwei lineare Alkane und mit *iso*-Octan ein verzweigtes Alkan gewählt. Cyclische Alkane wurden durch Cyclohexan repräsentiert. 1-Butanol wurde aus der Gruppe der Alkohole ausgewählt. Anisol vertrat die Gruppe der Aromaten. In der Tabelle 3.1 auf Seite 54 sind die sechs untersuchten Brennstoffe unterschiedlicher chemischer Stoffklassen mit ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften aufgeführt. Die Chemikalien wurden von der Firma VWR bezogen. Bei der Auswahl der Brennstoffe wurde auf deren Gefahrenhinweise geachtet. So wurde zum Beispiel *n*-Heptan statt des toxischen *n*-Hexans verwendet, oder es wurde Anisol statt des fortpflanzungsgefährdenden sowie fruchtschädigenden Toluols eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Brennstoffe in Reinform untersucht, mit dem Ziel, Unterschiede zwischen verschiedenen Brennstoffen aufzuzeigen und Validierungsdaten für numerische Simulationen zu liefern.

In Abbildung 3.2 sind die IR-Absorptionsspektren der untersuchten Brennstoffe dargestellt. Hier sind die unterschiedlichen Valenz- und Deformationsschwingungen der Verbindungen im Spektralbereich zwischen  $1,5\ \mu\text{m}$  und  $10,5\ \mu\text{m}$  zu sehen. Wie gut zu erkennen ist, überlagern sich die Banden der C-H-Valenzschwingung aller Moleküle um  $3,4\ \mu\text{m}$ . Im langwelligen Spektralbereich sind die Spektren deutlich weniger dicht und unterschiedliche Banden können einfacher identifiziert werden. Für die Diagnostik in Mischungen wären die Banden sehr



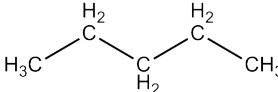
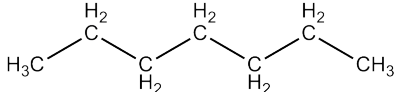
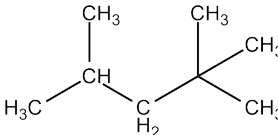
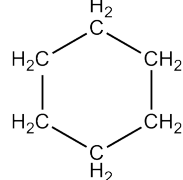
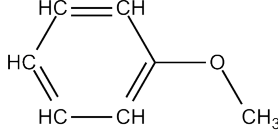
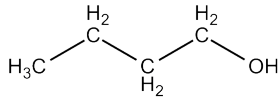
**Abbildung 3.2:** IR-Absorptionsspektren der ausgewählten Brennstoffe mit ihren charakteristischen Schwingungen [60].

interessant. Dafür würden allerdings verschiedene Laser unterschiedlicher Wellenlängen oder ein breitbandig durchstimmbarer Laser benötigt. Zudem müsste noch geeignetes Fenstermaterial gewählt werden, da Quarzfenster ab ca.  $4\ \mu\text{m}$  für den langwelligen IR-Bereich nicht mehr durchlässig sind. Die Bande um  $3,4\ \mu\text{m}$  bietet hingegen den Vorteil, dass nur mit einem Laser alle Moleküle detektiert werden können. Hierfür bietet sich der HeNe-Laser der Wellenlänge von  $3,39\ \mu\text{m}$  an. In Abbildung 3.3 ist eine Vergrößerung der aus Abbildung 3.2 gezeigten IR-Absorptionsspektren um die HeNe-Laserwellenlänge  $3,39\ \mu\text{m}$  dargestellt. Dieses soll ein Gefühl für das Absorptionsvermögen der unterschiedlichen Brennstoffe wiedergeben bei dieser Wellenlänge. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass eine höhere Anzahl an CH-Bindungen zu einem stärkerem Absorptionsvermögen führt. Anisol absorbiert hingegen nur schwach, da es ein Aromat ist.



**Abbildung 3.3:** Vergrößerung des Wellenlängenbereichs um  $3,39\ \mu\text{m}$  aus Abbildung 3.2. Der senkrechte Strich entspricht der Wellenlänge des HeNe-Lasers.

### 3 Experimenteller Aufbau und Datenanalyse

Name	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -Heptan
		
Stoffklasse	lineare Alkane	
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
molare Masse [g/mol]	72,15	100,2
Siedepunkt (1013 mbar) [K]	309,2	371,5
Verdampfungsenthalpie [kJ/mol]	26,50	36,00
Diffusionskoeffizient (298 K) [cm <sup>2</sup> /s]	0,08441	0,06759
Reinheit [%]	≥99,0	≥99,0
Name	<i>iso</i> -Octan*	Cyclohexan
		
Stoffklasse	verzweigter Alkan	cyclischer Alkan
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
molare Masse [g/mol]	114,2	84,16
Siedepunkt (1013 mbar) [K]	372,4	353,9
Verdampfungsenthalpie [kJ/mol]	35,10	33,10
Diffusionskoeffizient (298 K) [cm <sup>2</sup> /s]	0,06338	0,08455
Reinheit [%]	≥99,5	≥99,5
Name	Anisol**	1-Butanol
		
Stoffklasse	Aromat	Alkohol
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
molare Masse [g/mol]	108,1	74,12
Siedepunkt (1013 mbar) [K]	427,0	390,6
Verdampfungsenthalpie [kJ/mol]	44,00	52,00
Diffusionskoeffizient (298 K) [cm <sup>2</sup> /s]	0,07280	0,08632
Reinheit [%]	≥99,0	≥99,5

\* 2,2,4-Trimethylpentan, \*\* Methoxybenzol

**Tabelle 3.1:** Chemische und physikalische Eigenschaften der untersuchten Brennstoffe [104, 105].



## 3.2 Versuchsstand

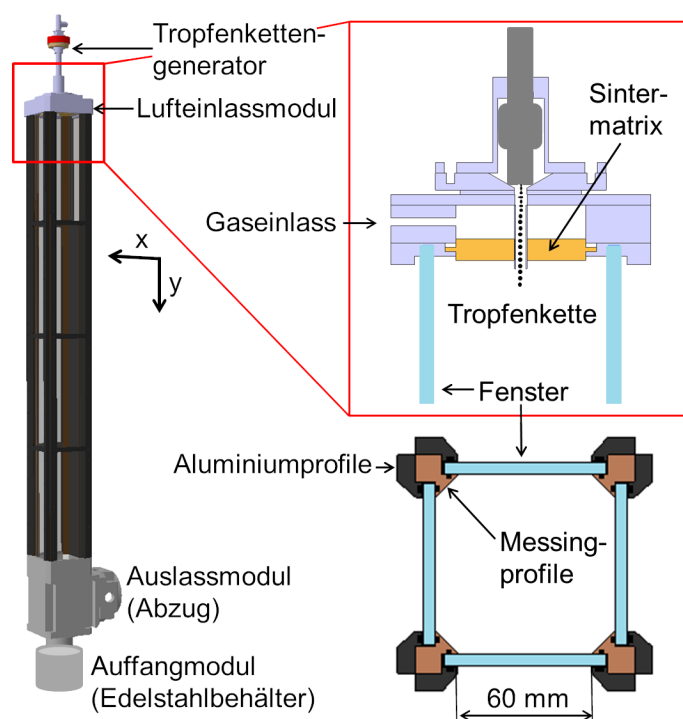
Die Messungen an Tropfenketten wurden in einem vertikalen Strömungskanal durchgeführt. Der Messaufbau bestand aus drei Hauptkomponenten, der Messoptik, dem Tropfenkettengenerator und dem Strömungskanal. Im Folgenden werden zunächst die beiden letzten Komponenten näher beschrieben.

### 3.2.1 Strömungskanal

Eine CAD-Darstellung des Versuchsstandes ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Der Strömungskanal war an einem motorisierten Verschiebetisch befestigt, der computergesteuert werden konnte. Damit ließ sich der Kanal sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung verfahren, dargestellt durch die x- und y-Achsen in Abbildung 3.4, mit einer Schrittweite von  $12,5\ \mu\text{m}$ . Der Kanal bestand aus vier optisch zugänglichen Segmenten. Er war  $99\ \text{cm}$  lang und hatte einen annähernd quadratischen Querschnitt von  $62\ \text{cm}^2$ . Vier lange Messingleisten bildeten das innere Stützgerüst. Die Fenster wurden an dieses Gerüst gedrückt und mit Viton-Flachdichtungen abgedichtet. Dadurch ergab sich für jedes Segment ein Sichtfeld von  $60\ \text{mm} \times 240\ \text{mm}$ . Als Fenstermaterial wurde Suprasil300 verwendet, da dieses gute Lichtdurchlässigkeit vom ultravioletten bis zum infraroten Wellenlängenspektrum aufweist und so den Zugang der optischen Messtechniken ermöglichte.

Am oberen Ende des Kanals befand sich das Lufteinlassmodul, auf dem der Tropfenkettengenerator befestigt war. Das Lufteinlassmodul bestand im Wesentlichen aus einem Hohlraum, in den die Luft einströmt und durch eine Sintermatrix ( $60\ \text{mm} \times 60\ \text{mm}$ ,  $4\ \text{mm}$  dick, Porenweite  $\sim 70\ \mu\text{m}$ ) in den Kanal geleitet wurde. Dadurch konnte der Kanal von oben nach unten mit einem kontinuierlichen laminaren Luftstrom durchströmt werden (Strömungsgeschwindigkeit  $0,15\ \text{m/s}$ ). Der Luftmassenstrom konnte mit Hilfe eines Massenflussreglers (F-203AV, Bronkhorst) eingestellt werden. Zur Erwärmung des Gasstroms wurde ein Luftherhitzer (Osram,  $4\ \text{kW}$ ) verwendet. Die Tropfenkette wurde durch ein Edelstahlröhrchen (Innendurchmesser  $5\ \text{mm}$ , Länge  $60\ \text{mm}$ ) in den Strömungskanal eingebracht (siehe Abbildung 3.4).

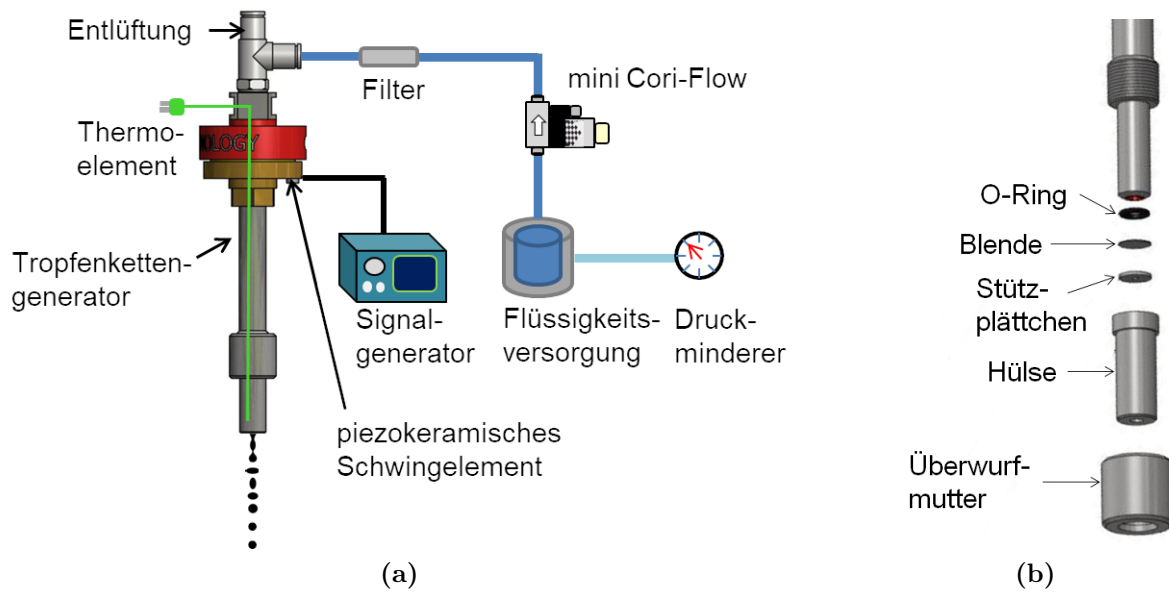
Am unterem Ende des Kanals befand sich ein Auffangmodul, welches den unverdunsteten, flüssigen Brennstoff in einem Edelstahlgefäß auffing. Seitlich über dem Auffangmodul befand sich das Gasauslassmodul. Dieses war an die Entlüftungsanlage angeschlossen, um verdunsteten Brennstoff und den Luftstrom aus dem Versuchskanal abzuführen.



**Abbildung 3.4:** Ansicht des Strömungskanals, bestehend aus dem Tropfenkettengenerator mit dem Lufteinlassmodul, dem optisch zugänglichen Kanal sowie dem Auffang- und Auslassmodul.

### 3.2.2 Tropfenkettengenerator

In Abbildung 3.5(a) ist schematisch der Gesamtaufbau für den Betrieb des Tropfenkettengenerators des Typs MTG-01-G3 der Firma FMP Technology gezeigt. Die wesentlichen Komponenten für den Betrieb des Generators waren die Flüssigkeitsversorgung, das piezokeramische Schwingelement und die rhodinierte Platinblende. Die Flüssigkeitsversorgung des Tropfenkettengenerators erfolgte über ein Edelstahlreservoir mit einem Fassungsvermögen von 1,4l. Dieses war doppelwandig, sodass eine thermische Regulierung des Brennstoffs möglich war. Die Flüssigkeit wurde mit Luft unter Druck gesetzt und zum Generator geleitet. Mit Hilfe eines mini Cori-Flow M13 von Bronkhorst wurde der Massenstrom der Flüssigkeit bestimmt. Des Weiteren musste die Flüssigkeit vor dem Tropfenkettengenerator einen Partikelfilter (Porengröße 2  $\mu\text{m}$ , SS-6F-MM-2, Swagelok) passieren, um ein Verstopfen der Blende durch Verschmutzung zu vermeiden. Luftblasen in der Flüssigkeitsversorgungsleitung, die vor allem beim ersten Einbringen der Flüssigkeit vorhanden waren, wurden mit einem Belüftungsventil entfernt. Außerdem diente die Entlüftungsleitung der Druckentlastung. Um die



**Abbildung 3.5:** (a) Schematischer Aufbau zur Generierung einer monodispersen Tropfenkette. (b) Zusammenbau der Düse des Tropfenkettengenerators [106].

Temperatur der Flüssigkeit im Generator zu überwachen, wurde ein Typ-K Thermoelement in den Generator eingebracht, welches ca. 5 mm über der Blende positioniert wurde.

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, basiert das Prinzip der Tropfenbildung auf dem Rayleigh-Zerfall eines laminaren Flüssigkeitsstrahls, welcher durch eine Blende gedrückt wurde. Um Tropfen definierter Größe zu generieren, musste der Flüssigkeitsstrahl einer konstanten periodischen Erregung ausgesetzt werden. Diese Störung erfolgte durch ein piezoelektrisches Schwingelement, das am oberen Ende des Generators angebracht war. Der Piezo wurde mittels eines Funktionsgenerators (Tektronix AFG3011C) angeregt, wodurch der austretende zylindrische Flüssigkeitsstrahl gleichmäßig zerfiel. Als Signalform wurde ein Rechtecksignal verwendet, dessen Frequenzen im Bereich von 10 kHz bis 75 kHz lagen. Die so erzeugten Tropfen hatten die gleiche Größe, Geschwindigkeit und den gleichen Abstand (monodispers und äquidistant). Abbildung 3.5 (b) zeigt den detaillierten Zusammenbau der Düse des Tropfenkettengenerators. In dieser Arbeit wurde eine Platinblende mit einem Lochdurchmesser von 75  $\mu\text{m}$  verwendet. Ein O-Ring aus Fluorkautschuk (FKM) wurde entsprechend seiner chemischen Beständigkeit gegenüber den verwendeten Flüssigkeiten ausgewählt. Durch das Anschrauben der Überwurfmutter wurde die Hülse samt Stützplättchen, Blende und O-Ring an den Generator gedrückt.

### 3.3 Schattenfotografie

Die Tropfengrößen sowie der Tropfenabstand wurden mit Hilfe der Schattenfotografie bestimmt. Der Aufbau ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Als Lichtquelle wurde eine gepulste LED (Pulslänge 50 ns, LM2xLZ DMHP, Innovative Scientific Solutions) verwendet. Das durchgelassene Licht wurde von einer CCD-Kamera (Imager Intense, 1040 x 1376 Pixel, LaVision) aufgezeichnet, die mit einem Makroobjektiv (MP-E-65 mm, f/2,8, Canon) ausgestattet war. Die räumliche Auflösung betrug  $3,7 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ .

Die Auswertung der Aufnahmen aus der Schattenfotografie erfolgte mit Hilfe der Software MATLAB® Image Processing Toolbox. Die wesentlichen Schritte sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Zunächst erfolgte die Hintergrundkorrektur der Aufnahmen. Durch die anschließende Binarisierung des korrigierten Bildes und die Entfernung des schwarzen Punktes in der Mitte der Tropfen, konnten schließlich durch die Verwendung der Funktion *regionprops* in MATLAB die Rundheit der Tropfen, der Durchmesser, der Umfang, die Fläche und die Hauptachsenlängen jedes Tropfens in jedem Bild bestimmt werden. Alle Daten wurden in einer Datei gespeichert.

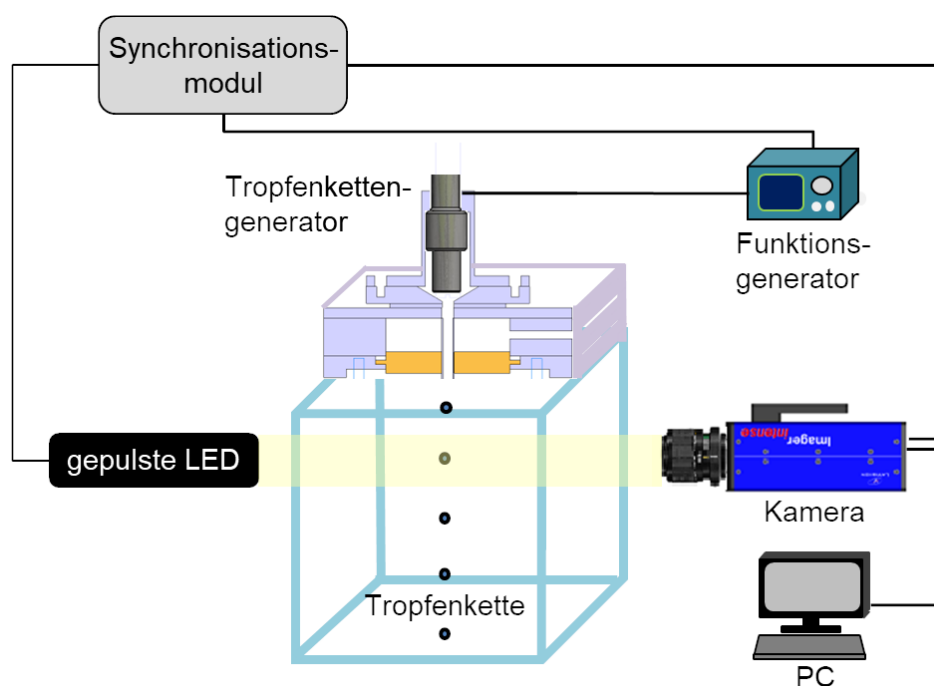
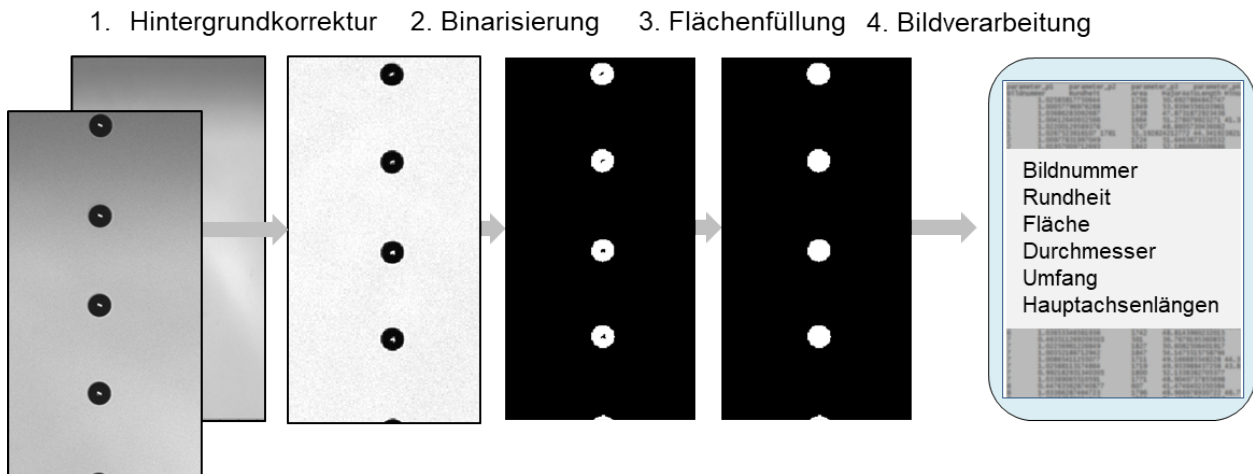


Abbildung 3.6: Experimenteller Aufbau zur Schattenfotografie.



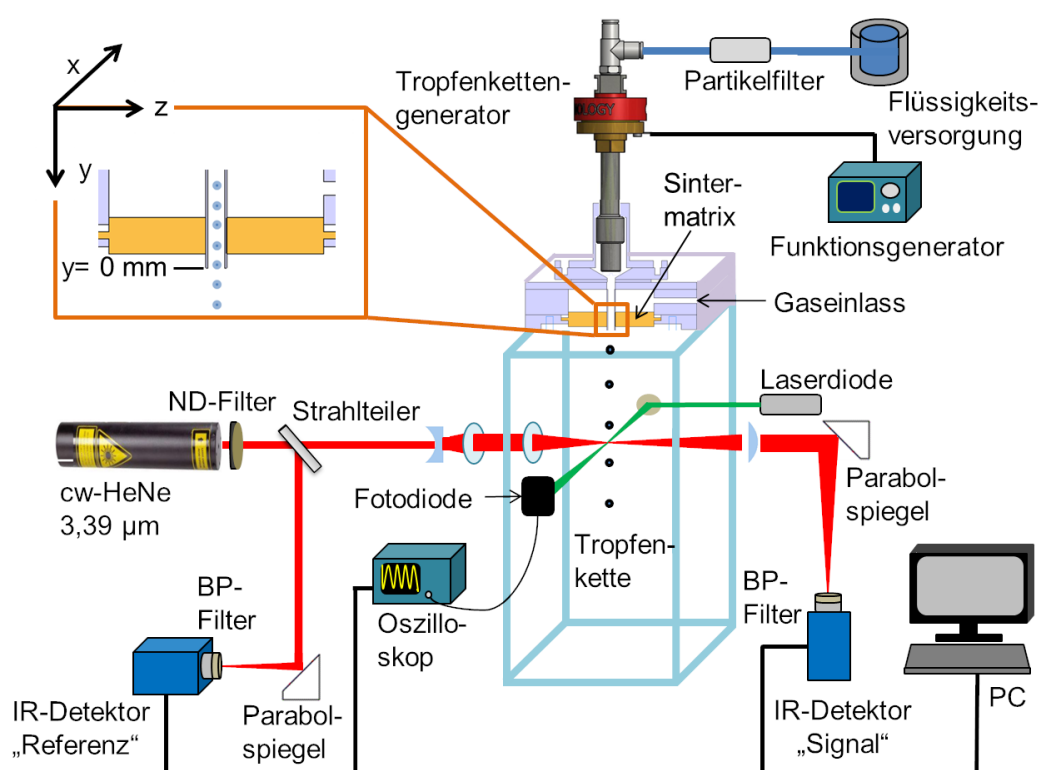
**Abbildung 3.7:** Auswertungsroutine für die Aufnahmen aus der Schattenfotografie zur Bestimmung der Tropfengröße und des Tropfenabstandes.

## 3.4 Absorptionsmessungen an Tropfenketten

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau und die Datenauswertung für die Absorptionsmessungen an Tropfenketten vorgestellt sowie die Bestimmung der Absorptionsquerschnitte erläutert.

### 3.4.1 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 3.8 ist der experimentelle Aufbau zur Messung der Absorption an Tropfenketten dargestellt. Die Messungen erfolgten an dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Strömungskanal. Absorptionsmessungen wurden mit Hilfe eines cw-HeNe-Lasers (R-32172, Ausgangsleistung 2 mW, Newport) bei einer Wellenlänge von  $3,392 \mu\text{m}$  durchgeführt. Zur Abschwächung der Laserintensität wurde ein Neutralsichtfilter (ND, OD 1.0, NDIR10B, Thorlabs) verwendet, um eine Sättigung der HgCdTe-Detektoren (PVI-3TE-5, Zeitkonstante  $\tau \leq 80 \text{ ns}$ , Vigo Systems) zu vermeiden. Ein Strahlteiler (Siliziumkeilfenster,  $2^\circ$ , WW81050, Thorlabs) wurde verwendet, um einen Teil des Laserlichts auf einen Referenzdetektor zu leiten. Eine Laserdiode im sichtbaren Spektralbereich (CPS532-C2,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , Thorlabs) wurde mit demselben Strahlteiler kollinear zum IR-Strahl ausgerichtet, um die Justage des IR-Strahls zu vereinfachen. Der Laserstrahl wurde mit einem Teleskop aus der Kombination zweier  $\text{CaF}_2$ -Linsen mit  $f = -25 \text{ mm}$  und  $f = +50 \text{ mm}$  aufgeweitet und anschließend mit einer  $\text{CaF}_2$ -Linse mit der Brennweite von  $80 \text{ mm}$  in den Strömungskanal fokussiert. Nach dem Passieren des Strömungskanals wurde das Laserlicht mit einer  $\text{CaF}_2$ -Linse ( $f = +75 \text{ mm}$ ) kollimiert und



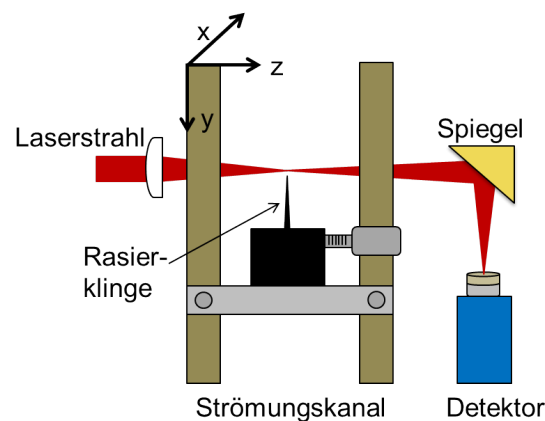
**Abbildung 3.8:** Experimenteller Aufbau für die Absorptionsmessungen an einer monodispersen Tropfenkette.

mit einem off-axis-Parabolspiegel (MPD129-M01, Thorlabs) auf den Signaldetektor fokussiert. Vor jedem Detektor wurden Bandpassfilter (BP-Filter, 3250 nm Zentralwellenlänge, FWHM = 500 nm, Thorlabs) angebracht.

