

Berichte zur Thermodynamik und Verfahrenstechnik

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. Michael Wensing, Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Schriftenreihe Heft 2021-6

ULRICH RETZER

Gemischbildungsanalyse mit der laserinduzierten Fluoreszenz: Von der Tracercharakterisierung zur Hochgeschwindigkeitsanwendung

Gemischbildungsanalyse mit der laserinduzierten
Fluoreszenz:
Von der Tracercharakterisierung zur
Hochgeschwindigkeitsanwendung

Der Technischen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades Dr.-Ing.

vorgelegt von
Ulrich Johannes Retzer, M. Sc.
aus München

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2021
Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr.-Ing. Knut Graichen
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Will
Prof. Dr. habil. Andreas Dreizler

Berichte zur Thermodynamik und Verfahrenstechnik

Band 6/2021

Ulrich Retzer

**Gemischbildungsanalyse mit der laserinduzierten
Fluoreszenz: Von der Tracercharakterisierung zur
Hochgeschwindigkeitsanwendung**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Düren 2021

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.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8354-5

ISSN 2365-3957

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Ich möchte mich ganz besonders bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Stefan Will für die Betreuung der Arbeit, die sehr guten Arbeitsbedingungen und sein Vertrauen in mich bedanken. Weiterhin danke ich Prof. Dr. habil. Andreas Dreizler für die Übernahme des zweiten Gutachtens, Prof. Dr.-Ing. Bernhard Schmauß als fachfremdem Prüfer und Prof. Dr.-Ing. Michael Wensing als Prüfungsvorsitzendem.

Mein Arbeitsgruppenleiter PD Dr.-Ing. Lars Zigan hat mich während meiner gesamten Zeit am LTT sowohl bei wissenschaftlichen als auch bei organisatorischen Fragestellungen unglaublich gut unterstützt. Ohne ihn wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Lars, vielen Dank für Alles!

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des LTT für die tolle Arbeitsatmosphäre und die gegenseitige Unterstützung bedanken. Obwohl fast alle eingleisig auf ihrem eigenen wissenschaftlichen Thema geforscht haben, konnten wir uns immer aufeinander verlassen und haben uns gegenseitig geholfen. Besonders möchte ich mich bei Dr.-Ing. Susanne Kutza bedanken, die mich über die Betreuung meiner Masterarbeit an das Thema herangeführt hat und mich besonders zu Beginn meiner Promotion unterstützt hat. Des Weiteren danke ich meinen Kollegen Peter Fendt, Andreas Peter, Dr.-Ing. Rongchao Pan und Dr.-Ing. Thomas Werblinski für die Unterstützung an der RCM und am Burst-Lasersystem. Geteiltes Leid ist halbes Leid! Mein Dank gilt auch Florian Bauer für die Unterstützung an der LSDS und Dr.-Ing. Matthias Kögl für die zahlreichen kurzfristigen Aktionen in der Werkstatt des LTT. Auch möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe um Prof. Dr.-Ing. Michael Wensing für die Unterstützung an der Einspritzkammer bedanken.

Besonders möchte ich all meinen Studierenden danken, die alle wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geliefert haben. Besonders hervorheben möchte ich Hannah Ulrich, die nach ihrer Masterarbeit am LTT geblieben ist. Danke für deine Unterstützung und die tolle Arbeitsatmosphäre im Büro.

Ich bedanke mich beim technischen Personal und beim Sekretariat für die immer schnelle und kompetente Hilfe. Es war immer ein sehr angenehmer und respektvoller Umgang auf Augenhöhe. Weiterer Dank gilt der SAOT für den fachlichen Input und die finanzielle Unterstützung, welche die zahlreichen Konferenzbesuche und die damit verbundenen Erfahrungen ermöglicht hat.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und meiner Freundin Johanna. Ihr wart immer für mich da, habt mir immer den Rücken gestärkt und habt meine schlechte Laune in stressigen Phasen tapfer ertragen.

