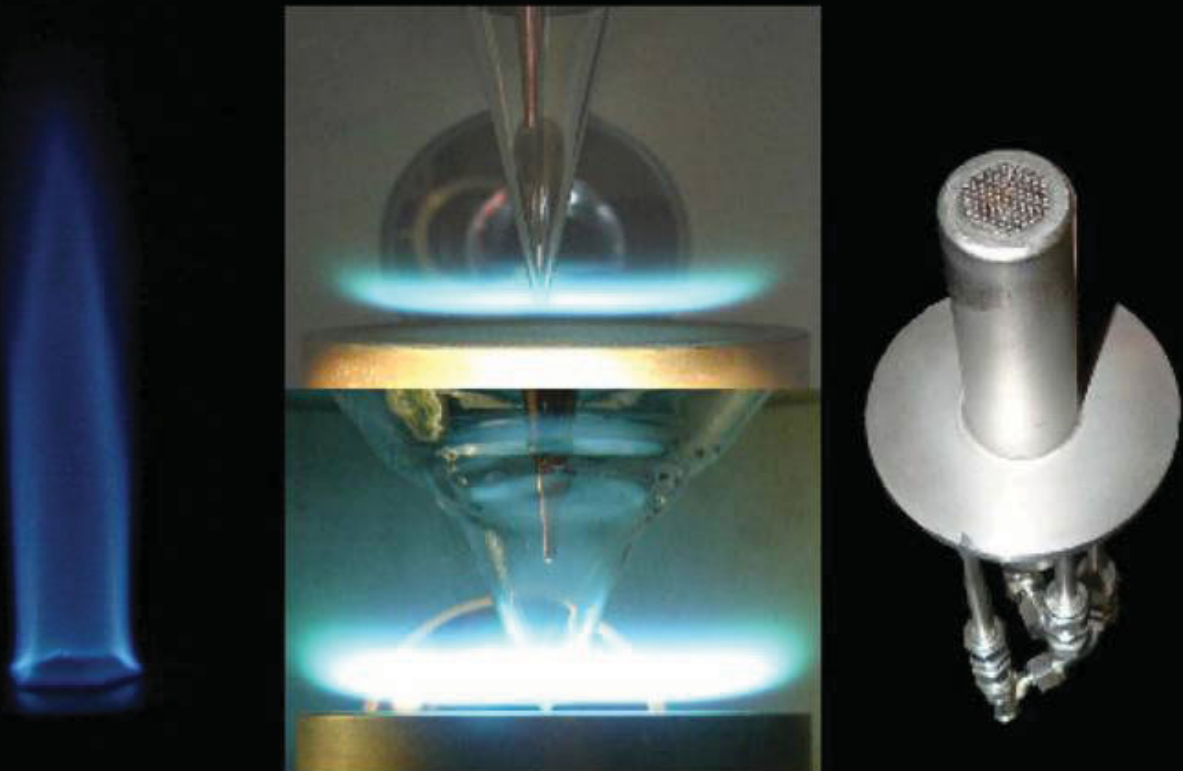


Ulf Struckmeier

**Experimentelle Untersuchungen zur
homogenisierten
Niedertemperaturverbrennung**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften der
Universität Bielefeld

**Experimentelle Untersuchungen zur
homogenisierten
Niedertemperaturverbrennung**

vorgelegt von
Ulf Struckmeier

Bielefeld, im Oktober 2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2009

Zugl.: Bielefeld, Univ., Diss., 2009

978-3-86955-200-2

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2009

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2009

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-200-2

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2006 bis Oktober 2009 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld im Arbeitskreis Physikalische Chemie I unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus durchgeführt. Ihr danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit, durch die Mitwirkung bei der grundlegenden Gestaltung neuer Forschungsprojekte und -apparaturen und die Teilnahme an Messkampagnen und Tagungen im In- und Ausland meinen Horizont buchstäblich zu erweitern.

Herrn Prof. Dr. Thomas Koop danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für das ausgesprochen gute Arbeitsklima und die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bei allen Problemen und Fragestellung bedanken.

Besonders danke ich meinen Laborkollegen Dr. Patrick Oßwald, Arnas Lucassen, Dr. Tina Kasper, Frank Reilmann, Kai Moshammer und Friederike Herrmann für ihre Unterstützung im Laboralltag und in der Projektarbeit.

Lena Böhling, Nils Gohrke, Patrick Nau und Linda-Christin Salameh danke ich für ihre im Rahmen von Bachelorarbeiten und Vertiefungspraktika geleisteten Beiträge zu dieser Arbeit.