Ein zusätzlicher Laser im sichtbaren Spektralbereich (CPS532-C2,  $\lambda = 532$  nm, Thorlabs) überwachte permanent die Stabilität der Tropfenkette und lieferte ein Triggersignal für die Datenanalyse. Dieser Strahl war senkrecht zum IR-Strahl ausgerichtet und wurde auf die Tropfenkette fokussiert. Die durchgelassene Intensität wurde mit einer Fotodiode (PDA36A-EC, Thorlabs) aufgezeichnet. Die Datenerfassung basierte auf einem LabVIEW-Programm und einer Datenerfassungskarte (PCI 6115, 10 MS/s, National Instruments Inc.). Die Signale der beiden IR-Detektoren (Signal und Referenz) und der Fotodiode des „Trigger-Lasers“ wurden gleichzeitig erfasst. Das Programm für die Steuerung und Datenaufnahme wurde in LabVIEW 2014 geschrieben. Mit Hilfe des Programms konnten die Schrittmotoren zum Verfahren des Strömungskanal angesprochen werden. Durch diese automatisierte Ansteuerung jeder einzelnen Messposition war eine zügige Datenaufnahme möglich.

Die räumliche Auflösung wird durch die Strahlgröße definiert. Der IR-Laserstrahl wurde durch eine Linse (LA5458,  $f = +80$  mm, Thorlabs) in den Strömungskanal fokussiert. Zur

Bestimmung des Durchmessers der Strahltaile wurde eine Rasierklinge durch den Laserstrahl gefahren (siehe Abbildung 3.9). Die Klinge wurde an dem Strömungskanal befestigt, sodass die y-Richtung zur Vermessung des Strahls motorisiert war. Messungen an verschiedenen Positionen in z-Richtung erfolgten durch manuelle Verstellung mittels einer Mikrometerschraube. Durch das schrittweise Aufdecken des Strahls wurde das Signal auf dem Detektor erhöht. Die so gemessenen Profile wurden mit der in Abschnitt 2.3.2.4 beschriebenen Methode ausgewertet, um die Halbwertsbreite (FWHM) des Strahls zu ermitteln.

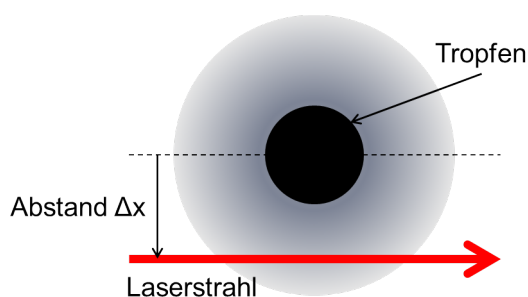


**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der Rasierklingen-Methode zur Bestimmung der Strahltaile eines Laserstrahls.

### 3.4.2 Datenauswertung

Die Auswertung der Daten erfolgte mit einem LabVIEW-Programm, mit dem die Absorptionsprofile nach dem Messvorgang angezeigt werden konnten. Die genaue Beschreibung der Auswertungsroutinen wird im Folgenden an einem Beispiel erläutert. In Abbildung 3.11 werden die einzelnen Schritte der Datenverarbeitung, ausgehend von den gemessenen Absorptionsrohdaten, beispielhaft für zwei Abstände  $\Delta x$  des Laserstrahls zur Tropfenkettenmittellinie (siehe Abbildung 3.10) bis zur Erstellung radialer Konzentrationsprofile gezeigt.

Die linke Spalte der in Abbildung 3.11 gezeigten Darstellungen entspricht einem Abstand von 0,1 mm zwischen dem Laserstrahl und der Tropfenmittellinie, während in der rechten Spalte der Laserstrahl die Tropfenkettenmittellinie trifft ( $\Delta x = 0$  mm). In der ersten Reihe (a) sind die zeitlich aufgelösten Rohdaten des Absorptionssignals, des Referenzsignals und des Triggerlasersignals zu sehen. Wie anhand des Triggersignals zu sehen ist, wird der grüne Laserstrahl alle 0,084 ms von einem Tropfen durchquert. In einem Abstand von  $\Delta x = 0,1$  mm von der Tropfenkettenmittellinie zeigt das Absorptionssignal einen relativ konstanten Wert,



**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung der geometrischen Anordnung des Laserstrahls relativ zum Tropfen und der Definition des Abstandes  $\Delta x$ .

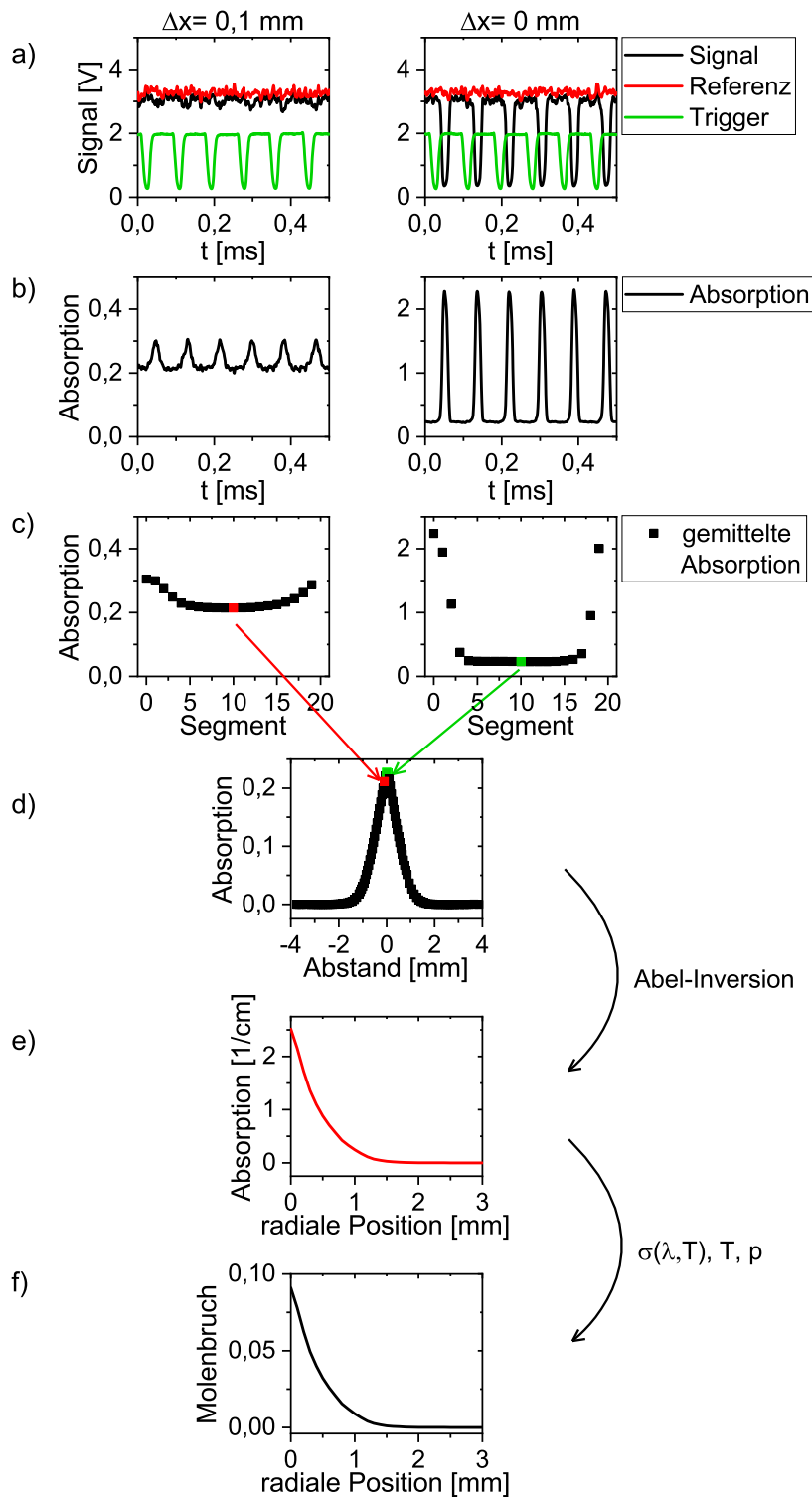
der durch die vorbeiströmenden Tropfen nur leicht moduliert wird. Das Signal auf der Mittellinie (rechte Spalte) ist dagegen stark moduliert. Dies ist nicht überraschend, da der IR-Laserstrahl beim Auftreffen auf einen Tropfen stark absorbiert und abgelenkt wird.

Der erste Schritt der Datenverarbeitung bestand darin, die Rohdaten in Absorptionswerte nach Gleichung 2.31 umzurechnen. Die resultierenden Absorptionssignale sind in der zweiten Reihe (b) gezeigt. Beim Vergleich von (a) und (b) wird ersichtlich, dass Schwankungen der Laserintensität durch das Referenzsignal effizient kompensiert werden. In der linken Spalte in Abbildung 3.11(b) variiert das Absorptionssignal periodisch zwischen ungefähr 0,22 und 0,3 und in der rechten Spalte zwischen ca. 0,25 und 2,25. Der größere Absorptionswert fällt mit dem Zeitpunkt zusammen, an dem ein Tropfen vom Laserstrahl getroffen wird, wobei der kleinere Wert zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tropfen liegt.

Als nächster Schritt wurde das Zeitintervall (Periode) von einem Tropfen zum nächsten Tropfen bestimmt. Hierfür wurde ein Peakfindungsalgorithmus verwendet, um die Zeitpunkte zu finden, an denen der Laserstrahl den Tropfen trifft. Dazu wurde entweder direkt das Absorptionssignal oder das Signal des grünen Triggerlasers, für Entfernungen  $\Delta x$ , bei denen der HeNe-Laser nicht auf die Tropfenkette auftrifft, verwendet. Im Beispiel von Abbildung 3.11 beträgt die Periodenlänge 0,084 ms.

Die Absorptionsspur jeder Periode wurde in 20 Segmente unterteilt und die Signale innerhalb jedes Segments aller Perioden wurden gemittelt (Zeile (c) in Abbildung 3.11). Segment 0 entspricht dem Zeitpunkt, zu dem sich ein Tropfen auf der Höhe des Laserstrahls befindet, und Segment 10 entspricht dem Zeitpunkt, zu dem der Laserstrahl in der Mitte zwischen zwei Tropfen liegt. Abhängig von der Tropfenfrequenz wurden für jedes Segment über die Messzeit von 1 s etwa 10000 bis 75000 Datenpunkte gemittelt. Auf diese Weise wurden mittlere Absorptionsspuren für jeden Abstand  $\Delta x$  berechnet; typischerweise für 150 Abstände. Die Absorption an jedem Segment der gemittelten Spur kann dann gegen den Abstand  $\Delta x$





**Abbildung 3.11:** Exemplarische Darstellung der Auswertungsroutine anhand von Cyclohexantropfenketten zur Berechnung radialer Profile der absoluten Brennstoffdampfkonzentration.

aufgetragen werden, wie dies in Abbildung 3.11 (d) für das Segment 10 dargestellt ist. Da die Tropfenkette zylindersymmetrisch ist, kann die *line-of-sight* integrierte Absorption unter Verwendung der Abel-Inversion in radiale Absorptionsprofile umgewandelt werden (siehe Abschnitt 2.3.3.1). Dabei wurden die Absorptionsprofile zunächst gespiegelt und dann mit der Dreipunkt-Abel-Inversionsmethode von Dasch [37] in radiale Profile umgewandelt (siehe Abbildung 3.11 (e)). Unter Verwendung der mit Thermoelementen gemessenen Gastemperaturen, dem temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitt und dem Gesamtdruck im Strömungskanal wurden die Absorptionsprofile in Konzentrationsprofile umgerechnet, wie in Abbildung 3.11 (f) gezeigt.

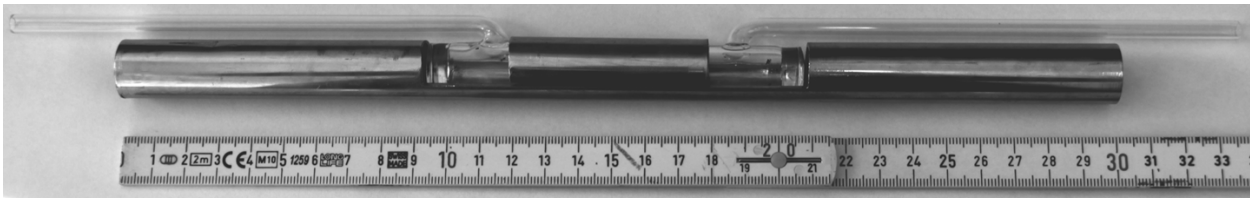
## 3.5 Bestimmung der Absorptionsquerschnitte

Im folgenden Abschnitt wird der Kalibrationsaufbau zur Bestimmung der temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitte der untersuchten Brennstoffe vorgestellt.

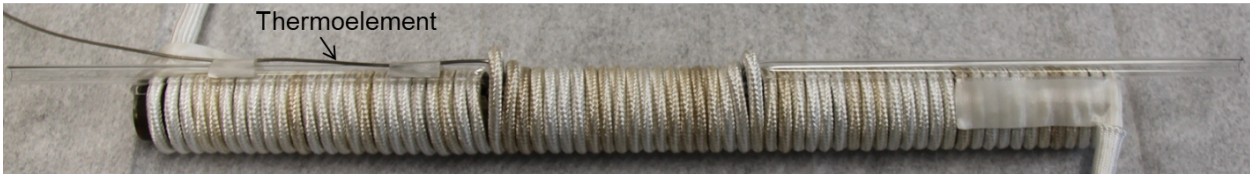
### 3.5.1 Absorptionsgaszelle

Zur Bestimmung der absoluten Konzentration in der Gasphase in der Nähe der Tropfen wurden die temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitte bestimmt. Hierfür wurde eine beheizbare Absorptionsgaszelle angefertigt. Die Gaszelle bestand im Wesentlichen aus einem Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einer Länge von 100 mm (QGT Aachen), deren Fenster aus Quarzglas (311-1202E, 6 mm dick, Eksma Optics) bestanden. Zur Vermeidung von Etalon-Effekten wiesen die Fenster einen Keilwinkel von  $2^\circ$  auf. Der Gasaustausch erfolgte durch zwei Röhrchen in der Nähe der Fenster. Fotos des Aufbaus der Gaszelle sind in Abbildung 3.12 zu sehen.

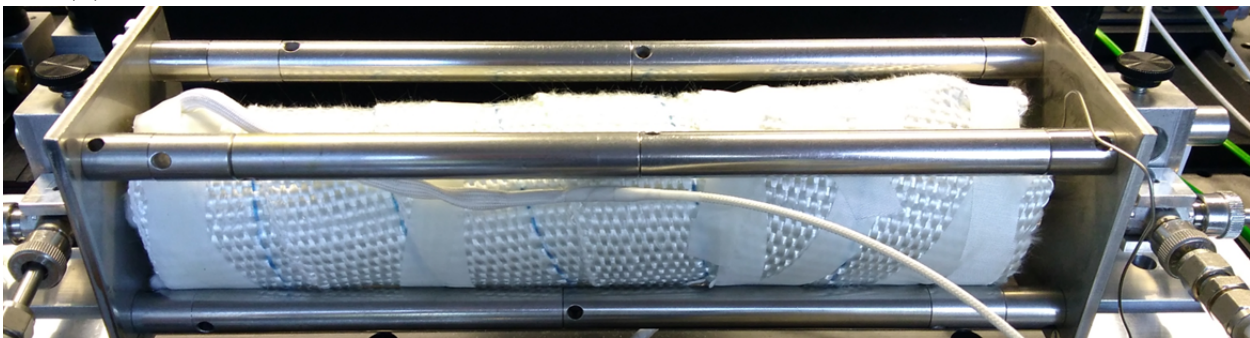
Da Kalibrationsmessungen auch oberhalb der Raumtemperatur benötigt wurden, wurde die Gaszelle beheizt. Hierzu wurde die Gaszelle mit zwei Halbschalen eines Edelstahlrohrs ummantelt (siehe Abbildung 3.12 (a)) und anschließend mit einer flexiblen Heizschnur (HSQ 5,0 m, HORST GmbH) umwickelt (siehe Abbildung 3.12 (b)). Dadurch ergab sich ein beheizbarer Bereich von 30 cm mit der Gaszelle von 10 cm Länge in der Mitte der beheizten Zone. Durch ein Typ-K Thermoelement zwischen der Gaszelle und dem Heizdraht konnte die Ist-Temperatur abgelesen werden. Durch den Einsatz einer Kombination von Leistungsteller und Temperaturregler (HT30,  $T_{max} = 900^\circ\text{C}$ , HORST GmbH) konnte die Temperatur in der Gaszelle eingestellt werden. Zusätzlich waren zur Temperaturkontrolle weitere Typ-K Thermoelemente in der Gaszu- und abfuhr angebracht, um die Homogenität der Tempera-



(a) Gaszelle im Edelstahlrohr



(b) Mit Heizdraht umwickeltes Edelstahlrohr mit der Quarzglaszelle und einem Thermoelement.



(c) Isolierte Gaszelle in der Halterung.

**Abbildung 3.12:** Zusammenbau der temperierbaren Gaszelle zur Messung der Absorptionsquerschnitte.

turverteilung in der Gaszelle zu kontrollieren. Die Gaszelle konnte bis zu einer Temperatur von 1173K beheizt werden. Die Gaszelle wurde mit Glasfaserwolle isoliert und in einer Befestigungsapparatur eingespannt (siehe Abbildung 3.12 (c)).

### 3.5.2 Binärer Gasanalysator BGA244 HP

Zur Einstellung von Konzentrationen der Brennstoffe wurde ein binärer Gasanalysator (BGA244 HP, SI Scientific Instruments) verwendet. Der binäre Gasanalysator bestimmt das Molverhältnis zweier bekannter Gase, wie beispielsweise von einem Brennstoff mit einem Trägergas wie Stickstoff. Hierbei werden die Schallgeschwindigkeit und Temperatur der Gas-mischung in einer resonanten akustischen Zelle gemessen. Ausgehend von diesen Daten wird anschließend anhand der physikalischen Eigenschaften und Molmassen der Gase das Mischungsverhältnis bestimmt. Der Messbereich liegt zwischen 1400 – 130 m/s und deckt damit die Schallgeschwindigkeiten von reinem Wasserstoff und Schwefelhexafluorid ab. Damit kann die Schallgeschwindigkeit praktisch aller relevanten Gase gemessen werden. Je nach Gasart

können zuverlässige Messungen mit Druckwerten im Bereich von etwa 0,14 bar bis zu 10 bar durchgeführt werden. Der BGA244 ist für Durchflussraten von 0 bis 5 l/min spezifiziert.

Das Gasgemisch muss frei von Partikeln sein und darf bei gewünschter Betriebstemperatur und -druck nicht kondensieren. Durch die Kondensation wird der akustische Resonator in seiner Funktion beeinträchtigt, wodurch nicht mehr präzise die Schallgeschwindigkeit bestimmt werden kann. Zusätzlich ändern sich die physikalischen Eigenschaften eines Gases stark, wenn es vom gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeht. Wenn sich ein Gas dem Kondensationspunkt nähert, zeigt der BGA244 eine Warnung an. Durch Heizen des Resonators kann Kondensation vermieden werden. Der Betriebstemperaturbereich liegt zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $70^{\circ}\text{C}$ . Bei allen Messungen in dieser Arbeit wurde der BGA bei  $70^{\circ}\text{C}$  geheizt.

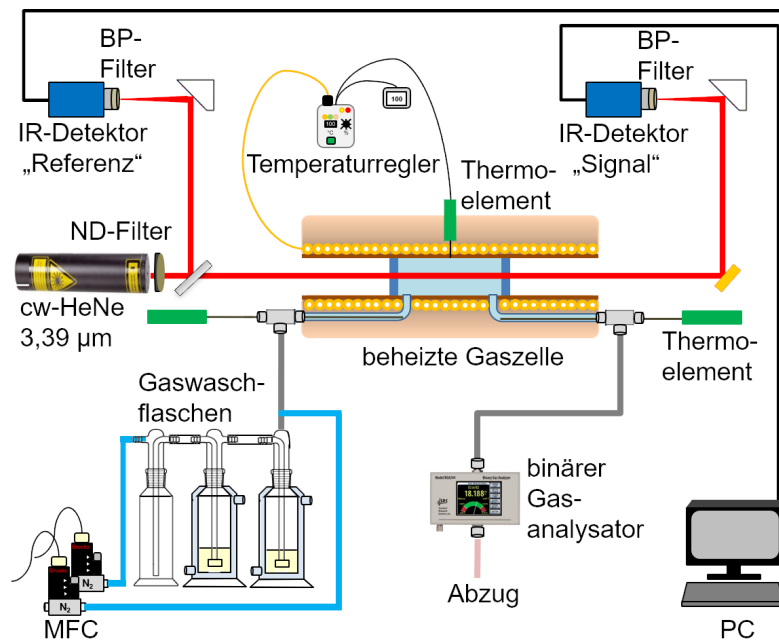
Zur Steuerung des BGA244 wurde das Programm BGAMon (SI Scientific Instruments) verwendet. Hierbei können die gewünschten Parameter, wie das Molverhältnis der Gase, Druck und Temperatur, als Funktion der Zeit erfasst, graphisch dargestellt und gespeichert werden. Um die Messgenauigkeit zu verbessern, wurde ein Drucksensor (DB 9810.2, Typ PTMv, Armaturenbau GmbH) an einen der analogen Eingänge des BGA244 angeschlossen und so eine Echtzeitüberwachung des Gasdrucks ermöglicht. Bei der Messung des Gasverhältnisses liegt die Genauigkeit in der Regel bei 0,1 %.

#### 3.5.3 Messaufbau

In Abbildung 3.13 ist eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Absorptionsquerschnitte gezeigt. Für die Konzentrationsmessungen wurde kontinuierliche Laserstrahlung mit einem HeNe-Laser der Wellenlänge  $3,39\ \mu\text{m}$  erzeugt. Der optische Messaufbau und die Detektion waren identisch mit dem in Abschnitt 3.4.

Für die Absorptionsmessungen in der Gaszelle wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Teilstrahlen getrennt. Während der eine Teil über einen Parabolspiegel auf den Referenz-Detektor fokussiert wurde, wurde der andere Teil mittig durch die Gaszelle geleitet. Der austretende Laserstrahl wurde über einen Goldspiegel sowie einen Parabolspiegel auf den Signal-Detektor fokussiert.

Um unterschiedliche Konzentrationen eines Brennstoffs einzustellen, wurden drei Gaswaschflaschen verwendet. Zwei der Flaschen wurden mit dem zu untersuchenden Brennstoff gefüllt. Diese Flaschen waren doppelwandig, sodass der Brennstoff auf  $298\ \text{K}$  temperiert werden konnte. Eine dritte diente als Sicherheitswaschflasche, um das Zurücksteigen des Brennstoffs Richtung Massenflussregler (MFC) zu verhindern.



**Abbildung 3.13:** Experimenteller Aufbau für die Messungen der Absorptionsquerschnitte.

Durch einen Massenflussregler der Firma Brooks wurde schließlich Stickstoff durch die Gaswaschflaschen geleitet und die mit Brennstoff gesättigte Atmosphäre weitergeleitet. Um die gewünschte Konzentration zu erhalten, wurde das gesättigte Gas anschließend mit einem kontrollierten Stickstoffmassenstrom verdünnt. Die so eingestellte Mischung passierte zunächst einen Partikelfilter (Porengröße  $7\ \mu\text{m}$ , Swagelok) und strömte dann in die Gaszelle ein. Nach der Absorptionsgaszelle floss die Gasmischung durch den BGA, um die tatsächliche Konzentration zu messen, und schließlich in den Abzug. In der Tabelle 3.2 sind die Konzentrationsbereiche der untersuchten Brennstoffe dargestellt. In der beheizbaren Gaszelle wurden Absorptionsmessungen in einem Temperaturbereich zwischen  $300\ \text{K}$  und  $773\ \text{K}$  bei unterschiedlichen Brennstoffkonzentrationen durchgeführt.

Brennstoff	Molenbruch
Cyclohexan	$0,8 \cdot 10^{-3} - 15,4 \cdot 10^{-3}$
<i>iso</i> -Octan	$1,5 \cdot 10^{-3} - 24,0 \cdot 10^{-3}$
<i>n</i> -Heptan	$1,7 \cdot 10^{-3} - 20,6 \cdot 10^{-3}$
<i>n</i> -Pentan	$4,4 \cdot 10^{-3} - 15,8 \cdot 10^{-3}$
1-Butanol	$1,4 \cdot 10^{-3} - 8,8 \cdot 10^{-3}$
Anisol	$0,8 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 3.2:** Eingestellte Konzentrationsbereiche der Brennstoffe zur Messung der Absorptionsquerschnitte.

## 3.6 Laserinduzierte Fluoreszenzmessungen an Tropfenketten

In Abbildung 3.14 ist der experimentelle Aufbau der laserinduzierten Fluoreszenzmessungen an einer Anisol-Mischung im Strömungskanal dargestellt. Die Anregung von Anisol erfolgte dabei mit einem Nd:YAG-Laser (Innolas Spitlight 600, 8 Hz Repetitionsrate, 5 ns Pulsdauer) der Wellenlänge 266 nm. Der Laserstrahl wurde mit einer Linse ( $f = +100$  mm, LA4600-UV-ML, Thorlabs) in den Strömungskanal fokussiert. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgte  $90^\circ$  zur Anregung. Das Fluoreszenzsignal wurde mit einer Detektionseinheit aus Objektiv (Nikon Nikkor UV, 105 mm,  $f/4,5$ ), Bildverstärker (Verstärkung 65, IRO, LaVision) und einer Kamera (Imager sCMOS, 2560 x 2160 Pixel, LaVision) aufgenommen.

