

Ignition and Combustion of Tailor-Made Fuels from Biomass

Zündverhalten und Verbrennung maßgeschneideter Kraftstoffe aus Biomasse

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades
einer Doktorin der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Alena Sudholt

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Heinz Günter Pitsch
Directrice de Recherche Frédérique Battin-Leclerc

Tag der mündlichen Prüfung: 3. November 2016

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten
der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Berichte aus der Energietechnik

Alena Sudholt

**Ignition and Combustion of Tailor-Made Fuels
from Biomass**

Zündverhalten und Verbrennung maßgeschneideter Kraftstoffe
aus Biomasse

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche

Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at

<http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

Copyright Shaker Verlag 2017

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5031-8

ISSN 0945-0726

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Danksagung

Diese Arbeit ist während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Verbrennung der RWTH Aachen im Rahmen des Exzellenzclusters "Tailor-Made Fuels from Biomass" entstanden. Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater Heinz Pitsch für die Betreuung meiner Promotion und die Möglichkeiten international zu forschen. Ich habe die inhaltlichen Freiräume genauso genossen, wie die fachlichen Diskussionen und Anregungen. Ich danke Matthias Wessling für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und Frédérique Battin-Leclerc für die Möglichkeit in Ihrer Gruppe zu forschen und die Übernahme der Zweitbegutachtung meiner Dissertation. Außerdem danke ich Fred Dryer für die Zeit in Princeton und ihm und seiner Gruppe für die ausgiebigen Lunchtable-Diskussionen zu allem was irgendwie mit Verbrennung zu tun hat.

Meinen Studenten Alvaro und Christoph möchte ich für die langjährige Unterstützung danken. Ihr habt mir sehr geholfen und ich habe immer gerne mit euch zusammen gearbeitet! Mein Dank gilt außerdem der Werkstatt, der E-Werkstatt und dem Zeichenbüro, ohne deren Hilfe mein Strömungsreaktor niemals das Licht der Welt erblickt hätte. Meinen TMFB-Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit und die schönen Abende auf Konferenzen. Außerdem freue ich mich, durch das CIF mit Barbara eine gute Freundin dazugewonnen zu haben. Bei meinen Bürokollegen Liming, Abhishek und Rupali bedanke ich mich für fünf schöne Jahre, in denen ich unsere fachlichen und privaten Diskussionen sehr genossen habe, sowie für den wunderbaren Doktorhut. Außerdem möchte ich mich bei Agnes, Konstantin, Philip, Philipp, Jens-Henrik und Jonas für die schöne Zeit am ITV bedanken. Meiner Familie danke ich für die immerwährende Unterstützung und das gelassene Zuhören, wenn ich mal wieder ausgiebig über meine neusten Forschungsergebnisse berichtet habe. Meinem Mann Markus danke ich dafür, dass er immer für mich da ist und mir auch in stressigen Phasen immer den Spaß und die Leichtigkeit in der (wissenschaftlichen) Arbeitswelt vorlebt.

Zusammenfassung

Moderne maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse haben das Potenzial einen wichtigen Beitrag zur Treibhausgasreduktion zu leisten. Für die erfolgreiche Entwicklung dieser Kraftstoffe sind experimentelle Untersuchungen fundamentaler Verbrennungseigenschaften essenziell. Sie sind unter anderem die Basis für die Validierung von kinetischen Reaktionsmodellen, die wiederum für Verbrennungssimulationen komplexer Systeme benötigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden vier verschiedene experimentelle Methoden für die Untersuchung potenzieller Biokraftstoffe genutzt.