Dr. Michael Letzgus danke ich für die stets gute Stimmung im Büro und die fortwährenden Ermutigungen.

Mein Dank gilt zudem Prof. Dr. Terrill A. Cool, Dr. Nils Hansen, Prof. Dr. Phillip R. Westmoreland und den übrigen Mitgliedern des „Flame Teams“ für die spannende Zusammenarbeit und die Erfahrungen, die ich an der ALS machen durfte.

Für technische Unterstützung danke ich Harald Waterbör und unseren ehemaligen Hilfskräften Lena Böhling, Hanna Guldenberg, Melanie Heusing und Felix Vietmeyer.

Den Werkstätten der Fakultät für Chemie danke ich für die sorgfältige und fachgerechte Ausführung aller kleinen und insbesondere der großen Arbeiten. Hier möchte ich vor allem Andreas Helfmann, Manfred Hoffmann und Andreas Lüdeke für ihre Mühe und Geduld danken.

Für das eifrige Korrekturlesen bedanke ich mich bei Lena Böhling und Dr. Michael Letzgus.

Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden und vor allem meiner Familie für ihre stete Unterstützung und Geduld, die in unschätzbarem Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Summary

Demands for cleaner and more efficient combustion processes are being answered by the development of new combustion technologies and by the use of novel fuels. Especially, low-temperature combustion strategies are advocated to reduce NO_x and soot emissions, and biofuels – mostly oxygenated compounds – are discussed to reduce soot and carbon dioxide emissions. The experimental investigation of these modern aspects of combustion chemistry from a fundamental point of view is the main objective of this study.

To accomplish this task, a new molecular-beam mass spectrometer (MBMS) was designed and optimized. The system offers the opportunity to use both electron ionization (EI) and photo-ionization (PI) to detect trace species in flames. Additionally, the apparatus is accessible for optical analysis techniques like laser induced fluorescence (LIF). Future application to other experiments are possible, including pyrolysis or photolysis processes.

MBMS systems are ideally suited to simultaneously measure all stable and radical species present at a certain location of a flame. In the present study, one-dimensional flat flames, in which species composition and gas temperature only depend on the distance from the burner surface, were used to study flame chemistry at the desired conditions. However, in contrast to optical techniques such as LIF, absorption spectroscopy or chemiluminescence detection, mass spectrometric measurements are inevitably invasive and may cause a significant distortion of the flame to be analyzed.

Therefore, perturbations in flame-sampling mass spectrometry, caused by the quartz cone sampling probe, were analyzed. Depending on parameters such as orifice diameter and cone angle, these nozzles are suspected to alter the flame, leading to systematic errors. In previous studies, independent variations of important parameters in flame-sampling were not performed. In most cases, the sampling influences were not sufficiently well characterized. In this study, sampling cone angle, orifice diameter and nozzle–skimmer distance were varied systematically and the resulting errors were quantified. Specifically, large cone angles ($>45^\circ$) lead to a significant distortion of the flame by attachment. In contrast to previous studies, orifice diameters were found to have no measurable effect on

experimental data. The variation of nozzle–skimmer distance in the MBMS system reveals that mass discrimination effects are only relevant for the detection efficiency of H₂ and can be attributed to radial diffusion. Due to the calibration procedures normally used in flame experiments, this mass discrimination is not relevant. To minimize the interaction of sampling cone and flame in future experiments, small cone angles ($\leq 45^\circ$) are preferred, while orifice diameter and nozzle–skimmer distance can be adjusted to optimize signal intensity.

Low-temperature combustion is a promising technology which can be applied to internal combustion engines and stationary gas turbines. However, in the regime in which both NO_x and hydrocarbon/soot emissions are low, oscillations caused by thermo-acoustic and thermo-kinetic feedback processes are likely to occur which may prevent efficient operation of technical combustion devices. To cope with these oscillations, adaptive control mechanisms are developed, using the concept of model-based predictive control. These control mechanisms require simplified kinetic models which describe the relevant combustion chemistry at low temperatures. The present study contributes to these efforts by providing experiments for the fundamental study of combustion processes and for the validation of kinetic mechanisms in the regime of low-temperature combustion. The kinetic mechanisms can then be reduced to provide the desired simplified models for adaptive control mechanisms. Low-temperature combustion at atmospheric pressure was achieved in highly diluted methane flames using 90–95 % argon which simulates exhaust gas recirculation. Burner-stabilized flat flames, which are accessible for mass spectrometric or optical analysis, were generated by preheating this highly diluted mixture to near-light-off temperature. First measurements with a new burner, which was developed for this specific purpose, indicate that under preheating conditions, partially premixed flames are likely to be formed. For the first time, temperatures as low as 1300–1400 K are achieved in burner-stabilized flat flame experiments. In a second experiment, premixed highly diluted combustible mixtures were heated externally (300–1170 K) in a flow reactor, while gas temperatures and exhaust gas composition were monitored. The reactor is inaccessible for optical techniques and permits to measure only stable exhaust gas species. The experimental results indicate that combustion takes place in a highly homogeneous mixture, and catalytic wall effects are negligible. Depending on the applied temperature ramp of the external heating, the regime of *cool flames* is accessible.