Die Kamera wurde mit einem Bandpassfilter (292/27 BrightLine®, Semrock) ausgestattet. Um eine hohe räumliche Auflösung der Tropfenkette zu erzielen, wurde zwischen dem Verstärker und dem Objektiv ein 400 mm langes Distanzrohr angebracht. Somit wurde eine Auflösung von  $3,1 \mu\text{m}/\text{Pixel}$  erzielt. Es wurden je Messung insgesamt 1000 Bilder aufgezeichnet,

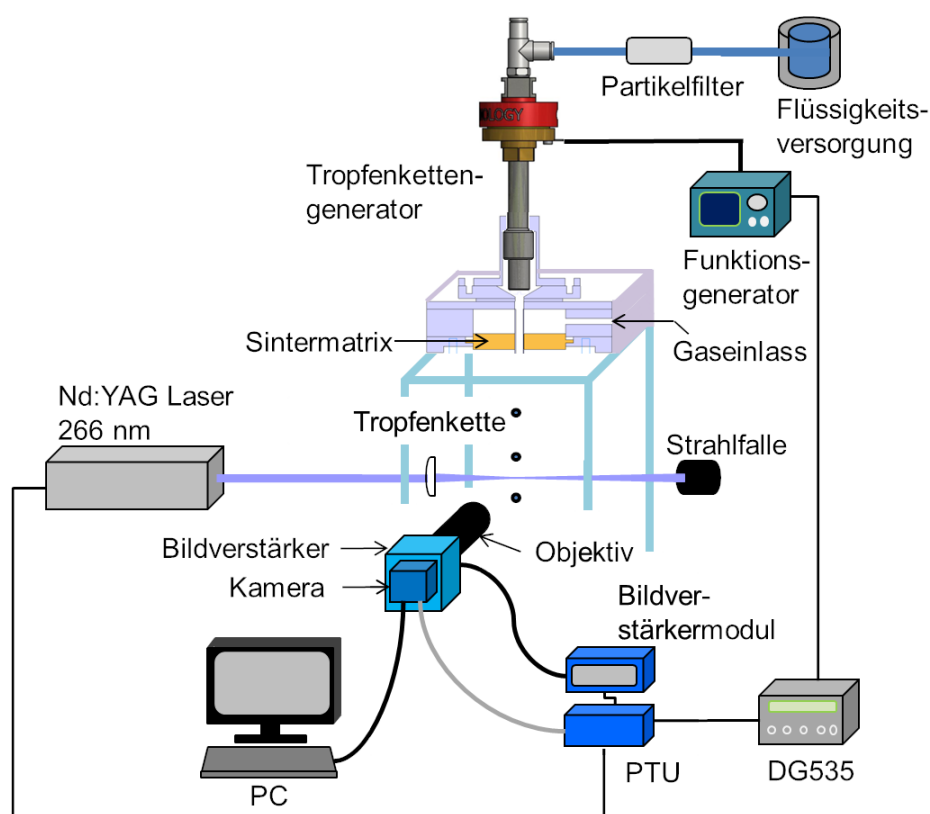


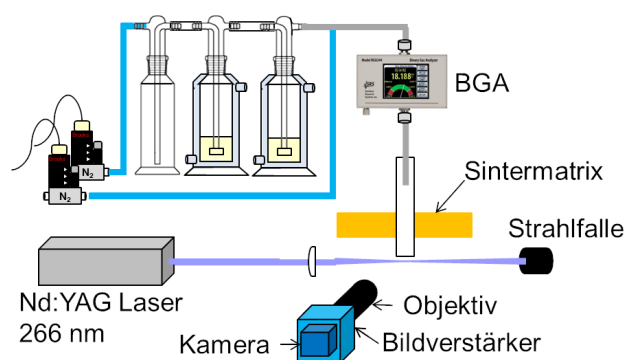
Abbildung 3.14: Experimenteller Aufbau für Fluoreszenzmessungen an Anisol.

mit einer Wiederholrate von 8 Hz. Die Aufnahme und Auswertung der Fluoreszenzbilder erfolgte mit der Software DaVis 8.3.1 von der Firma LaVision. Als Mischungspartner zu Anisol wurde Cyclohexan gewählt. Eine Anisol-Cyclohexan-Mischung mit einem Massenverhältnis von 1:3 wurde untersucht. Die Messung an der binären Mischung wurde bei Raumtemperatur in einer Stickstoffumgebung durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 0,15 m/s.

### 3.6.1 Kalibration der Fluoreszenzintensität

Zur Bestimmung der absoluten Konzentration von Anisol in der Gasphase musste das Fluoreszenzsignal kalibriert werden. Im Gegensatz zu den Messungen an Tropfenketten wurde lediglich der Tropfenkettengenerator am Strömungskanal durch einen Gasanschluss ersetzt (siehe Abbildung 3.15). Die Präparation der Kalibrationsgasmischung war dabei sehr ähnlich den Messungen der Absorptionsquerschnitte in Abschnitt 3.5.3. Anisol wurde in zwei der drei Gaswaschflaschen gefüllt und mit Stickstoff durchspült. Der Anisoldampf wurde durch den binären Gasanalysator (BGA) geleitet und gelangte über ein Röhrchen in den Strömungskanal. Durch Verdünnung mit Stickstoff konnten verschiedene Konzentrationen erhalten werden. 3 mm unter dem Röhrchen wurde das Fluoreszenzsignal von Anisol aufgenommen.

Um die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität bezüglich der Laserenergie zu bestimmen, wurden Messungen bei einem konstanten Anisoldmolenbruch von 0,004 durchgeführt. Die Laserenergie wurde mit Hilfe eines variablen Abschwächers für die Wellenlänge 266 nm der Firma Eksma Optics in einem Bereich von 0,1 – 2,5 mJ reguliert. Bei einer Laserenergie von 1,8 mJ wurde für verschiedene Molenbrüche von Anisol zwischen  $1,45 \cdot 10^{-3}$  –  $4 \cdot 10^{-3}$  das Fluoreszenzsignal aufgenommen. Der optische Aufbau (Anregung und Detektion) wurde gegenüber den Messungen an der Tropfenkette nicht verändert.



**Abbildung 3.15:** Experimenteller Aufbau zur Kalibration des LIF-Signals. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung des Strömungskanals verzichtet.





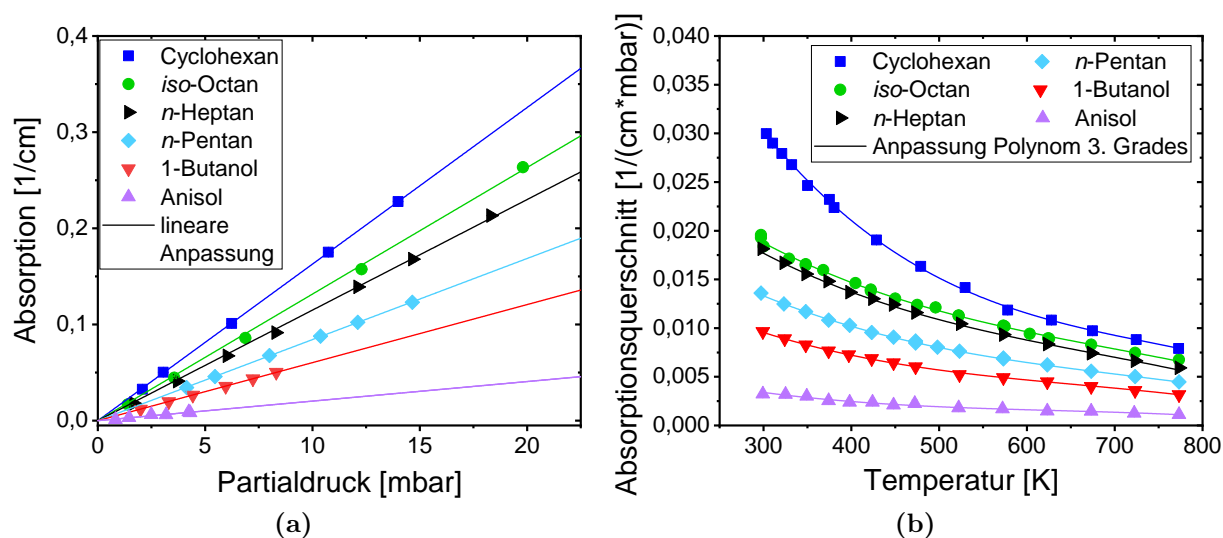
## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitte der untersuchten Brennstoffe bestimmt, um anschließend quantitative Aussagen über die Konzentration dieser Verbindungen in der Gasphase machen zu können. Hierfür wurde ein experimenteller Aufbau mit einer Gaszelle und ein Messverfahren entwickelt. Anschließend werden die Temperaturverteilungen an den Tropfenketten vorgestellt. Nach der Diskussion der räumlichen Auflösung werden die Ergebnisse der Absorptionsmessungen an Tropfenketten an den ausgewählten Brennstoffen gezeigt. Zusätzlich werden Ergebnisse von einer binären Mischung aus Anisol und Cyclohexan vorgestellt. Dabei wurden die Messtechniken – laserinduzierte Fluoreszenz und Absorptionsspektroskopie – eingesetzt.

### 4.1 Bestimmung der Absorptionsquerschnitte bei 3,39 $\mu\text{m}$

Zur Quantifizierung der Brennstoffkonzentrationen werden die entsprechenden temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitte bei 3,39  $\mu\text{m}$  benötigt. Hierfür wurden Messungen in einer beheizten Gaszelle durchgeführt. Mit Hilfe des binären Gasanalysators (BGA) wurden unterschiedliche Konzentrationen der ausgewählten Brennstoffe eingestellt und durch die beheizte Gaszelle geleitet. Anschließend wurde die Absorption in der Gaszelle gemessen und nach Gleichung 2.31 berechnet. Durch die Division der berechneten Absorption durch die Absorptionslänge von  $d = 10 \text{ cm}$  wurde die Absorption pro Wegstrecke erhalten. Ausgehend vom eingestellten Molenbruch  $\chi_i$  und dem gemessenen Gesamtdruck  $p$  wurde der Partialdruck  $p_i$  der Verbindungen nach  $p_i = \chi_i \cdot p$  berechnet.

In Abbildung 4.1 (a) ist eine Auftragung der Absorption  $A/d$  als Funktion des Partialdrucks für die untersuchten Brennstoffe bei einer Temperatur von 473 K gezeigt. Der Fehler im Partialdruck wurde nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet. Dabei wurde vom BGA der Fehler im Molenbruch je nach Brennstoff zwischen  $0,6 \cdot 10^{-4}$  und  $1,1 \cdot 10^{-4}$  angegeben. Der Fehler im Druck entspricht 0,5 %. Der Partialdruck liegt zwischen 0,7 mbar und 22 mbar, was Molenbrüchen von  $8 \cdot 10^{-4}$  bis zu 0,024 in der Gaszelle entspricht. Insgesamt liegt damit der Fehler im Partialdruck zwischen 1 % und 7 %. Die Absorption wird über 1 s



**Abbildung 4.1:** (a) Auftragung der gemessenen Absorption/cm gegen den Partialdruck der untersuchten Brennstoffe bei 473 K. (b) Bestimmter Absorptionsquerschnitt/( $\text{cm} \cdot \text{mbar}$ ) als Funktion der Temperatur.

gemittelt. Die entsprechende Standardabweichung beträgt  $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  und damit in allen Fällen weniger als 2%. Die gemessenen Absorptionswerte lagen zwischen 0,1 und 2,1 für den angegebenen Absorptionsweg von 10 cm.

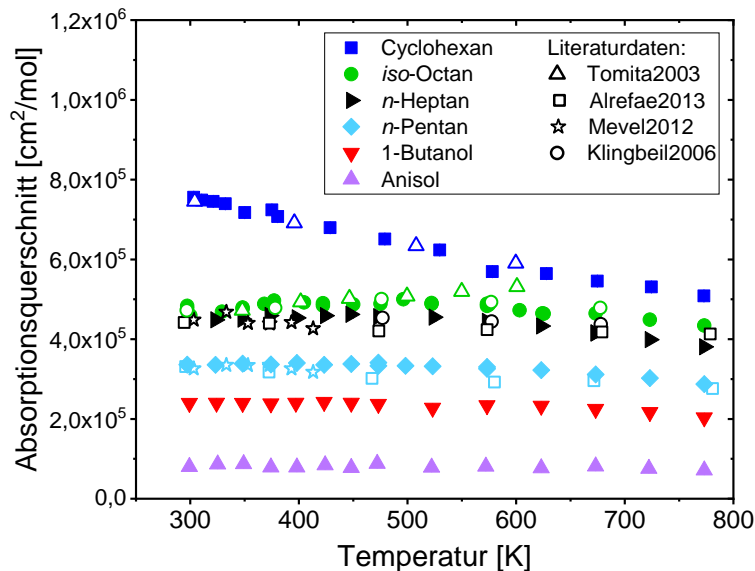
Wie erwartet, steigt die Absorption linear mit steigendem Partialdruck bei konstanter Temperatur an, bedingt durch die höheren Konzentrationen in der Gaszelle. Die Steigung der linearen Anpassung durch die Messpunkte (siehe Abbildung 4.1 (a)) entspricht dem Absorptionsquerschnitt in der Einheit  $1/(\text{cm} \cdot \text{mbar})$ . Die Absorptionsquerschnitte sind in Abbildung 4.1 (b) in einem Temperaturbereich von 300–773 K dargestellt. Die Unsicherheit im Querschnitt wurde aus dem Fehler in der Steigung bestimmt und beträgt  $< 3\%$ . Die oben genannten Fehler in Absorption und Partialdruck wurden als Gewichtungsfaktoren bei der linearen Anpassung berücksichtigt. Der Fehler in der Temperatur entspricht  $\pm 2,5 \text{ K}$ .

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Absorption von Cyclohexan im Vergleich zu den restlichen Brennstoffen stärker von der Temperatur abhängig ist. Eine Anpassung eines Polynoms 3. Grades gibt gut die Lage der Daten wieder. In Tabelle 4.1 sind die Parameter der Funktion aufgelistet. Zusätzlich wurden die Absorptionsquerschnitte in der Einheit  $\text{cm}^2/\text{mol}$ , für den besseren Vergleich mit den Literaturdaten, umgerechnet. Während der Absorptionsquerschnitt in der Einheit  $1/(\text{cm} \cdot \text{mbar})$  die Änderung der Gesamteilchen mit der Temperatur berücksichtigt, gibt der Absorptionsquerschnitt in der Einheit  $\text{cm}^2/\text{mol}$  die spektroskopischen Änderungen wieder. Dieser wird durch die Multiplikation des Absorptionsquerschnitts aus Abbildung 4.1 mit der Temperatur und der idealen Gaskonstante erhalten.

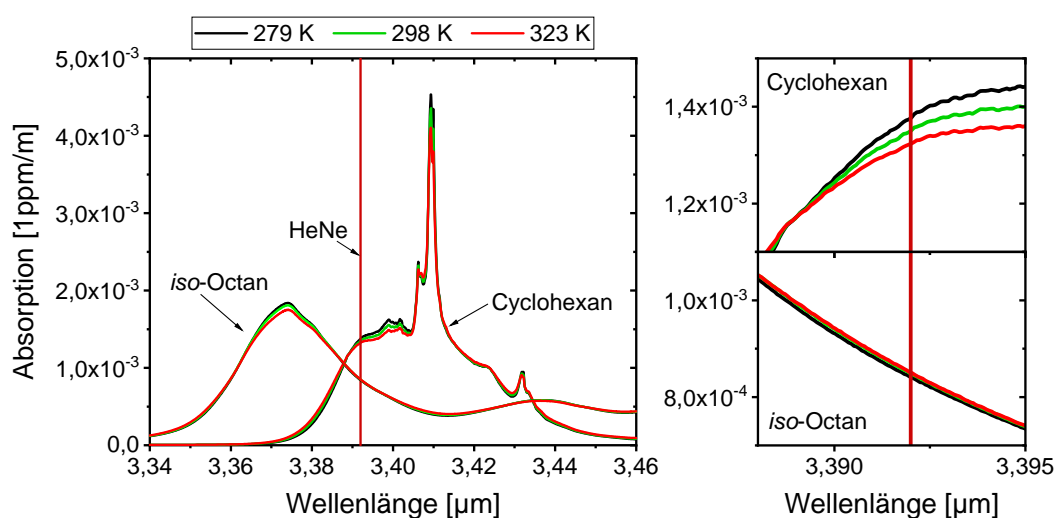
Brennstoff	Parameter			
	A	B	C	D
Cyclohexan	0,0861	$-2,77 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-7}$	$-1,55 \cdot 10^{-10}$
<i>iso</i> -Octan	0,0416	$-1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$-6,34 \cdot 10^{-11}$
<i>n</i> -Heptan	0,0406	$-1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$-6,76 \cdot 10^{-11}$
<i>n</i> -Pentan	0,0314	$-8,79 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$-4,97 \cdot 10^{-11}$
1-Butanol	0,0245	$-7,61 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$-5,20 \cdot 10^{-11}$
Anisol	0,0103	$-3,65 \cdot 10^{-5}$	$5,38 \cdot 10^{-8}$	$-2,84 \cdot 10^{-11}$

**Tabelle 4.1:** Parameter der polynomischen Anpassung 3. Grades ( $y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$ ) für die einzelnen Brennstoffe für den Absorptionsquerschnitt  $1/(\text{cm} \cdot \text{mbar})$ .

Der Absorptionsquerschnitt in der Einheit  $\text{cm}^2/\text{mol}$  ist in der Abbildung 4.2 dargestellt, sowie die Literaturdaten [65, 71, 73, 107] der untersuchten Brennstoffe. Der Einfluss der Temperatur auf den Absorptionsquerschnitt ist mit Ausnahme von Cyclohexan gering. Dieses Verhalten wurde auch von Tomita et al. [65] schon beobachtet. Innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs von 300 K – 773 K sinkt der Absorptionsquerschnitt dabei um ca. 33%. Dies ist im Einklang damit, dass das Absorptionsspektrum von Cyclohexan bei 3,39  $\mu\text{m}$  deutlich temperatursensitiver ist, als es zum Beispiel bei *iso*-Octan der Fall ist. Dieses ist in Abbildung 4.3 für drei Temperaturen verdeutlicht. Eine Ausschnittvergrößerung um die Wellenlänge von 3,39  $\mu\text{m}$  zeigt nochmal deutlich die Unterschiede der Absorptionsspektren.



**Abbildung 4.2:** Bestimmte Absorptionsquerschnitte der untersuchten Brennstoffe in Abhängigkeit der Temperatur.



**Abbildung 4.3:** Absorptionsspektren um  $3,39\ \mu\text{m}$  von *iso*-Octan und Cyclohexan bei drei unterschiedlichen Temperaturen mit entsprechender Ausschnittvergrößerung [60].

Die übrigen Brennstoffe weisen über den Temperaturbereich von 330 K bis 773 K nur eine Änderung zwischen 10% und 15% im Absorptionsquerschnitt auf. Die Reihenfolge der Stärke der Absorptionsquerschnitte der Brennstoffe (Cyclohexan  $\gg$  *iso*-Octan  $\gg$  *n*-Heptan  $>$  *n*-Pentan  $\gg$  1-Butanol  $\gg$  Anisol) korrespondiert in etwa mit der Anzahl der CH-Bindungen der Brennstoffe, allerdings weichen Cyclohexan und Anisol als cyclische bzw. aromatische Verbindungen etwas von diesem Trend ab.

Verglichen mit den Literaturdaten, die ebenfalls in einer beheizten Gaszelle mit einem HeNe-Laser bestimmt wurden, liegt eine sehr gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gemessenen Absorptionsquerschnitten vor. Für 1-Butanol und Anisol konnten keine zuverlässigen Literaturdaten gefunden werden. Das zumeist verwendete Verfahren zur Einstellung der unterschiedlichen Konzentrationen in der Gaszelle wird unter anderem von Klingbeil [71] beschrieben. Dort werden die Brennstoffe über ein Septum in einem Mischtank zur Verdampfung gebracht und der Druck gemessen. Anschließend wurde mit Stickstoff bis auf einen Gesamtdruck von bis zu 4 bar verdünnt. Der Molenbruch dieser Gasprobe wurde aus dem Verhältnis der beiden Drücke berechnet. Diese Methode ist anfällig für systematische Fehler und bietet zudem keine Überprüfung der eingestellten Konzentration. In dieser Arbeit wurde ein binärer Gasanalysator zur Einstellung der Gasmischungen unterschiedlicher Konzentrationen verwendet. Der Vorteil dieses Gerätes liegt in seiner einfachen Handhabung und in der Schnelligkeit der Messung. Er kann direkt in den Gasfluss installiert werden und zeigt sofort die Konzentration an.

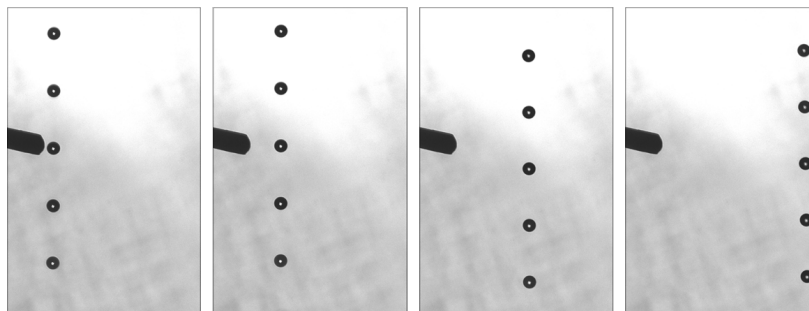
## 4.2 Temperaturmessungen an der Tropfenkette

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, ist der Absorptionsquerschnitt temperaturabhängig. Daher ist eine Bestimmung der Temperaturverteilung in unmittelbarer Nähe der Tropfen wichtig. Durch die Verdunstung des Brennstoffs wird der Umgebung Wärme entzogen, wodurch die Temperatur in der Nähe der Tropfen sinkt.

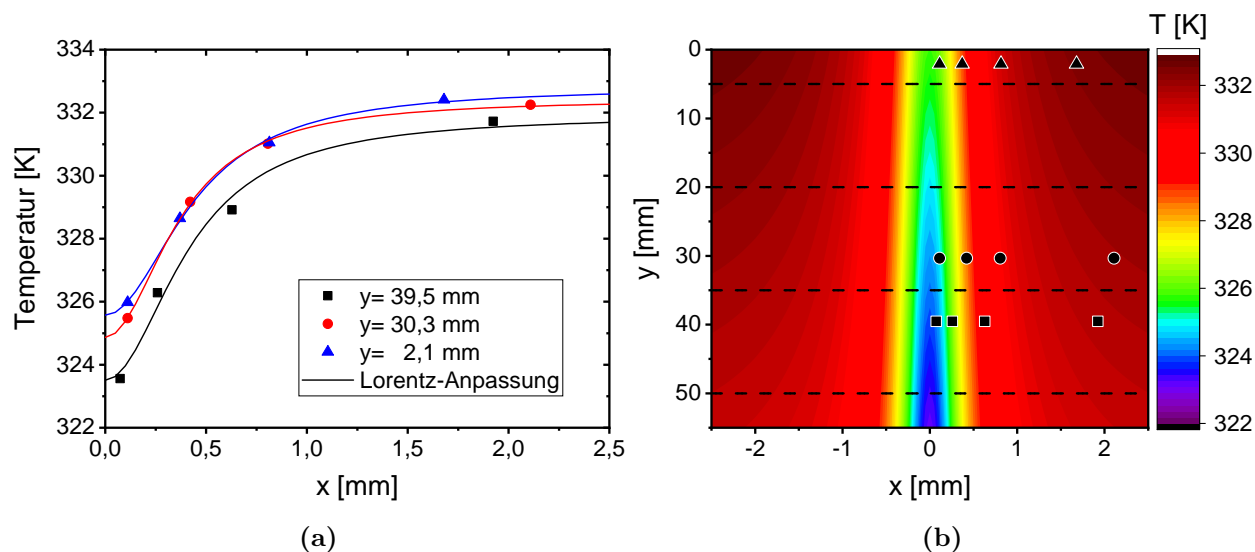
Für die Bestimmung der Temperaturverteilung wurden Messungen mit Thermoelementen durchgeführt. Es wurden mehrere Typ-K Thermoelemente mit einem Durchmesser von 250  $\mu\text{m}$  verwendet. Diese wurden in eine Metallplatte bei unterschiedlichen Höhen und Abständen verschraubt und statt einer Glasplatte in den Strömungskanal eingebaut. Durch die relative Verschiebung der Tropfenkette zum Thermoelement, wie in Abbildung 4.4 gezeigt, konnte in der Nähe der Tropfen mit relativ hoher Auflösung gemessen werden.

Die Mantelstromtemperatur  $T_\infty$  ist die Temperatur bei großem Abstand zur Tropfenkette, welche durch die Verdunstung praktisch nicht beeinflusst ist. Diese wurde mit einem Thermoelement 150 mm unterhalb des Austrittsröhrchens gemessen, das permanent im Strömungskanal eingebaut war.

In Abbildung 4.5 ist exemplarisch das Vorgehen zur Erstellung eines Temperaturprofils für Cyclohexan bei einer Mantelstromtemperatur von 330 K gezeigt. Die Temperatur der jeweiligen Höhe wurde gegen den Abstand des Thermoelements zum Tropfen aufgetragen. Anschließend wurde an die Messpunkte eine Lorentz-Anpassung durchgeführt (siehe Abbildung 4.5 (a)). Ausgehend von dieser Anpassung bei den drei gemessenen Höhen wurden auf die Absorptionsmesshöhen von  $y = (0, 5, 20, 35, 50, 55)$  mm linear interpoliert bzw. extrapoliert. Eine 2D-Darstellung der Temperaturverteilung ist in Abbildung 4.5 (b) dargestellt. Die schwarzen Punkte entsprechen den Messpositionen der Thermoelemente. Die schwarzen gestrichelten Linien entsprechen den Messhöhen der Absorptionsmessungen. Zur besseren



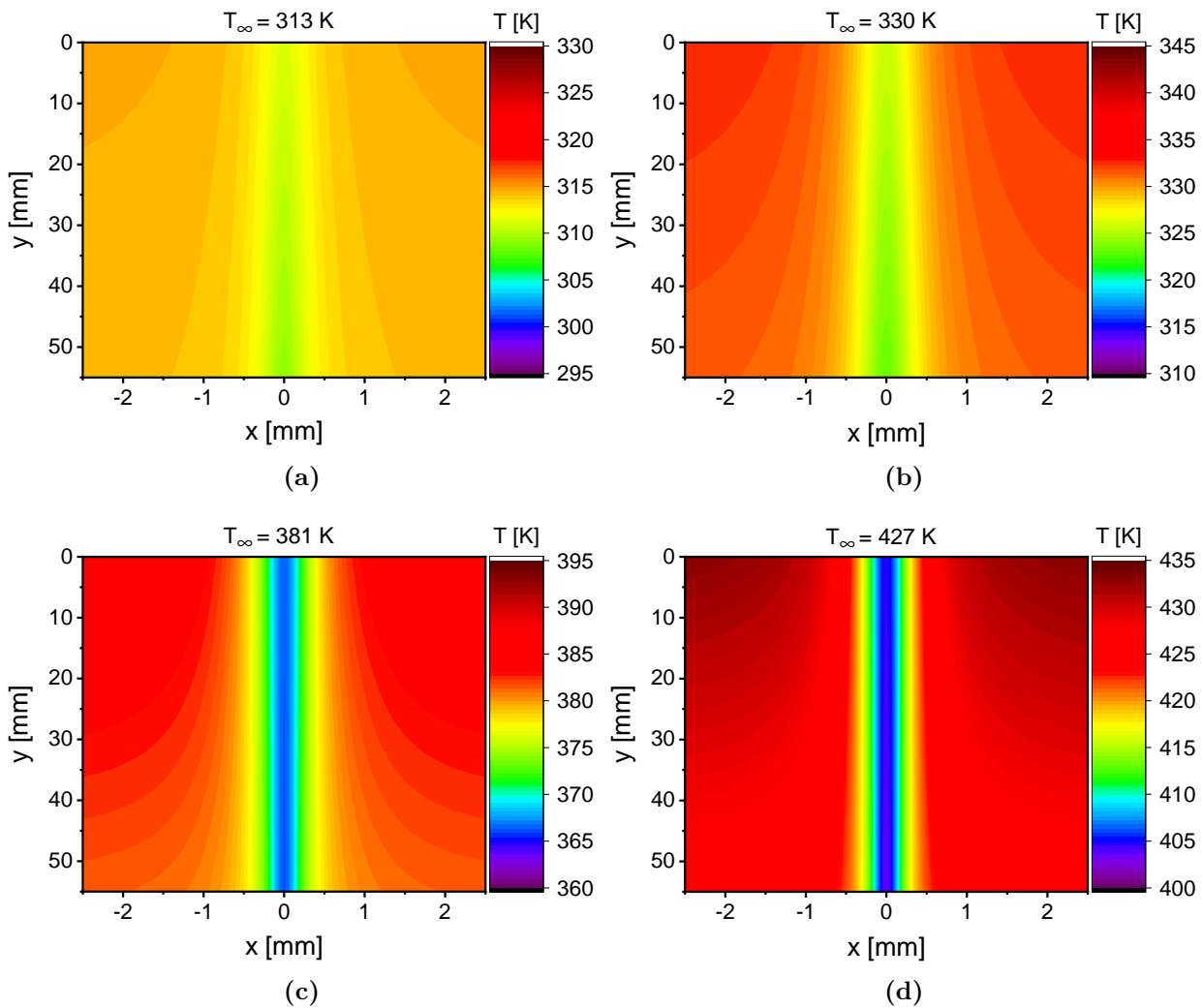
**Abbildung 4.4:** Schattenfotografieaufnahmen einer Tropfenkette von 1-Butanol bei unterschiedlichen Abständen zum Thermoelement. Die Tropfengröße betrug 190  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 4.5:** Temperaturverteilung um eine Cyclohexantropfenkette bei einer Mantelstromtemperatur von 330 K. (a) Lorentz-Anpassung an die gemessenen Temperaturwerte und (b) berechnete Temperaturverteilung mittels Interpolation und Extrapolation. Die schwarzen Symbole entsprechen den Messpositionen der Thermoelemente. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf die Positionen der Absorptionsmessungen.