Kurzdarstellung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Weiterentwicklung der tracerbasierten laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) zur quantitativen Untersuchung von Gemischbildungsvorgängen in Verbrennungsprozessen. Der Fokus der Arbeit liegt im Wesentlichen auf der grundlegenden Untersuchung der Fluoreszenz von LIF-Tracern (Spurstoffen), über die die Gemischbildung von Kraftstoff und Umgebungsgas repräsentativ untersucht wird. In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Fluoreszenztracer verwendet: Triethylamin (TEA) eignet sich aufgrund passender Stoffeigenschaften zur Untersuchung von leichtsiedenden oder gasförmigen Stoffen, 1-Methylnaphthalin (1-MN) eignet sich vor allem zur Untersuchung schwer siedender Stoffe wie Dieselkraftstoff. Für beide Tracer werden die temperaturabhängigen Absorptionsquerschnitte in einem breiten Spektralbereich ermittelt. Der Absorptionsquerschnitt wirkt sich direkt auf die Fluoreszenzintensität aus, weshalb diese Untersuchung für ein bestmögliches Verständnis des Fluoreszenzverhaltens von Nöten ist. Die Fluoreszenz sowohl von TEA als auch von 1-MN wird durch Sauerstoff in der Umgebung abgeschwächt, was zur direkten Untersuchung des Äquivalenzverhältnisses genutzt werden kann (FAR-LIF Technik). Diese Abhängigkeit wird ausführlich unter Variation von Temperatur, Druck und Sauerstoffanteil untersucht. Für 1-MN wird zusätzlich die Möglichkeit zur Bestimmung der Temperatur untersucht. Die dazu verwendete Technik der Zwei-Farben-Detektion basiert auf der spektralen Verbreiterung und Rotverschiebung der Fluoreszenz mit zunehmender Temperatur. Dieses Verhalten wird erstmals in sauerstoffhaltiger Atmosphäre beschrieben. Abschließend wird die Zersetzung und Oxidation von 1-MN und dem in den Kalibrierarbeiten verwendeten Basiskraftstoff Isooktan mittels Absorptionsspektroskopie untersucht. Die LIF-Technik ermöglicht die quantitative Untersuchung und Optimierung der Gemischbildungsphase in der technischen Anwendung. Als exemplarische Anwendung wird sie im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung des Einflusses von Piloteinspritzungen auf das Temperatur- und Kraftstoffpartialdichtefeld in einem Dieselspray in einer Einspritzkammer eingesetzt. Zusätzlich wird in einem Einhubtriebwerk unter Verwendung des Tracers 1-MN der Verlauf von Temperatur und Kraftstoffpartialdichte während der Kompression über Einzelschussaufnahmen abgebildet. Erstmals erfolgt dies bei Aufnahmefrequenzen im Kilohertz-Bereich sowohl in Stickstoffatmosphäre als auch in Luft.

Abstract

The present thesis deals with the further development of tracer-based laser induced fluorescence (LIF) for the quantitative investigation of mixture formation in combustion processes. The focus of this dissertation lies essentially on the fundamental investigation of the fluorescence of LIF tracers (trace substances), which is used to investigate the mixture formation of fuel and ambient gas. Two different fluorescence tracers are used in this thesis: Triethylamine (TEA) is suitable for the investigation of low-boiling or gaseous substances due to suitable fluid properties, 1-Methylnaphthalene (1-MN) is especially suitable for the investigation of high-boiling substances, such as diesel fuel. For both tracers, the temperature-dependent absorption cross sections are determined in a broad spectral range. The absorption cross section has a direct effect on the fluorescence intensity, which is why this investigation is necessary for the essential understanding of the fluorescence behavior. The fluorescence of both TEA and 1-MN is quenched by oxygen existing in the surrounding environment. This behavior can be used to directly determine the equivalence ratio (FAR-LIF technique). This dependency is studied in detail under variation of temperature, pressure and oxygen content. The possibility to determine the temperature is additionally investigated for 1-MN. The two-color detection technique used for this purpose is based on the spectral broadening and red-shift of the fluorescence with increasing temperature. This behavior is described for the first time in an oxygen-containing atmosphere. Finally, the decomposition and oxidation behavior of 1-MN and the base fuel isooctane used in the calibration work is investigated by absorption spectroscopy. The LIF technique enables the quantitative investigation and optimization of the mixture formation in the technical application. As an exemplary application, it is used in this thesis to investigate the influence of pilot injections on the temperature and fuel partial density field in a diesel spray in an injection chamber. In addition, 1-MN is used to depict the course of temperature and fuel partial density during compression in a rapid compression machine via single-shot images. For the first time, this is done at recording frequencies in the kilohertz range in both nitrogen atmosphere and air.

5.2.1	FAR-LIF	85
5.2.2	Zwei-Farben-Detektion	88
5.3	Zersetzungsverhalten von 1-Methylnaphthalin	90
6	Fluoreszenzcharakterisierung von Triethylamin	93
6.1	Temperaturabhängige Absorptionsquerschnitte.....	93
6.2	FAR-LIF	94
7	Spraycharakterisierung unter dieselmotorischen Bedingungen.....	103
8	Gemischcharakterisierung im Einhubtriebwerk im Kilohertz-Bereich ...	107
9	Zusammenfassung und Ausblick	117
10	Literaturverzeichnis	121