As part of a larger study of the effect of oxygenated fuel additives, low-pressure ethanol-doped propene flames were analyzed by EI-MBMS. Gradually increasing the ethanol fraction of the fuel mixture from 0–100 %, a smooth transition from olefin to alcohol com-

bustion chemistry was observed. With increasing ethanol fraction, peak mole fractions of typical benzene precursor species decrease almost linearly, while aldehyde mole fractions increase significantly. Comparing these results with dimethyl ether (DME)-doped propene flames that were analyzed by PI-MBMS under the same conditions, it was found that differences between both sets of flames can be explained by the fuel-specific combustion chemistry of the two C_2H_6O isomers. Fuel structure has a significant impact on the combined intermediate species pool fed by both fuels, propene and ethanol or DME.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Flammenchemie	11
2.1.1	Kenngrößen von Vormischflammen: ϕ und C/O-Verhältnis	11
2.1.2	Modellsystem: Laminare flache Flamme	12
2.2	Massenspektrometrie in der Verbrennungsdiagnostik	14
2.2.1	Molekularstrahlprobennahme	15
2.2.2	Ionisation	16
2.2.3	Time-of-Flight Massenanalysatoren	17
2.2.3.1	Massenbegriff	18
2.2.3.2	Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie	19
2.2.3.3	Auflösung und Signalverbreiterungen	20
2.2.3.4	Reflektron und mehrstufige Extraktion	21
3	Quantifizierung der MBMS-Messungen	23
3.1	Ionisationsprozesse	23
3.1.1	Allgemeines	23
3.1.2	Elektronenionisation	24
3.2	Isomerenspezifische Massenspektrometrie durch VUV-Photoionisation	26
3.3	Massendiskriminierung	26
3.4	Kalibrationsverfahren für EI-MBMS	28
3.4.1	Kalibration über binäre Gasmischungen	28
3.4.2	Berechnung der Hauptspezies-Molenbrüche	29
3.4.3	Bestimmung von Kalibrationsfaktoren nach RICS-Methode	30
3.4.4	Indirekte Kalibrierung über Querschnittssteigungen	33
3.4.5	Bewertung der unterschiedlichen Kalibrationsmethoden	34
4	Aufbau einer Apparatur zur Molekularstrahlmassenspektrometrie	35

4.1	Hintergrund	35
4.1.1	Laserbasierte Verfahren zur Erzeugung von Vakuum-UV-Strahlung	36
4.1.2	Verfahren zur Erzeugung monochromatischer Elektronen	38
4.2	Konzeption und Konstruktion	39
4.2.1	Eigenschaften des Spektrometers	39
4.2.2	Lasersystem	40
4.2.3	Vakuumkammern	42
4.2.4	Brennerkammer	43
4.2.5	Peripherie	45
4.3	Detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus	46
4.4	Zusammenfassung	47
5	Probenentnahmeeffekte in der Molekularstrahlmassenspektrometrie	49
5.1	Theoretische Grundlagen	49
5.1.1	Probennahmesysteme in der massenspektrometrischen Flammenanalytik	49
5.1.2	Übersicht über frühere Untersuchungen	50
5.1.2.1	Einfluss auf Speziesprofile	51
5.1.2.2	Einfluss auf Temperaturprofile	53
5.2	Experimentelle Untersuchungen zu Probenentnahmeeffekten	55
5.3	Ergebnisse der Parametervariationen	56
5.3.1	Änderung des Öffnungsdurchmessers	56
5.3.2	Änderung des Düse-Skimmer-Abstandes	59
5.3.2.1	Einfluss auf die Signalintensität	59
5.3.2.2	Einfluss auf die Massendiskriminierung	62
5.3.3	Änderung des Düsenwinkels	63
5.4	Zusammenfassung	64
6	Experimentelle Untersuchung der Niedertemperatur-Verbrennung	67
6.1	Grundlagen der Niedertemperaturverbrennung	67
6.1.1	Technischer Hintergrund und Arbeitshypothesen des SFB 686	67
6.1.2	Flammenchemie bei niedriger Temperatur – „cool flames“	69
6.1.3	Verbrennungsinstabilitäten bei der Niedertemperaturverbrennung von Methan	72
6.2	Experimenteller Ansatz	73
6.3	Niedertemperaturbrenner	74