Im ersten Teil wird ein neuer laminarer Strömungsreaktor für die Untersuchung der Niedertemperaturkinetik von Kraftstoffen eingeführt. In diesem Strömungsreaktor können Zündverzugszeiten mit einer Dauer von bis zu einer Sekunde und stabile Zwischenprodukte der ersten Zündstufe gemessen werden. Dies erweitert den möglichen Messbereich von Zündverzugszeiten, welcher bis dato durch Stoßrohre und schnelle Kompressionsmaschinen bestimmt wird, signifikant. Zur Validierung des neuen Prüfstands wurden Zündverzugsmessungen für eine Vielzahl von Kraftstoffen mit gut untersuchter Niedertemperaturkinetik durchgeführt. Der Vergleich der gemessenen Zündverzugszeiten von *n*-Pantan, *n*-Hexan, *n*-Heptan, *n*-Dekan und Dimethylether mit Literaturmesswerten und Simulationen zeigt eine gute Übereinstimmung. Für viele dieser Kraftstoffe wurde zudem zum ersten Mal die Asymptote der Zündverzugszeiten bei niedrigen Temperaturen eindeutig experimentell bestimmt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird eine vorgemischte flache Niederdruckflamme als Versuchsaufbau für die Untersuchung der Hochtemperaturkinetik von Kraftstoffen vorgestellt. Eine solche Flamme wurde für den potenziellen Biokraftstoff γ -Valerolacton experimentell und numerisch analysiert. In einer gaschromatografischen Untersuchung wurden Konzentrationsprofile für ca. 40 Spezies gemessen. Ein neues Reaktionsmodell für die Verbrennung von γ -Valerolacton zeigt gute Übereinstimmung mit den Messdaten und eine Analyse der Reaktionswege identifiziert relevante Reaktionen. Basierend auf den Messdaten wird eine thermodynamische Analyse der Flamme gezeigt, welche die Qualität der Messdaten und die Zonen der Flamme mit besonders hoher Datenkonsistenz bestimmt. Diese Möglichkeit der nachträglichen Bewertung von Flammendaten bietet somit zusätzliche Sicherheit bei der Nutzung expe-

rimenteller Daten zur Modellvalidierung.

Der dritte Teil beschäftigt sich mit der Frage, wie das Zündverhalten einer größeren Gruppe von Kraftstoffen mit möglichst geringem Materialeinsatz schnell getestet und bewertet werden kann. Hierzu werden zwei verschiedene Experimentaufbauten betrachtet. Zum Einen wurden abgeleitete Cetanzahlen (Derived Cetane Numbers, DCN) gemessen. Die DCN ist eine Kennzahl, die von Gemischbildung, eingespritzter Kraftstoffmenge und chemischem Zündverzug abhängt, jedoch vom chemischen Zündverzug dominiert wird. Zum Anderen wird das Zündverhalten basierend auf detaillierten Experimenten in einer schnellen Kompressionsmaschine analysiert. Das Zündverhalten der Kraftstoffgruppen Alkylfurane und Alkyltetrahydrofurane wird anhand dieser experimentell ermittelten Zündverzugszeiten, den Dissoziationsenergien der Moleküle und Analogien zu besser untersuchten Spezies bewertet. Für Alkylfurane zeigt sich, dass der Einfluss der Seitenketten auf das Zündverhalten zwar vorhanden, für die Motorenanwendung jedoch weniger wichtig ist. Auf das Zündverhalten der Alkyltetrahydrofurane haben die Länge und der Ort der Seitenketten hingegen einen entscheidenden Einfluss. In Rahmen dieser Untersuchung wird 2-Butyltetrahydrofuran als vielversprechender Dieselkraftstoff identifiziert und der Einfluss funktioneller Gruppen und Molekülstrukturen auf das Zündverhalten bestimmt.

Abstract

Novel tailor-made fuels from biomass can provide a significant contribution to the reduction of greenhouse gas emissions from the transportation sector. For the successful development of such biofuels, experimental methods for the investigation of their combustion chemistry are of utmost importance. Reliable experimental data of fundamental combustion properties are the basis for kinetic model validation and thereby the foundation for successful simulations of more complex combustion problems. This thesis consists of three parts using four different approaches for the experimental investigation of the combustion chemistry of tailor-made fuels from biomass.

In the first part of this thesis, a newly developed laminar flow reactor is introduced. In this laminar flow reactor, ignition delay times of up to one second can be measured simultaneously with mole fractions of intermediate species of the ignition process. The feasible ignition delay time measurement range is thereby significantly extended to longer times. First stage ignition delay time measurements were performed for a wide variety of fuels with well-validated low temperature chemistry to provide the initial classification of the laminar flow reactor. Further, the low temperature asymptote was clearly measured for the first time for most of the investigated fuels. For the linear alkanes *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, and *n*-decane, as well as for dimethyl ether, ignition delay times were obtained at stoichiometric condition and atmospheric pressure. These ignition delays were compared against recent kinetic models and experimental data from literature.