Darstellung wurde die Temperaturverteilung an der Mittelachse gespiegelt. Es zeigt sich, dass mit kleiner werdendem Abstand des Thermoelements zur Tropfenkette die Temperatur innerhalb einer Höhe  $y$  abnimmt, da die Verdunstung unmittelbar in der Nähe der Tropfen zu einer Absenkung der Temperatur führt. Ebenfalls lässt sich erkennen, dass mit größerer Entfernung zum Austrittsröhrchen ( $y = 0$  mm) die Breite der Temperatursenke größer wird und die Temperatur insgesamt sinkt.

In Abbildung 4.6 sind die 2D-Temperaturverteilungen von Cyclohexan bei verschiedenen Mantelstromtemperaturen  $T_\infty$  dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit decken die Farbskalen der Verteilungen 35 K ab. Deutlich zu erkennen ist, dass mit zunehmender Mantelstromtemperatur der Temperaturgradient der Tropfenkette zum Rand größer wird. Die Verdunstung entzieht der Umgebung Wärme und führt dadurch zu einer Temperaturabsenkung. Mit zunehmender Mantelstromtemperatur verdunstet mehr Brennstoff und führt zu einer stärkeren Absenkung der Gastemperatur in der Nähe der Tropfenkette. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Temperatur des flüssigen Brennstoffs vor allem bei hohen Mantelstromtemperaturen unterhalb der Gastemperatur liegt. Je nach Mantelstromtemperatur lag diese zwischen 306 K – 343 K.



**Abbildung 4.6:** Temperaturverteilungen von Cyclohexan bei unterschiedlichen Mantelstromtemperaturen der Luft im Strömungskanal.

In Abbildung 4.7 sind die 2D-Temperaturverteilungen der Brennstoffe 1-Butanol, *n*-Heptan, *iso*-Octan und Cyclohexan bei einer Mantelstromtemperatur von 430 K gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Farbskalen bei allen vier Darstellungen identisch. 1-Butanol hat von den vier Brennstoffen die höchste Siedetemperatur von 390,6 K. Dies führt dazu, dass es nur zu einer geringfügigen Temperaturabsenkung in der Nähe der Tropfen durch Verdunstung kommt. Die Brennstoffe *n*-Heptan und *iso*-Octan haben eine ähnliche Temperaturverteilung auf Grund ihrer sehr ähnlichen Siedepunkte von 371,5 K und 372,4 K. Bei Cyclohexan, das eine Siedetemperatur von 353,9 K aufweist, ist das Temperaturminimum schon unmittelbar in der Nähe des Austrittsröhrchens sehr ausgeprägt.

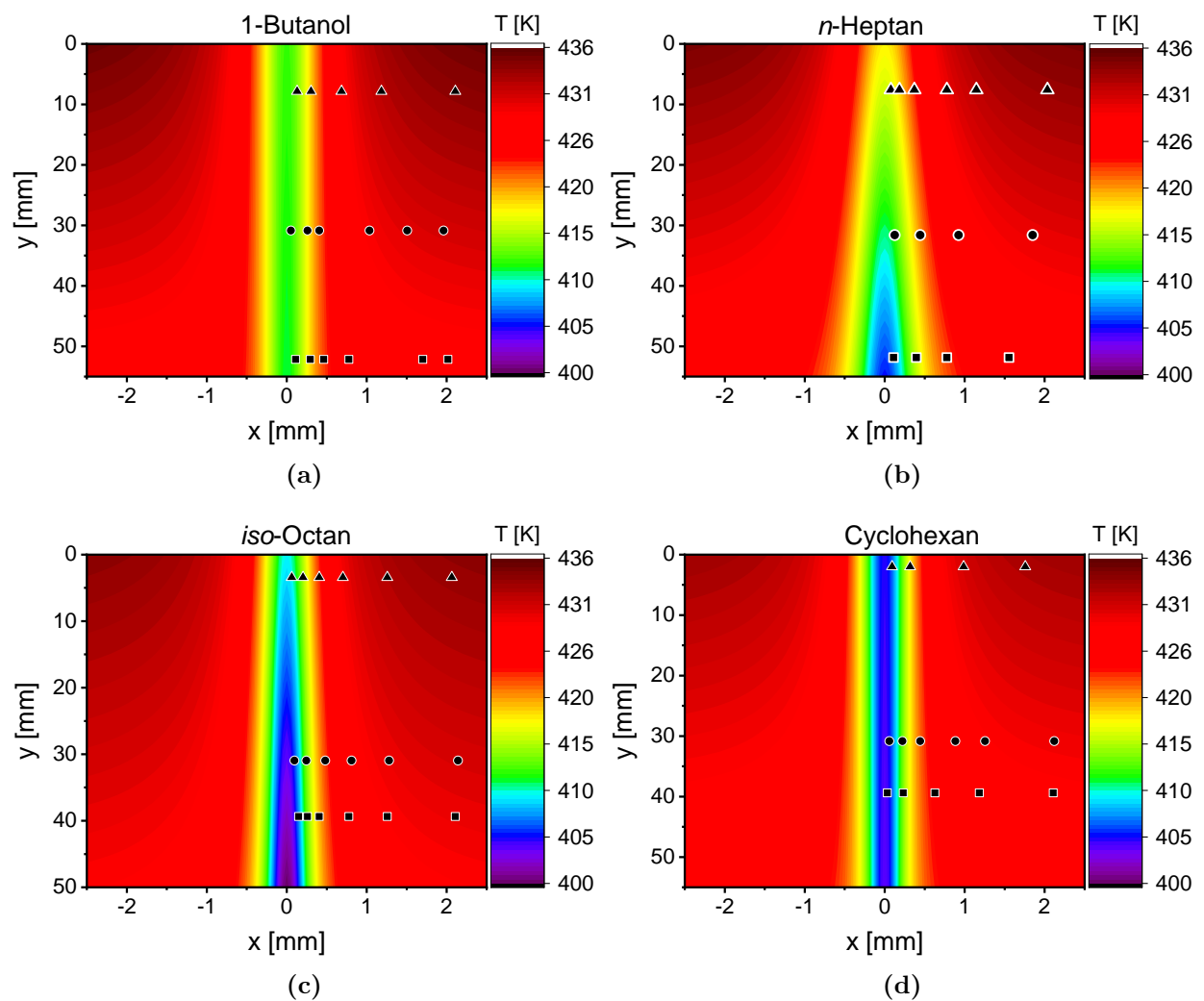


Abbildung 4.7: 2D-Temperaturverteilungen von 1-Butanol, *n*-Heptan, *iso*-Octan und Cyclohexan bei einer Mantelstromtemperatur von 430 K im Strömungskanal.



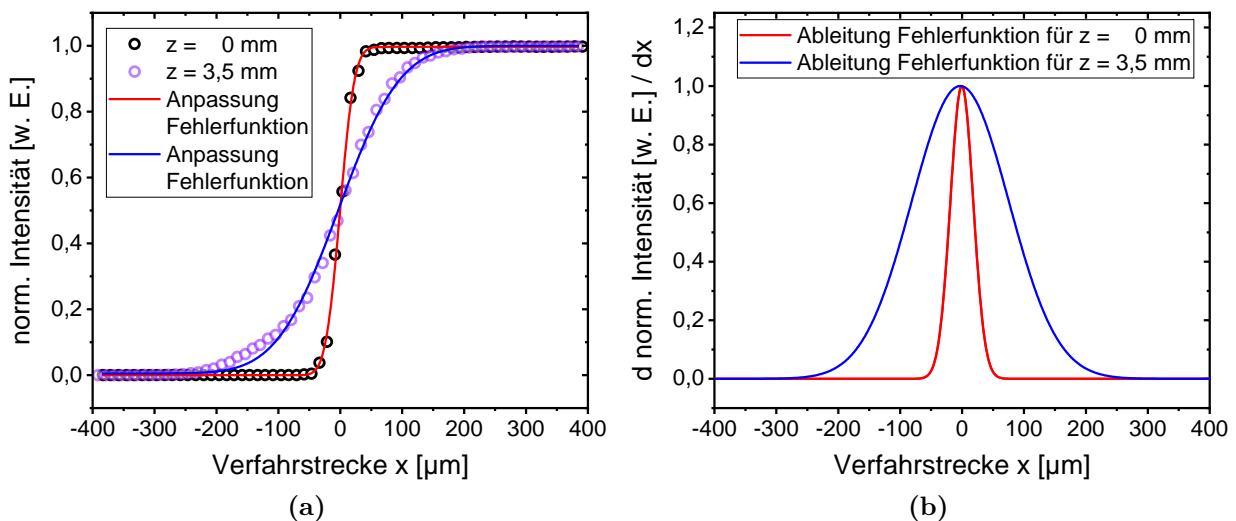
## 4.3 Absorptionsmessungen an der Tropfenkette

In diesem Abschnitt werden die Absorptionsmessungen an der Tropfenkette für die untersuchten Brennstoffe vorgestellt. Dabei werden zunächst die Ergebnisse der einzelnen Brennstoffe betrachtet. Abschließend werden die Brennstoffe miteinander verglichen und diskutiert.

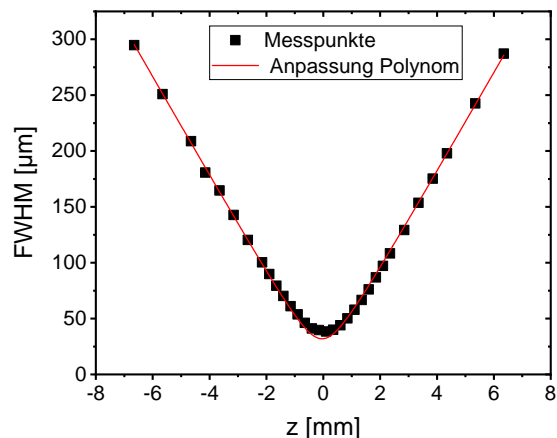
### 4.3.1 Diskussion der räumlichen Auflösung

Für die Absorptionsmessungen in der Nähe der Brennstofftropfen wird eine hohe räumliche Auflösung benötigt. Wie in Kapitel 2.3.2.4 erläutert, wurde die Strahltaile des HeNe-Lasers mit Hilfe der Rasierklingen-Methode bestimmt. In Abbildung 4.8 sind beispielhaft Messungen an zwei verschiedenen  $z$ -Positionen, sowie die Anpassung der Fehlerfunktion (a) und der daraus resultierenden Ableitung (b), dargestellt.

In Abbildung 4.9 sind die so bestimmten Halbwertsbreiten (FWHM) gegen die  $z$ -Positionen aufgetragen. Durch eine Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung kann das Minimum der Halbwertsbreite des Laserstrahls bestimmt werden. Dieses beträgt  $32\ \mu\text{m}$ . Über eine Strecke von  $2\ \text{mm}$  beträgt die FWHM  $50\ \mu\text{m}$  und über  $4\ \text{mm}$   $90\ \mu\text{m}$ . Dies ist eine ausreichend gute Auflösung für die untersuchten Tropfenketten (Tropfengröße zwischen  $120\text{--}160\ \mu\text{m}$  mit Abständen zwischen  $300\ \mu\text{m}$  und  $685\ \mu\text{m}$ ).

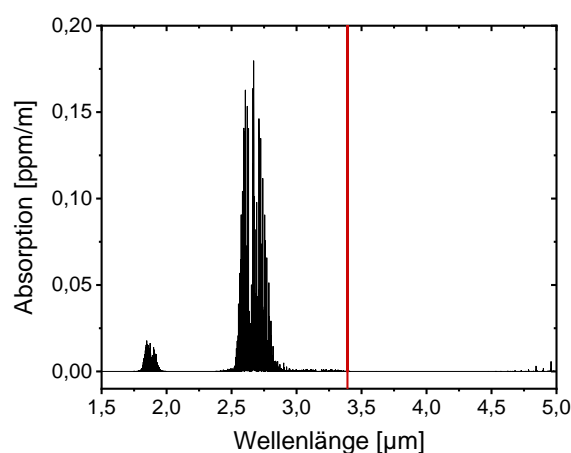


**Abbildung 4.8:** (a) Gemessenes Intensitätsprofil des Gauß-Strahls unter Verwendung der Rasierklingen-Methode bei verschiedenen Positionen und Kurvenanpassung. (b) Ableitungen der angepassten Fehlerfunktion und Bestimmung des Strahldurchmessers.



**Abbildung 4.9:** Auftragung der FWHM gegen z-Position zur Bestimmung des Minimums der Strahltaile.

Nach Bestimmung des Fokusbereichs des Laserstrahls wurden erste Messungen an der Tropfenkette durchgeführt. Um die tatsächliche räumliche Auflösung zu verifizieren, wurde Wasser verwendet, da es keine Absorption bei der Wellenlänge von  $3,39\ \mu\text{m}$  aufweist, wie in Abbildung 4.10 dargestellt ist. Somit wird das Signal nur durch Streuung und Reflexion an der Tropfenoberfläche bestimmt und erlaubt eine Bewertung des Einflusses auf die Absorptionsmessungen. Auf diese Weise kann festgestellt werden, bei welchen Abständen zum Tropfen Absorptionsmessungen durchgeführt werden können, ohne durch Streu- und Reflexionseffekte beeinflusst zu werden. Bei geringen Tropfenabständen kann darüber hinaus der Einfluss auf die Absorptionsmessungen kompensiert werden.



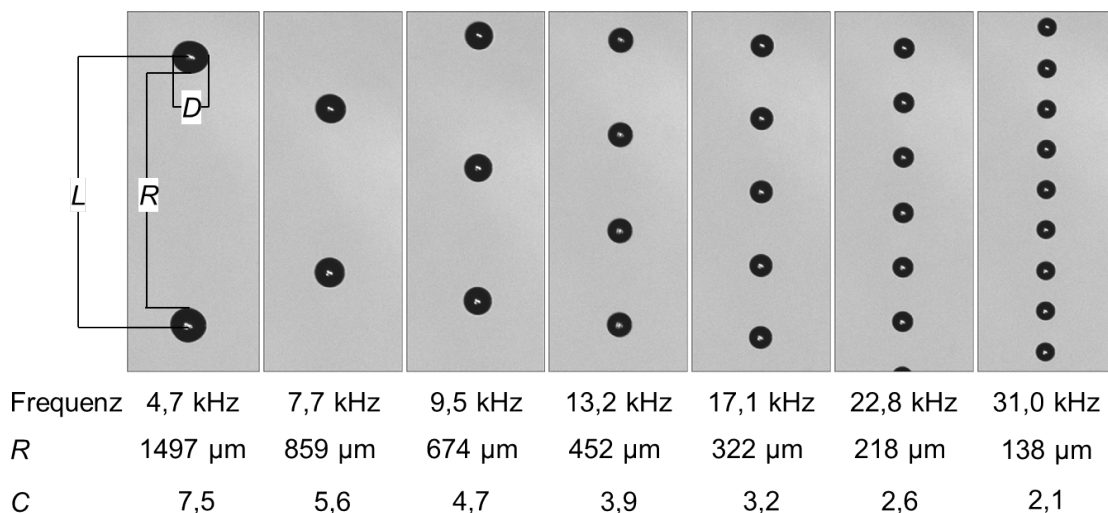
**Abbildung 4.10:** IR-Absorptionsspektrum von Wasser in der Gasphase [60]. Die rote Linie entspricht der HeNe-Laserwellenlänge von  $3,39\ \mu\text{m}$ .

Für die Messungen wurden Wassertropfen mit verschiedenen Abständen erzeugt. Dabei wurde der Massenstrom konstant gehalten und nur die Frequenz und somit der Abstand zwischen den Tropfen variiert. Es wurden Frequenzen zwischen 4,7 kHz und 31 kHz eingestellt. Dabei lag die Tropfengeschwindigkeit bei 8,1 m/s. Die zeitliche Auflösung des Detektionssystems betrug 100 ns (Aufnahmerate 10 MHz, Zeitkonstante des Detektors  $\leq 80$  ns). Dies entspricht einer Flugstrecke des Tropfens von 0,8  $\mu\text{m}$ . Damit wird die räumliche Auflösung nicht durch das Detektionssystem limitiert.

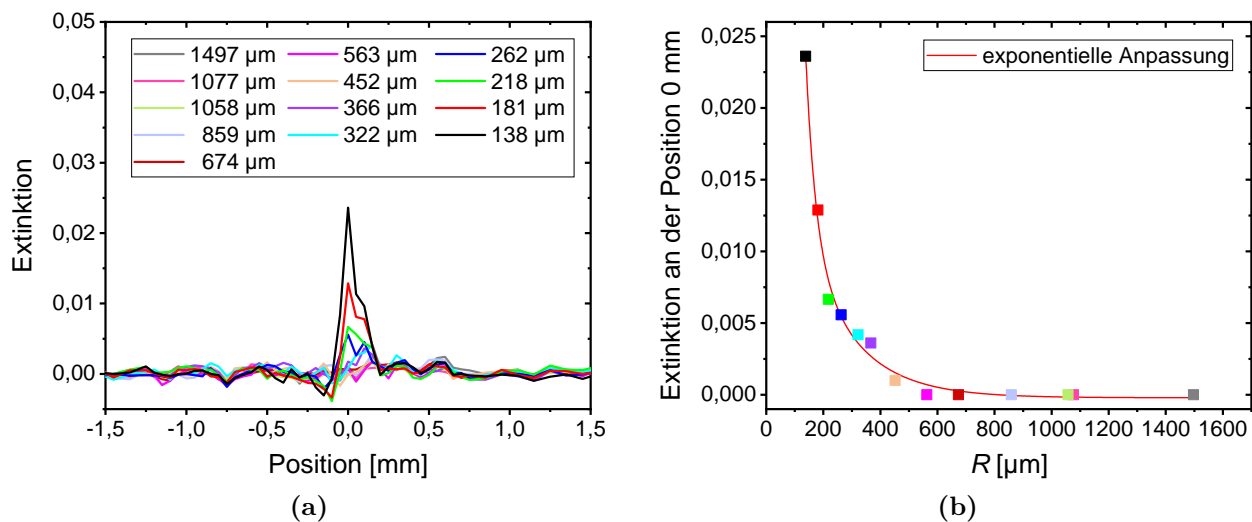
Zusätzlich zu den Absorptionsmessungen wurden Aufnahmen von der Tropfenkette mittels Schattenfotografie durchgeführt, um daraus die Tropfengröße  $D$  und den Tropfenrandabstand  $R$  zu bestimmen. In Abbildung 4.11 sind diese Aufnahmen gezeigt. Der Parameter  $C$  entspricht dem Verhältnis  $L/D$ . Wie zu sehen, nimmt der Tropfenrandabstand mit steigender Frequenz ab, wobei dies auch mit einer Abnahme der Tropfengröße einhergeht. Der Parameter  $C$  wird entsprechend kleiner.

Die Absorptionsmessungen wurden anschließend, wie im Kapitel 3.4.2 beschrieben, ausgewertet. Die Absorptionsprofile zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tropfen bei unterschiedlichen Frequenzen bzw. Tropfenabständen sind in Abbildung 4.12 (a) dargestellt. Das Extinktionssignal, welches sich bei kleinen Abständen ab 262  $\mu\text{m}$  zeigt, lässt sich auf das Abschneiden des Laserstrahls durch die Tropfen erklären.

Eine Auftragung des Extinktionssignals bei  $x = 0$  mm gegen den Abstand zwischen den Tropfen in Abbildung 4.12 (b) zeigt einen exponentiellen Verlauf. Durch eine entsprechende An-

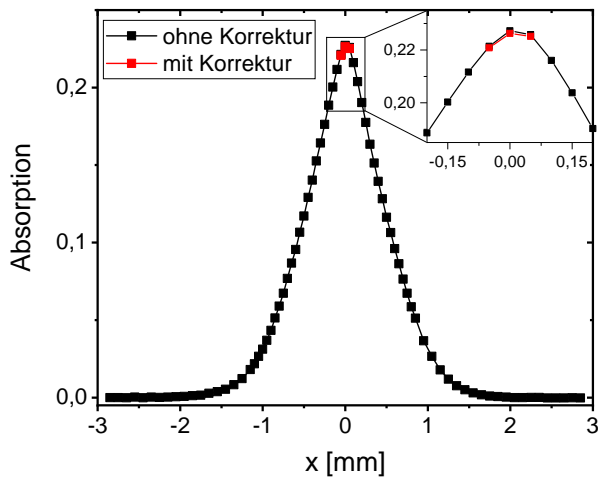


**Abbildung 4.11:** Schattenfotografieaufnahmen der Wassertropfenkette bei unterschiedlichen Frequenzen und Abständen von Tropfenrand zum Tropfenrand.

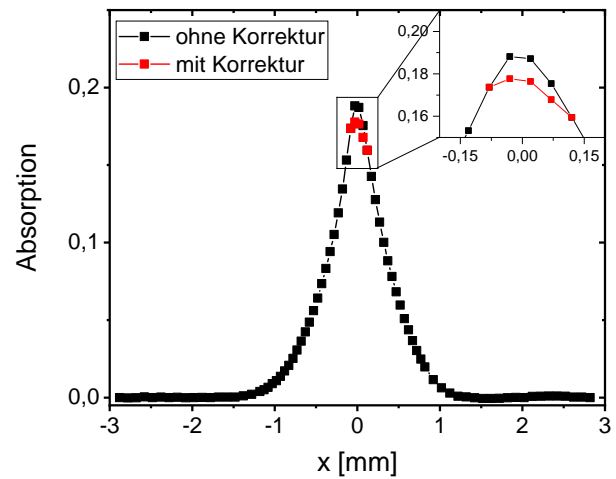


**Abbildung 4.12:** (a) Absorptionsprofile zwischen den Wassertropfen unterschiedlicher Abstände zwischen den Tropfen  $R$ . (b) Absorptionssignal an der Position 0 mm als Funktion des Abstandes  $R$ .

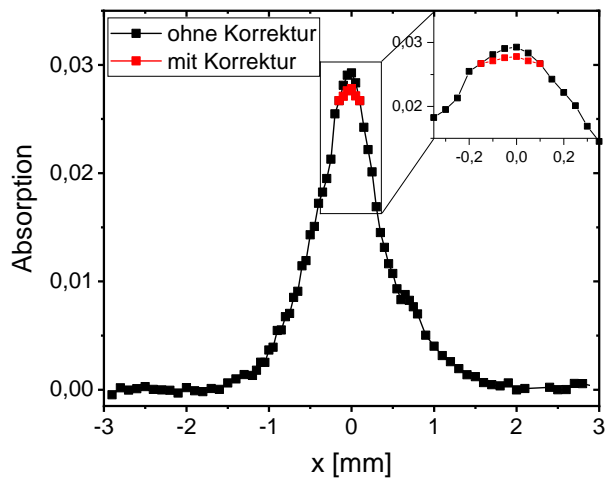
passung kann eine Funktion erhalten werden, mit deren Hilfe die Absorptionsprofile korrigiert werden können, wenn der Abstand zwischen den Tropfen bei den Messungen gering war. In Abbildung 4.13 ist dies für einige repräsentative Beispiele für Cyclohexan und 1-Butanol für unterschiedliche Tropfenabstände gezeigt. In den meisten untersuchten Fällen ist der Einfluss durch das Abschneiden des Laserstrahls auf die gemessene Absorption vernachlässigbar gering (Abbildung 4.13 (a) und (b)). Gezeigt sind die Absorptionsprofile zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tropfen. Bei den roten Datenpunkten wurde der Einfluss von Reflexions- und Streuverlusten korrigiert. Den größten Einfluss hat es für die Messungen an 1-Butanol (Abbildung 4.13 (c) und (d)), unter anderem durch den im Vergleich zu den anderen Brennstoffen geringeren Absorptionsquerschnitt und die geringere Konzentration. Hierdurch sind die gemessenen Absorptionswerte geringer, wodurch sich ein Abschneiden des Laserstrahls stärker auswirkt. Im schlimmsten Fall beträgt dies in der Mitte der Tropfenkette etwa 25%. Bei größeren Abständen zur Tropfenkette  $\Delta x$  nimmt der Effekt jedoch ab, so dass der Einfluss auf die insgesamt verdunstete Teilchenzahl, die sich aus den Absorptionsprofilen bestimmen lässt, deutlich geringer ausfällt (siehe Abschnitt 4.3.3).