6.3.1	Entwicklung eines vorheizbaren Matrixbrenners	74
6.3.2	Betrieb ohne Vorheizung	77
6.3.3	Betrieb des vorheizbaren Matrixbrenners	79
6.3.4	Erste Untersuchungsergebnisse	80
6.3.4.1	Übersicht über die untersuchten Flammen	81
6.3.4.2	Temperaturmessung	81
6.3.4.3	Massenspektrometrische Untersuchungen	84
6.3.5	Zusammenfassung und Ausblick	86
6.4	Niedertemperatur-Strömungsreaktor	88
6.4.1	Strömungsreaktor zur Kopplung an ein Quadrupol-Massenspektrometer und ein IR-Spektrometer	88
6.4.1.1	Experimenteller Aufbau	88
6.4.1.2	Auswertung der massenspektrometrischen Messungen	90
6.4.1.3	Ergebnisse	91
6.4.1.4	Zusammenfassung	95
6.4.2	Strömungsreaktor zur Kopplung an ein TOF-MS	96
6.4.2.1	Reaktoraufbau	96
6.4.2.2	Messung der Abgaszusammensetzung	96
6.4.2.3	Temperaturmessung	99
6.4.2.4	Ergebnisse	99
6.4.2.5	Zusammenfassung und Ausblick	102
6.5	Zusammenfassung	105
7	Untersuchung von ethanoldotierten Propenflammen	107
7.1	Theoretische Grundlagen zur Ethanoldotierung von Propenflammen	109
7.1.1	Verbrennung von Ethanol	109
7.1.2	Verbrennung von DME	109
7.1.3	Benzol-Bildungsprozesse in Propenflammen	110
7.2	Experimenteller Aufbau	111
7.2.1	Flammenbedingungen	111
7.2.2	Massenspektrometer zur Elektronenionisation	112
7.3	Ergebnisse	113
7.3.1	Benzolvorläufer	114
7.3.2	Oxygenierte Spezies	116
7.4	Diskussion und Vergleich zu Propen/DME-Mischflammen	117
7.5	Zusammenfassung	119

8 Zusammenfassung und Ausblick	121
Literaturverzeichnis	125

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Veröffentlichungen präsentiert:

Begutachtete Veröffentlichungen

- U. Struckmeier, A. Lucassen, N. Hansen, T. Wada, N. Peters, K. Kohse-Höinghaus, *Demonstration of a burner for the investigation of partially premixed low-temperature flames*, Combustion and Flame, zur Veröffentlichung eingereicht.
- U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke, K. Kohse-Höinghaus, *Sampling probe influences on temperature and species concentrations in molecular beam mass spectroscopic investigations of flat premixed low-pressure flames*, Zeitschrift für Physikalische Chemie **2009**, *223*, 503–537.
- T. Kasper, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, C.A. Taatjes, J. Wang, T.A. Cool, M.E. Law, A. Morel, P.R. Westmoreland, *Combustion chemistry of the propanol isomers investigated by electron ionization and VUV-photoionization*, Combustion and Flame **2009**, *156*, 1181–1201.
- A. Lucassen, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, T.A. Cool, P.R. Westmoreland, *Species identification in a laminar premixed low-pressure flame of morpholine as a model substance for oxygenated nitrogen-containing fuels*, Proceedings of the Combustion Institute **2009**, *32*, 1269–1276.
- T. Kasper, U. Struckmeier, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, *Structure of a stoichiometric propanal flame at low pressure*, Proceedings of the Combustion Institute **2009**, *32*, 1285–1292.
- K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, P. Oßwald, U. Struckmeier, N. Hansen, T. A. Cool, J. Wang, P. R. Westmoreland, *Opportunities and issues in chemical analysis of premixed, fuel-rich low-pressure flames of hydrocarbon and oxygenate fuels using in situ mass spectrometry*, In: *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*, H. Bockhorn, A. D’Anna, A. F. Sarofim, H. Wang (Hrsg.), Karlsruhe University Press **2008**, 71–89.
- J. Wang, U. Struckmeier, B. Yang, T. A. Cool, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, P. R. Westmoreland, *Isomer-specific influences on the composi-*

tion of reaction intermediates in dimethyl ether/propene and ethanol/propene flame, Journal of Physical Chemistry A **2008**, *112*, 9255–9265.