In the second part of this thesis, a low pressure premixed flat flame study of the novel lignocellulosic biofuel γ -valerolactone is presented. This is the first oxidation study of γ -valerolactone. A stoichiometric flame was investigated experimentally and numerically at a pressure of 50 Torr. The measurements include flame temperatures and species concentrations. Species profiles from online gas chromatography measurements are presented for about forty species including oxygen, hydrogen, argon, carbon monoxide, carbon dioxide, water, hydrocarbon, and oxygenated species with separated isomers. A new kinetic model for γ -valerolactone oxidation shows good agreement with the experimental flame data and the corresponding reaction pathway analysis elucidates the fuel specific oxidation pathways of γ -valerolactone at the investigated conditions. Based on the experimental data, a thermodynamic

analysis of the flame was performed. This analysis is introduced as a measure for the evaluation of the temperature and species experimental data consistency. It identifies regions with high data consistency and thereby improves the reliability of the experimental data for kinetic model validation.

The third part of this thesis addresses the question, how the ignition properties of a group of fuels can be classified rapidly with little fuel demand. Two different experimental approaches – one global, one fundamental – were applied to gain an understanding of the influence of side chains and ring structures on the ignition of entire fuel classes without detailed kinetic modeling of each individual species. The influence of molecular structure on ignition properties is investigated exemplarily for the fuel classes of alkyl furans and alkyl tetrahydrofurans. Ignition characteristics in the form of derived cetane numbers were measured in an ignition quality tester and fundamental ignition delay times from rapid compression machine measurements were applied as basis of a more detailed investigation. Using calculated bond dissociation energies and analogies to better-studied species, it is found that the ignition characteristics are similar among furans and among tetrahydrofurans, but strongly differ between these molecular classes. It is shown that the ignition behavior of aromatic furans is determined by the ring structure, which correlates with a negligible side chain influence. Hence, furan fuel structures can be chosen with respect to feasibility of the production pathways and engine compatibility. On the contrary, the side chain length for tetrahydrofurans defines the potential application paradigm. Tetrahydrofurans with short side chains are candidates for spark ignition engine application, whereas 2-butyltetrahydrofuran is identified as promising candidate for diesel engine application.

Publications

Peer reviewed papers

H. Pitsch, A. Sudholt, J. Klankermayer, R. X. Fernandes (2016): Ignition and Combustion of Furans and Tetrahydrofurans, *to be submitted to Progress in Energy and Combustion Science*.

A. Sudholt, H. Pitsch (2016): Laminar flow reactor experiments for ignition delay time and species measurements at low temperatures, *submitted to Combustion and Flame*.

L. Cai, H. Minwegen, J. Beeckmann, U. Burke, R. Tripathi, A. Rama-lingam, A. Sudholt, L. C. Kröger, K. Leonhard, J. Klankermayer, K. A. Heufer, H. Pitsch (2016): Experimental and numerical study of a novel biofuel: 2-Butyltetrahydrofuran, *accepted for publication in Combustion and Flame*.

A. Sudholt, C. Lee, J. Klankermayer, R. X. Fernandes, H. Pitsch (2016): Ignition characteristics of saturated and unsaturated furans, *Combustion and Flame*, 171:133-136.

A. Sudholt, R. Tripathi, D. Mayer, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, H. Pitsch (2016): The oxidation of the novel lignocellulosic biofuel γ -valero-lactone in a low pressure flame, *Proceedings of the Combustion Institute*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.025>.

A. Sudholt, L. Cai, J. Heyne, F. M. Haas, H. Pitsch, F.L. Dryer (2015): Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans for engine applications, *Proceedings of the Combustion Institute* 35:2957-2965.

L. Cai, A. Sudholt, D. J. Lee, F. N. Egolfopoulos, H. Pitsch, C. K. Westbrook, S. M. Sarathy (2014): Chemical kinetic study of a novel lignocellulosic biofuel: Di-n-butyl ether oxidation in a laminar flow reactor and flames, *Combustion and Flame*, 161:798–809.