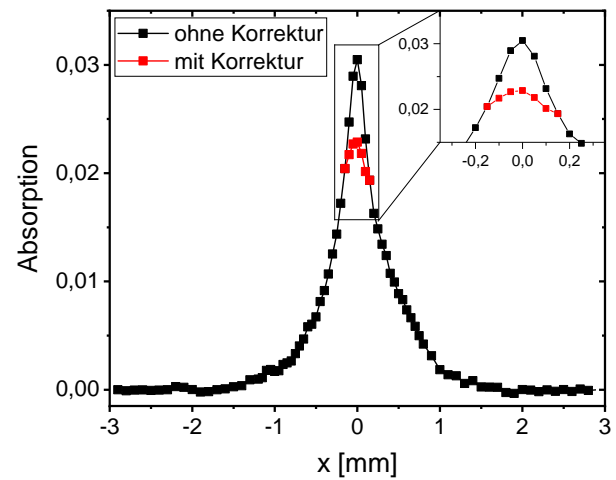
(a) Cyclohexan –  $R = 521 \mu\text{m}$ ,  $C = 4,3$



(b) Cyclohexan –  $R = 180 \mu\text{m}$ ,  $C = 2,5$



(c) 1-Butanol –  $R = 438 \mu\text{m}$ ,  $C = 3,9$



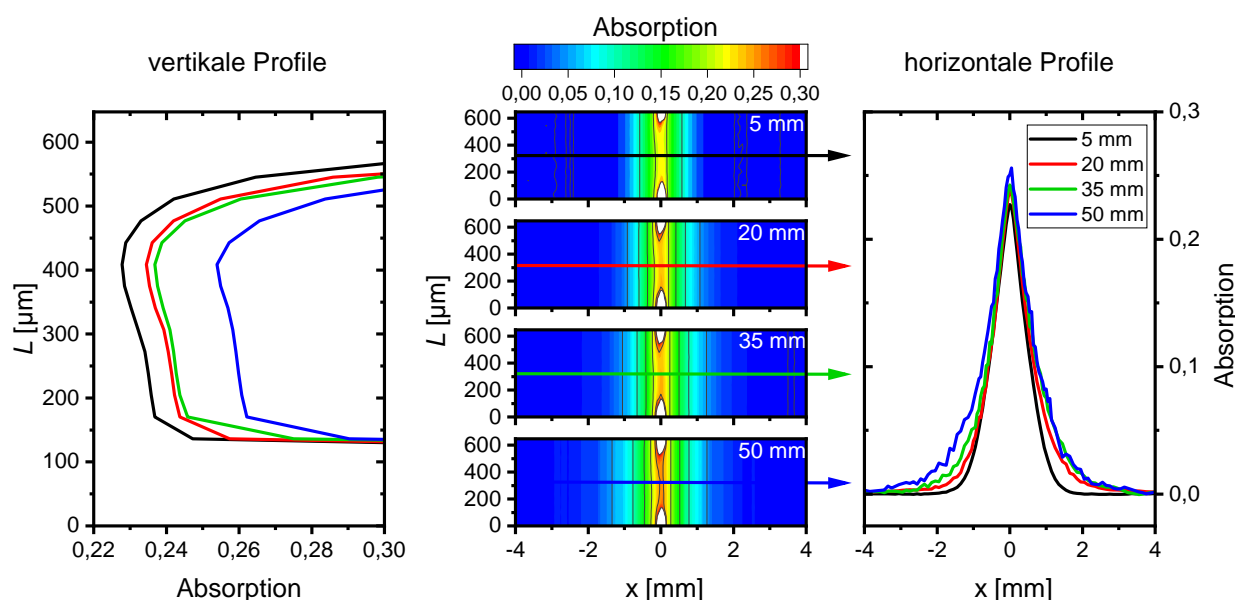
(d) 1-Butanol –  $R = 207 \mu\text{m}$ ,  $C = 2,7$

**Abbildung 4.13:** Korrektur der Absorptionsprofile von Cyclohexan und 1-Butanol bei unterschiedlichen Tropfenrandabständen  $R$  für Messungen in der Mitte zwischen zwei Tropfen.

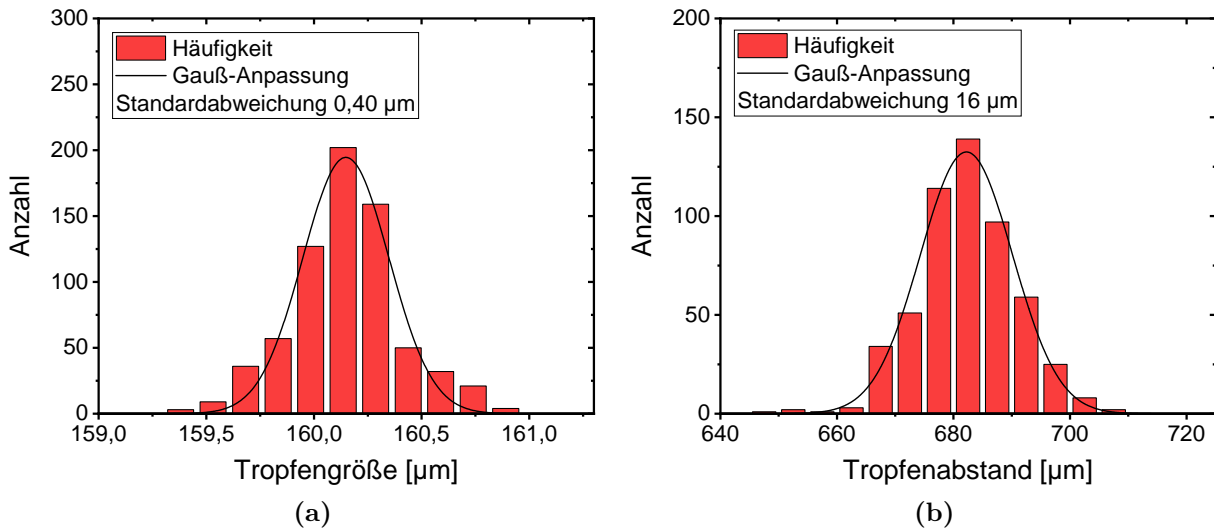
### 4.3.2 Messungen von Konzentrationsverteilungen

Nun werden die Messungen von Konzentrationsverteilungen beispielhaft an Cyclohexan vorgestellt und diskutiert. In Abbildung 4.14 sind die Absorptionsprofile von Cyclohexan an verschiedenen axialen Positionen  $y$  und Abständen zum Tropfen  $x$  dargestellt. Die Tropfenfrequenz betrug dabei 11,9 kHz. Mit Hilfe der Schattenfotografie wurde der Tropfendurchmesser auf  $160\ \mu\text{m}$  und der Tropfenabstand auf  $682\ \mu\text{m}$  bestimmt. Hierfür wurden ca. 500 Tropfen ausgewertet und der Mittelwert berechnet. Somit ergibt sich eine Tropfengeschwindigkeit von  $8,1\ \text{m/s}$ . Die Gastemperatur im Strömungskanal lag bei  $313\ \text{K}$ . In Abbildung 4.15 sind die Tropfengrößen- und Tropfenabstandsverteilungen dieser Bedingungen dargestellt. Der Fehler in der Tropfengröße liegt bei  $2,5\ \%$  und im Tropfenabstand bei  $2,3\ \%$ . Für alle untersuchten Fälle in dieser Arbeit liegt der Fehler in der Geschwindigkeit zwischen  $1,0\ \%$  –  $3,7\ \%$ .

Die Messungen wurden in Höhen von  $y = 5\ \text{mm}$ ,  $y = 20\ \text{mm}$ ,  $y = 35\ \text{mm}$  und  $y = 50\ \text{mm}$  unterhalb des Röhrchenaustritts durchgeführt. In der mittleren Spalte von Abbildung 4.14 sind die 2D-Absorptionsprofile für die verschiedenen Messhöhen gezeigt. Diese wurden aus jeweils 20 Segmenten konstruiert, wie in Abschnitt 3.4.2 erläutert. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden diese mit Hilfe des Tropfenabstandes in eine Längenskala umgerechnet. Die hohen Absorptionswerte, die als weiße Bereiche angezeigt werden, sind zurückzuführen auf starke Absorption und Ablenkung, wenn die Tropfen den Laserstrahl passieren. In der Nähe der



**Abbildung 4.14:** Ergebnisse der Absorptionsmessungen an Cyclohexan bei unterschiedlichen Messpositionen  $y = (5, 20, 35 \text{ and } 50)\ \text{mm}$  mit einer Tropfenfrequenz von  $11,9\ \text{kHz}$  und einer Gastemperatur von  $313\ \text{K}$ .



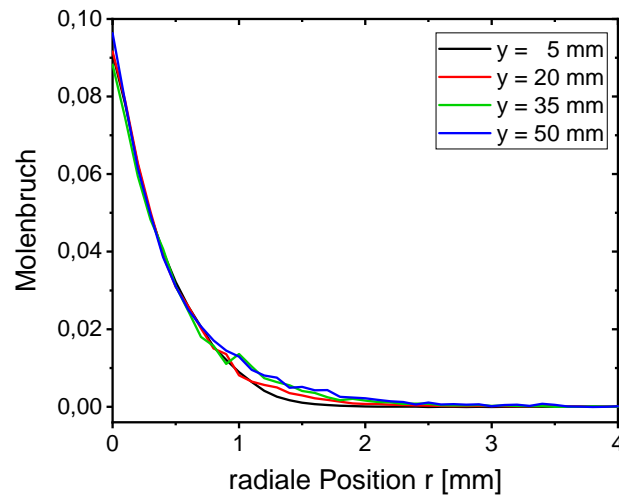
**Abbildung 4.15:** (a) Tropfengrößenverteilung und (b) Tropfenabstandsverteilung von Cyclohexan bei 11,9 kHz.

Mittellinie sind erkennbare Änderungen der Absorption in axialer Richtung  $y$  zu sehen, die sich jedoch in Abständen  $x \geq 0,25$  mm schnell ausgleichen. Das bedeutet, dass die Wolke aus verdunstetem Brennstoff kaum auf die momentane Position des Tropfens reagiert, zumindest nicht für  $x \geq 0,25$  mm.

In der rechten Spalte werden die horizontalen Absorptionsprofile für die vier Höhen gegen den Abstand  $x$  zur Mittellinie der Tropfenkette angezeigt. Sie entsprechen der Position in der Mitte zwischen zwei Tropfen. Mit steigender Messhöhe nimmt die Absorption in der Mitte zu, wobei das Profil breiter wird. Die Standardabweichung der Absorption beträgt  $4 \cdot 10^{-3}$ . Somit beträgt für die in Abbildung 4.14 gezeigten Ergebnisse das Signal-Rausch-Verhältnis am Peak etwa 60. Der minimal messbare Molenbruch bei 1 mm Weglänge ergibt dann  $1 \cdot 10^{-3}$ .

In der linken Spalte werden die vertikalen Absorptionsprofile an der Mittellinie bei  $x = 0$  mm für die vier Höhen angezeigt. Wie zu sehen, ist die Absorption zwischen zwei Tropfen leicht asymmetrisch. Nachdem der Tropfen den Laserstrahl passiert hat (bei etwa  $150 \mu\text{m}$  oder  $t = 0,013$  ms), ist das Nachlaufen des Dampfes im Absorptionssignal sichtbar. Die Absorption nimmt bis ca.  $400 \mu\text{m}$  ab ( $t = 0,05$  ms). Wenn der nächste Tropfen eintrifft, steigt das Absorptionssignal steil an, bis der Laserstrahl vom Flüssigkeitstropfen abgeschnitten wird.

Die entsprechenden radialen Molenbruchprofile als Funktion des radialen Abstands  $r$  sind in Abbildung 4.16 für die vier Messhöhen gezeigt. Der maximale Molenbruch bei  $r = 0$  mm liegt in der Größenordnung von 0,09, selbst beim kleinsten Abstand von  $y = 5$  mm vom Aus-

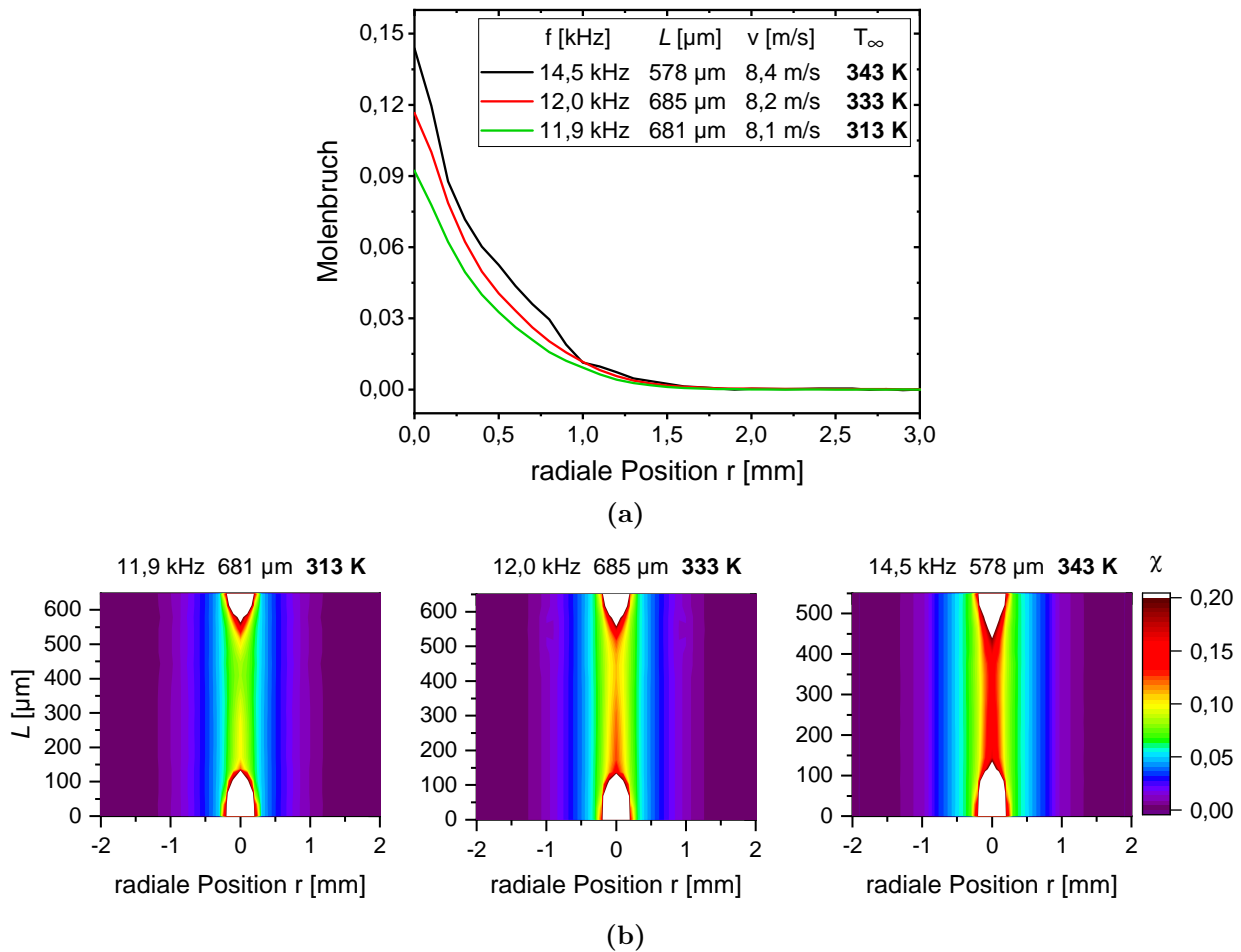


**Abbildung 4.16:** Radiale Profile des Molenbruchs von Cyclohexan bei unterschiedlichen axialen Positionen  $y$ .

gang des Röhrchens. Dieser relativ hohe Startmolenbruch erklärt sich durch die Verdunstung innerhalb des Röhrchens zwischen der Injektordüse und dem Eintritt in den Strömungskanal. Da das Röhrchen nicht durch einen Gasstrom gespült wird, kann sich Dampf im Röhrchen ansammeln. Ein Teil des Dampfes wird kontinuierlich von der Tropfenkette mitgerissen und mitgeführt. Der Dampfdruck von Cyclohexan bei 313 K beträgt ungefähr 24 kPa [108]. Dies entspricht einem Molenbruch von Cyclohexan in Luft von etwa 0,24. Der Vergleich mit dem gemessenen Molenbruch von 0,09 zeigt, dass das die Tropfenkette umgebende Gas bei weitem nicht mit Cyclohexan gesättigt ist. Der Molenbruch fällt mit zunehmendem radialem Abstand schnell ab und liegt bei  $r \approx 1$  mm in der Größenordnung von 0,01. Ein Vergleich der Radialprofile in unterschiedlichen Höhen zeigt, dass sie bis  $r \approx 0,7$  mm sehr ähnlich sind und bei größeren Radien Unterschiede auftreten. Mit zunehmendem Abstand vom Austrittsröhrchen werden die Profile breiter, welches durch fortschreitende Verdunstung und Diffusion des Brennstoffs erklärt werden kann.

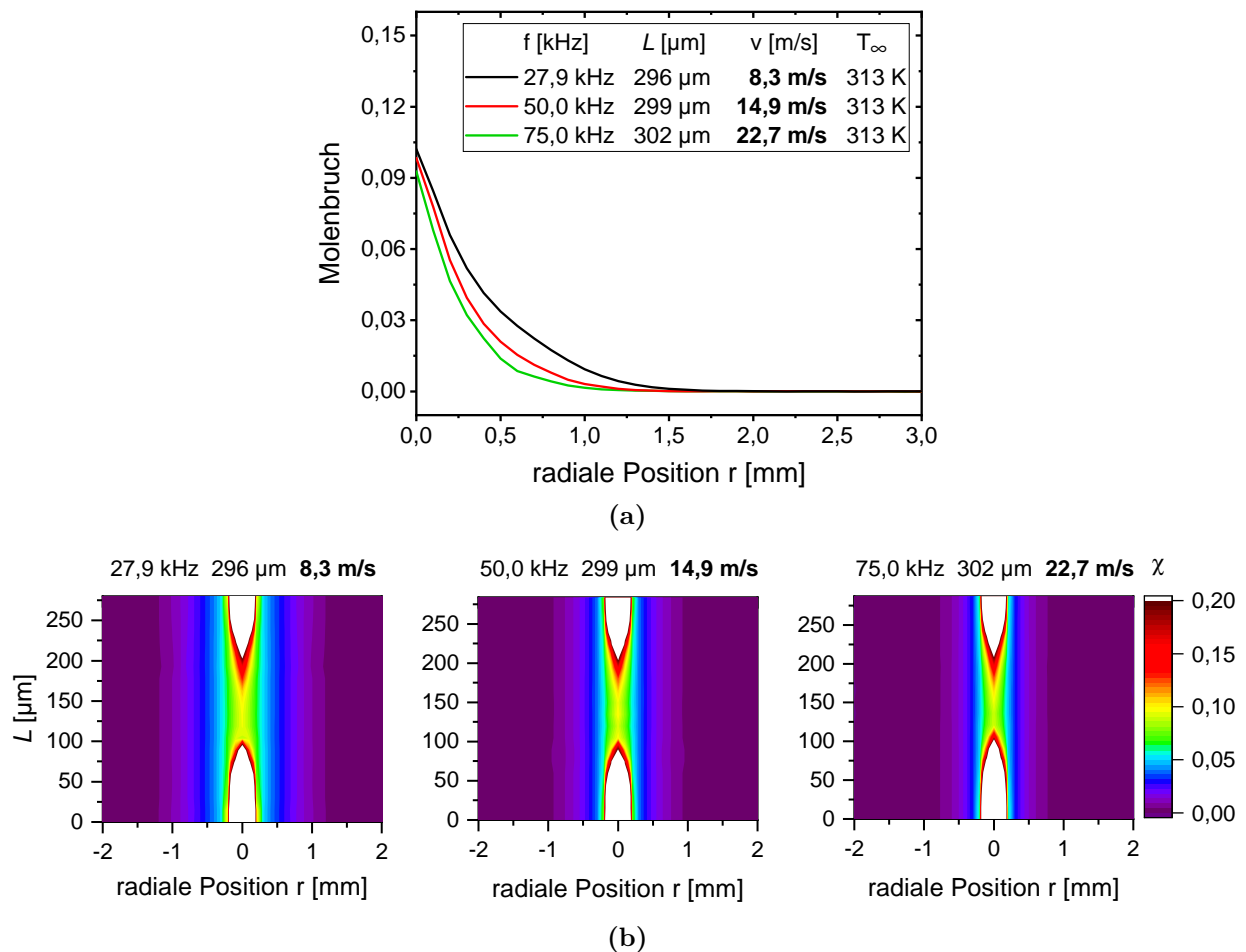
In Abbildung 4.17 (a) sind radiale Molenbruchprofile von Cyclohexan für verschiedene Temperaturen der Gasströmung an der Messposition  $y = 5$  mm gezeigt. Eine 2D-Darstellung dieser Profile ist in Abbildung 4.17 (b) gezeigt. Durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität konnten nicht bei identischen Frequenzen stabile Tropfenketten erzeugt werden, so dass sich leichte Unterschiede in Injektionsfrequenz  $f$ , Tropfenabstand  $L$  und Geschwindigkeit  $v$  ergeben. Wie erwartet, steigt der Molenbruch mit steigender Temperatur an, während die Profildreiten mehr oder weniger gleich bleiben. Der Molenbruch fällt unabhängig von der Temperatur bei etwa  $r = 1,5$  mm auf Null ab.





**Abbildung 4.17:** (a) Radiale Profile des Molenbruchs von Cyclohexan zwischen den Tropfen bei einem Brennstoffmassenfluss von 1,2 g/min für unterschiedliche Gastemperaturen bei  $y = 5$  mm. (b) 2D-Darstellungen der radialen Profile des Molenbruchs von Cyclohexan bei einem Brennstoffmassenfluss von 1,2 g/min für unterschiedliche Gastemperaturen bei  $y = 5$  mm.

Neben der Gastemperatur wurde auch der Brennstoffmassenstrom von 1,2 g/min bis 2,9 g/min und damit die Geschwindigkeit der Tropfen variiert, während die Gasströmungsgeschwindigkeit von 0,15 m/s konstant gehalten wurde. Wie in Abbildung 4.18 (a) zu sehen ist, werden die Profile mit zunehmender Tropfengeschwindigkeit schmaler, da die Verweilzeit der Tropfen abnimmt, so dass weniger Zeit zum Verdunsten und zur Diffusion zur Verfügung steht. Dies wird auch in einer 2D-Darstellung der Molenbrüche der drei Messungen in der Abbildung 4.18 (b) deutlich gemacht. Der Molenbruch zwischen den Tropfen ( $x = 0$  mm) ist nahezu gleich, während die Breite der Profile mit steigender Tropfengeschwindigkeit schmaler wird.

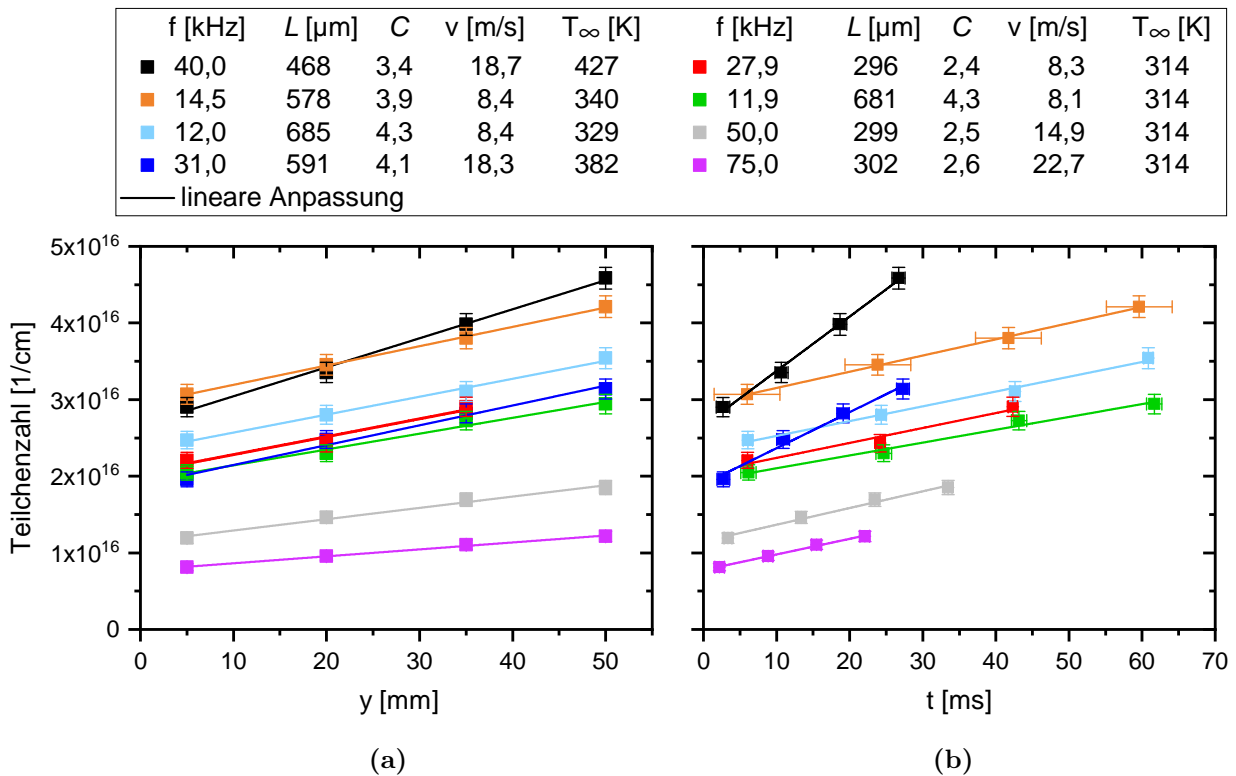


**Abbildung 4.18:** (a) Radiale Profile des Molenbruchs von Cyclohexan bei unterschiedlichen Tropfengeschwindigkeiten und konstanter Temperatur in einer Höhe von  $y = 5$  mm. (b) 2D-Darstellung der radialen Profile des Molenbruchs von Cyclohexan bei konstanter Temperatur für unterschiedliche Tropfengeschwindigkeiten bei  $y = 5$  mm.

### 4.3.3 Diskussion der Verdunstungsraten der Brennstoffe

Die Daten aus den vier Messebenen ermöglichen die Berechnung des Anstiegs der Konzentration des verdunsteten Brennstoffs mit der axialen Position  $y$  und der Tropfenflugzeit. Hierfür ist es zweckmäßiger, anstelle des Brennstoffmolanteils die Gesamteilchendichte (unter Berücksichtigung der Temperaturprofile) zu verwenden.

Im ersten Schritt werden die Teilchendichten über die Querschnittsfläche an den axialen Messpositionen  $y$  unter Ausnutzung der Zylindersymmetrie der Tropfenkette integriert. Die Integration ergibt dann die Teilchenanzahl pro Einheit axialer Länge. Durch die Integration entlang  $y$ , somit entlang der Tropfenkette, kann die Gesamteilchenzahl in der Dampfwolke um die Tropfenkette erhalten werden. Der in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Effekt des Abschneidens des Laserstrahls bei geringen Tropfenabständen hat nur einen geringen Einfluss auf die integrierten Teilchenzahlen. Der stärkste Einfluss wurde für 1-Butanol für einen Tropfenabstand von  $312\ \mu\text{m}$  beobachtet und beträgt  $< 2\%$ .