- P. R. Westmoreland, M. E. Law, W. Li, M. Chaos, F. L. Dryer, T. A. Cool, J. Wang, B. Yang, N. Hansen, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, U. Struckmeier, C. K. Westbrook, *Using MBMS for characterization and kinetics in hydrocarbon and oxygenate flames*, Proceedings of the 2008 Technical Meeting of the Central States Section of the Combustion Institute.
- P. Oßwald, U. Struckmeier, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T. A. Cool, N. Hansen, P. R. Westmoreland, *Isomer-Specific Fuel Destruction Pathways in Rich Flames of Methyl Acetate and Ethyl Formate and Consequences for the Combustion Chemistry of Esters*, Journal of Physical Chemistry A **2007**, *111*, 4093–4101.
- K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, U. Struckmeier, T. Kasper, N. Hansen, T. A. Taatjes, J. Wang, T. A. Cool, S. Gon, P. R. Westmoreland, *The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene-oxygen-argon flames*, Proceedings of the Combustion Institute **2007**, *31*, 1119–1127.
- N. Bahlawane, U. Struckmeier, T. S. Kasper, P. Oßwald, *Noncatalytic thermocouple coatings produced with chemical vapor deposition for flame temperature measurements*, Review of Scientific Instruments **2007**, *87*, 013905.

Vorträge

- U. Struckmeier, P. Oßwald, L. Böhring, M. Heusing, K. Kohse-Höinghaus, *Sampling probe influences in flame sampling time-of-flight molecular-beam mass spectrometry*, 18th International Mass Spectrometry Conference, 30. August – 04. September 2009, Bremen.
- U. Struckmeier, *Ethanol-blended propene flames studied by molecular-beam mass spectrometry*, 13. Juli 2006, Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, USA.

Posterbeiträge

- A. Lucassen, P. Oßwald, U. Struckmeier, N. Labbe, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, N. Hansen, W. Li, P. R. Westmoreland, B. Yang, J. Wang, T. A. Cool, *Molecular-beam mass spectrometry for flame structure analysis of nitrogen-containing model*

substances with various structural motifs, 18th International Mass Spectrometry Conference, 30. August – 04. September 2009, Bremen.

- A. Lucassen, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, N. Labbe, P. R. Westmoreland, T. A. Cool, *Investigation of fuel structure effects on the combustion chemistry of nitrogen containing fuels*, 108. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 21. – 23. Mai 2009, Köln.
- U. Struckmeier, F. Herrmann, N. Bahlawane, P. Oßwald, A. Lucassen, K. Kohse-Höinghaus, *Flow reactor studies of methane combustion at atmospheric pressure*, 108. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 21. – 23. Mai 2009, Köln.
- U. Struckmeier, N. Bahlawane, A. Lucassen, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, *Experimental investigation of low temperature combustion*, Doktorandenkolloquium der Sonderforschungsbereiche 557 und 686, 01. – 03. April 2009, Loccum.
- N. Labbe, W. Li, P. R. Westmoreland, A. Lucassen, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, T. A. Cool, *Development of a combustion mechanism for morpholine*, 32nd International Symposium on Combustion, 3. – 8. August 2008, Montreal, Kanada.
- A. Lucassen, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, *Investigation of reaction pathways of nitrogen containing fuels*, 32nd International Symposium on Combustion, 3. – 8. August 2008, Montreal, Kanada.
- U. Struckmeier, N. Bahlawane, P. Oßwald, A. Lucassen, K. Kohse-Höinghaus, T. Wada, N. Peters, *Investigation of highly diluted methane flames as an approach to low temperature combustion*, 32nd International Symposium on Combustion, 3. – 8. August 2008, Montreal, Kanada.
- A. Lucassen, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, T. A. Cool, *Mass spectrometric analysis of a morpholine flame*, 107. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1. – 3. Mai 2008, Saarbrücken.
- P. Oßwald, U. Struckmeier, A. Lucassen, K. Kohse-Höinghaus, *Lasergestützte in-situ Massenspektrometrie zur Verbrennungsdiagnostik*, 107. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1. – 3. Mai 2008, Saarbrücken.