T. Wada, A. Sudholt, H. Pitsch, N. Peters (2013): Analysis of first stage ignition delay times of dimethyl ether in a laminar flow reactor, *Combustion Theory and Modeling* 17:906-936.

Conference papers

A. Sudholt, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, H. Pitsch (2015): The oxidation of γ -valerolactone in a low pressure flame, *Proceedings of the 7th European Combustion Symposium*

A. Sudholt, T. Wada, J. Beeckmann, H. Pitsch, N. Peters (2011): First stage ignition of dibutyl ether, *Proceedings of the 5th European Combustion Symposium*

Oral presentations

The oxidation of the novel lignocellulosic biofuel γ -valerolactone in a low pressure flame, *36th International Symposium on Combustion*, Seoul, Korea, August 4th, 2016.

A low pressure flame study of 2-butyldihydrofuran, *9th International Conference on Chemical Kinetics*, Ghent, Belgium, June 29th, 2015.

Synthesis and combustion of furan and tetrahydrofuran based fuel candidates, *3rd International Conference of the Cluster of Excellence "Tailor-Made Fuels from Biomass"*, Aachen, Germany, June 23rd, 2015.

Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans for engine applications, *35th International Symposium on Combustion*, San Francisco, California, USA, August 4th, 2014.

Influence of alkyl side chains on the ignition of furans and tetrahydrofurans, *23rd International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena*, Szeged, Hungary, July 21st, 2014.

Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans for engine applications, *2nd International Conference of the Cluster of Excellence "Tailor-Made Fuels from Biomass"*, Aachen, Germany, June 22nd, 2014.

Combustion kinetics of di-n-butyl ether and 2-methyltetrahydrofuran as examples of TMFB, *1st International Conference of the Cluster of Excellence "Tailor-Made Fuels from Biomass"*, Aachen, Germany, June 19th, 2013.

Contents

Title	i
Contents	xiii
List of Figures	xv
List of Tables	xix
1 Introduction	1
2 The laminar flow reactor as setup for first stage ignition delay measurements	5
2.1 Laminar flow reactor	9
2.1.1 Concept	9
2.1.2 Technical details	11
2.1.3 Measurement procedure	16
2.1.4 Determination of the ignition front location	16
2.1.5 Ignition delay time calculation	18
2.2 Species Measurements	20
2.3 Uncertainties	24
2.3.1 Uncertainties of the first stage ignition delay measurements	24
2.3.2 Uncertainties of species measurements	28
2.4 Ignition delays of <i>n</i> -alkanes and dimethyl ether	31
2.4.1 <i>n</i> -Pentane	32
2.4.2 <i>n</i> -Hexane	35
2.4.3 <i>n</i> -Decane	37
2.4.4 <i>n</i> -Heptane	39
2.4.5 Dimethyl ether	41
2.5 Species measurements of dimethyl ether oxidation	44

CONTENTS

3 The investigation of the high temperature oxidation of γ-valerolactone in a low pressure flame	47
3.1 Low pressure flame experiments	48
3.1.1 Species measurements	50
3.1.2 Flame temperature profiles	51
3.2 Kinetic modeling	52
3.2.1 Model development	53
3.2.2 Flame simulations	54
3.3 Results and discussion	54
3.3.1 Species measurement results and model performance	54
3.3.2 Influence of temperature profile uncertainties and shifting	63
3.3.3 Reaction pathway analysis	67
3.4 Enthalpy analysis	69
4 Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans	73
4.1 Kinetics	75
4.1.1 Bond dissociation energies	76
4.1.2 Initial reactions	80
4.2 Global ignition characteristics for engine applications	82
4.2.1 Derived cetane number experiments	83
4.2.2 DCNs of pure fuels	85
4.2.3 DCNs of fuel blends	88
4.3 Ignition delay at low to intermediate temperatures	93
4.3.1 Rapid compression machine measurements	93
4.3.2 Alkylated furans	94
4.3.3 Alkylated tetrahydrofurans	96
5 Concluding remarks	101
6 Appendix	119
6.1 Heat loss influence on first stage ignition delay times	119
6.2 First stage ignition delay times in tabulated form	122
6.3 DCN data of alkyl furans and alkyl tetrahydrofurans in tabulated form	128