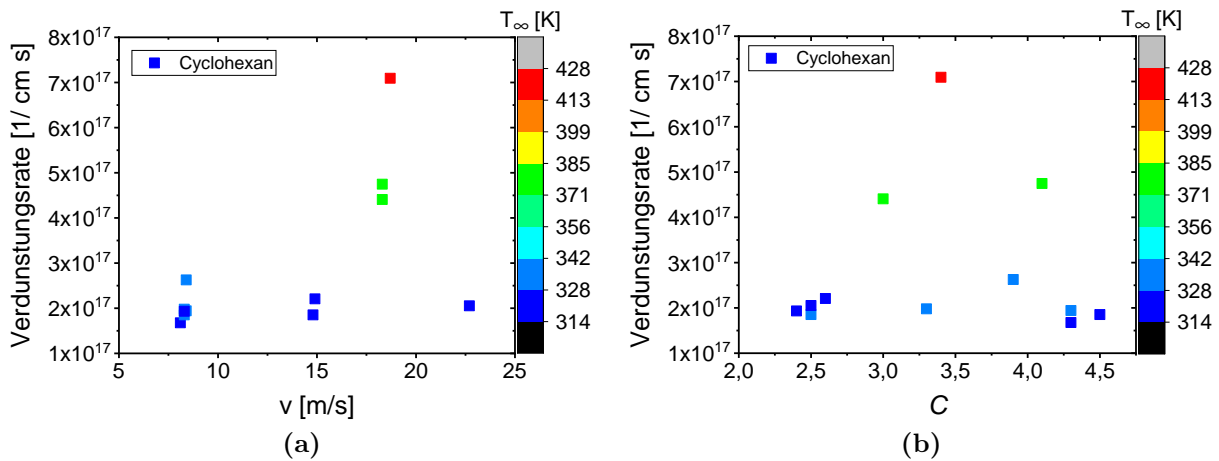
**Abbildung 4.19:** (a) Teilchenzahl pro Längeneinheit von Cyclohexan für unterschiedliche experimentelle Bedingungen als Funktion axialer Position  $y$  und (b) der Tropfenflugzeit.

Abbildung 4.19 zeigt diese Teilchenzahl pro Länge als Funktion der axialen Position  $y$  (a) und als Funktion der Tropfenflugzeit  $t$  (b) für ausgewählte Messbedingungen von Cyclohexan. Die Tropfengeschwindigkeiten liegen bei 8–23 m/s mit Flugzeiten von 22–62 ms bei  $y = 50$  mm. Die Teilchenzahl steigt sowohl mit axialer Position  $y$  als auch mit der Zeit linear an. Der Zeitpunkt  $t = 0$  ms entspricht dem Austritt aus dem Röhrchen. Die Steigung ist ein Maß für die Verdunstungsrate und wird durch eine lineare Anpassung der Teilchenzahl gegen die Zeit bestimmt. Der Einfluss der Parameter  $C$ ,  $v$  und  $T_\infty$  auf die Verdunstungsrate und Teilchenzahl soll zunächst anhand ausgewählter Datensätze in Abbildung 4.19 (b) diskutiert werden. Der Parameter  $C$  wird in der Literatur [6, 21, 101, 109, 110] häufig verwendet und entspricht dem Verhältnis  $C = L/D$  zwischen dem Tropfenabstand  $L$  und dem Tropfendurchmesser  $D$ .

Die Datensätze Schwarz, Dunkelblau und Lila unterscheiden sich im Wesentlichen durch  $T_\infty$ , während die anderen Parameter annähernd konstant gehalten wurden. Deutlich erkennbar ist, dass die Teilchenzahl mit höherer Temperatur stärker ansteigt. Dies kann durch den mit der Temperatur steigenden Dampfdruck erklärt werden, der zu einer höheren Verdunstungsrate führt.

Die Geschwindigkeit der Tropfen hat hingegen kaum Einfluss auf die Verdunstungsrate, jedoch einen signifikanten Einfluss auf die absoluten Teilchenzahlen. Dies soll anhand der beiden Datensätze Rot, Grau und Lila in Abbildung 4.19 (b) erläutert werden. Diese unterscheiden sich nur in der Geschwindigkeit bzw. Frequenz der Tropfen (8,3 m/s bei Rot, 14,9 m/s bei Grau und 22,7 m/s bei Lila), während Temperatur, Tropfenabstand und  $C$  nahezu gleich sind. Die Teilchenzahlen sind bei 8,3 m/s mehr als doppelt so groß wie bei 22,7 m/s. Dieser Trend war bereits in Abbildung 4.18 zu sehen. Grund hierfür ist, dass der Tropfen bei geringerer Geschwindigkeit mehr Zeit für die Verdunstung hat. Zu beachten ist, dass der Zeitpunkt  $t = 0$  ms in Abbildung 4.19 dem Austritt aus dem Röhrchen entspricht. Von der Düse des Tropfengenerators bis zum Ende des Röhrchens hat der Tropfen bereits eine Flugstrecke von 60 mm zurückgelegt.

Die Datensätze Grün und Rot unterscheiden sich deutlich im Parameter  $C$ . Verdunstungsrate und Teilchenzahl sind hingegen praktisch identisch. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss beachtet werden, dass beim verwendeten Tropfenkettengenerator eine konstante Tropfengeschwindigkeit mit einem konstanten Volumenstrom verbunden ist und Tropfenfrequenz und Tropfenabstand miteinander gekoppelt sind. Niedrigere Anregungsfrequenzen verursachen größere Tropfendurchmesser und größere Tropfenabstände (größeres  $C$ ), während höhere Anregungsfrequenzen kleinere Tropfendurchmesser und kleinere Tropfenabstände bewirken (kleineres  $C$ ). Dieses Verhalten ist am Beispiel von Wasser in Abbildung 4.11 in



**Abbildung 4.20:** (a) Auftragung der Verdunstungsrate gegen die Geschwindigkeit und (b) gegen den Parameter  $C$ .

Abschnitt 4.3.1 bildlich dargestellt. Das bedeutet, dass im Datensatz Rot der Volumenstrom auf viele kleinere Tropfen aufgeteilt wird, während er im Datensatz Grün auf weniger und größere Tropfen aufgeteilt wird. Während ein großer Tropfenabstand zu einer höheren Verdunstungsrate führt, resultiert aus großen Tropfen jedoch eine geringere Verdunstungsrate. Zum einen ist bei kleineren Tropfen der Dampfdruck durch den Gibbs-Thomson-Effekt höher als in größeren Tropfen. Zum anderen ist die Gesamtoberfläche der Flüssigphase höher, wenn der Volumenstrom auf viele kleine Tropfen aufgeteilt wird anstatt auf wenige große Tropfen. Beide Effekte kompensieren sich dadurch teilweise, so dass der Parameter  $C$  in diesem Fall nur wenig Einfluss auf die Verdunstungsrate hat.

Der Einfluss von  $C$ ,  $v$  und  $T_\infty$  auf die Verdunstungsrate ist in Abbildung 4.20 für alle untersuchten Bedingungen von Cyclohexan dargestellt. In Abbildung 4.20 (a) ist die Verdunstungsrate gegen die Tropfengeschwindigkeit und in Abbildung 4.20 (b) gegen den dimensionslosen Abstandparameter  $C$  aufgetragen. Die Gastemperatur ist farbcodiert. Wie zu sehen ist, wird die Verdunstungsrate von der Temperatur dominiert, während die Tropfengeschwindigkeit  $v$  und der Abstandparameter  $C$  nur wenig Einfluss haben.

Die entsprechenden Auftragungen der integrierten Teilchenzahlen gegen die Strecke  $y$  bzw. Flugzeit  $t$  sind für *iso*-Octan, *n*-Heptan und 1-Butanol in den Abbildungen 4.21, 4.22 und 4.23 dargestellt. Bei allen untersuchten Bedingungen steigt die Teilchenzahl linear mit  $y$  und  $t$  an. Die oben anhand von Cyclohexan diskutierte Zusammenhänge zwischen  $C$ ,  $v$  und  $T_\infty$  lassen sich analog auch bei den anderen Brennstoffen beobachten.

Die Verdunstungsraten, die sich aus der Steigung der Teilchenzahlen pro Längeneinheit gegen die Zeit ergeben, sind in Abbildung 4.24 (a) für alle untersuchten Bedingungen und Brenn-

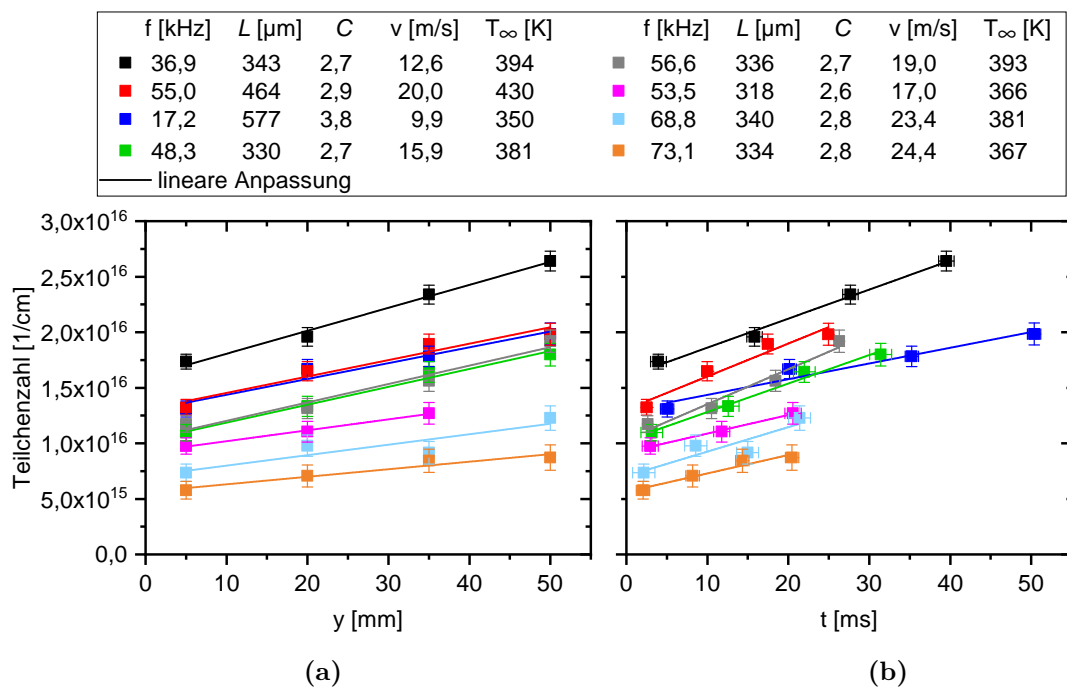


Abbildung 4.21: (a) Teilchenzahl pro Längeneinheit von *iso*-Octan für unterschiedliche experimentelle Bedingungen als Funktion axialer Position  $y$  und (b) der Tropfenflugzeit.

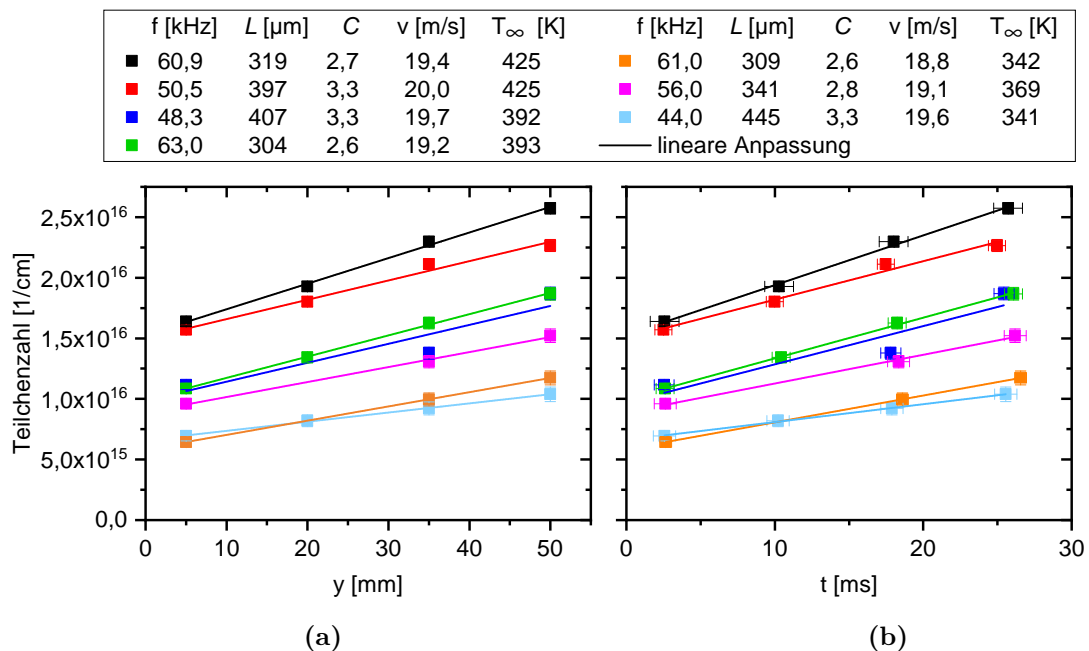
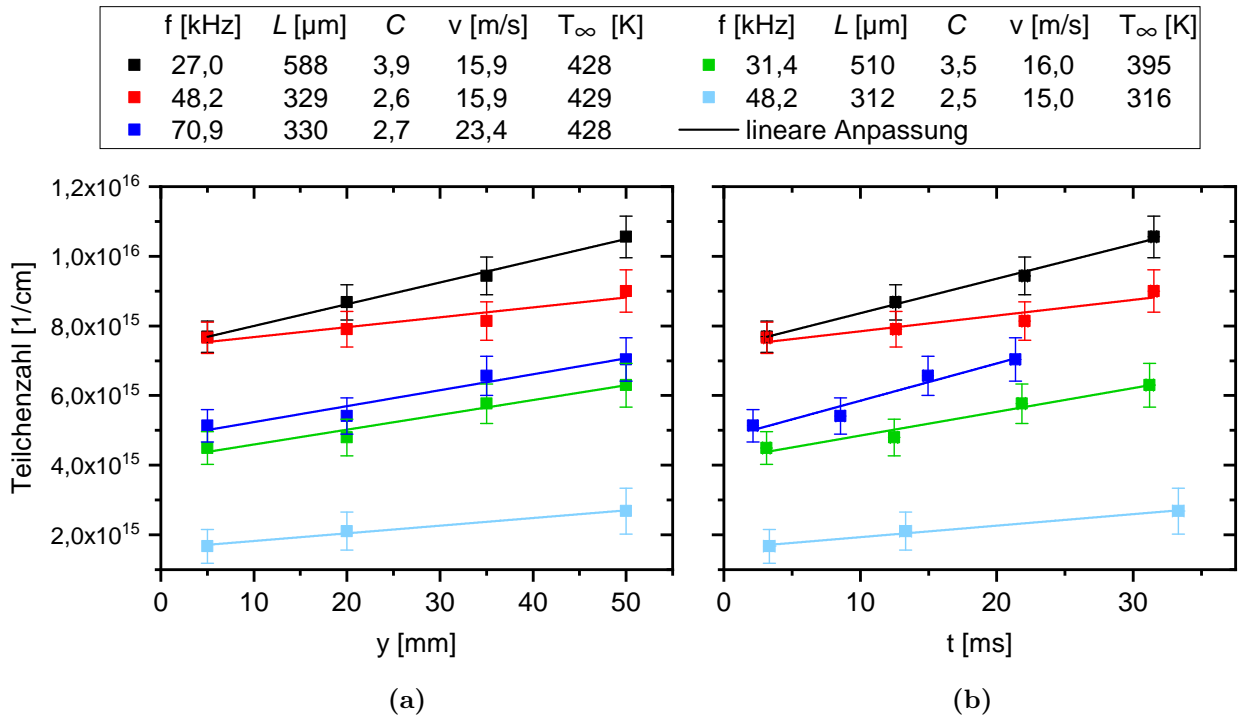


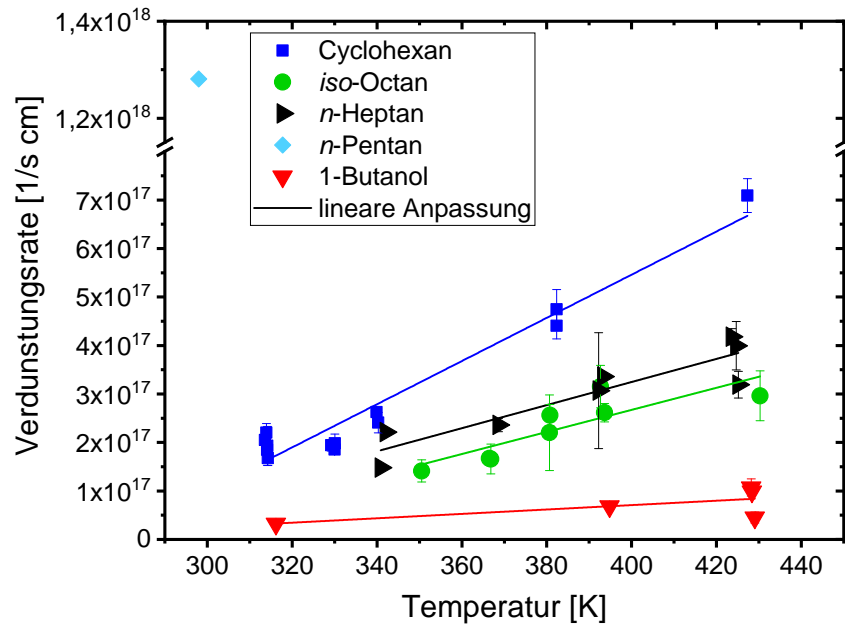
Abbildung 4.22: (a) Teilchenzahl pro Längeneinheit von *n*-Heptan für unterschiedliche experimentelle Bedingungen als Funktion axialer Position  $y$  und (b) der Tropfenflugzeit.



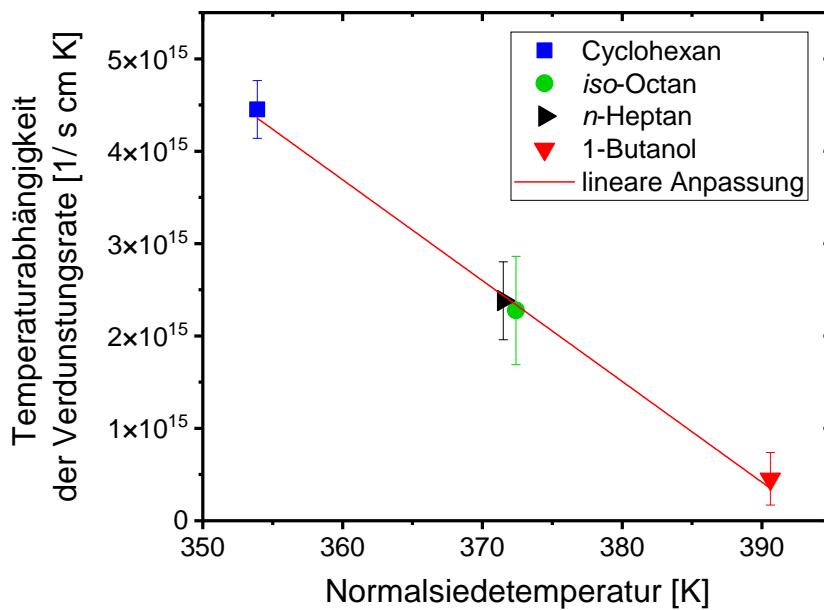
**Abbildung 4.23:** (a) Teilchenzahl pro Längeneinheit von 1-Butanol für unterschiedliche experimentelle Bedingungen als Funktion axialer Position  $y$  und (b) der Tropfenflugzeit.

stoffe als Funktion der Gastemperatur dargestellt. Für  $n$ -Pentan konnte nur ein Datenpunkt erhalten werden. Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften, insbesondere seiner niedrigen dynamischen Viskosität von  $0,25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  bei  $293 \text{ K}$  [111] und seiner niedrigen Siedetemperatur von  $309 \text{ K}$ , wurde nur unter einer Bedingung gemessen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Viskosität von  $n$ -Pentan ab. Dies führte dazu, dass eine stabile monodisperse Tropfenkette für Temperaturen über Raumtemperatur nicht erhalten werden konnte.

Der Zusammenhang zwischen Verdunstungsrate und Temperatur ist zumindest für den Temperaturbereich von  $313 \text{ K}$  bis  $430 \text{ K}$  linear gut beschrieben. Auch nach dem  $D^2$ -Gesetz ist ein linearer Zusammenhang für einen relativ kleinen Temperaturbereich eine gute Näherung [112, 113]. Deutlich sind die Unterschiede im Verdunstungsverhalten der Brennstoffe zu erkennen. Wie in Kapitel 2.1.1 dargelegt, wird die Verdunstungsrate  $K$  nach dem  $D^2$ -Gesetz (Gleichung 2.9) hauptsächlich durch die Spalding-Massentransferzahl  $B_M$  (Gleichung 2.6) bestimmt. Vor allem bei relativ niedrigen Umgebungstemperaturen  $T_\infty$  hängt diese im Wesentlichen von der Siedetemperatur des Brennstoffs ab. Auch wenn  $K$  die Änderung des Durchmesserquadrats der Tropfen beschreibt und nicht wie in dieser Arbeit der Anstieg der



(a)



(b)

**Abbildung 4.24:** (a) Abhängigkeit der Verdunstungsrate (in Teilchen pro Zeit und Längeneinheit) von der Temperatur und Vergleich zwischen verschiedenen Brennstoffen. (b) Temperaturabhängigkeit der Verdunstungsrate in Abhängigkeit von der Siedetemperatur des Brennstoffs.



Brennstoffkonzentration in der Gasphase betrachtet wird, liegen in beiden Fällen die gleichen physikalischen Vorgänge zu Grunde. Das  $D^2$ -Gesetz wird über die Änderung der flüssigen Phase hergeleitet, während hier die Änderungen der Teilchendichten in der Gasphase bestimmt werden.

1-Butanol hat nicht nur die höchste Siedetemperatur, sondern auch die größte Verdampfungsenthalpie der untersuchten Brennstoffe. Dieser Brennstoff hat daher die geringste Verdunstungsrate. Die untersuchten Kohlenwasserstoffe haben relativ ähnliche Verdampfungsenthalpien. Die Reihenfolge der Siedetemperaturen (*iso*-Octan > *n*-Heptan  $\gg$  Cyclohexan  $\gg$  *n*-Pentan) spiegelt sich auch in der Reihenfolge der Verdunstungsraten wider. *iso*-Octan und *n*-Heptan haben sehr ähnliche Siedepunkte und Verdampfungsenthalpien (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 54). Die etwas höhere Verdunstungsrate von *n*-Heptan im Vergleich zu *iso*-Octan könnte auf den etwas niedrigeren Siedepunkt und höheren Sättigungsdampfdruck (Gleichung 2.8) in Kombination mit einem größeren Diffusionskoeffizienten zurückgeführt werden. Um die Abhängigkeit vom Normalsiedepunkt des Brennstoffs zu verdeutlichen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Verdunstungsrate in Abbildung 4.24 (b) gegen die Normalsiedetemperatur des jeweiligen Brennstoffs aufgetragen. Die Fehlerbalken wurden aus dem Fehler der Steigungen der linearen Anpassungen in Abbildung 4.24 (a) bestimmt. Die lineare Abhängigkeit von der Siedetemperatur ist deutlich sichtbar.

## Fazit

Zur Messung der Konzentrationsverteilung von verdunstetem Brennstoff in der Nähe von Tropfen wurde Absorptionsspektroskopie mit hoher räumlicher Auflösung eingesetzt. Die Halbwertsbreite des Lasers betrug  $50\ \mu\text{m}$  über eine Strecke von 2 mm. Damit war die Auflösung für die Messung an Tropfen mit Durchmessern zwischen  $120\text{--}160\ \mu\text{m}$  ausreichend. Die räumliche Auflösung der Temperaturmessung mit Thermoelementen (Durchmesser  $250\ \mu\text{m}$ ) war zwar deutlich geringer, jedoch für die vorliegenden Messungen ausreichend. Zum einen waren die Temperaturdifferenzen nicht größer als 30 K und zum anderen war die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte bei den untersuchten Bedingungen gering.

Mit dem entwickelten Auswertungsverfahren kann die Verteilung des Brennstoffs auch zwischen den Tropfen der Tropfenkette bestimmt werden. Aus den gemessenen Brennstoffverteilungen wurden für fünf Brennstoffe für Temperaturen zwischen  $313\text{--}430\ \text{K}$  die Verdunstungsraten bestimmt. Die Bestimmung der Verdunstungsrate wäre prinzipiell auch über eine Änderung der Tropfengröße möglich, allerdings war diese unter den untersuchten Bedingungen zu gering, um präzise Messungen zu ermöglichen. Zusätzlich wurden die Tropfengrößen und -abstände variiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Verdunstungsrate hauptsächlich

von der Temperatur abhängt und die Temperaturabhängigkeit der Verdunstungsrate linear von der Siedetemperatur des Brennstoffs abhängt.

## 4.4 Absorptions- und LIF-Messungen an einer binären Mischung

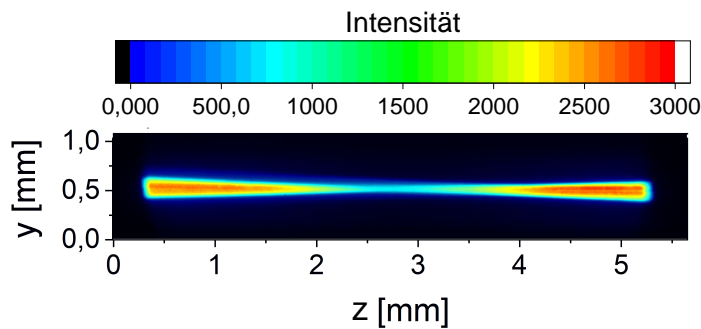
Kommerzielle Brennstoffe sind komplexe Mischungen aus unterschiedlichen chemischen Verbindungen. Das Verständnis der Mehrkomponenten-Tropfenverdunstung ist der entscheidende Schritt zur Modellierung der realen Brennstoffverdunstung. In diesem Abschnitt soll ein Messverfahren zur Untersuchung binärer Mischungen an einem Beispiel vorgestellt und bewertet werden, um das Potential dieser Messtechnik zu zeigen.

Hierfür wurden die beiden Messtechniken der Absorptionsspektroskopie und der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) kombiniert, um die Tropfenverdunstung an einer Tropfenkette zu untersuchen. Dabei wurde die Cyclohexankonzentration in der Gasphase mittels Absorptionsspektroskopie und die Anisolkonzentration mittels LIF bestimmt. In der Literatur sind Messungen an der Tropfenkette mit planarer LIF bekannt [16, 17]. Hierbei muss bedacht werden, dass es zu Halation kommt, sobald das Laserlichtband den Tropfen trifft. Dieser Effekt führt aufgrund großer Unterschiede in der Molekulardichte zwischen der flüssigen und der Dampfphase von Fluorophoren dazu, dass das Fluoreszenzsignal von Tropfen signifikant höher ist als das seines Dampfes. Hierdurch wird das Fluoreszenzsignal der Gasphase überstrahlt. Konzentrationsmessungen in der Nähe der Tropfen sind dadurch problematisch oder es muss eine Korrektur der Halation erfolgen [16, 17].