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	-	Absorbanz
d	m	Durchmesser
E	J	Energie
E_{Puls}	J	Laserpulsenergie
f	m	Brennweite
h	J·s	Plancksches Wirkungsquantum
I	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	Lichtintensität mit Absorber
I_0	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	Lichtintensität ohne Absorber
$I_{\text{BG,mittel}}$	-	Mittlere Hintergrundintensität
I_{mittel}	-	Mittlere Signalintensität
\tilde{k}_{q}	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient des Quenching-Prozesses
k_{fl}	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz
k_{nr}	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante nicht-strahlender Prozesse
$k_{\text{Stern Volmer}}$	m^3	Stern-Volmer-Koeffizient
l	m	Absorptionsstrecke
l_{N}	l	Normliter
n	-	Nicht-bindendes Orbital
n_i	mol	Stoffmenge der Komponente i
n_{q}	m^{-3}	Anzahldichte Quenchingmoleküle
n_{tr}	m^{-3}	Anzahldichte Tracermoleküle
p	Pa	Druck
S_i	$\text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Linienstärke der Linie i
S_0	-	Singulett-Grundzustand
S_1	-	Erster angeregter Singulett-Zustand
S_2	-	Zweiter angeregter Singulett-Zustand
S_{fl}	-	Fluoreszenzintensität
S_{v}	-	Intensitätsverhältnis
std_{BG}	-	Relative Standardabweichung der Hintergrundintensität
T	K	Temperatur
T_0	-	Triplet-Grundzustand
T_1	-	Erster angeregter Triplet-Zustand
V	m^3	Messvolumen

x_i	-	Stoffmengenanteil der Komponente i
-------	---	------------------------------------

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
η_{opt}	-	Optischer Wirkungsgrad
λ	m	Wellenlänge
λ	-	Luftzahl
ν	s ⁻¹	Frequenz
π	-	Bindendes Orbital
π^*	-	Antibindendes Orbital
$\rho_{\text{theoretisch}}$	kg/m ³	Theoretische Kraftstoffpartialdichte
ρ_{tracer}	kg/m ³	Tracerpartialdichte
σ	-	Bindendes Orbital
σ^*	-	Antibindendes Orbital
σ_{abs}	m ²	Absorptionsquerschnitt
Φ_i	m	Funktion der Voigt-Linienform der Linie i
ϕ	-	Äquivalenzverhältnis
ϕ_{fl}	-	Fluoreszenzquantenausbeute
$\phi_{\text{theoretisch}}$	-	Theoretisches Äquivalenzverhältnis
Ω	-	Raumwinkel

Abkürzungen

°KW	Grad Kurbelwinkel
1-MN	1-Methylnaphthalin
2-MN	2-Methylnaphthalin
CARS	<i>Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy</i>
CCD	<i>Charged-Coupled Device</i>
CEM	<i>Controlled Evaporating and Mixing</i>
CMOS	<i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i>
CZ	Cetanzahl
DS	Detektionssystem
ECDL	<i>External-Cavity Diode Laser</i>
FAR	<i>Fuel-Air Ratio</i>
FDML	<i>Fourier Domain Mode Locking</i>
FRS	<i>Filtered Rayleigh Scattering</i>
GtL	<i>Gas-to-Liquid</i>

HDA	Hydraulischer Druckanstiegs- Analysator
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HTC ²	<i>High Temperature Calibration Cell</i>
IC	Innere Konversion, <i>Internal Conversion</i>
ICCD	<i>Intensified Charged-Coupled Device</i>
IR	Infrarot
ISC	Interkombination, <i>Inter System Crossing</i>
Kfz	Kraftfahrzeug
KS	Kurzstrecke
LDLS	<i>Laser Driven Light Source</i>
LIBS	<i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LIP	Laserinduzierte Phosphoreszenz
LIPS	<i>Laser Induced Plasma Spectroscopy</i>
LITGS	<i>Laser Induced Thermal Grating Spectroscopy</i>
LP	Langpassfilter
LS	Langstrecke
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MFC	<i>Mass Flow Controller</i>
MM	<i>Multi-mode</i>
Nd:YAG	Neodym:Yttrium-Aluminium-Granat
Nd:YLF	Neodym:Yttrium-Lithium-Fluorid
NIR	Nahinfrarot
nSEB	nach sichtbarem Einspritzbeginn
OH	<i>Hydroxyl</i>
OT	Oberer Totpunkt
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i>
ppm	<i>parts per million</i>
PtG	<i>Power-to-Gas</i>
PtL	<i>Power-to-Liquid</i>
R	Reaktor
RCM	Einhubtriebwerk, <i>Rapid Compression Machine</i>
ROI	<i>Region Of Interest</i>
SCLAS	<i>Super Continuum Laser Absorption Spectroscopy</i>
SM	<i>Single-mode</i>
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis, <i>Signal-to-Noise-Ratio</i>

SRS	Spontane Raman-Streuung
ST	<i>Shock Tube</i>
TDLAS	<i>Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy</i>
TEA	Triethylamin
TMA	Trimethylamin
UV	Ultraviolett
VR	Schwingungsrelaxation, <i>Vibrational Relaxation</i>
V-UV	Vakuum-Ultraviolett