### 4.4.1 Kalibrationsmessungen

Um die absolute Konzentration von Anisol in der Gasphase mit LIF bestimmen zu können, müssen zunächst Kalibrationsmessungen des Fluoreszenzsignals erfolgen. Hierzu wurde bei verschiedenen Konzentrationen von Anisol das LIF-Signal mit der Kamera aufgezeichnet. Die Anisolkonzentration wurde mit dem binären Gasanalysator bestimmt. Als Trägergas diente dabei Stickstoff. Um Quenching der Anisol-Fluoreszenz durch Sauerstoff zu vermeiden, wurde auch durch die Matrix des Strömungskanals Stickstoff gespült. Ein Beispiel für das Anisol-LIF-Signal im Strömungskanal ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

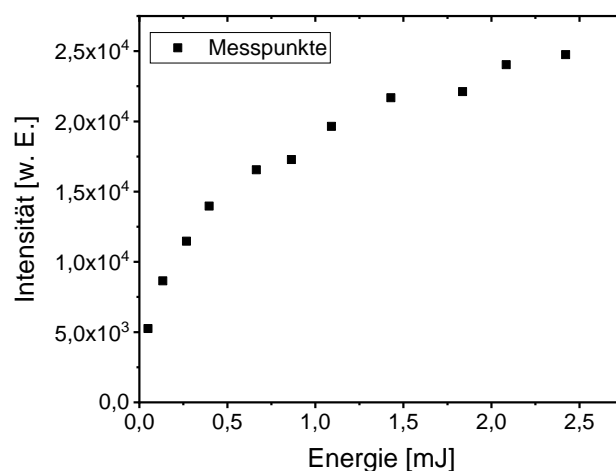
Auffällig ist die unterschiedliche Intensitätsverteilung des Signals, wobei im Fokus des Laserstrahls ein Intensitätsminimum beobachtet wird. Diese Intensitätsverringerng wird durch die Sättigung der Fluoreszenz aufgrund der hohen Fluenz des Laserpulses verursacht. Diese



**Abbildung 4.25:** Gemitteltetes Anisol-LIF-Signal bei einem Molenbruch von  $1,45 \cdot 10^{-3}$  bei einer Laserenergie von 1,8 mJ.

ist im Brennpunkt am höchsten, da das bestrahlte Volumen dort am geringsten ist. Durch ein vertikales Profil wurde die Halbwertsbreite der Fluoreszenzintensität im Fokus auf  $80 \mu\text{m}$  bestimmt. Unter Annahme einer Radialsymmetrie des Laserstrahls entspricht dies auch der räumlichen Auflösung in x-Richtung. In y-Richtung wird die räumliche Auflösung durch die Detektionsoptik bestimmt und beträgt  $3,1 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ .

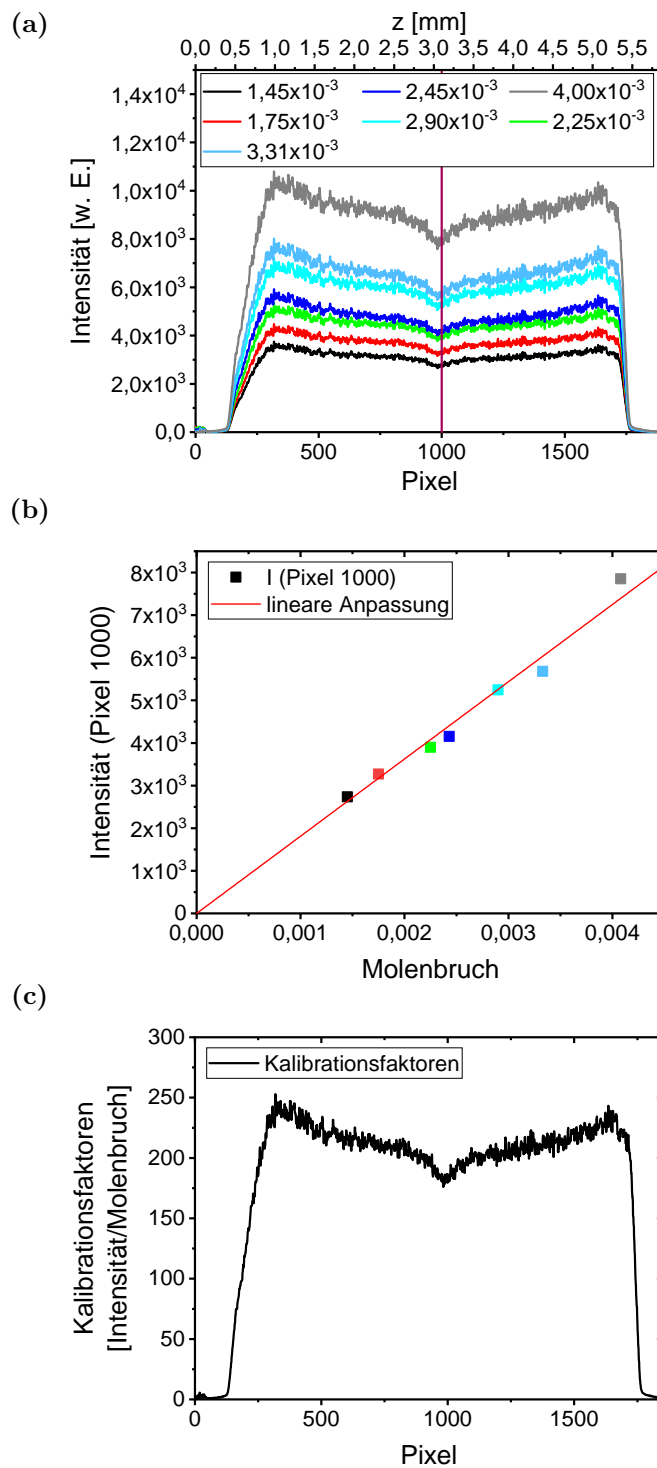
Zunächst wurde bei einer konstanten Anisolkonzentration das Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit der Laserpulsenergie bei 266 nm vermessen. Dies sollte dazu dienen, die Abhängigkeit des LIF-Signals von der Laserenergie zu quantifizieren. In Abbildung 4.26 ist die Fluoreszenzintensität im Fokus des Laserstrahls als Funktion der Laserenergie gezeigt. Wie zu erkennen ist, steigt die Fluoreszenzintensität mit steigender Laserenergie zunächst steil an und flacht anschließend ab. Bei hohen Laserenergien ist die Energiedichte so hoch, dass alle



**Abbildung 4.26:** Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Laserenergie bei einem konstanten Anisolemolenbruch von 0,004 im Fokus des Laserstrahls.

Anisolemoleküle im bestrahlten Volumen angeregt werden und so eine weitere Erhöhung der Laserenergie nicht mehr zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität führt (Sättigung). Ein Vorteil, in diesem Bereich zu messen, ist, dass der Einfluss von Puls-zu-Puls Schwankungen der Laserenergie auf das LIF-Signal minimiert wird.

Ausgehend von dieser Datenlage wurde schließlich eine Laserenergie von 1,8 mJ gewählt und die Anisolkonzentration variiert. Für jede Anisolkonzentration wurde eine LIF-Aufnahme aufgezeichnet. Für jede der Aufnahmen wurde ein horizontales Profil über die Pixelreihe im Laserfokus erstellt. Diese Profile unterschiedlicher Konzentrationen sind in Abbildung 4.27(a) gezeigt. Ausgehend von diesen Profilen wurde für jeden Pixel die Intensität gegen die Konzentration aufgetragen. Dies ist exemplarisch für den Pixel 1000 in Abbildung 4.27 (b) dargestellt. Durch eine lineare Anpassung an die Datenpunkte wurde eine Steigung erhalten. Diese Prozedur wurde für jeden Pixel durchgeführt und so die Steigungen bestimmt. Diese Kalibrationsfaktoren entsprechen der Intensität pro Anisolemolenbruch. Diese sind in Abbildung 4.27 (c) für jeden Pixel des horizontalen Profils gezeigt. Durch dieses Kalibrationsverfahren werden sowohl unterschiedliche Sensitivitäten der einzelnen Pixel berücksichtigt als auch die unterschiedlichen Laserenergiedichten entlang des Laserstrahls.



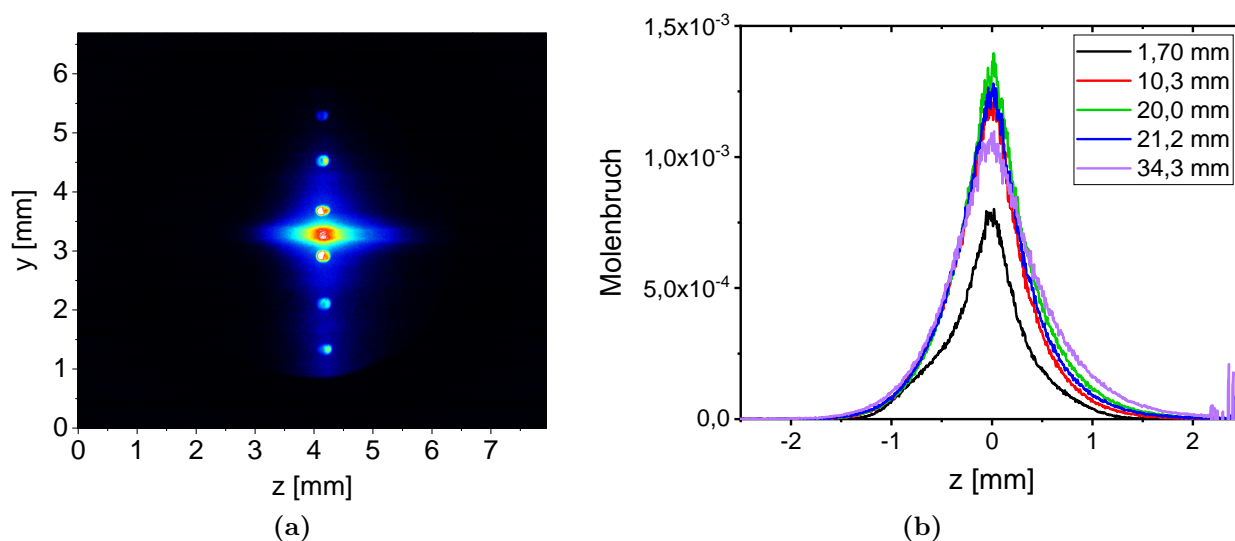
**Abbildung 4.27:** (a) Horizontale Profile bei unterschiedlichen Anisolvolumenbrüchen bei konstanter Laserenergie von 1,8 mJ. Pixel 1000 ist mit einer vertikalen Linie markiert. (b) Aufgetragen ist die LIF-Intensität für Pixel 1000 gegen den Anisolvolumenbruch und die lineare Anpassung zur Bestimmung des Kalibrationsfaktors. (c) Kalibrationsfaktoren zur quantitativen Bestimmung von Anisolvolumenbrüchen.

### 4.4.2 Messungen an der Tropfenkette

Eine Anisol-Cyclohexan-Mischung mit einem Massenverhältnis von 1:3 wurde bei Raumtemperatur untersucht. Die Tropfenfrequenz lag bei 14,5 kHz, der Tropfenabstand bei 530  $\mu\text{m}$  und die Tropfengröße betrug 133  $\mu\text{m}$ . Daraus ergab sich eine Geschwindigkeit der Tropfen von 7,7 m/s. In Abbildung 4.28 (a) ist beispielhaft das Anisol-LIF-Signal dieser Mischung dargestellt. Der Laserpuls wurde dabei zeitlich so abgestimmt, dass er genau zwischen zwei Tropfen die Tropfenkette passierte und kein Tropfen vom Laser getroffen wurde. Halations-effekte wurden so vermieden.

Wie erwartet, ist die Fluoreszenzintensität in der Ebene der Tropfen am stärksten und nimmt zum Rand hin ab. Durch Reflexion und Streuung der Laserstrahlung fluoreszieren auch die Tropfen. Aufgrund der unterschiedlichen Teilchendichten leuchtet die Flüssigphase stärker als die Gasphase.

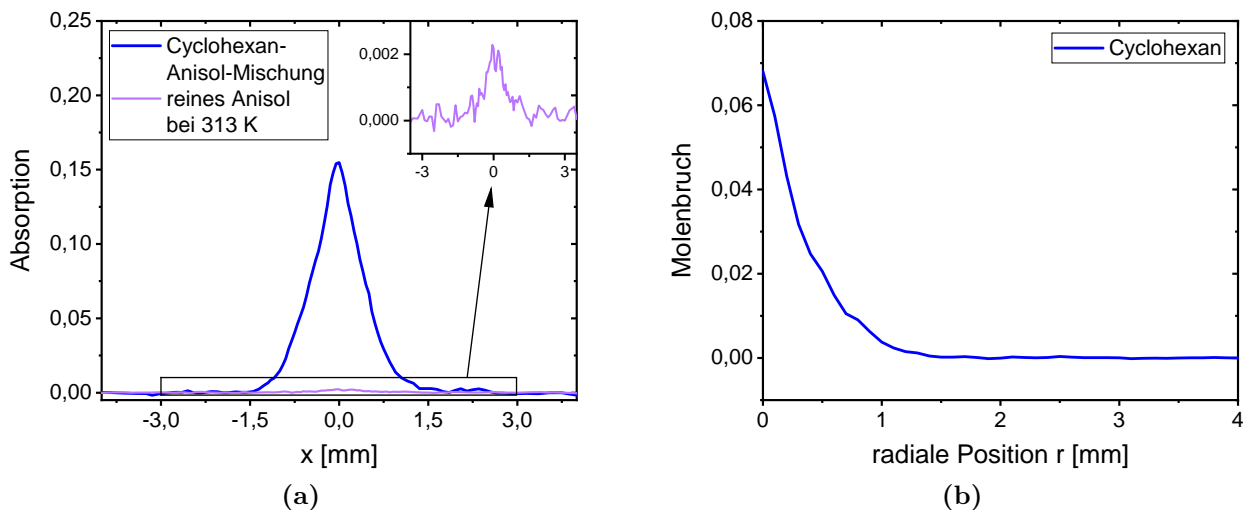
Ausgehend von den aufgenommenen LIF-Signalen wurden Profile zwischen den Tropfen erstellt und durch die Kalibrationsfaktoren dividiert. Dadurch konnten die Molenbruchprofile für die unterschiedlichen Messhöhen erhalten werden, wie in Abbildung 4.28 (b) dargestellt ist. Es werden Molenbrüche für Anisol im Zentrum der Tropfenkette ( $x = 0 \text{ mm}$ ) zwischen  $7 \cdot 10^{-4}$  und  $1,4 \cdot 10^{-3}$  erhalten. Auffällig ist, dass ab  $y = 10,3 \text{ mm}$  das Maximum der Pro-



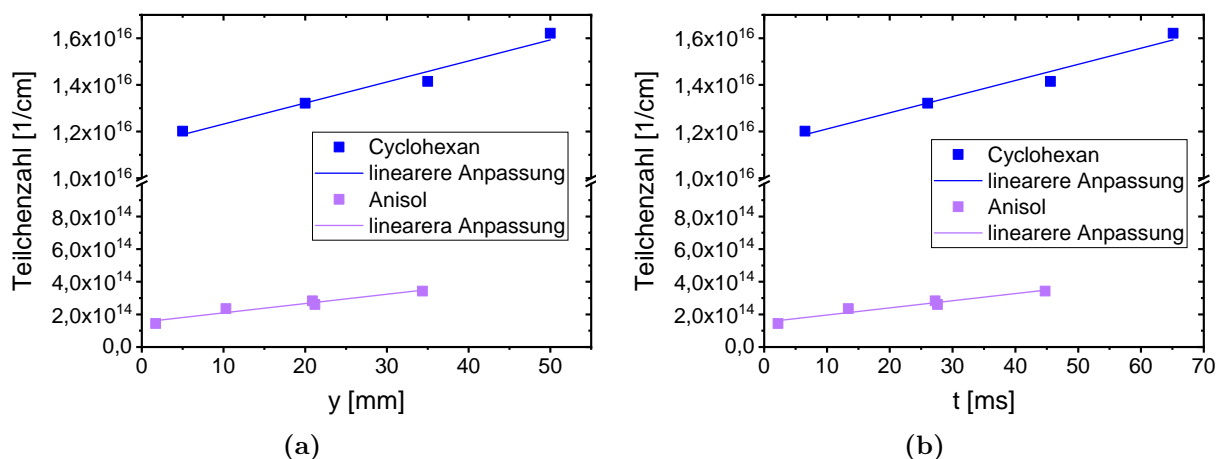
**Abbildung 4.28:** (a) Exemplarische Darstellung des Anisol-LIF-Signals einer Tropfenkette aus einer 1:3 Anisol-Cyclohexan-Mischung. (b) Berechnete LIF-Konzentrationsprofile von Anisol zwischen den Tropfen bei unterschiedlichen Messhöhen.

file sehr ähnlich bleibt, aber die Breite zunimmt. Dieses Verhalten wurde bereits bei den Absorptionsmessungen beobachtet (siehe Abbildung 4.16 auf Seite 86).

Nun werden die Absorptionsmessungen von Cyclohexan in der binären Mischung vorgestellt. In Abbildung 4.29 (a) ist das Absorptionsprofil der Cyclohexan-Anisol-Mischung bei Raumtemperatur gezeigt. Um den Anteil von Anisol am Absorptionssignal zu quantifizieren, kann mit dem zuvor gemessenen Absorptionsquerschnitt von Anisol bei  $3,39\ \mu\text{m}$  und der mit LIF gemessenen Konzentration die Absorption durch Anisol berechnet werden. Diese beträgt am Konzentrationsmaximum nur  $1,85 \cdot 10^{-3}$  und ist damit deutlich geringer als die gemessene Absorption der Cyclohexan-Anisol-Mischung. Der Anteil durch Anisol an der gemessenen Absorption in der Mischung ist somit für diesen Fall vernachlässigbar. Zusätzlich wurde die Absorption an einer Tropfenkette mit reinem Anisol bei 313 K gemessen. Das Absorptionsprofil ist ebenfalls in Abbildung 4.29 (a) dargestellt. Wie zu erkennen ist, ist die Absorption um fast zwei Größenordnungen geringer als in der Mischung ( $0,002$  im Vergleich zu  $0,16$ ). Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass die Absorption von Anisol in der untersuchten Mischung vernachlässigbar klein ist. In Abbildung 4.29 (b) ist das Molenbruchprofil von Cyclohexan zwischen den Tropfen in der Cyclohexan-Anisol-Mischung gezeigt. Der Molenbruch in der Gasphase von Cyclohexan beträgt  $0,068$ .



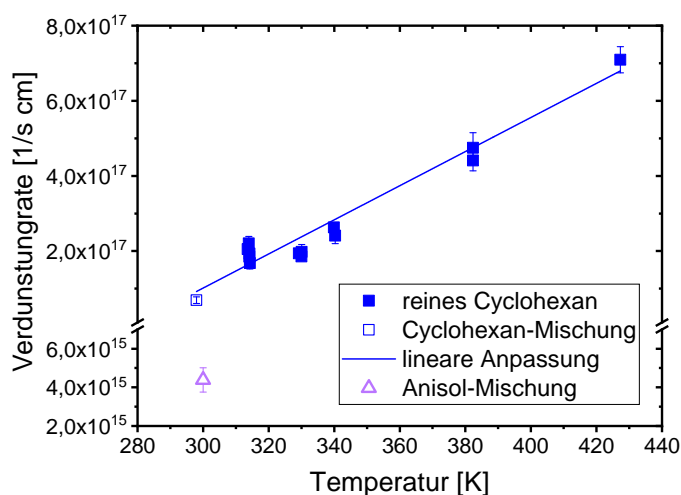
**Abbildung 4.29:** (a) Absorptionsprofil der Cyclohexan-Anisol-Mischung bei  $y = 5\ \text{mm}$  ( $C = 4,0$ ) und von reinem Anisol bei  $y = 5\ \text{mm}$  und 313 K bei einer Frequenz von 15,9 kHz ( $C = 4,7$ ). (b) Konzentrationsprofil von Cyclohexan bei  $y = 5\ \text{mm}$  in der Mischung.



**Abbildung 4.30:** (a) Teilchenzahl von Cyclohexan und Anisol als Funktion der Messhöhe und (b) der Flugzeit.

Wie schon bei den Reinstoffen, wird auch hier für Anisol und Cyclohexan die Gesamtteilchenzahl bestimmt und gegen die Messhöhe und Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 4.30).

Ein linearer Zusammenhang ist für beide Brennstoffe ersichtlich. Die Steigungen aus Abbildung 4.30 (b) entsprechen der Verdunstungsrate von Cyclohexan bzw. Anisol in der Mischung. Ein Vergleich der Verdunstungsrate von reinem Cyclohexan und von Cyclohexan in der Mischung in Abbildung 4.31 zeigt, dass die Rate in der Mischung gut zu der von reinem Cyclohexan passt. Für binäre Mischungen ist zu erwarten, dass zunächst die leichter flüchtige Komponente verdunstet [112, 114], in diesem Fall Cyclohexan, und dann die



**Abbildung 4.31:** Verdunstungsrate von reinem Cyclohexan und von Cyclohexan und Anisol in der Mischung.



weniger flüchtige Komponente, Anisol. Mit steigender Flugzeit würde sich dann die weniger flüchtige Komponente im Tropfen anreichern. Durch die höhere Verdampfungsenthalpie bzw. die höhere Siedetemperatur von Anisol ist die Verdunstungsrate deutlich kleiner als die vom Cyclohexan.

#### **Fazit**

Das hier vorgestellte Messverfahren bietet die Möglichkeit, binäre Mischungen detailliert zu untersuchen und wertvolle Validierungsdaten für numerische Simulationen zu liefern. Die Verwendung zweier Messtechniken – laserinduzierte Fluoreszenz und Absorptionsspektroskopie – ermöglicht die Bestimmung von Konzentrationen, ohne dass sich die Messungen gegenseitig beeinflussen. Mögliche systematische Fehler werden dadurch minimiert.

Zudem wird bei der vorgestellten LIF-Methode der Effekt der Halation umgangen, welche sonst LIF-Messungen an Tropfenketten erschwert. Das hier verwendete Verfahren ließe sich auf andere Mischungen von Aromaten mit Alkanen, Cycloalkanen oder Alkoholen anwenden. Im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie müssen bei LIF sehr sorgfältige Kalibrationsmessungen durchgeführt werden. Durch die benötigte hohe räumliche Auflösung muss ein geringer Fokusbereich gewählt werden, so dass eine Sättigung des LIF-Signals kaum vermieden werden kann. Sauerstoff ist für viele Fluorophore ein sehr effizienter Quencher, so dass unter Sauerstoffausschluss gearbeitet werden sollte. Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Cyclohexan, sind hingegen nicht als Quencher bekannt und daher für die Kalibration unproblematisch.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Für die numerische Simulation von Sprayflammen stellt das Verdunstungsverhalten des Brennstoffs eine große Herausforderung dar. Dies gilt besonders im Hinblick auf die große Variation in der Zusammensetzung von konventionellen und alternativen Brennstoffen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher neue Beiträge zu dieser Thematik zu liefern. Hierfür sollten laserspektroskopische Messtechniken weiterentwickelt werden und Experimente unter definierten Randbedingungen und vereinfachten Konfigurationen durchgeführt werden.

Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit laseroptische Messtechniken mit hoher räumlicher Auflösung entwickelt und zur Untersuchung der Verdunstung von Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher chemischer Stoffklassen an monodispersen Tropfenketten in einem Strömungskanal angewendet. Diese Experimente sind gut für die Validierung von numerischen Modellen geeignet. Dabei wurden Infrarot (IR) Laserabsorptionsspektroskopie und laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) zur Bestimmung der Brennstoffkonzentration in der Gasphase eingesetzt. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten, wurden Auswertungsroutinen entwickelt und bewertet. Zu den untersuchten Brennstoffen zählen Cyclohexan, *iso*-Octan, *n*-Heptan, *n*-Pentan, 1-Butanol und Anisol.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Bestimmung von Dampfkonzentrationen mittels IR-Absorptionsspektroskopie unter Verwendung eines HeNe-Lasers bei der Wellenlänge  $3,39\ \mu\text{m}$ . Um quantitative Dampfkonzentrationen in der Nähe der Tropfen zu erhalten, wurden die Absorptionsquerschnitte der Brennstoffe bei  $\lambda = 3,39\ \mu\text{m}$  in einer beheizten Gaszelle zwischen 300 K und 773 K bestimmt. Für die Messungen an den Tropfenketten wurde eine sehr gute räumliche Auflösung benötigt, da die Tropfenrößen in der Größenordnung von  $130\ \mu\text{m}$  lagen und der Brennstoffdampf um die Tropfen eine Ausdehnung in der Größenordnung von 2 mm hatte.

Der Laserstrahl des HeNe-Lasers konnte auf einen Fokusbereich von  $30\ \mu\text{m}$  (Halbwertsbreite) fokussiert werden und war damit für die durchgeführten Messungen ausreichend. Gastemperaturen wurden mit einem Thermoelement mit einem Durchmesser von  $250\ \mu\text{m}$  bestimmt. Verglichen mit den Absorptionsmessungen ist die räumliche Auflösung der Temperaturmessung deutlich schlechter. Da die maximale Temperaturänderung um die Tropfen

jedoch nur 30 K betrug und die Temperatursensitivität der Absorptionsquerschnitte im betrachteten Temperaturbereich gering ist, war die Auflösung für die durchgeführten Messungen ebenfalls ausreichend.

Aus der Änderung der Dampfkonzentration mit der Flugzeit der Tropfen konnten die Verdunstungsraten bei verschiedenen Randbedingungen bestimmt werden. Der Einfluss der experimentellen Randbedingungen auf die Verdunstung wie Tropfengeschwindigkeit, Verhältnis von Tropfenabstand zu Tropfengröße  $C$  und Mantelstromtemperatur wurde bestimmt. Der Einfluss von Tropfengeschwindigkeit und  $C$  auf die Verdunstungsraten war unter den untersuchten Bedingungen von untergeordneter Bedeutung. Im untersuchten Temperaturbereich von 313 K bis 430 K nahmen die Verdunstungsraten linear mit der Temperatur zu. Die Reihenfolge der Brennstoffe bezüglich der Verdunstungsraten entsprach den Siedepunkten der einzelnen Brennstoffe. Die Ergebnisse der Messungen bieten eine gute Datenlage zur Validierung numerischer Simulationen der Tropfenverdunstung.

Die IR-Absorptionsspektroskopie eignet sich prinzipiell für den Nachweis aller Brennstoffkomponenten. Allerdings ist es bei Mischungen mehrerer Komponenten schwierig, alle Komponenten zu quantifizieren. Es wurde daher die Kombination von Absorptionsspektroskopie und laserinduzierter Fluoreszenz demonstriert, um das Potential für die Untersuchung binärer Mischungen zu zeigen. LIF eignet sich insbesondere für aromatische Brennstoffkomponenten.

In dieser Arbeit wurde Anisol als aromatischer Brennstoff in einer Mischung mit Cyclohexan gewählt. Die Anregung erfolgte bei  $\lambda = 266$  nm. Das in der Literatur oft beschriebene Problem durch Halation bei Verwendung planarer LIF wurde in dieser Arbeit durch 1D-LIF-Messungen vermieden. Zur Quantifizierung von Anisolkonzentrationen wurden Kalibrationsmessungen durchgeführt. Die bestimmte Verdunstungsrate von Anisol ist aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks deutlich geringer als die von Cyclohexan. Der Vergleich der Verdunstungsraten von Cyclohexan in der Mischung und als Reinstoff zeigte eine gute Übereinstimmung. Die Kombination beider Messtechniken ist ein sehr vielversprechender Ansatz zur Untersuchung binärer Mischungen und ließe sich auf andere Kombinationen von Brennstoffen anwenden.

Eine Erweiterung der IR-Absorptionsspektroskopie auf mehr als zwei Komponenten wäre ebenfalls denkbar. So könnten zusätzliche IR-Wellenlängen eingesetzt werden. Alkohole ließen sich beispielsweise relativ gut mit anderen Kohlenwasserstoffen kombinieren, da die Bande der OH-Schwingung gut separiert von der Bande der CH-Schwingung ist. Die Unterscheidung mehrerer Kohlenwasserstoffe im IR ist möglich, jedoch ist die Genauigkeit geringer, da eine Überlagerung der Banden praktisch nicht vermieden werden kann.

---

Auch die Kombination mit Raman-Spektroskopie wäre denkbar. Diese Messtechnik ist experimentell allerdings deutlich aufwendiger als Absorptionsspektroskopie. Zudem kann bei den für die räumliche Auflösung benötigten geringen Fokusburchmessern die Laserenergie nicht beliebig erhöht werden, um ein ausreichendes Signal zu erhalten. Die Verwendung eines Lasers mit einer Pulslänge in der Größenordnung von wenigen Mikrosekunden könnte dabei helfen, die Leistungsdichte ausreichend niedrig zu halten, um einen optischen Durchbruch zu vermeiden und trotzdem eine hohe Laserenergie für eine gute Signalstärke zu liefern. Die Pulslänge dürfte allerdings nicht zu lang sein, um die räumliche Auflösung nicht zu reduzieren.

Eine Verkürzung der Messzeit der Absorptionmessungen wäre durch die Verwendung einer IR-Kamera (1D oder besser 2D) denkbar. Hierdurch müssten nicht mehrere Messpositionen angefahren werden, welches eine sehr gute Stabilität der Tropfenkette erfordert. Effekte durch die zeitliche Mittelung mehrerer Messungen könnten so größtenteils vermieden werden. Die Bildauswertung wäre jedoch anspruchsvoll, unter anderem, weil an Tropfen gebeugtes oder gestreutes Licht die Messung verfälschen kann. Allerdings ist die Kamertechnik im IR deutlich teurer und weniger ausgereift als im sichtbaren Spektralbereich. Zudem müsste die Kamera eine sehr hohe Bildwiederholrate von mehreren Kilohertz aufweisen, oder eine gepulste IR-Lichtquelle eingesetzt werden.

## Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind Veröffentlichungen entstanden, die Ergebnisse enthalten, die auch in dieser Dissertation behandelt werden.

S. Werner and W. Meier. *Measurement of evaporation of hydrocarbon droplets by laser absorption spectroscopy*. Appl. Phys. B, 126:13, 2019.

M. Stöhr, S. Werner und W. Meier. *Experimental study of liquid-vapor mass transfer in non-reacting and reacting droplet chains*. ILASS Europe 2017, 28th Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 06.-08.09.2017, Valencia, Spain.

## Urheberrechtliche Angaben

Einige in dieser Arbeit enthaltenen Abbildungen wurden bereits vorab in der Fachzeitschrift Appl. Phys. B (siehe oben) veröffentlicht. Die erneute Verwendung und die deutsche Übersetzung wurde von Springer Nature genehmigt.

Abbildung 3.8, Abbildung 3.10, Abbildung 3.11, Abbildung 3.13, Abbildung 4.2, Abbildung 4.14, Abbildung 4.16, Abbildung 4.17 (a), Abbildung 4.18 (a), Abbildung 4.19, Abbildung 4.24 (a), Copyright ©2019, Springer Nature.

# Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, Hrsg. *Klimaschutzplan 2050 - Klimapolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*. 2016.
- [2] T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, und P. M. Midgley. *IPCC Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, 2013.
- [3] H. Kirsch, L. Brübach, M. Loewert, M. Riedinger, A. Gräfenhahn, T. Böltken, M. Klumpp, P. Pfeifer, und R. Dittmeyer. *CO<sub>2</sub>-neutrale Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus dezentralen modularen Anlagen: Status und Perspektiven*. Chemie Ingenieur Technik, 92(1-2), 91–99, 2020.
- [4] W. A. V. Sirignano. *Fluid Dynamics and Transport of Droplets and Sprays*. Cambridge University Press, Cambridge, 2014.
- [5] A. H. Lefebvre und D. R. Ballal. *Gas Turbine Combustion: Alternative Fuels and Emissions*. CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [6] G. Castanet, L. Perrin, O. Caballina, und F. Lemoine. *Evaporation of closely-spaced interacting droplets arranged in a single row*. Int. J. Heat Mass Transfer, 93, 788–802, 2016.
- [7] C. S. Connon, R. Dimalanta, C. Cho, und D. Dunn-Rankin, M. *LIF measurements of fuel vapor in an acetone droplet stream*. Combust. Sci. Technol., 129(1–6), 197–216, 1997.
- [8] F. Lemoine und G. Castanet. *Temperature and chemical composition of droplets by optical measurement techniques: A state-of-the-art review*. Exp. Fluids, 54(7), 1–34, 2013.
- [9] C. Tropea. *Optical particle characterization in flows*. Annu. Rev. Fluid Mech., 43(1), 399–426, 2011.
- [10] G. S. Settles und M. J. Hargather. *A review of recent developments in schlieren and shadowgraph techniques*. Meas. Sci. Technol., 28(4), 042001, 2017.

- [11] Y. Wu, C. Crua, H. Li, S. Saengkaew, L. Mädler, X. Wu, und G. Gréhan. *Simultaneous measurement of monocomponent droplet temperature/refractive index, size and evaporation rate with phase rainbow refractometry*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 214, 146–157, 2018.
- [12] J. Wilms und B. Weigand. *Composition measurements of binary mixture droplets by rainbow refractometry*. Appl. Opt., 46(11), 2109–2118, 2007.
- [13] C. D. Rosebrock, S. Shirinzadeh, M. Soeken, N. Riefler, T. Wriedt, R. Drechsler, und L. Mädler. *Time-resolved detection of diffusion limited temperature gradients inside single isolated burning droplets using rainbow refractometry*. Combust. Flame, 168, 255–269, 2016.
- [14] H. E. Albrecht, N. Damaschke, M. Borys, und C. Tropea. *Laser Doppler and Phase Doppler Measurement Techniques*. Springer, Berlin, 2003.
- [15] Y. Zhao und H. H. Qiu. *Measurements of multicomponent microdroplet evaporation by using rainbow refractometer and PDA*. Exp. Fluids, 40(1), 60, 2005.
- [16] S. Sahu, Y. Hardalupas, und A. M. K. P. Taylor. *Simultaneous droplet and vapour-phase measurements in an evaporative spray by combined ILIDS and PLIF techniques*. Exp. Fluids, 55(2), 1–21, 2014.
- [17] M. Orain, X. Mercier, und F. Grisch. *PLIF imaging of fuel-vapor spatial distribution around a monodisperse stream of acetone droplets: Comparison with modeling*. Combust. Sci. Technol., 177(2), 249–278, 2005.
- [18] C. Schulz und V. Sick. *Tracer-LIF diagnostics: Quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems*. Prog. Energ. Comb. Sci., 31(1), 75–121, 2005.
- [19] G. Castanet, C. Maqua, M. Orain, F. Grisch, und F. Lemoine. *Investigation of heat and mass transfer between the two phases of an evaporating droplet stream using laser-induced fluorescence techniques: Comparison with modeling*. Int. J. Heat Mass Transfer, 50(17–18), 3670–3683, 2007.
- [20] K. Ammigan und H. Clack. *Planar laser-induced fluorescence imaging of the spatial vapor distribution around a monodisperse acetone droplet stream exposed to asymmetric radiant heating*. Proc. Combust. Inst., 32(2), 2179–2186, 2009.
- [21] C. Maqua, V. Deprédurand, G. Castanet, M. Wolff, und F. Lemoine. *Composition measurement of bicomponent droplets using laser-induced fluorescence of acetone*. Exp. Fluids, 43(6), 979–992, 2007.
- [22] C. Maqua, G. Castanet, F. Lemoine, N. Doué, und G. Lavergne. *Temperature measurements of binary droplets using three-color laser-induced fluorescence*. Exp. Fluids, 40(5), 786, 2006.



- 
- [23] T. Hillenbrand und D. Brüggemann. *Substance related investigation of the evaporation characteristics of free falling alkane-ethanol droplets using Raman spectroscopy*. ILASS Europe. 29th European Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 2019.
- [24] R. Vehring, H. Moritz, D. Niekamp, G. Schweiger, und P. Heinrich. *Linear Raman spectroscopy on droplet chains: A new experimental method for the analysis of fast transport processes and reactions on microparticles*. *Appl. Spectrosc.*, 49(9), 1215–1224, 1995.
- [25] R. Vehring und G. Schweiger. *Raman scattering on liquid aerosol particles: concentration measurements on droplet chains*. *J. Aerosol Sci.*, 22, 399–402, 1991.
- [26] H. Moritz und G. Schweiger. *Pulsed 2-Dimensional Raman spectroscopy on microdroplets*. *Chem. Eng. Technol.*, 23(4), 361–365, 2000.
- [27] W. Cai und C. F. Kaminski. *Tomographic absorption spectroscopy for the study of gas dynamics and reactive flows*. *Prog. Energ. Comb. Sci.*, 59, 1–31, 2017.
- [28] R. K. Hanson. *Applications of quantitative laser sensors to kinetics, propulsion and practical energy systems*. *Proc. Combust. Inst.*, 33(1), 1–40, 2011.
- [29] F. K. Tittel, R. Lewicki, R. Lascola, und S. McWhorter. Emerging infrared laser absorption spectroscopic techniques for gas analysis. In *Trace Analysis of Specialty and Electronic Gases*, Seiten 71–109. John Wiley & Sons, Hoboken, 2013.
- [30] C. Liu und L. Xu. *Laser absorption spectroscopy for combustion diagnosis in reactive flows: A review*. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 54(1), 1–44, 2019.
- [31] C. S. Goldenstein, R. Spearrin, J. B. Jeffries, und R. K. Hanson. *Infrared laser-absorption sensing for combustion gases*. *Prog. Energ. Comb. Sci.*, 60, 132–176, 2017.
- [32] W. Mallard und W. Gardiner. *Absorption of the 3.39  $\mu\text{m}$  He-Ne laser line by methane from 300 to 2400 K*. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 20(2), 135–149, 1978.
- [33] D. B. Olson, W. G. Mallard, und J. W. C. Gardiner. *High temperature absorption of the 3.39  $\mu\text{m}$  He-Ne laser line by small hydrocarbons*. *Appl. Spectrosc.*, 32(5), 489–493, 1978.
- [34] M. Perrin und J. Hartmann. *High temperature absorption of the 3.39  $\mu\text{m}$  He-Ne laser line by methane*. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 42(6), 459–464, 1989.
- [35] J. A. Drallmeier. *Hydrocarbon absorption coefficients at the 3.39  $\mu\text{m}$  He-Ne laser transition*. *Appl. Opt.*, 42(6), 979–982, 2003.
- [36] A. H. Lefebvre. *Atomization and Sprays*. Hemisphere Pub. Corp., New York, 1989.
- [37] C. J. Dasch. *One-dimensional tomography: A comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods*. *Appl. Opt.*, 31(8), 1146–1152, 1992.

- [38] W. Polifke und J. Kopitz. *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*. Pearson Studium, München, 2009.
- [39] D. S. Christen. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Springer, Berlin, 2010.
- [40] A. Frohn und N. Roth. *Dynamics of Droplets*. Springer, Berlin, 2000.
- [41] S. V. Sazhin. *Droplets and Sprays*. Springer, London, 2014.
- [42] N. A. V. Fuchs. *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media*. Pergamon, London, 1959.
- [43] D. Spalding. *The combustion of liquid fuels*. Symposium (International) on Combustion, 4(1), 847–864, 1953.
- [44] G. Godsave. *Studies of the combustion of drops in a fuel spray—the burning of single drops of fuel*. Symposium (International) on Combustion, 4(1), 818–830, 1953.
- [45] C. K. Law und H. K. Law. *A  $d^2$ -law for multicomponent droplet vaporization and combustion*. AIAA J., 20(4), 522–527, 1982.
- [46] C. Chauveau, M. Birouk, und I. Gökalp. *An analysis of the  $d^2$ -law departure during droplet evaporation in microgravity*. Int. J. Mul. Flow, 37(3), 252–259, 2011.
- [47] I. Javed, S. W. Baek, K. Waheed, G. Ali, und S. O. Cho. *Evaporation characteristics of kerosene droplets with dilute concentrations of ligand-protected aluminum nanoparticles at elevated temperatures*. Combust. Flame, 160(12), 2955–2963, 2013.
- [48] H. Kim, S. W. Baek, und D. Chang. *A single  $n$ -heptane droplet behavior in rapid compression machine*. Int. J. Heat Mass Transfer, 69, 247–255, 2014.
- [49] B. Abramzon. *Droplet vaporization model for spray combustion calculations*. Int. J. Heat Mass Transfer, 32(9), 1605–1618, 1989.
- [50] J. Wilms. *Evaporation of Multicomponent Droplets*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2005.
- [51] C. K. Law. *Recent advances in droplet vaporization and combustion*. Prog. Energ. Comb. Sci., 8(3), 171–201, 1982.
- [52] W. A. Sirignano. *Fuel droplet vaporization and spray combustion theory*. Prog. Energ. Comb. Sci., 9(4), 291–322, 1983.
- [53] W. van Hoeve, S. Gekle, J. H. Snoeijer, M. Versluis, M. P. Brenner, und D. Lohse. *Breakup of diminutive Rayleigh jets*. Phys. Fluids, 22(12), 122003, 2010.
- [54] J. Plateau. *Statique Expérimentale et Théorique Des Liquides Soumis Aux Seules Forces Moléculaires*. Gauthier-Villars, 1873.

- [55] L. Rayleigh. *On the capillary phenomena of jets*. Proc. R. Soc. London, 29(196-199), 71–97, 1879.
- [56] T. Hecht. *Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie*. Springer, Wiesbaden, 2019.
- [57] P. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitner, und C. Heinisch. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [58] W. Demtröder. *Laserspektroskopie 1: Grundlagen*. Springer, Berlin, 2014.
- [59] T. Dorfmueller, M. Faubel, P. Fischer, H. Grubmueller, H. Haberland, G. Hauck, G. Heppke, S. Hess, K. Kleinermanns, M. Kröger, K. Lüders, U. Riedel, C. Schulz, S. Seeger, H.-H. Strehblow, F. Träger, H. Tschesche, J. Uhlenbusch, J. Warnatz, und J. Wolfrum. *Bergmann Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 5. De Gruyter, Berlin, 2006.
- [60] Pacific Northwest National Laboratory (PNNL). Infrared Spectral Database. <https://secure2.pnl.gov/nsd/nsd.nsf/Welcome>, Zugriff am 06.04.2016.
- [61] M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart, 2012.
- [62] D. N. Jaynes und B. H. Beam. *Hydrocarbon gas absorption by a HeNe laser beam at a 3.39- $\mu$  wavelength*. Appl. Opt., 8(8), 1741–1742, 1969.
- [63] K. Schwetlick. *Organikum*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [64] A. Javan, W. R. Bennett, und D. R. Herriott. *Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture*. Phys. Rev. Lett., 6(3), 106–110, 1961.
- [65] E. Tomita, N. Kawahara, A. Nishiyama, und M. Shigenaga. *In situ measurement of hydrocarbon fuel concentration near a spark plug in an engine cylinder using the 3.392  $\mu$ m infrared laser absorption method: Application to an actual engine*. Meas. Sci. Technol., 14(8), 1357–1363, 2003.
- [66] Q.-V. Nguyen, R. K. Mongia, und R. W. Dibble. Real-time optical fuel-to-air ratio sensor for gas turbine combustors. In W. A. de Groot, Hrsg., *Advanced Sensors and Monitors for Process Industries and the Environment*, Seiten 124–130. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 1999.
- [67] J. Shao, R. Choudhary, Y. Peng, D. F. Davidson, und R. K. Hanson. *A shock tube study of n-heptane, iso-octane, n-dodecane and iso-octane/n-dodecane blends oxidation at elevated pressures and intermediate temperatures*. Fuel, 243, 541–553, 2019.
- [68] J. Hargis, S. Cooper, O. Mathieu, B. Guo, und E. L. Petersen. Ignition-delay time measurements of heavy hydrocarbons in an aerosol shock tube. In *AIAA Scitech 2020 Forum*. AIAA Scitech 2020 Forum, 2020.

- [69] J. A. Drallmeier. *Hydrocarbon-vapor measurements in pulsed fuel sprays*. Appl. Opt., 33(33), 7781–7788, 1994.
- [70] A. R. Chraplyvy. *Nonintrusive measurements of vapor concentrations inside sprays*. Appl. Opt., 20(15), 2620–2624, 1981.
- [71] A. E. Klingbeil, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson. *Temperature- and pressure-dependent absorption cross sections of gaseous hydrocarbons at 3.39  $\mu\text{m}$* . Meas. Sci. Technol., 17(7), 1950–1957, 2006.
- [72] T. Tsuboi, K. Inomata, Y. Tsunoda, A. Isobe, and K.-i. Nagaya. *Light absorption by hydrocarbon molecules at 3.392  $\mu\text{m}$  of He-Ne laser*. Jap. J. Appl. Phys., 24, 8–13, 1985.
- [73] R. Mevel, P. Boettcher, and J. Shepherd. *Absorption cross section at 3.39  $\mu\text{m}$  of alkanes, aromatics and substituted hydrocarbons*. Chem. Phys. Lett., 531, 22–27, 2012.
- [74] R. Mccally. *Measurement of Gaussian beam parameters*. Appl. Opt., 23, 2227, 1984.
- [75] P. Chapple. *Beam waist and M2 measurement using a finite slit*. Opt. Eng., 33, 1994.
- [76] P. Shayler. *Laser beam distribution in the focal region*. Appl. Opt., 17, 2673–2674, 1978.
- [77] T. Benzler. *Photo-Physical Characterization of Aromatic Compounds for Laser-Induced Fluorescence Based Diagnostics of Fuel Concentration, Temperature, and Equivalence Ratio in Practical Combustion Processes*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2019.
- [78] J. Khosroffian und B. Garetz. *Measurement of a Gaussian laser beam diameter by the direct inversion of knife-edge data*. Appl. Opt., 22, 3406, 1983.
- [79] M. A. de Araújo, R. Silva, E. de Lima, D. P. Pereira, und P. C. de Oliveira. *Measurement of gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: Improvement on data analysis*. Appl. Opt., 48(2), 393–396, 2009.
- [80] R. Villarreal und P. L. Varghese. *Frequency-resolved absorption tomography with tunable diode lasers*. Appl. Opt., 44(31), 6786–6795, 2005.
- [81] G. Vicidomini, P. Bianchini, und A. Diaspro. *STED super-resolved microscopy*. Nature Methods, 15(3), 173–182, 2018.
- [82] W. Wegner, P. Ilgen, C. Gregor, J. van Dort, A. C. Mott, H. Steffens, und K. I. Willig. *In vivo mouse and live cell STED microscopy of neuronal actin plasticity using far-red emitting fluorescent proteins*. Sci. Rep., 7(1), 11781, 2017.
- [83] K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries, Hrsg. *Applied Combustion Diagnostics*. Taylor & Francis Inc., New York, 2002.

- 
- [84] J. W. Daily. *Laser induced fluorescence spectroscopy in flames*. Prog. Energy Combust. Sci., 23(2), 133–199, 1997.
- [85] B. Frackowiak, A. Strzelecki, und G. Lavergne. *A liquid–vapor interface positioning method applied to PLIF measurements around evaporating monodisperse droplet streams*. Exp. Fluids, 46(4), 671–682, 2009.
- [86] Y. Hardalupas, S. Sahu, A. M. K. P. Taylor, und K. Zarogoulidis. *Simultaneous planar measurement of droplet velocity and size with gas phase velocities in a spray by combined ILIDS and PIV techniques*. Exp. Fluids, 49(2), 417–434, 2010.
- [87] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, New York, 2006.
- [88] S. Faust, T. Dreier, und C. Schulz. *Photo-physical properties of anisole: Temperature, pressure, and bath gas composition dependence of fluorescence spectra and lifetimes*. Appl. Phys. B, 112(2), 203–213, 2013.
- [89] M. R. Goschütz und F. Beyrau. *Endoskopische Brennraumdiagnostik im seriennahen Ottomotor durch Chemilumineszenz und laserinduzierte Fluoreszenz*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [90] T. Müller und G. Poll. *Simultane Visualisierung von Öl- und Kraftstoffschichten in der Kolbengruppe eines direkteinspritzenden Ottomotors durch laserinduzierte Fluoreszenz*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [91] K.-H. Tran, P. Guibert, C. Morin, J. Bonnetty, S. Pounkin, und G. Legros. *Temperature measurements in a rapid compression machine using anisole planar laser-induced fluorescence*. Combust. Flame, 162(10), 3960–3970, 2015.
- [92] K. H. Tran, C. Morin, M. Kühni, und P. Guibert. *Fluorescence spectroscopy of anisole at elevated temperatures and pressures*. Appl. Phys. B, 115(4), 461–470, 2014.
- [93] N. Nijegorodov, R. Mabbs, und D. Winkoun. *Influence of weak and strong donor groups on the fluorescence parameters and the intersystem crossing rate constant*. Spectrochim. Acta A, 59(3), 595–606, 2003.
- [94] S. Faust, M. Goschütz, S. A. Kaiser, T. Dreier, und C. Schulz. *A comparison of selected organic tracers for quantitative scalar imaging in the gas phase via laser-induced fluorescence*. Appl. Phys. B, 117(1), 183–194, 2014.
- [95] D. A. Skoog und J. J. Leary. *Instrumentelle Analytik*. Springer, Berlin, 2013.
- [96] S. M. Faust. *Characterisation of Organic Fuel Tracers for Laser-Based Quantitative Diagnostics of Fuel Concentration, Temperature, and Equivalence Ratio in Practical Combustion Processes*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2013.

- [97] S. Zabeti, M. Aghsaee, M. Fikri, O. Welz, und C. Schulz. *Optical properties and pyrolysis of shock-heated gas-phase anisole*. Proc. Combust. Inst., 36(3), 4525–4532, 2017.
- [98] G. S. Settles. *Schlieren and Shadowgraph Techniques*. Springer, Berlin, 2001.
- [99] R. Castrejón-García, J. R. Castrejón-Pita, G. D. Martín, und I. M. Hutchings. *The shadowgraph imaging technique and its modern application to fluid jets and drops*. Rev. Mex. Fis., 57(3), 266–275, 2011.
- [100] A. Asgarian, Z. Yang, Z. Tang, M. Bussmann, und K. Chattopadhyay. *An image feature consolidation technique (IFCT) to capture multi-range droplet size distributions in atomizing liquid sheets*. Exp. Fluids, 61(1), 14, 2019.
- [101] C. Li, Q. Lv, Y. Wu, X. Wu, und C. Tropea. *Measurement of transient evaporation of an ethanol droplet stream with phase rainbow refractometry and high-speed microscopic shadowgraphy*. Int. J. Heat Mass Transfer, 146, 118843, 2020.
- [102] L. Perrin, G. Castanet, und F. Lemoine. *Characterization of the evaporation of interacting droplets using combined optical techniques*. Experiments in Fluids, 56(2), 29, 2015.
- [103] J. Grohmann. *Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf das Verbrennungsverhalten drallstabilisierter Sprayflammen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2019.
- [104] C. L. Yaws. Chapter 10 - Diffusion Coefficient in Air - Organic Compounds. In C. L. Yaws, Hrsg., *Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, Seiten 407–496. William Andrew Publishing, Boston, 2009.
- [105] National Institute of Standards and Technology. NIST chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/>, Zugriff 21.06.2015.
- [106] FMP Technology GmbH. *Montage- und Betriebsanleitung: Monodisperser Tropfengenerator Typ MTG-01-G3*. Auflage 3.2, 2017.
- [107] M. A. Alrefae. *Mid-IR Absorption Cross-Section Measurements of Hydrocarbons*. Masterarbeit, King Abdullah University of Science and Technology, 2013.
- [108] DDBST - Dortmund Data Bank Software & Separation Technology GmbH. <http://ddbonline.ddbst.com/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>, Zugriff 01.02.2018.
- [109] C. Maqua, G. Castanet, F. Grisch, F. Lemoine, T. Kristyadi, und S. Sazhin. *Monodisperse droplet heating and evaporation: Experimental study and modelling*. Int. J. Heat Mass Transfer, 51(15), 3932–3945, 2008.

- [110] G. Castanet, M. Lebouché, und F. Lemoine. *Heat and mass transfer of combusting monodisperse droplets in a linear stream*. Int. J. Heat Mass Transfer, 48(16), 3261–3275, 2005.
- [111] J. Gmehling, Hrsg. DDBST - Dortmund Data Bank Software & Separation Technology GmbH. Integrated in SpringerMaterials. [https://materials.springer.com/thermophysical/docs/vis\\_c134](https://materials.springer.com/thermophysical/docs/vis_c134), Zugriff am 20.02.2015.
- [112] H. Ghassemi, S. W. Baek, und Qasim Sarwar Khan. *Experimental study on binary droplet evaporation at elevated pressures and temperatures*. Combust. Sci. Technol., 178(6), 1031–1053, 2006.
- [113] Y. Wu, H. Li, X. Wu, G. Gréhan, L. Mädler, und C. Crua. *Change of evaporation rate of single monocomponent droplet with temperature using time-resolved phase rainbow refractometry*. Proc. Combust. Inst., 37(3), 3211 – 3218, 2019.
- [114] A. L. Yarin, G. Brenn, und D. Rensink. *Evaporation of acoustically levitated droplets of binary liquid mixtures*. Int. J. Heat Fluid Flow, 23(4), 471–486, 2002.